

УДК 541.122.6-145:516

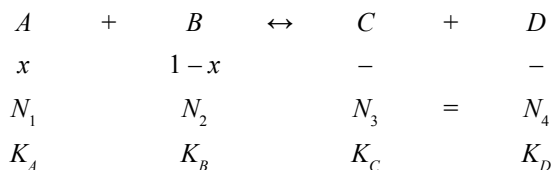
В.С. Смородинов, С.Г. Белентьева

Соотносительное влияние диэлектрической проницаемости и температуры на равновесие этерификации в системе уксусная кислота – этиловый спирт

Ключевые слова: константа химического равновесия, эмпирическая константа равновесия, реакция этерификации, уксусная кислота, этиловый спирт, предельная константа равновесия, диэлектрическая проницаемость, ассоциация молекул.

Все жидкие системы с химическим равновесием без разбавителя являются неидеальными; при описании химического равновесия в таких системах (принцип подвижного равновесия Ле Шателье, уравнение изобары химической реакции) вместо концентраций используют активности компонентов.

По опытным данным химически равновесного состава систем



вычисляют эмпирическую константу равновесия

$$K_N = \frac{N_3 N_4}{N_1 N_2} = \frac{K_a}{\Pi_\gamma} = f(x), \quad (1)$$

где x , N_i – неравновесный и равновесный состав смесей (мольные доли); K_a – термодинамическая константа равновесия, выражаемая через активности; K_N – концентрационная часть константы равновесия; Π_γ – произведение коэффициентов активности, выражаемое аналогично K_N .

Из известного уравнения изотермы химической реакции следует, что переход к стандартному значению функции Гиббса

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a$$

предполагает гипотетическое неравновесное стандартное состояние, в котором все активности и коэффициенты активности равны по единице. На практике с помощью аналитической экстраполяции опытных данных могут быть реализованы расчётным путём только четыре частных стандартных состояния в каждом жидком компоненте как растворителе с предельными константами равновесия K_A , K_B , K_C и K_D , когда мольная доля только одного соответствующего компонента стремится к единице, а остальных компонентов – к нулю [1, с. 2072].

Примером таких реакций являются реакции этерификации. Изотермы K_N -состав x таких систем

имеют S-образный вид с увеличением значений K_N при увеличении содержания карбоновой кислоты x в исходных смесях со спиртом (рис. 1) [2, с. 967]. Для двухкомпонентных систем $A-B$ получено уравнение изотермы химической реакции, имеющее вид квадратичной параболы [3, с. 62]:

$$\ln K_N = b_0 + b_1 x + b_2 x^2, \quad (2)$$

которое при анализе выражений $\ln K_N$ при предельных значениях x ($\rightarrow 0$; 0,5; $\rightarrow 1$) преобразуется к виду:

$$\ln K_N = 4x(1-x)\ln K_S + x(2x-1)\ln K_A + (1-x)(1-2x)\ln K_B, \quad (3)$$

позволяющее по опытным значениям K_N вычислять K_A , K_B и K_S .

В литературе описано небольшое число двухкомпонентных систем, изученных экспериментально при постоянной температуре [3, с. 62]; лишь система уксусная кислота (A) – этиловый спирт (B) изучена при трёх температурах (100, 150 и 175°C) [4, с. 286]. Было установлено, что при повышении температуры в смесях с избытком этилового спирта величина K_N увеличивается, при избытке уксусной кислоты она уменьшается; изотермы $\ln K_N$ -состав x взаимно пересекаются вблизи стехиометрического состава S (см. рис. 1). Этой аномалии не дано объяснения. Равновесие реакции этерификации в системе муравьиная кислота – этиловый спирт – вода изучено при двух температурах (20 и 50°C) [5, с. 2524]. Однако наличие воды в исходных смесях (или отсутствие этилформиата совместно с водой) не позволяет провести расчёт предельных констант равновесия K_A и K_B и сделать заключение о наличии аномалии.

