

В.С. Смородинов

## Предельные степени равновесного химического превращения компонентов в реакциях различной стехиометрии в двойных жидких системах

В равновесной термодинамике качественные заключения о влиянии различных факторов на смещение химического равновесия проводят с помощью закона химического равновесия или принципа Ле Шателье-Брауна. Так, добавление в равновесную систему дополнительного количества исходного реагента способствует протеканию прямой реакции. При этом иногда постулируется, что при большом избытке одного компонента второй компонент реагирует практически полностью. Например, при определении константы равновесия реакции присоединения  $A+B \rightleftharpoons AB$  в двойной жидкой системе (ДЖС) по полосе поглощения продукта реакции АВ молярный коэффициент поглощения АВ вычисляется из предположения, что в избытке одного какого-либо компонента (j) концентрация комплекса АВ практически равна концентрации другого компонента (i) [1]. Математически это предположение соответствует пределу

$$\xi_i^0 = \lim_{x_i \rightarrow 0} \xi_i = \lim_{n_i^0 \ll n_j^0} \frac{\Delta n_i}{n_i^0} = 1,$$

где  $n_i^0$  — число моль i-го компонента в исходной ДЖС А–В,  $\Delta n_i$  — убыль числа моль i-го компонента к моменту достижения химического равновесия,  $x_i$  — аналитический состав ДЖС А–В, молярная доля i-го компонента,  $\xi_i$ ,  $\xi_i^0$  — степень равновесного химического превращения i-го компонента и его предельное значение при  $x_i \rightarrow 0$ .

Справедливость такого предела для реакций различной стехиометрии подверглась сомнению при разработке математических

моделей химического равновесия в ДЖС [2; 3].

Целью данной работы явилось определение предельной степени равновесного химического превращения компонента  $\xi_i^0$  в реакциях различной стехиометрии на основе математического анализа выражений для  $\xi_i^0$ , а также расчетов на модельных ДЖС и по экспериментальным данным.

Все жидкие системы с химическими равновесиями являются неидеальными, и при изменении их состава постоянной величиной остается лишь термодинамическая константа равновесия, выраженная через активности  $K_a = K_N \Pi \gamma_i$ , в то время как смещение химического равновесия определяется изменением только ее концентрационной части  $K_N$  ( $K_N$  выражена через молярные доли компонентов  $N_i$ ;  $\Pi \gamma_i$  — произведение коэффициентов активности  $\gamma_i$  с учетом стехиометрических коэффициентов). Рассмотренные в данной работе химические равновесия в модельных и реальных ДЖС приведены в таблице. Число таких равновесий взято достаточно большим для того, чтобы выявить определенные закономерности в поставленной задаче. Основные типы реакций, которые могут протекать в ДЖС, следующие [1]: реакции обменного взаимодействия — п. 1, 3-7, 10 (табл.); реакции присоединения — п. 9, 11; реакции соединения — п. 2, 8.

### Предельные степени равновесного химического превращения компонентов в ДЖС

Группа реакций	п.	Химическое равновесие	Пределы	
			$\xi_A^0$	$\xi_B^0$
I. $\nu_B < \sum \rho_i$	1	$A+B \rightleftharpoons C+D$	1	1
	2	$A+B \rightleftharpoons 2D$	1	1
	3	$A+B \rightleftharpoons C+2D$	1*	1*
	4	$A+2B \rightleftharpoons C+2D$	1*	1*
II. $\nu_B = \sum \rho_i$	5	$A+\nu B \rightleftharpoons C+\rho D$	1	$1/[1+(1/\nu)(\rho^2/K_A)^{1/\nu}]$
	6	$A+2B \rightleftharpoons C+D$	1	$1/[1+(1/2)(1/K_A)^{1/2}]$
	7	$A+3B \rightleftharpoons C+2D$	1	$1/[1+(1/3)(4/K_A)^{1/3}]$

Группа реакций	п.	Химическое равновесие	Пределы	
			$\xi_A^0$	$\xi_B^0$
$\nu_B - \rho > 2$	8	$A + \nu B \rightleftharpoons \rho D$	1	$1/[1 + (1/K_A)^{1/\nu}]$
$\nu_B = \Sigma \rho_i = 1$	9	$A + B \rightleftharpoons AB$	$1/(1 + 1/K)$	$1/(1/K_A)$
III. $\nu_B > \Sigma \rho_i$	10	$A + 3B \rightleftharpoons C + D$	1	0*
	11	$A + \nu B \rightleftharpoons AB_\nu$	$1/(1 + 1/K)$	0

Большинство из перечисленных реакций (кроме реакций соединения) соответствует общему уравнению  $A + \nu B \rightleftharpoons C + \rho D$ .

