

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ю.А. Ферапонтов, С.Б. Путин, Л.Л. Ферапонтова, П.Ю. Путин

*ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов;  
nihil@tambovnihil.ru*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** дегидратация кристаллогидратов; кинетика топохимических реакций; линейно повышающаяся температура; неизотермический режим; порядок реакции; предэкспотенциальный множитель; термогравиметрический и дифференциальный термический анализы; энергия активации.

**Аннотация:** Описан метод расчета энергии активации, порядка реакции и предэкспотенциального множителя топохимических реакций, протекающих с изменением массы, на основании математической обработки дериватографических измерений, выполненных в неизотермическом режиме в условиях линейно повышающейся температуры. Показана практическая точность предложенного метода для определения основных кинетических параметров дегидратации некоторых кристаллогидратов.

---

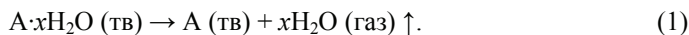
### Введение

Кинетика топохимических реакций, как правило, исследуется в изотермических условиях, и определение основных кинетических параметров эндотермических процессов, протекающих с изменением массы, является достаточно трудоемким процессом. Однако в связи с совершенствованием лабораторной техники при изучении кинетики топохимических процессов становится все более удобным использование неизотермических методов исследований, в частности термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического (ДТА) анализов, особенно эффективных в условиях линейно повышающейся температуры [8, 11–17, 18–20]. В основу этих методов положена гипотеза о том, что в условиях постоянной скорости нагрева значение степени изменения массы изучаемого образца или поглощения тепловой энергии системой в области фиксируемого начала и максимального развития процесса пропорциональны константе скорости превращения изучаемого образца для каждого значения температуры в изотермических условиях.

В данном исследовании была сделана попытка применить комплексную методику определения основных кинетических параметров (порядка реакции, энергии активации, предэкспотенциального множителя) реакции дегидратации некоторых кристаллогидратов с одновременным изучением интегральных и дифференциальных кривых изменений массы изучаемого образца и дифференциального изменения температуры при равномерном нагреве изучаемого образца, а также проверка точности проведенных исследований.

## Теоретический анализ

Полная дегидратация кристаллогидратов, сопровождающаяся только удалением кристаллизационной воды из зоны реакции, может быть схематически описана уравнением реакции (1)



Скорость необратимого гетерогенного процесса, сопровождающегося образованием одного газообразного продукта, удаляемого из зоны реакции, описывается кинетическим уравнением [22]

$$\frac{dW}{d\tau} \frac{1}{W_k} = k_0 e^{-E/RT} \left( \frac{W}{W_k} \right)^n, \quad (2)$$

где  $W_k$  – потеря массы изучаемого образца;  $W$  – потеря массы изучаемого образца к моменту времени  $\tau$ ;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации процесса;  $n$  – порядок реакции;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для условий линейного программированного нагрева, когда  $\frac{dT}{d\tau} = q$ , уравнение (2) может быть представлено в виде

$$\frac{dW}{dT} \frac{1}{W_k} = \frac{k_0}{q} e^{-E/RT} \left( \frac{W}{W_k} \right)^n, \quad (3)$$

где  $q$  – скорость нагрева изучаемого образца.

Современные дериватографы позволяют с высокой точностью одновременно фиксировать как изменение массы изучаемого образца в процессе нагрева (кривая ТГ), так и скорость данного процесса (кривая ДТГ) (рис. 1). В этом случае вели-

