

В.С. Смородинов, Ю.Г. Шаталов

**ПЕРВИЧНЫЙ ПОИСК НА ЭВМ ВАРИАНТА АБСТРАКТНОЙ
МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ
A+2B ↔ C+D В ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМАХ**

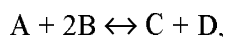
В двойных жидких системах (ДЖС) наиболее распространены два типа реакций обменного взаимодействия (РОВ) с одним химическим равновесием:

I. Без изменения числа молекул



например, реакции этерификации.

II. С уменьшением числа молекул



например, реакции образования ацеталей.

В некоторых системах типа II в зависимости от строения молекул компонента A образуется промежуточное соединение состава AB. Химическое равновесие со стехиометрическим коэффициентом ν_B , равном двум, представляет определенный интерес в учении о химическом равновесии.

Все жидкие системы с химическим равновесием являются неидеальными, и поэтому при описании экспериментальных данных необходимо использовать термодинамическую константу равновесия K_a , выраженную через активности компонентов

$$K_a = K_N \Pi_\gamma,$$

где K_N – концентрационная часть константы равновесия, выраженная через мольные доли N_i , Π_γ – произведение коэффициентов активности, которые для этих целей определяют с помощью эмпирических расчетных методов [1, 2].

Было показано [3], что величину K_a в РОВ можно рассчитать без использования коэффициентов активности с помощью формулы

$$K_a^4 = K_A K_B K_C K_D,$$

где $K_i \equiv K_A, K_B, K_C, K_D$ – предельные концентрационные части константы равновесия в жидкостях A, B, C и D, как в растворителях

$$K_i = \lim_{x_i \rightarrow 1; x_j \rightarrow 0} K_N,$$

где x_i, x_j – аналитический состав ДЖС (мол. доли) с химически взаимодействующими компонентами i и j . Для определения предельных констант равновесия K_i необходима аналитическая экстраполяция опытных данных K_N – состав по двум ДЖС A-B и C-D в четыре области предельного разбавления с помощью уравнения изотермы реакции типа $K_N = f(x)$ или других функций равновесного состава.

На основе выражения для константы равновесия реакции II типа в ДЖС A-B

$$K_N = N^2 / [x(1+N) - N] [(1-x)(1+N) - 2N]^2 \quad (1)$$

и полагая, что $K_N = \lim_{x_A \rightarrow x \rightarrow 0; N \rightarrow 0} N^2 / (x - N)$,

после решения квадратного уравнения относительно N и анализа предела получим

$\lim_{x \rightarrow 0; N \rightarrow 0} N/x = 1$, т.е. как для реакции I типа [4].

Следовательно,

$$1/K_B = \lim_{x \rightarrow 0; N \rightarrow 0} (x - N) / x^2. \quad (2)$$

В другом предельном случае получаем

$$(K_A)^{1/2} = \lim_{x \rightarrow 1; N \rightarrow 0} N / [(1-x) - 2N].$$

Отсюда

$$1 / \left[2 + 1 / (K_A)^{1/2} \right] = \lim_{x \rightarrow 1; N \rightarrow 0} N / (1-x) \quad (3)$$

Ранее для РОВ была предложена квази-химическая модель химического равновесия, в которой смесь стехиометрического состава рассматривается как независимый компонент S [5] с константой равновесия K_S . На основе этой модели предложен способ выражения состава ДЖС с химически взаимодействующими компонентами через эквивалентные доли компонентов \bar{X}_i :

$$\bar{X}_A = (x_A/v_A)/(\sum x_i/v_i) = (x/1)/[x + ((1-x)/2)] = 2x/(1+x);$$

$$\bar{X}_B = 1 - \bar{X}_A = (1-x)/(1+x).$$

Разность таких величин не зависит от степени равновесного превращения компонентов:

при

$$x < 1/3: \Delta_B = \bar{X}_B - \bar{X}_A = (1-3x)/(1+x); \Delta_A \equiv 0;$$

при

$$x > 1/3: \Delta_A = \bar{X}_A - \bar{X}_B = (3x-1)/(1+x).$$

На основе квазихимической модели химического равновесия и принятого способа выражения состава все ДЖС формально разбиваются на две частные системы В-S и S-A, как и при необратимой химической реакции. Отсюда следует сингулярность всех уравнений функции равновесного состава. Были получены [3, 5] сингулярные функции $M_{agg} \ln K_N$ для реакций типа I и II, а также абстрактная функция равновесия для реакции типа I [4].