Для решения поставленной задачи выразим концентрационную часть константы равновесия  $K_N$  через аналитический состав  $x$  (мольная доля компонента А в исходной ДЖС А–В) и выход реакции  $N$  (мольная доля компонента С в равновесной смеси) с учетом стехиометрических коэффициентов:  $K_N = f(x, N)$ . Для получения 1 моль равновесной смеси необходимо исходить из  $(1 - \Delta \nu N)$  моль исходной смеси А–В. С учетом принятых обозначений получим

$$K_N = \rho^{\rho} N^{1+\rho} / [x(1 - \Delta \nu N) - N] [(1 - x)(1 - \Delta \nu N) - \nu N]^{\nu}, \quad (1)$$

где  $\Delta \nu = (\rho - \nu)$  – приращение числа моль по уравнению реакции. Отсюда

$$\xi_A^0 = \lim_{x \rightarrow 0, N \rightarrow 0} \frac{N}{x[1 - (\rho - \nu)N]}, \quad (2)$$

$$\xi_B^0 = \lim_{x \rightarrow 1, N \rightarrow 0} \frac{\nu N}{(1 - x)[1 - (\rho - \nu)N]}. \quad (3)$$

Дальнейшая последовательность математического анализа пределов  $\xi_A^0$  и  $\xi_B^0$  следующая.

1. Из выражения для  $K_N(1)$  получаем в явном виде выражение для выхода реакции конкретной стехиометрии  $N = f(x, K_N)$ , это возможно лишь в случаях, если  $\nu_B \leq 2$  или  $(1 + \rho) \leq 2$ , иначе получается уравнение третьей или большей степени относительно  $N$ .

2. Выражения для выхода реакции  $N(x, K_N)$  подставляем в (2,3) и определяем  $\xi_A$  и  $\xi_B$  и их пределы.

3. Для проверки указанных пределов  $\xi_A^0$  и  $\xi_B^0$  рассчитываем изотермы  $\xi_A$ -состав и  $\xi_B$ -состав по опубликованным экспериментальным данным (неидеальные системы) или для модельных систем при заданном постоянном значении  $K_N$ , в том числе для случаев  $\nu_B \geq 2$  и  $(1 + \rho) \geq 2$ ; в последних случаях выход реакции  $N$  определяется из (1) итерационным методом (такие случаи обозначены в таблице звездочкой). При построении изотерм  $\xi_i$  в случаях  $\nu_B \geq 2$  состав ДЖС выражаем в эквивалентных долях  $X_A$ ,

когда  $\nu$  молекул В рассматриваются как одна частица [2]:

$$\bar{X}_A = (x_A / \nu_A) / \sum_{i=1}^2 (x_i / \nu_i) = \nu x / [1 + (\nu - 1)x].$$

Как показывает анализ формулы (1), выражение для предельной степени превращения  $\xi_i^0$  в общем виде удастся получить только для того компонента, у которого выполняется условие  $\nu_i = \Sigma \rho_i$  (п. 1, 2, 5, 6, 8, 9, табл.), в частности, для реакций обменного взаимодействия при  $\nu = \rho$ . Так из формулы (1) при избытке компонента А имеем:

$$(\rho^{\rho} / K_A)^{1/\nu} = \lim_{x \rightarrow 1, N \rightarrow 0} [(1 - x) / N - \nu], \quad (4)$$

где  $K_A = \lim_{x \rightarrow 1} K_N = 1$  – предельная константа равновесия для неидеальных ДЖС, когда  $K_N = f(x)$ . Из формулы (4) получаем выражение для выхода реакции  $N$ , подставляем его в (3) и после преобразований имеем:

$$\xi_B^0 = 1 / [1 + (1/\nu)(\rho^{\rho} / K_A)^{1/\nu}] < 1. \quad (5)$$

На основе полученных результатов (табл.) установлено три случая предельной степени равновесного химического превращения компонента  $\xi_B^0$ :