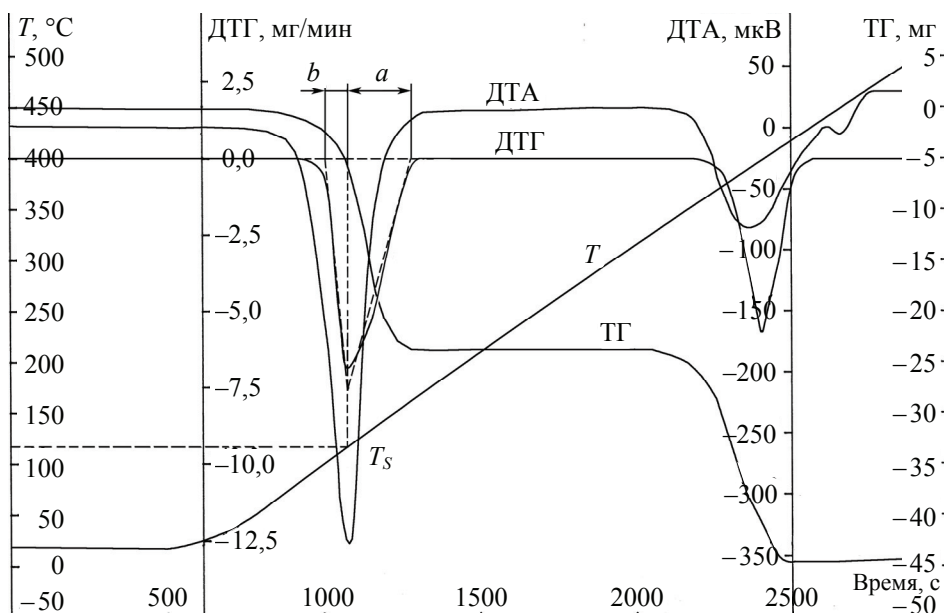


Рис. 1. Комплексный термический анализ  $Li_2O_2 \cdot H_2O$  с обозначением характерных величин, необходимых для расчета кинетических параметров процесса дегидратации

чина  $\frac{dW}{dT}$  будет пропорциональна отклонению кривой ДТГ от нулевой линии  $h$  [12], то есть

$$\frac{dW}{dT} = \alpha h. \quad (4)$$

Если

$$W_k = a \int_0^{T_k} \left( \frac{dW}{dT} \right) dT = aF, \quad (5)$$

то

$$W = a \int_0^T \left( \frac{dW}{dT} \right) dT = a(F - f), \quad (6)$$

где  $\alpha$ ,  $a$  – коэффициенты пересчета;  $F$  – площадь под кривой ДТГ, ограниченная нулевой линией;  $f$  – площадь под кривой ДТГ в любой момент времени.

Для конкретных условий эксперимента величины  $\alpha$ ,  $a$ ,  $F$  являются константами, то есть уравнение (3) с учетом уравнений (4) – (6) может быть записано в виде

$$\alpha h = \frac{k_0}{q} e^{-E/RT} \left[ \frac{F - f}{F} \right]^n F. \quad (7)$$

Преобразовав уравнение (7), получим

$$\lg \alpha h = \lg \frac{k_0}{q} - \frac{E}{2,3RT} + \lg \frac{(F - f)^n}{F^{n-1}} \quad (8)$$

или

$$\lg \frac{h}{(F - f)^n} = \lg \frac{k_0}{q \alpha F^{n-1}} - \frac{E}{2,3RT}. \quad (9)$$

Зависимость в координатах  $\lg \frac{h}{(F - f)^n}$  от  $\frac{1}{T}$  при правильно определенном

порядке реакции описывается уравнением прямой, угловой коэффициент которой пропорционален энергии активации.

В литературе достаточно подробно описаны методики определения порядка реакции топохимических процессов [8, 11, 13–17, 20]. В данной работе порядок реакции определяли по простому и надежному способу, предложенному Киссинджером, основанному на нахождении температуры максимума изучаемого эффекта и асимметрии кривой ДТГ [14]. Асимметрия кривой ДТГ, определяемая по уравнению (10) и вычисленная планиметрически как отношение отрезков  $a$  и  $b$ , образованных проекциями восходящей и нисходящей ветвей кривой ТГА на нулевую линию

$$S = \frac{\left( \frac{d^2W}{dT^2} \right)_{н.в.}}{\left( \frac{d^2W}{dT^2} \right)_{в.в.}} = \frac{b}{a}, \quad (10)$$