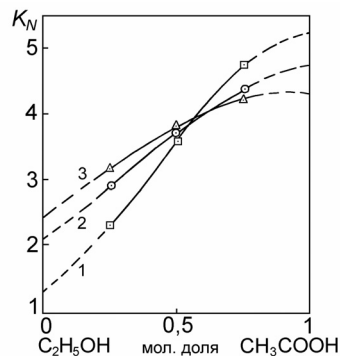


Рис. 1. Изотермы K_N -состав реакции этерификации в системе уксусная кислота – этиловый спирт при различных температурах; кривые – расчётные; точки – экспериментальные: 1 – 100; 2 – 150; 3 – 175°C [2]

Целью данной работы явилось объяснение аномалии температурной зависимости K_N в реакции этерификации. Для решения поставленной задачи использованы данные по системе уксусная кислота – этиловый спирт при трёх температурах. С помощью уравнения (3) вычислены предельные константы K_A , K_S и K_B . По справочным данным [6, с. 72] вычислены также термодинамические константы равновесия K_a :

$$\ln K_a = \frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta H_{298}^0 \cdot 10^3}{T} + \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{p,298} \cdot M_0 \right), \quad (4)$$

где $M_0 = \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)$; $\Delta H_{298}^0 = -3,78 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$;

$$\Delta S_{298}^0 = 8,86 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \Delta C_{p,298} = 9,78 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Вычисленные значения этих констант равновесия показаны на рисунке 2. Из приведённых данных следует, что взаимное пересечение изотерм K_N -состав x обусловлено антибатными температурными изменениями предельных констант равновесия K_A и K_B в жидкостях A и B как растворителях. В связи с этим рассмотрена диэлектрическая проницаемость равновесных смесей ϵ и индивидуальных жидкостей ϵ_A и ϵ_B , оказывающих влияние на равновесие в растворах.

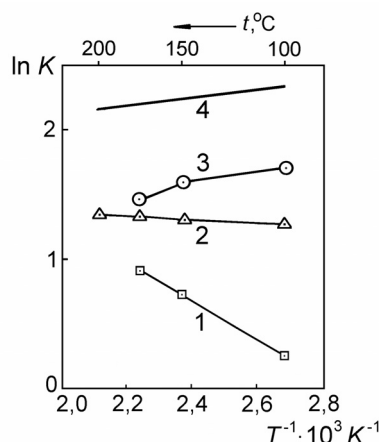


Рис. 2. Логарифмы расчётных предельных констант химического равновесия реакции этерификации в системе уксусная кислота (A) – этиловый спирт (B) при различных температурах: 1 – $\ln K_B$; 2 – $\ln K_S$; 3 – $\ln K_A$; 4 – $\ln K_a$

Постановка задачи. Известен ряд закономерностей влияния диэлектрической проницаемости среды на равновесие в растворах.

1. Для константы электролитической диссоциации кислот Бренстедом получено уравнение

$$\lg K_{\text{дисс}} = A + \frac{B}{\epsilon},$$

в котором константа A связана прямолинейной зависимостью со свойствами данной кислоты, а константа B – со свойствами растворителя [7, с. 219].

2. Установлено, что влияние диэлектрической проницаемости на термодинамические характери-

стики равновесий в растворах определяется энергией универсальной и специфической сольватации [8, с. 138].

3. Было установлено [2], что в системе капроновая кислота (A) – этиловый спирт (B) с увеличением содержания кислоты также увеличиваются значения K_N

и величины $\frac{1}{\epsilon}$ равновесных смесей, при этом

$$K_A > K_B \text{ и } \frac{1}{\epsilon_A} > \frac{1}{\epsilon_B}.$$

Отсюда полагаем, что аномалия температурной зависимости K_N и взаимное пересечение изотерм K_N -состав x обусловлены неодинаковой температурной зависимостью ϵ_A и ϵ_B , связанной с различием свойств спиртов и карбоновых кислот.

Результаты расчётов и их обсуждение. Для большинства жидкостей (вода, спирты, сложные эфиры) статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s с увеличением температуры уменьшается [7, с. 55; 9, с. 103 108, 109]:

$$\ln \epsilon_s = \ln a - bT, \quad (5)$$

что обычно объясняют уменьшением ориентационной поляризации [10, с. 245]. Однако у карбоновых кислот (кроме муравьиной кислоты) наблюдается увеличение ϵ_A при возрастании температуры, что можно объяснить размыканием их циклических димеров, т.е. переходом к цепочечной ассоциации. Очевидно, у муравьиной кислоты ассоциация преимущественно цепочечная, и наблюдается аналогия с алифатическими спиртами.

