

УДК 542. 924

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. В. СЕРДЮК, А. М. ШЕВЯКОВ, Е. В. МИТАСОВ, А. И. САТУРНОВ

**О СКОРОСТИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ВЕЩЕСТВ
В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 18 II 1975)

На основе обработки экспериментальных данных установлено ⁽¹⁾, что процесс диффузионного растворения солей в растворах электролитов описывается уравнением вида

$$\Delta j / \Delta m = -\alpha (j - j_p). \quad (1)$$

Это уравнение является конечно-разностным аналогом дифференциального уравнения

$$dj / dm = -\alpha (j - j_p), \quad (2)$$

где j — скорость растворения в растворе электролита концентрации m ; j_p — предельная скорость растворения при $m \rightarrow \infty$; α — константа интенсивности скорости растворения.

Для процесса разложения вещества, при котором поток с единицы поверхности увеличивается по мере роста концентрации электролита в степени n (n — условный порядок реакции), исходя из уравнения (1), можем записать

$$\Delta j_k / \Delta m^n = -\alpha_1 (j_k - j_{pk}), \quad (3)$$

j_{pk} — скорость разложения при $m \rightarrow \infty$; j_k — скорость разложения при любой концентрации постороннего электролита в исходном растворе.

Если j не зависит от времени растворения, т. е. условие квазистационарности соблюдается, то при переходе к дифференциалу уравнение (3) можем переписать так

$$dj / dm = -\alpha_1 \cdot n \cdot m^{n-1} (j_k - j_{pk}), \quad (4)$$

Уравнение (4) является дифференциальным уравнением кинетического процесса разложения веществ в растворах электролитов различной концентрации и показывает, что интенсивность изменения скорости разложения в растворах пропорциональна самой скорости с коэффициентом пропорциональности $K_{(m)} = \alpha_1 n m^{n-1}$, зависящим от m .

Интегрирование уравнения (4) при граничном условии

$$\text{при } m=0, \quad j_k = j_0; \quad (5)$$

$$\text{при } m \rightarrow \infty, \quad j_k = j_{pk},$$

где j_0 — скорость разложения в воде, дает нам выражение для расчета скоростей разложения веществ при кинетическом режиме в растворе электролита

$$j_k = (j_{pk} - j_0) (1 - \exp(-\alpha_1 m^n)) + j_0. \quad (6)$$

Параметры α_1 и n характеризуют форму траектории скорости разложения веществ при изменении концентрации активного реагента.

Двойное логарифмирование уравнения (6) дает

$$\ln \alpha_1 + n \ln m = \ln [\ln (j_0 - j_{pk}) - \ln (j_k - j_{pk})]. \quad (7)$$

Это уравнение прямой линии, если по осям откладывать логарифмы чисел $\ln[\ln(j_0 - j_{ph}) - \ln(j_h - j_{ph})]$ и $\ln m$, и представляет собой уравнение анаморфозы кинетического процесса разложения веществ в растворах электролитов.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные в осях анаморфозы кинетической кривой по скоростям разложения природных боратов в растворах ряда кислот, полученные методом вращающегося диска при 25°, и литературные ^(2, 3).

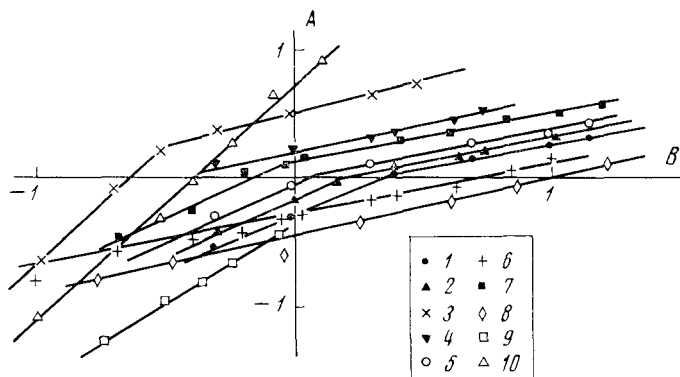


Рис. 1. Анаморфоза кинетического процесса разложения преобразенскита в HCl (1) и в H₃PO₄ (2), калиборита в HCl (3) и в H₃PO₄ (4), гидроборацита в HCl (5), в H₃PO₄ (6); в HClO₄ (7) в СН₃COOH (8); 9 — в салициловой кислоте ⁽²⁾ и 10 — лангбейнита в HCl ⁽³⁾ при температуре 25° С.
 $A - \lg[\lg((j_0 - j_{ph}) / (j_h - j_{ph}))]$; $B - \lg m$

Из рисунка следует, что скорость разложения удовлетворительно описывается предложенным выражением (6), причем параметр n зависит только от природы растворяемого вещества и является постоянным для определенного класса веществ, а α_1 зависит от природы вещества и растворителя, причем чем более сильная кислота, тем α_1 больше и скорость разложения выше при постоянном n .

Точки излома на линиях анаморфозы отвечают переходу боратов из сложного вида в более простой по аналогии с данными ⁽⁴⁾.

Ленинградский институт
водного транспорта

Поступило
22 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Сердюк, Е. В. Митасов, Деп. ВИНТИ, № 294-74, 1974. ² Н. А. Каражанов, ЖПХ, т. 46, 1883 (1973). ³ А. Б. Здановский, Тр. Всесоюз. н.-и. ин-та галургии, в. 33 (1956). ⁴ А. М. Шемяков, В. В. Сердюк и др., ДАН, т. 217, 153 (1974).