$$\text{I. } \nu_B < \Sigma \rho_i; \xi_B^0 = 1.$$

$$\text{II. } \nu_B = \Sigma \rho_i; \xi_B^0 = f(K_A) < 1.$$

$$\text{III. } \nu_B > \Sigma \rho_i; \xi_B^0 = 0.$$

Наиболее изученными реакциями I группы являются реакции этерификации и переэтерификации сложных эфиров карбоновыми кислотами [4;5], изотермы  $K_N$ , – состав которых имеет S-образный вид (в реакциях переэтерификации сложных эфиров алифатическими спиртами показано [6], что  $K_N = K_a \neq f(x)$ , хотя такие системы неидеальны и  $\gamma_i \neq 1$ ). Изотермы  $\xi_A$  и  $\xi_B$  – состав для реакций этерификации в двух системах, рассчитанные по экспериментальным данным [4], приведены на рисунке 1.

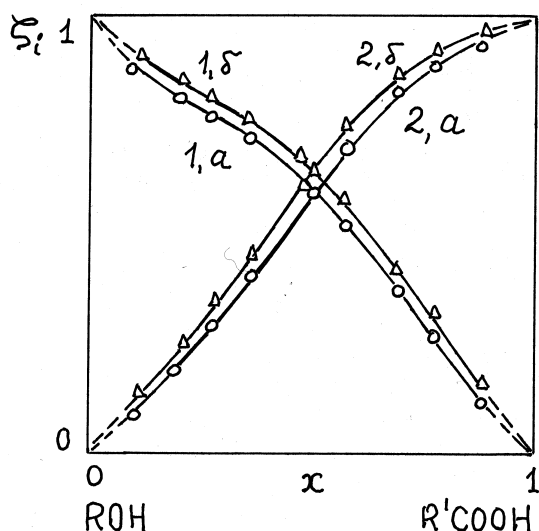


Рис. 1. Степени равновесного превращения компонентов  $\xi_A(1)$  и  $\xi_B(2)$  в реакции этерификации в системах: а — капроновая кислота (А) — этиловый спирт (В), б — молочная кислота — этиловый спирт

Примером реакций II группы являются реакции образования ацеталей в системах альдегиды (А) — алифатические спирты (В) (табл., п. 6), изотермы  $K_N$ -состав которых имеют минимум вблизи стехиометрического состава [7]. Описанные системы бензальдегид — изоамиловый спирт (а) и масляный альдегид — этиловый спирт (б) различаются тем, что в системе (б) образуется промежуточное соединение состава АВ (полуацеталь), и численные значения  $K_N$  на порядок больше, чем в системе (а). Математическое описание изотерм  $K_N$ -состав таких систем с целью определения предельных констант равновесия  $K_A$  и  $K_B$  предложено ранее автором [2] на основе квазихимических реакций, в которых смесь стехиометрического состава рассматривается как независимый компонент. Результаты расчета по формуле (5):

система (а):  $K_A=0,197$ ;  $\xi_A^0=0,470$ ;

система (б):  $K_B=3,11$ ;  $\xi_B^0=0,779$ .

Рассчитанные по экспериментальным данным изотермы  $\xi_A$  и  $\xi_B$  — состав для двух указанных систем приведены на рисунке 2 и подтверждают результаты математического анализа.

В реакции  $A+B \rightleftharpoons AB$  (табл., п. 9) предельная степень превращения компонентов стремится к единице лишь при  $K_N \rightarrow \infty$ , когда реакция проходит практически до конца.

Группа III является достаточно неожиданной ( $\xi_B^0=0$ ), но объяснимой. А именно:

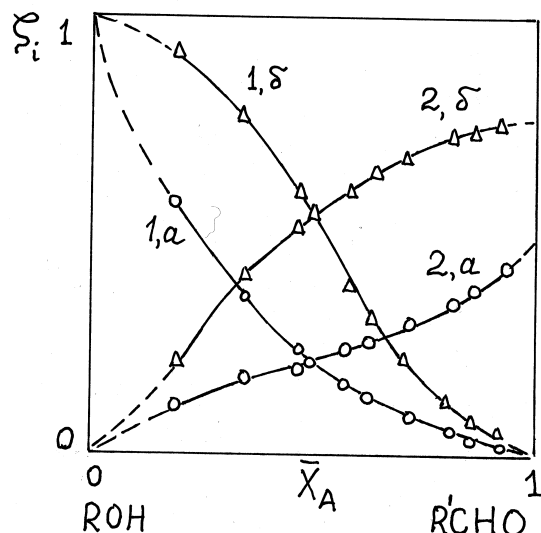


Рис. 2. Степени равновесного превращения компонентов  $\xi_A(1)$  и  $\xi_B(2)$  в реакции образования ацеталей в системах: а — бензальдегид (А) — изоамиловый спирт (В), б — масляный альдегид — этиловый спирт