Целью данной работы явился первичный (предварительный) поиск абстрактной функции равновесного состава на основе формул (1-3) и экспериментальных данных для двух систем типа II по реакциям образования ацеталей [6]: а-бензальдегид (А)-изоамиловый спирт (В) и б-масляный альдегид-этиловый спирт (в этой системе возможно образование промежуточного соединения состава АВ-полуацетала, но в условиях эксперимента его образование исключали) [6].

Рассмотрены только ветви изотермы K_N -состав с избыточным содержанием альдегида, для которых было получено достаточное количество (6) экспериментальных точек при $x > 1/3$. Для получения линейной функции равновесного состава выражение (1) сначала преобразуем к виду стандартного уравнения, группируя слагаемые по степеням выхода реакции N при K_N :

$$N^2 - K_N \left[\begin{array}{l} x(1-x)^2 - N(1-x)(1+3x^2) + \\ + N^2(2-x+3x^3) - N^3(1-x)(1+x)^2 \end{array} \right] = 0. \quad (4)$$

Чтобы сделать это выражение отличным от нуля, вводим две вариационные константы равновесия $K_N = f(x)$ и $K_S = \text{const}$ (при $x = 1/3$), положение которых в (4) и для искомой функции пока неизвестно. Поэтому сначала вводим четыре их положения в соответствии с числом слагаемых при K_N . Кроме того, чтобы избежать нулевых значений (4) при $x \rightarrow 0$; $x \rightarrow 1$; $x = 1/3$, в соответствии с (2, 3) вводим делитель

$$\bar{X}_A^2 \bar{X}_B^2 |\Delta_i|^n = [2x(1-x)/(1+x)^2]^2 [(3x-1)/(1+x)]^n.$$

После этих преобразований искомая функция равновесного состава принимает вид

$$Y_{A, \text{экс.}} = \frac{[N^2 - K_1 x(1-x)^2 + K_2 N(1-x)(1+3x^2) - K_3 N^2(2-x+3x^3) + K_4 N^3(1-x)(1+x)^2]}{(\bar{X}_A^2 \bar{X}_B^2 \Delta_A^n)}. \quad (5)$$

Эта функция названа абстрактной потому, что она получена только за счет математических преобразований, допустимость которых затем проверяется по экспериментальным данным в процессе поиска линейного уравнения:

$$Y_{A, \text{расч.}} = S_A + (Y_A^0 - S_A) \Delta_A^m, \quad (6)$$

где $Y_A^0 = \lim_{x \rightarrow 1; N \rightarrow 0} Y_A$ и $S_A = \lim_{\Delta_A \rightarrow 0} Y_A$.

Введем новое обозначение: ξ_B^0 – предельная степень равновесного химического превращения компонента В; с учетом (3) имеем:

$$\xi_B^0 = \lim_{x \rightarrow 1; N \rightarrow 0} 2N/[(1-x)(1+N)] = 1/[1+1/2(K_A)^{1/2}]. \quad (7)$$

С учетом этих условий всего возможно 60 вариантов абстрактной функции $Y_{A, \text{экс.}} = f(\Delta_A)$, приведенных в таблице 1.

Для сравнения отметим, что для реакции I типа аналогичный выбор проводился всего из двух вариантов абстрактной функции. Если все четыре вариационные константы одинаковы, то такая система является идеальной, а функции Y_A , S_A и Y_A^0 обращаются в ноль (эти случаи не показаны в табл. 1).

Варианты для выбора модели абстрактной функции равновесия
 $A + 2B \leftrightarrow C + D$