где  $\left(\frac{d^2W}{dT^2}\right)_{н.в}$  – нисходящей ветви ДТГ;  $\left(\frac{d^2W}{dT^2}\right)_{в.в}$  – восходящей ветви ДТГ и связана с порядком реакции  $n$  зависимостью:

$$S = 0,63n^2. \quad (11)$$

В работе [21] показано, что предэкспотенциальный множитель  $k_0$  для топомических процессов, протекающих в узком температурном интервале, может быть достаточно легко определен из формулы

$$\frac{k_0}{q} \frac{RT_S^2}{E} e^{-E/RT_S} = 1, \quad (12)$$

где  $T_S$  – температура экстремума изучаемого процесса на кривой ДТГ.

Величины, необходимые для расчета по данным термического анализа основных кинетических параметров процессов дегидратации, описываемых уравнением (1), графически обозначены на рис. 1.

Математическая обработка экспериментальных данных, полученных при проведении термического анализа различных кристаллогидратов, осуществлялась при помощи специально разработанного программного модуля.

### Экспериментальная часть

В качестве основного объекта данного исследования был выбран моногидрат пероксида лития  $Li_2O_2 \cdot H_2O$ . Данный выбор обусловлен тем фактом, что при выборе оптимальных технологических параметров синтеза пероксида лития  $Li_2O_2$ , имеющего стадию дегидратации в поле сверхвысокой частоты (**СВЧ**) промежуточного аддукта моногидрата пероксида лития  $Li_2O_2 \cdot H_2O$  [23, 27, 28], у авторов данного исследования возникла необходимость количественной оценки основных кинетических параметров процесса дегидратации  $Li_2O_2 \cdot H_2O$ , отсутствующих в научной литературе. Знание кинетики данного процесса (в первую очередь энергии активации) необходимо для выбора условий проведения синтеза, позволяющих минимизировать вероятность термического распада образующегося пероксида лития, что чревато не только снижением содержания основного вещества в продукте синтеза, но и возникновением пожароопасной ситуации из-за выделяющегося при этом одного из сильнейших окислителей – атомарного кислорода [3, 29].

При проведении термического анализа были взяты образцы  $Li_2O_2 \cdot H_2O$ , полученные путем взаимодействия при температуре 30 °С твердого гидроксида лития и 50%-го водного раствора пероксида водорода марок «ос. ч.» при мольном соотношении  $LiOH/H_2O_2 = 1,85$ . После экспозиции при указанной выше температуре, полученной в результате данного взаимодействия системы в течение 2 ч, необходимых для достижения равновесия между фазами, твердую фазу  $Li_2O_2 \cdot H_2O$  отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре над слоем сорбента до полного удаления химически несвязанной воды [1, 2]. В ходе проведения экспериментов температура поддерживалась с помощью водяной бани с точностью до  $\pm 0,2$  °С. Для определения химического состава полученные образцы анализировались на содержание активного кислорода, гидроксида лития и карбоната лития. При определении содержания активного кислорода изучаемые образцы предварительно стабилизировались борной кислотой, после чего проводили перманганатометрическое титрование [4]. При проведении анализа на содержание  $LiOH$ , образцы кипятились с водой в течение 15–20 мин для разрушения перекисных соединений, после чего титровались 0,1 N  $H_2SO_4$  по фенолфталеину. Определение карбоната лития проводили по методу Фрезе-

ниуса [5]. Объект исследований имел следующий химический состав (% весовых):  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 98,4;  $\text{LiOH}$  – 0,4;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – 1,2. Изучаемые образцы не содержали негидратированного пероксида лития  $\text{Li}_2\text{O}_2$  и химически несвязанной воды.

Кроме того, индивидуальность соединения  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  была подтверждена качественным рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-6 с фильтрованным  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0,154051$  нм). Шаг сканирования  $0,05^\circ$ , диапазон сканирования  $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ , экспозиция 3 с в каждой точке [17].

