

В.С. Смородинов

Преодоление эмпирического метода активности при математическом описании химического равновесия типа $A+B \leftrightarrow C+D$

Введение. Все жидкие системы с химическим равновесием неидеальны, и постоянной величиной, не зависящей от состава системы, является только константа равновесия K_a , выраженная через активности



$$K_a = K_N \Pi_\gamma; K_N = N_3 \cdot N_4 / N_1 \cdot N_2 = K_a / \Pi_\gamma, \quad (1)$$

где x_i – аналитический состав, мольные доли; N_i – равновесный состав; K_N – концентрационная часть константы равновесия; Π_γ – произведение коэффициентов активности γ_i , выражаемое аналогично K_N .

Наиболее изученными реакциями исследуемого типа являются реакции этерификации и переэтерификации сложных эфиров. Обстоятельное экспериментальное изучение химического равновесия в системе уксусная кислота (А) – этанол (В) – этилацетат (С) – вода (D) [1] и в других системах не привели к установлению закономерностей поверхности равновесия K_N – состав. Для реакций переэтерификации сложных эфиров спиртами в двухкомпонентных системах показано [2], что в таких системах $K_N \cong K_a$ (кроме одной системы), хотя также $\gamma_i \neq 1$. Приближенное постоянство K_N авторы объясняют некоторым компенсационным эффектом – симметричностью реакции в присутствии двух эфиров и двух спиртов.

Ранее автором [3] с помощью функции Гиббса и анализа гипотетического симметричного стандартного состояния ($\gamma_i \rightarrow 1$ при $N_i \rightarrow 1$) было показано, что величину K_a можно определить на основе опытных данных по K_N как среднее геометрическое из четырех предельных значений $K_N \cong K_i$ в жидкостях А, В, С и D как в растворителях; при этом значение K_a находится внутри интервала экспериментально определяемых величин K_N .

Теоретическая часть. Данная работа посвящена обоснованию концентрационной зависимости K_N с целью определения предельных значений K_i (K_A, K_B, K_C и K_D) путем аналитической экстраполяции опытных данных по K_N в четыре области предельного разбавления. Искомая математичес-

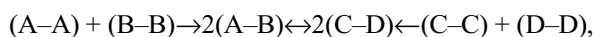
кая модель должна удовлетворять следующим основным требованиям:

1. Все постоянные параметры модели должны иметь определенный физический смысл и входить в искомое уравнение только один раз.

2. Модель не должна противоречить системам, в которых $K_N = \text{const} \neq f(x)$.

3. Способ выражения состава не должен зависеть от глубины степени протекания реакции, т.е. вклады $\Delta G_N = -RT \ln K_N$ в функцию Гиббса являются тензорами.

Для выполнения третьего требования была предложена модель равновесия [3]



из которой следует способ выражения состава через разности концентраций химически взаимодействующих компонентов:

$$\Delta_1 = x_1 - x_2 = N_1 - N_2; \Delta_2 = -\Delta_1; \Delta_3 = x_3 - x_4 = N_3 - N_4; \Delta_4 = -\Delta_3, \quad (2)$$

В неявном виде искомое уравнение имеет вид:

$$\ln K_N = f(\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4, K_A, K_B, K_C, K_D, K_S), \quad (3)$$

где $K_S \equiv K_N$ при $\Delta_1 = \Delta_3 = 0$ (смесь стехиометрического состава рассматривается как независимый компонент S, условно $k_H = 1$).

Химически равновесная смесь, образующаяся в системе А–В при наличии связи $N_3 = N_4$, рассматривается как двухкомпонентная ($k_H = 2$). Для таких систем уравнения (1) и (3) фактически сводятся к зависимости $\ln \gamma_i$ от состава x . Полагаем, что формально при $k_H = 2$ в причину неидеальности кроме нехимических взаимодействий можно включить и химическую реакцию. Согласно И. Пригожину [4], для бинарных жидких систем неэлектролитов наиболее простой моделью является уравнение параболы:

$$\ln \gamma_1 = m x_2^2; \ln \gamma_2 = m x_1^2.$$

Эти допущения с учетом компенсационного эффекта приводят к уравнению несимметричной параболы:

$$\ln K_N = a_0 + a_1 x + a_2 x^2, \text{ где } x \equiv x_A. \quad (4)$$

Раскрывая физический смысл постоянных коэффициентов с помощью анализа (4) при граничных условиях ($x \rightarrow 0, x \rightarrow 1$ и $x = 0,5$) получим