| Номер вариантов | Вариационная константа | | | | Показатель | | Число вариантов |
|-----------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|------------|---|-----------------|
| | K1 | K2 | K3 | K4 | n | m | |
| 1 | K _S | K _S | K _S | K _S | 1 | 1 | 1 |
| 2 | K _S | K _S | K _S | K _S | 1 | 2 | 1 |
| 3 | K _S | K _S | K _S | K _S | 2 | 1 | 1 |
| 4 | K _S | K _S | K _S | K _S | 2 | 2 | 1 |
| 5-8* | K _S | K _S | K _S | K _N | | | 4 |
| 9-12 | K _N | K _S | K _S | K _S | | | 4 |
| 13-16 | K _S | K _N | K _S | K _S | | | 4 |
| 17-20 | K _S | K _S | K _N | K _S | | | 4 |
| 21-24 | K _S | K _S | K _N | K _N | | | 4 |
| 25-28 | K _N | K _N | K _S | K _S | | | 4 |
| 29-32 | K _S | K _N | K _N | K _S | | | 4 |
| 33-36 | K _N | K _S | K _S | K _N | | | 4 |
| 37-40 | K _S | K _N | K _S | K _N | | | 4 |
| 41-44 | K _N | K _S | K _N | K _S | | | 4 |
| 45-48 | K _S | K _N | K _N | K _N | | | 4 |
| 49-52 | K _N | K _S | K _N | K _N | | | 4 |
| 53-56 | K _N | K _N | K _S | K _N | | | 4 |
| 57-60 | K _N | K _N | K _N | K _S | | | 4 |

*У этих и последующих вариантов чередование показателей степени **n** и **m** такое же, как и у первых четырех.

Необходимые для расчетов значения выхода реакции N определялись из величины K_N при заданном значении x итерационным методом с помощью формулы (1). Последовательность расчетов на ЭВМ для одной ветви изотермы K_N -состав следующая.

1. Сначала для данного варианта итерационным методом определяли оптимальное значение параметра K_S , соответствующее минимальному значению невязки или максимуму коэффициента линейной корреляции (6):

$$\sum_{k=1}^k \delta_Y^2 = \sum_{k=1}^6 (Y_{A, \text{расч.}} - Y_{A, \text{эксп.}})^2,$$

где k – число точек на изотерме K_N -состав.

2. Для выбранного оптимального значения K_S методом наименьших квадратов вычисляли параметры Y_A^0 и S_A уравнения (6) и соответствующие значения $Y_{A, \text{расч.}}$. Для дальнейших расчетов оставляли только те варианты, для которых коэффициенты корреляции максимальны: $r > 0,99$.

3. Далее для каждой точки изотермы K_N -состав по значению $Y_{A, \text{расч.}}$ итерационным методом, задавая значения N с некоторым шагом, находили расчетное значение $K_{N, \text{расч.}}$ при условии, что $Y_{A, \text{расч.}} = Y_{A, \text{эксп.}}$, и определяли значения невязок

$$\sum_{k=1}^k \delta_K^2 = \sum_{k=1}^6 (K_{N, \text{расч.}} - K_{N, \text{эксп.}})^2.$$

Аналогично рассчитывали все 60 вариантов и из оставшихся выбирали лучшие по минимальной невязке.

С целью реализации поставленной задачи на IBM PC 386-SX составлена расчетная программа обработки экспериментальных данных по равновесию II типа и поиска оптимального варианта полученной абстрактной функции. Время счета по выбору лучших вариантов модели в одной системе из 6 точек составляет 55 мин. Приемлемыми для рассчитанных систем оказались несколько вариантов абстрактных функций: для системы (а) – это варианты №5, 1, 14, 30, 38, 46, а для системы (б) – №57, 9, 19 (табл. 2).

Таблица 2

Первичный выбор лучших вариантов модели абстрактной функции химического равновесия $A+2B \leftrightarrow C+D$ (расчеты по реакциям образования ацеталей [6])

| Номер вариантов | Предельная функция Y_A^0 | Лучший вариант | |
|-----------------|---|----------------|------|
| | | II,а | II,б |
| 1-4, 5-8 | $(\xi_B^0)^2 (K_A - K_S)/K_A$ | 1,5 | – |
| 9-12, 33-36 | $-4(\xi_B^0)^2 (K_A - K_S) \left[1 + (1/K_A)^{1/2} \right]$ | – | 9 |
| 13-16, 37-40 | $(\xi_B^0)^2 (K_A - K_S) \left\{ (1/K_A) + 4 \left[2 + (1/K_A)^{1/2} \right] \right\}$ | 14,38 | – |
| 17-20, 21-24 | $(\xi_B^0)^2 (K_A - K_S) \left[(1/K_A) - 4 \right]$ | – | 19 |
| 25-28, 53-56 | $(\xi_B^0)^2 (K_A - K_S)$ | – | – |
| 29-32, 45-48 | $(\xi_B^0)^2 (K_A - K_S) \left\{ (1/K_A) + 4 \left[1 + (1/K_A)^{1/2} \right] \right\}$ | 30,46 | – |
| 41-44, 49-52 | $-4(\xi_B^0)^2 (K_A - K_S) \left[2 + (1/K_A)^{1/2} \right]$ | – | – |
| 57-60 | 0 | – | 57 |