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализы образцов проводились в неизотермических условиях на исследовательском комплексе TAG-24 фирмы «Setaram» (Франция). Для определения основных кинетических параметров дегидратации моногидрата пероксида лития были проведены пять последовательных экспериментов. Исследовались образцы массой 70...80 мг. Температуру регистрировали с точностью до  $0,01^\circ\text{C}$ , изменения массы образцов фиксировались с точностью до 0,01 мг. Изучаемые образцы помещались в корундовый тигель. Для измерения температуры служила платино-платинородиевая термопара, помещенная в объем изучаемого образца и проградуированная по общепринятым реперным точкам. Исследования проводились на воздухе при атмосферном давлении со скоростью нагрева  $5...10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Указанная скорость нагрева обеспечивает тождество температур по всему объему изучаемого образца при проведении эксперимента. При скорости нагрева образца меньше  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  и выше  $12^\circ\text{C}/\text{мин}$  наблюдается существенное отклонение кривой изменения температуры  $T$  от прямой линии, приводящее к значительной погрешности при проведении расчетов кинетических параметров изучаемого процесса. Данный экспериментальный факт объясняется нарушением равенства температур внешних и внутренних слоев навески изучаемого образца, вызванного недостаточной теплопроводностью моногидрата пероксида лития.

### Результаты и их анализ

В табл. 1 представлены данные, характеризующие условия проведения эксперимента и основные кинетические параметры изучаемого процесса, полученные на основании проведения математической обработки экспериментальных данных.

Основные характерные величины, необходимые для дальнейшей математической обработки полученных результатов, обозначены на рис. 1, иллюстрирующем результаты термического анализа  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (во избежание загромождения сообщения однотипными рисунками мы представляем результаты термического анализа только образца № 2 из табл. 1).

На основании проведенных термографических исследований было установлено, что дегидратация моногидрата пероксида лития начинается при температуре  $(91,2 \pm 1,4)^\circ\text{C}$ , проходит через максимум при  $(112,2 \pm 1,3)^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $(145,7 \pm 1,6)^\circ\text{C}$  (первый эндотермический эффект на кривых ДТА и ДТГ). При этом наблюдается уменьшение массы изучаемого образца на  $(27,4 \pm 0,2)\%$ , (теоретическое содержание воды в изучаемом образце равно  $28,0\%$ ), что свидетельствует о полной дегидратации  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в условиях эксперимента. Наличие на кривых ДТА в температурном интервале  $80...160^\circ\text{C}$  только одного эндотермического эффекта свидетельствует об отсутствии протекания побочных реакций (гидролиз образующегося пероксида лития водяным паром), способных повлиять на корректность полученных расчетных результатов.

Из асимметрии кривых ДТГ по формуле (11) был определен порядок реакции, равный  $0,85 \pm 0,03$ . Для всех экспериментов на основании определения зна-

чений температур по кривым ТГ и проведенных расчетов величин  $h$ ,  $F$  и  $f$  по кривым ДТГ были построены зависимости в координатах  $\lg \frac{h}{(F-f)^n}$  от  $\frac{1}{T}$ , имеющие практически идентичный характер. На рис. 2 проиллюстрирована данная зависимость для образца № 2 из табл. 1.

Таблица 1

**Условия проведения термического анализа и основные кинетические параметры процесса дегидратации моногидрата пероксида лития**

№ опыта	Масса навески $m$ , мг	Скорость нагрева $q$ , °C/мин	Потеря массы навески, %	Параметры асимметрии кривой ДТГ, мм		Температура экстремума на кривой ДТГ $T_s$ , °C (см. пункт, рис. 1)	Порядок реакции $n$	Предэкспоненциальный множитель $k_0 \cdot 10^{11}$ , мин <sup>-1</sup>	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль
				$a$	$b$				
1	78,33	5	27,5	0,56	1,14	110,9	0,88	2,03	86,4
2	79,76	5	27,6	0,55	1,15	111,1	0,87	2,26	86,8
3	75,61	7	27,4	0,50	1,09	111,7	0,85	2,08	85,8
4	76,48	7	27,3	0,49	1,11	111,8	0,84	2,12	85,7
5	74,14	10	27,1	0,44	1,04	113,5	0,82	2,35	85,2