$$\ln K_N = 4x(1-x)\ln K_S + x(2x-1)\ln K_A + (1-x)(1-2x)\ln K_B. (5)$$

Расчеты, проведенные по двухкомпонентным системам [1–2, 5–8, 9], показали, что положение расчетного максимума на изотермах $\ln K_N$ -состав (x) приходится на составы $x_m = -a_1/2a_2 = 0,99 + 1,65$. Результаты расчетов с применением метода наименьших квадратов (МНК) по уравнению (5) приведены в таблице. При отсутствии параллельных опытов и дисперсии воспроизводимости качество аппроксимации оценивалось по дисперсии адекватности

$$S_{ад}^2 = \sum_{i=1}^N (\bar{K}_i - \bar{K}_i) / (N - L),$$

где \bar{K}_i, \bar{K}_i – расчетные и опытные значения K_N , ($N - L$) – число степеней свободы выборки, N – объем выборки или число смесей, L – число связей, равное числу определяемых коэффициентов; в данном случае $L = 3$.

Уравнение (5) с учетом (2) преобразуем к виду

$$\ln K_N = (1 + \Delta_1 \Delta_2) \ln K_S + \frac{1}{2} \Delta_1 (1 + \Delta_1) \ln K_A + \frac{1}{2} \Delta_2 (1 + \Delta_2) \ln K_B, (6)$$

где $\Delta_1 \Delta_2 < 0$ – вероятность уменьшения вклада S-компонента в системе A-B. Аналогичное урав-

нение можно записать для системы C-D. Изотермы $\ln K_N$ -состав двух систем A-B и C-D пересекаются при $\Delta_1 = \Delta_3 = 0$; их совместное уравнение имеет вид:

$$\ln K_N = (1 + \sum_{i=1, i \neq j}^2 \Delta_i \Delta_j) \ln K_S + \sum_{i=1}^4 \frac{1}{2} \Delta_i (1 + \Delta_i) \ln K_i, (7)$$

где i и j – индексы химически взаимодействующих между собой компонентов.

Полная диаграмма изотермы $\ln K_N$ -состав ($k_n \leq 3$) представляет собой поверхность прямоугольной призмы, в основании которой находится концентрационный квадрат; в центре квадрата – стехиометрическая смесь S, диагонали – двухкомпонентные системы A-B и C-D. Полагаем, что при прибавлении к смеси S двухкомпонентных систем с химически не взаимодействующими компонентами A-C, C-B, B-D и D-A в соответствии со вторым требованием к моделям вклада смеси S и индивидуальных компонентов A, B, C и D в величину $\ln K_N$ определяются произведением вероятностей $m(\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3 \Delta_4)^n$ и изменяются в противоположных направлениях. Последующие расчеты по данным [1] показали, что $m = n = 1$. Для проведения поиска m и n в интервале от -2 до +2 необходимы по возможности максимальные вклады $\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3 \Delta_4 = (\Delta_1 \Delta_3)^2 \approx 0,01$, что достигается, например, при $x_1 = x_3 = 0,4$ и $x_2 = x_4 = 0,1$. Полученное уравнение изотермы реакции имеет вид:

$$\ln K_N = \left(1 + \sum_{i=1, i \neq j}^2 \Delta_i \Delta_j + 4 \Delta_1 \Delta_2 \Delta_3 \Delta_4 \right) \ln K_S + \sum_{i=1}^4 \left[\frac{1}{2} \Delta_i (1 + \Delta_i) - \Delta_1 \Delta_2 \Delta_3 \Delta_4 \right] \ln K_i. (8)$$

Таблица

Параметры параболической модели химического равновесия $A+B \leftrightarrow C+D$ в двухкомпонентных системах, вычисленные по экспериментальным данным [1–2, 5–7]

Система	$t^0, ^\circ\text{C}$	Число смесей, N	Па
			K_S
Этерификация [5, 1]			
Молочная кислота (А) – этанол (В)	100	9	3,976
Капроновая кислота – этанол	100	9	3,044
Уксусная кислота – этанол	100	9	3,595
Гидролиз [6]			
Метилформиат – вода	20	9	7,167
Перэтерификация [7, 2]			
Трихлоруксусная кислота – уксуснопропиловый эфир	100	8	1,827
Трифторуксусная кислота – уксуснопропиловый эфир	100	8	1,262
n-Пропанол – бутилацетат	35	5	0,970