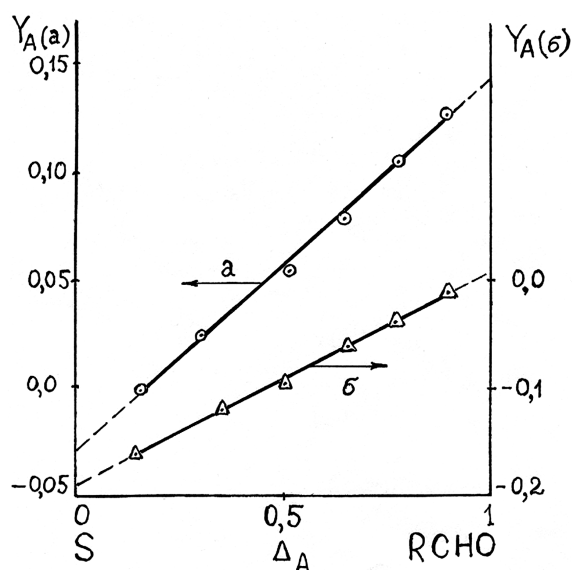
Установленное различие вида функций для случаев (а) и (б) отмечалось и ранее в квазихимической модели [5]. С помощью формул (3, 5, 7) выяснен математический смысл предельных абстрактных функций Y_A^0 , т.е. установлена их связь с параметрами K_A и K_S (табл. 2). Как следует из формулы (5) и данных таблицы 2, каждое из семи выражений Y_A^0 распространяется на восемь вариантов модели (кроме №57-60).

Более сложным математически является установление смысла параметра S_A . Для этого необходимо при $x = 1/3$ в (5) раскрыть неопределенность вида 0/0, выразить производную $\partial K_N / \partial x$ из (1) и при этом составе полагать $K_N \equiv K_S$. Для реакций I типа было показано (см. [4]), что значение S_A определяется угловым коэффициентом $\partial K_N / \partial x$ (или $\partial N / \partial x$) к соответствующей ветви при $\Delta_A \rightarrow 0$, а также величиной K_S .

В варианте №57 $Y_A^0 = 0$, что ведет к

непригодности этого варианта для определения предельной константы равновесия K_A , однако такую функцию удобно использовать для оценки корректности экспериментальных данных в системе (б), когда $Y_A = S_A + (Y_A^0 - S_A)\Delta_A = S_A(1 - \Delta_A)$ и прямая должна проходить через соответствующее начало координат. Отметим, что слагаемое в (5), включающее множитель $K_A N^3$, не оказывает влияния на предельные функции Y_A^0 , поскольку им пренебрегали при анализе пределов. Изотермы указанных абстрактных функций (№5, 57) для двух расчетных систем приведены на рисунке.

Для более точного выбора оптимальных вариантов моделей абстрактных функций по системам (а) и (б) из первично выделенных требуются дополнительные экспериментальные данные по большему числу систем, с учетом того, что всякий эксперимент содержит определенные погрешности измерений.



Изотермы абстрактной функции равновесия Y_A -состав (Δ_A) реакции образования ацеталей в ДЖС при 25 °С: а-бензальдегид (А)-изоамиловый спирт (В), б-масляный альдегид-этиловый спирт

ЛИТЕРАТУРА

1. Рид. Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л., 1982.
2. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М. и др. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л., 1982.
3. Смородинов В.С. Квазихимическая математическая модель химического равновесия $A+B \leftrightarrow C+D$ в двойных жидких системах // Химия растительного сырья. 1997. №3.
4. Смородинов В.С. Абстрактная математическая модель химического равновесия $A+B \leftrightarrow C+D$ в двойных жидких системах // Известия Алтайского государственного университета. 1998. №1.
5. Смородинов В.С. Математическая модель химического равновесия типа $A+2B \leftrightarrow C+D$ в двойных жидких системах // Физико-химические методы исследования химических процессов: Межвуз. сб. научн. ст. / Под ред. Л.А. Першиной. Барнаул, 1988.
6. Фиалков Ю.Я., Фенерли Г.Н. Физико-химический анализ двойных жидких систем с обменным взаимодействием. Образование ацеталей // Журн. общ. химии. 1966. Т. 36. №6.