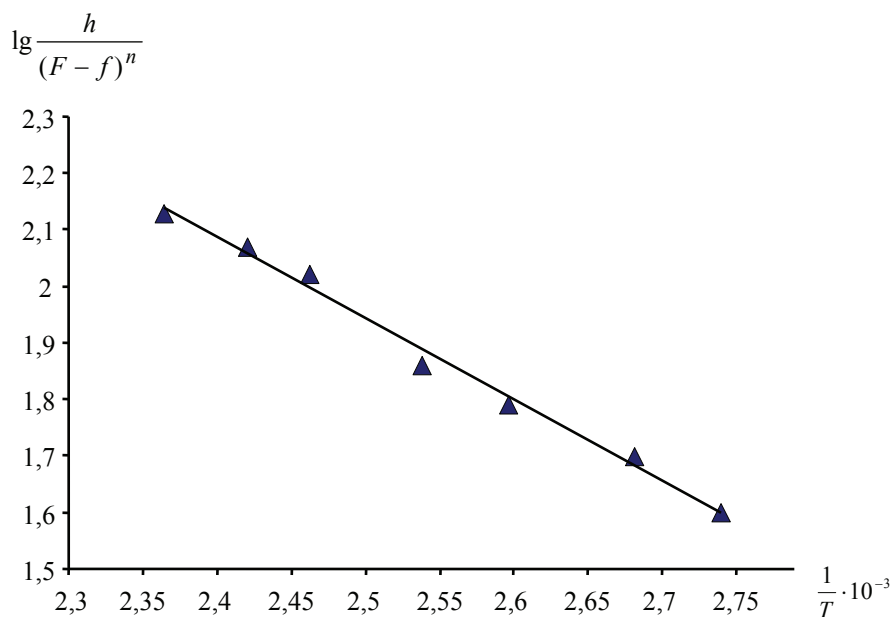


Рис. 2. Зависимость  $\lg \frac{h}{(F-f)^n}$  от  $\frac{1}{T}$  для процесса дегидратации  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Зависимость  $\lg \frac{h}{(F-f)^n}$  от  $\frac{1}{T}$  близка к линейной на протяжении всего рас-

считываемого температурного интервала, что свидетельствует о правильно рассчитанном порядке реакции дегидратации  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Из приведенных графических данных энергия активации изучаемого процесса определялась по формуле [21]

$$E_{ak} = 19,11 \xi \operatorname{tg} \alpha, \quad (13)$$

где  $\operatorname{tg} \alpha$  – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс;  $\xi$  – отношение масштабов по оси абсцисс к масштабам по оси ординат.

Предэкспотенциальный множитель для описания кинетики процесса дегидратации  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по уравнению (3) определялся по уравнению (12) с учетом полученного значения энергии активации и скорости нагрева навески.

Из приведенных данных видно, что энергия активации процесса дегидратации моногидрата пероксида лития составила  $(86,0 \pm 0,8)$  кДж/моль, предэкспотенциальный множитель составляет  $k_0 = (2,19 \pm 0,16) 10^{11}$  мин<sup>-1</sup>, а порядок реакции  $0,85 \pm 0,03$ , что свидетельствует о протекании дегидратации моногидрата пероксида лития по кинетическому закону, близкому к первому порядку.

Для проверки точности предложенной методики на основании данных дифференциального термического анализа в неизотермических условиях были рассчитаны основные кинетические параметры дегидратации моногидрата оксалата кальция ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и дигидрата оксалата никеля  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – веществ, которые неоднократно использовались для оценки практической точности различных методов расчета кинетических параметров и, в известной мере, могущих служить эталонными веществами. Результаты термического анализа  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  были взяты из работы [7].

Сравнение полученных величин с результатами, полученными в результате расчетов аналогичных параметров другими методами представлено в табл. 2 [9–11, 18, 19, 24].