Уравнение (8) с учетом (2) упрощается:

$$\ln K_N = \left[1 - (\Delta_1^2 + \Delta_3^2) + 4(\Delta_1 \Delta_3)^2 \right] \ln K_s + \left[\frac{1}{2} \Delta_1 (1 + \Delta_1) - (\Delta_1 \Delta_3)^2 \right] \ln K_A + \\ + \left[-\frac{1}{2} \Delta_1 (1 - \Delta_1) - (\Delta_1 \Delta_3)^2 \right] \ln K_B + \left[\frac{1}{2} \Delta_3 (1 + \Delta_3) - (\Delta_1 \Delta_3)^2 \right] \ln K_C + \\ + \left[-\frac{1}{2} \Delta_3 (1 - \Delta_3) - (\Delta_1 \Delta_3)^2 \right] \ln K_D.$$

Результаты и их обсуждение. Математическая обработка экспериментальных опубликованных данных по химическому равновесию (N_1, N_2, N_3, N_4), обзор которых приведен в [3, 8], проведена методом центра неопределенности (МЦН) [9]. Абсолютная ошибка опытных значений K_N рассчитывалась по формуле

$$s\Delta K = K_N (s\Delta N_i) \sum_{i=1}^4 \frac{1}{N_i},$$

где $\Delta N_i = 0,004$ – средняя абсолютная ошибка определения концентраций компонентов, выбрана приближенно при $s=1$; s – основной расчетный коэффициент в МЦН; по опытным данным для каждой системы определяется такое значение s , чтобы все расчетные значения $K_{\text{расч}}$ находились в интервале от $(K_N - s\Delta K)$ до $(K_N + s\Delta K)$.

В качестве примера приведем результаты расчета по МЦН для ранее указанной системы при 100°C [1] при $s\Delta N_i = 1,32 \cdot 0,004 \approx 5,3 \cdot 10^{-3}$:

$$K_s = 3,50; K_A = 4,89; K_B = 1,10; K_C = 0,34; K_D = 1,75.$$

Для реакции этерификации в системе муравьиная кислота – изопропанол – изопропилформиат – вода при 55°C расчетом по данным [10] с помощью МЦН получены результаты:

$$s = 1,227; K_s = 1,93; K_A = 31,48; K_B = 0,31; K_C = 5,39; K_D = 2,86.$$

Анализ уравнений (6) и (8) показывает, что число постоянных коэффициентов L и порядок уравнений n по концентрациям определяются числом независимых компонентов k_H :

$$L = 2k_H - 1; n = 2k_H - 2.$$

Выполненная работа направлена на преодоление эмпирического метода активности в учении о химическом равновесии.

Зависимость K_N от состава смесей определяется изменением свойств среды, в частности диэлектрической проницаемости, и соответственно изменением вкладов универсальной и специфической сольватации в полную энергию взаимодействия.

Автор выражает признательность Оскорбину Н.М. за реализацию расчетов по уравнению (8) с помощью пакета программ MCN, разработанных и используемых с 1987 г. в Алтайском государственном университете.

Литература

1. Трофименко А.П. Равновесие химической реакции между уксусной кислотой и этиловым спиртом. Сборник работ по физической химии / Под ред. М.И. Темкина и С.Я. Пшежецкого. М.-Л., 1947.
2. Матукова Т.Б., Панов М.Ю. Термодинамика реакций алкоголиза сложных эфиров // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 1985. Вып. 3 (№ 18).
3. Смородинов В.С. Квазихимическая математическая модель химического равновесия $A+B \rightleftharpoons C+D$ в двойных жидких системах // Химия растительного сырья. Барнаул, 1997. №3.
4. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, 1966.
5. Фиалков Ю.Я., Фенерли Г.Н. Физико-химический анализ двойных жидких систем с обменным взаимодействием. Реакция этерификации // Журнал общ. химии. 1966. Т. 36. №6.
6. Гладий С.Л., Старчевский М.К., Паздерский Ю.А.

и др. Химическое равновесие в системе метилформиат-вода-метанол-муравьиная кислота // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63. №1.

7. Фиалков Ю.Я., Фенерли Г.Н. Физико-химический анализ двойных жидких систем с обменным взаимодействием. Ацидолиз сложных эфиров // Журнал общей химии. 1964. Т. 34. №10.

8. Смородинов В.С. Влияние стехиометрии химических реакций на предельную степень превращения реагента в двойных системах // Журнал физич. химии. 1999. Т. 73. №11.

9. Оскорбин Н.М., Максимов А.В., Жилин С.И. Построение и анализ эмпирических зависимостей методом центра неопределенности // Известия АГУ. 1998. №1.

10. Туник Е.Е., Жаров В.Т. Химическое и фазовое равновесие в системе изопропанол – муравьиная кислота-вода-изопропилформиат // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 1979. Вып. 3 (№16).