в этих случаях (табл., п. 10,11) имеется два или большее число химических равновесий с участием промежуточных неустойчивых продуктов. При большом избытке компонента А ( $x \rightarrow 1$ ) химическое равновесие на первой стадии  $A+B \rightleftharpoons AB$  сильно смещается вправо, так что последующие стадии практически не реализуются. Математический смысл этого предела (табл., п. 11) следует из анализа бесконечно малых величин, а именно: поскольку величина  $K_N = N_{AB2} / (N_A N_B^2)$  конечная, то при  $N_A \rightarrow 1$  величины  $N_B^2$  и  $N_{AB2}$  — одного порядка, что выполняется при условии  $N_{AB2} \ll N_B$ , а значит, две последние величины являются бесконечно малыми разных порядков. Таким образом, отклонение предельной степени превращения компонента от единицы, по-видимому, аналогично отклонению квантового выхода от единицы в фотохимических реакциях и обусловлено "вторичными" процессами.

Расчетные изотермы  $\xi_A$  и  $\xi_B$  — состав для реакции  $A+2B \rightleftharpoons AB_2$  как подтверждающие неожиданный предел  $\xi_B^0$ , приведены на рисунке 3.

Результаты могут быть использованы при изучении химического равновесия в жидких системах и учтены при извлечении растворенных веществ из разбавленных растворов химическими методами в условиях, близких к равновесным.

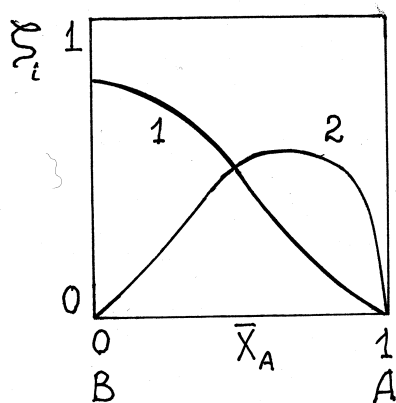


Рис. 3. Расчетные степени превращения компонентов  $\xi_A(1)$  и  $\xi_B(2)$  в реакции  $A + 2B \rightleftharpoons AB_2$  при  $K_N = 4 = \text{const.}$

## Выводы

1. На основе математического анализа и проведенных расчетов показано, что в общем случае предельные степени превращения компонентов зависят от стехиометрии реакции в целом, стехиометрического коэффициента данного компонента и от величины константы равновесия.

Установлено три случая влияния стехиометрии на предельные степени равновесного химического превращения компонента:

- I. Предел равен единице.
- II. Предел зависит от константы равновесия.
- III. Предел фактически равен нулю.

## Литература

1. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л., 1973.
2. Смородинов В.С. Математическая модель химического равновесия типа  $A + 2B \rightleftharpoons C + D$  в двойных жидких системах // Физико-химические методы исследования химических процессов: Межвуз. сб. научн. ст. / Под ред. Л.А. Першиной. Барнаул, 1988. С. 100-108.
3. Смородинов В.С. Абстрактная математическая модель химического равновесия  $A + B \rightleftharpoons C + D$  в двойных жидких системах // Тез. докл. I Всесоюз. совещ. по физ.-хим. анализу. Т.1. Саратов, 1991. С. 18.
4. Фиалков Ю.А., Фенерли Г.Н. Физико-химический анализ двойных жидких систем. Реакция этерификации // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. № 6. С. 967-973.
5. Фиалков Ю.А., Фенерли Г.Н. Физико-химический анализ двойных жидких систем с обменным взаимодействием. Ацидолиз сложных эфиров // Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. № 10. С. 3146-3153.
6. Панов М.Ю., Матукова Т.Б. Термодинамика реакций алколизации сложных эфиров. V. Коэффициенты активности // Вест. Ленингр. ун-та. Сер. 4. Физика, химия. 1989. Вып. 1 (№ 4). С. 47-51.
7. Фиалков Ю.А., Фенерли Г.Н. Физико-химический анализ двойных жидких систем с обменным взаимодействием. Образование ацеталей // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. № 6. С. 973-981.