Из приведенных данных видно, что полученные нами величины энергии активации, порядка реакции и предэкспотенциального множителя для процессов дегидратации оксалатов кальция и никеля хорошо совпадают с аналогичными величинами, полученными авторами с использованием других методов расчета [9–11, 18, 19, 24]. На основании полученных результатов можно сделать вывод о математической точности предложенной методики расчета основных кинетических параметров топочимических процессов на основании результатов дифференциального термического анализа в неизотермических условиях.

Следует отметить достаточно близкое значение величины энергии активации и порядка реакции дегидратации моногидрата пероксида лития и величин энергий

Таблица 2

**Кинетические параметры дегидратации оксалатов кальция и никеля, полученные разными методами**

Реакция	Температурный интервал, °С	$E_{ak}$ , кДж/моль		$n$		$k_0$ , мин <sup>-1</sup>	
		РЗ*	ЛД**	РЗ	ЛД	РЗ	ЛД
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	240...360	92,8	$91,3 \pm 1,6$ [9]	0,77	$0,75 \pm 0,3$ [9, 18]	$5,467 \cdot 10^8$	$5,893 \cdot 10^8$ [11, 19]
$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	150...250	82,5	$83,6 \pm 0,9$ [10]	0,82	$0,81 \pm 0,2$ [10, 24]	$2,623 \cdot 10^8$	$2,758 \cdot 10^8$ [24]

\* РЗ – расчетное значение.

\*\* ЛД – литературные данные.

активации и порядка реакции дегидратации моногидрата оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , дигидрата оксалата никеля  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и гидратов пероксидов щелочноземельных металлов (кальция, бария и стронция) [25, 26], на основании чего сделано предположение о сходном механизме данных процессов, когда отрыв молекул воды происходит в одну стадию и не осложняется протеканием побочных реакций.

### Выводы

1. На основании математической обработки дериватографических измерений, выполненных в неизотермическом режиме в условиях линейно повышающейся температуры предложен метод расчета энергии активации, порядка реакции и предэкспоненциального множителя топохимических реакций, протекающих с изменением массы.

2. Дериватографическим методом в неизотермических условиях для расчета основных кинетических параметров в температурном интервале  $91 \dots 146 \text{ }^\circ\text{C}$  исследована реакция дегидратации моногидрата пероксида лития и определены кажущаяся энергия активации, предэкспоненциальный множитель и порядок данного процесса:  $E = 86,8 \text{ кДж/моль}$ ;  $k_0 \sim 2,26 \cdot 10^{11} \text{ мин}^{-1}$ ;  $n = 0,87$  соответственно.

3. Экспериментально определены условия проведения термического анализа для последующего проведения расчетов основных кинетических параметров изучаемого процесса: масса навески  $0,7 \dots 1,0 \text{ мг}$ , скорость нагрева  $5 \dots 10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ . Данные условия необходимы для тождества температуры во всем объеме изучаемого образца и обусловлены теплопроводностью  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

4. Установлено, что процесс дегидратации моногидрата пероксида лития характеризуется кинетическим законом, близким к первому порядку.

5. Для проверки математической точности предложенной методики расчета основных кинетических параметров было проведено сравнение полученных величин энергий активации, предэкспоненциальных множителей и порядков реакций процессов дегидратации моногидрата оксалата кальция  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и дигидрата оксалата никеля  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с аналогичными величинами, полученными с использованием других методов. На основании совпадения сравниваемых параметров сделан вывод о математической точности предложенной методики расчета основных кинетических параметров топохимических процессов на основании результатов дифференциального термического анализа в неизотермических условиях.