Уравнения зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_s от температуры для исследуемых жидкостей имеют вид:

$$\ln \epsilon_A = 1,255 + 0,01875T \text{ (уксусная кислота);}$$

$$\ln \epsilon_B = 6,002 - 0,008825T \text{ (этиловый спирт).}$$

На рисунке 3 представлена зависимость логарифмов предельных констант равновесия K_A и K_B от

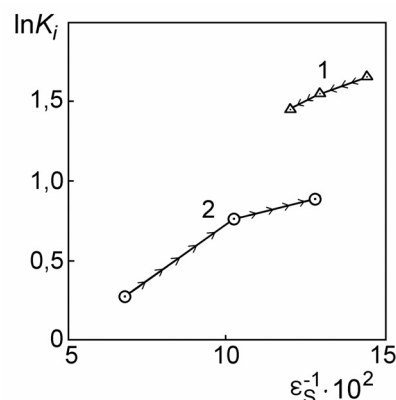


Рис. 3. Корреляция логарифмов предельных констант химического равновесия реакции этерификации в системе уксусная кислота (A) – этиловый спирт (B) и диэлектрической проницаемости ϵ_s при различных температурах (100, 150, 175 °C): 1 – $\ln K_A$; 2 – $\ln K_B$ (стрелками показано направление увеличения температуры)

обратных значений диэлектрической проницаемости уксусной кислоты $\frac{1}{\varepsilon_A}$ и этилового спирта $\frac{1}{\varepsilon_B}$; наблюдаемые их симбатные изменения объясняют аномалию влияния температуры на равновесный состав и эмпирические константы равновесия K_N реакций этерификации. Аномалия объясняется различием температурных коэффициентов уксусной кислоты и этилового спирта, а именно $\frac{d\varepsilon_B}{dT} < 0$ и $\frac{d\varepsilon_A}{dT} > 0$.

На основе уравнения изобары химической реакции $\frac{d \ln K_N}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ можно вычислить лишь расчётные энтальпии реакции, зависящие от ε . Так, для реакций комплексообразования неэлектролитов в смешанных растворителях [8, с. 144] истинные значения тепловых эффектов получаются только с учётом значений ε и $\frac{d\varepsilon}{dT}$.

Библиографический список

1. Смородинов, В.С. Влияние стехиометрии химических реакций на предельную степень превращения реагента в двойных системах / В.С. Смородинов // Журн. физич. химии. – 1999. – Т. 73. – №11.
2. Фиалков, Ю.Я. Физико-химический анализ двойных жидких систем с обменным взаимодействием. Реакции этерификации / Ю.Я. Фиалков, Г.Н. Фенерли // Журн. общей химии. – 1966. – Т. 36. – №6.
3. Смородинов, В.С. Параболическая математическая модель химического равновесия типа $A+B \leftrightarrow C+D$ в двойных жидких системах / В.С. Смородинов // Моделирование и физико-химические методы исследования : сборник научных статей. – Барнаул, 2001.
4. Трофименко, А.П. Равновесие химической реакции между уксусной кислотой и этиловым спиртом. III: Влияние температуры на равновесие / А.П. Трофименко // Сборник работ по физической химии / под ред. М.И. Тёмкина и С.Я. Пшежецкого. – М. ; Л., 1947.
5. Фролова, Е.И. Исследование химического равновесия в системе муравьиная кислота – этанол – этилформиат – вода / Е.И. Фролова, А.А. Петров, Ю.А. Писаренко, Л.А. Серафимов // Журн. прикл. химии. – 1991. – Т. 64. – №12.
6. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. – 8-е изд., перераб. – Л., 1983.
7. Фиалков, Ю.Я. Физическая химия неводных растворов / Ю.Я. Фиалков, А.Н. Житомирский, Ю.А. Тарасенко. – Л., 1973.
8. Фиалков, Ю.Я. Соотносительное влияние диэлектрической проницаемости и энергии сольватации на термодинамические характеристики равновесий в растворах / Ю.Я. Фиалков // Проблемы сольватации и комплексообразования. – Иваново, 1978.
9. Ахадов, Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей : справочник / Я.Ю. Ахадов. – М., 1972.
10. Волькенштейн, М.В. Строение и физические свойства молекул / М.В. Волькенштейн. – М. ; Л., 1955.