### Список литературы

1. Пилюян, Г.О. Вычисление кинетических параметров по данным дериватографических измерений / Г.О. Пилюян, О.С. Новикова // Журн. неорган. химии. – 1967. – Вып. 12. – С. 602–605.
2. Киперман, С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С.Л. Киперман. – М.: Наука, 1964. – 608 с.
3. Ферапонтов, Ю.А. Получение пероксида лития в поле сверхвысокой частоты / Ю.А. Ферапонтов, М.А. Ульянова, Т.В. Сажнева // Хим. технология. – 2007. – Т. 8, № 5. – С. 193–196.
4. Новый способ получения пероксида лития в поле сверхвысокой частоты / Ю.А. Ферапонтов [и др.] // Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии ХТ 07 / Рос. акад. наук. – М., 2007. – Т. 1. – С. 259–261.
5. Пат. 2322387 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 15/043. Способ получения пероксида лития // Ферапонтов Ю.А., Ульянова М.А., Сажнева Т.В.; заявитель и патентообладатель ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – № 2006122369/15; заявл. 22.06.06; опубл. 20.04.08, Бюл. № 11. – 6 с.
6. Добрынина, Т.А. Перекись лития / Т.А. Добрынина. – М.: Наука, 1964. – 52 с.



7. Термический анализ пероксида лития, полученного разными способами / Ю.А. Ферাপонтов [и др.] // Журн. общ. химии. – 2009. – Т. 79, вып. 5. – С. 719–722.
8. Изучение кинетики распада жидкой фазы тройной системы  $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в присутствии твердой фазы состава  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / Ю.А. Ферাপонтов [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2008. – Т. 81, вып. 1. – С. 28–31.
9. Алексеевский, Г.В. Количественный анализ / Г.В. Алексеевский, Р.К. Гольц, А.А. Мусакин. – М. : Госхимиздат, 1953. – 640 с.
10. Эммануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М. : Высшая школа, 1962. – 415 с.
11. Берг, Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – М. : Наука, 1969. – 395 с.
12. Мещерякова, Т.В. Изучение кинетики дегидратации оксалата кальция / Т.В. Мещерякова, Н.Т. Топор // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химическая. – 1967. – № 3. – С. 73–76.
13. Шкарин, А.В. Изучение процессов разложения гидратированных оксалатов в неизотермическом режиме дериватографическим методом / А.В. Шкарин, Н.Д. Топор, Г.М. Жаброва // Журн. физ. химии. – 1977. – Т. 42. – С. 2832–2837.
14. Ценципер, А.Б. Кинетика термического разложения гидратов пероксидов щелочноземельных металлов / А.Б. Ценципер, Р.Н. Васильева // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – № 11. – С. 2563–2566.
15. Вольнов, И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов / И.И. Вольнов. – М. : Наука, 1983. – 136 с.
16. Фотиев, А.А. Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью дифференциальной термогравиметрии / А.А. Фотиев, В.В. Мочалов // Журн. неорганической химии. – 1968. – Вып. 12, том XIII. – С. 3174–3178.
17. Freeman, E.S. Thermochemical research / E.S. Freeman, B. Carrol // J. Phys. Chem. – 1958. – Vol. 62. – P. 394–399.
18. Goats, A.W. DTA Studies of Low Temperature Phases of inorganic salts / A.W. Goats, G.P. Redfern // Nature. – 1964. – Vol. 68. – P. 201–205.
19. Borchardt, H.E. Inorganic Thermogravimetric Analysis / H.E. Borchardt, F.D. Daniels // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79. – P. 41–46.
20. Kissinger, H.E. Research kinetic constants of the topochemical process / H.E. Kissinger // Analyt. Chem. – 1957. – Vol. 29. – P. 1702–1711.
21. Horowitz, H.H. Determination energy activation of the DTA methods / H.H. Horowitz, G. Metzger // Analyt. Chem. – 1963. – Vol. 35. – P. 1464–1470.
22. Fuoss, F.M. Thermodynamical constants of peroxides compounds of alkali metals definition / F.M. Fuoss, J.O. Sauler, H.S. Wilson // J. Polimer Sci. – 1964. – Vol. 2. – P. 3147–3150.
23. Heek, K.H. Determination kinetic constants of the thermal dissociations same oxalates / K.H. van Heek, H. Juntgen // Ber. der Bunsen Gesellschaft fur Physik. Chemie. – 1968. – Vol. 72. – P. 1223–1226.
24. Padmanabhan, V.M. Derivathografic researches of same alkali metals oxalates samples / V.M. Padmanabhan, S.C. Saraiya, A.K. Sundaram // J. Inorg. and Nucl. Chem. – 1960. – Vol. 12. – P. 356–359.
25. Ferapontov, Yu.A. Parameters of  $\text{Li}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Crystallization from the  $\text{LiOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  Ternary System / Yu.A. Ferapontov, M.A. Ulyanova, T.V. Sazhneva // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2008. – Vol. 53, No. 10. – P. 1635–1640.
26. Seyb, E. Determination of superoxid oxygen / E. Seyb, J. Kleinberg // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – P. 2308–2311.
27. Skvara, F. The Thermal Stability of  $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  / F. Skvara, V. Satava // J. Thermal. Anal. – 1970. – Vol. 2. – P. 325–327.
28. Britton, H.S. Handling and UST of the Alkali metals salts / H.S. Britton, S.J. Gregg, G.W. Winsor // Trans. Faraday Soc. – 1952. – Vol. 48. – P. 63–67.
29. Jacobs, P.W.M. The Thermal dissociations of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / P.W.M. Jacobs, A.R.T. Smith // Trans. Faraday Soc. – 1962. – Vol. 58. – P. 551–554.

## Investigation into Kinetics of Topochemical Processes in Low-Temperature Mode by Derivatographic Technique

Yu.A. Ferapontov, S.B. Putin, L.L. Ferapontova, P.Yu. Putin

Joint Stock Company "Corporation "Roskhimzashchita", Tambov;  
nihi@tambovnihi.ru

**Key words and phrases:** activation energy; crystal hydrates dehydration; kinetics of topochemical reactions; linearly increasing temperature; non-isothermal mode; pre-exponential factor; reaction order; thermo-gravimetric and non-differential analysis.

**Abstract:** The paper describes the technique of calculation of energy activation, reaction order and pre-exponential factor of topochemical reactions causing the change in the mass on the basis of mathematical processing of derivatographic changes made in non-isothermal mode in conditions of linearly increasing temperature. The practical accuracy of the proposed technique for determination of main kinetic parameters of dehydration of some crystal hydrates is shown.

---

## Untersuchung der Kinetik der topochemischen Prozesse im isothermischen Regime von der derivatographischen Methode

**Zusammenfassung:** Es ist die Methode der Berechnung der Aktivationsenergie, der Reaktionsreihenfolge und des vorexponentialen Multiplikators der topochemischen Reaktionen, die mit der Veränderung der Masse und auf Grund der mathematischen Bearbeitung der derivatographischen Messungen verlaufen, beschrieben. Es ist die praktische Genauigkeit der vorgeschlagenen Methode für die Bestimmung der kinetischen Hauptparameter der Degidratation der einigen Kristallhydraten gezeigt.

---

## Etude de la cinétique des processus topochimiques dans le régime non isotherme par la méthode derivatographique

**Résumé:** Est décrite la méthode du calcul de l'énergie de l'activation, de l'ordre de la réaction et du multiplicateur précédant l'exponentiel des réactions topochimiques avec le changement de la masse à la base du traitement mathématique des changements derivatographiques exécutés dans le régime non isotherme dans les conditions de l'augmentation linéaire de la température. Est montrée la précision pratique de la méthode proposée pour la définition des paramètres cinétiques essentiels de la déshydratation de quelques hydrates cristallins.

---

**Авторы:** *Ферапонтов Юрий Анатольевич* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник; *Путин Сергей Борисович* – кандидат технических наук, первый заместитель генерального директора; *Ферапонтова Людмила Леонидовна* – младший научный сотрудник; *Путин Павел Юрьевич* – инженер I категории, ОАО «Корпорация «Росхимзащита».

**Рецензент:** *Гатапова Наталия Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».