

УДК 541.122.6-145:516

В.С. Смородинов, Н.М. Оскорбин, А.Ю. Гриневич

**Оценка качества математической модели
химического равновесия $A + B \leftrightarrow C + D$
в жидких системах произвольного состава**

V.S. Smorodinov, N.M. Oskorbin, A.Yu. Grinevich

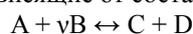
**Estimation of Quality of Mathematical Model
of Chemical Balance $A + B \leftrightarrow C + D$ in Liquid
Systems of any Structure**

Предложен разностный способ выражения состава жидких систем с одним химическим равновесием. Уравнение концентрационной зависимости эмпирических констант равновесия обосновано путем разложения функции Гиббса в кратный степенной ряд Тейлора. Для шести систем с реакцией этерификации с помощью метода наименьших квадратов рассчитаны постоянные параметры математической модели. Вычислены также приведенные ошибки применяемой модели.

Ключевые слова: жидкие системы, константа равновесия, математическая модель, обобщенные параметры, приведенная ошибка.

К реакциям обменного взаимодействия в жидких системах относят реакции этерификации, переэтерификации сложных эфиров карбоновыми кислотами, алифатическими спиртами и другими сложными эфирами, реакции образования ацеталей и некоторые другие.

По экспериментальным данным о составе химически равновесных систем обычно вычисляют эмпирические константы равновесия, сложным образом зависящие от состава систем



$$\begin{matrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ N_1 & N_2 & N_3 & N_4 \end{matrix}$$

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

где x_i , N_i – аналитический и равновесный состав, мольные доли; K_N – концентрационная часть константы равновесия (эмпирическая константа равновесия); P_γ – произведение рациональных коэффициентов активности с учетом стехиометрических коэффициентов ν (для упрощения далее примем $\nu = 1$).

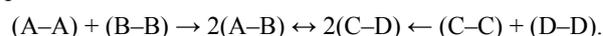
Экспериментально более изучено равновесие реакции этерификации; в работах [1, с. 271; 2; 3, с. 1656; 4, с. 113] при постоянной температуре, а в работах [5, р. 57; 6, р. 261] при постоянном давлении. Однако в литературе полностью отсутствует математическое описание концентрационной зависимости эмпирических констант равновесия.

Difference way to express structure of liquid systems with one chemical balance is offered. The equation of concentration dependence of empirical balance constants is proved by decomposition of Gibbs function in multiple sedate Taylor number. The authors calculate constant parameters of mathematical model for six systems with reaction of etherification with the help of MLS. The given mistakes of the used model are also calculated.

Key words: liquid systems, equilibrium constant, mathematical model, generalized parameters, given mistake.

Цель данной работы – обоснование математической модели химического равновесия в жидких системах без использования коэффициентов активности, что представляет практический интерес.

Математическая модель химического равновесия. В предлагаемой модели равновесия для учета неидеальности в результате необратимой квазихимической реакции образуются молекулярные пары из исходных молекул, а также из молекул продуктов реакции



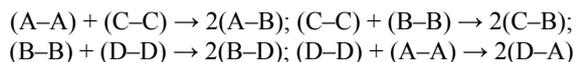
Состав системы выражаем через разности мольных долей, не зависящие от степени полноты протекания реакции

$$\Delta_1 = x_1 - x_2 = N_1 - N_2 = -\Delta_2; \Delta_3 = x_3 - x_4 = N_3 - N_4 = -\Delta_4.$$

С помощью аналитической экстраполяции опытных данных по K_N могут быть реализованы четыре частных стандартных состояния в каждом жидком компоненте А, В, С и D как растворителе с предельными константами равновесия K_A , K_B , K_C и K_D . Например, $K_A = \lim_{x_1 \rightarrow 1} K_N$. Смесь стехиометрического состава

($\Delta_1 = \Delta_3 = 0$) рассматривается как независимый компонент S с константой равновесия $K_N \equiv K_S$.

Для учета неидеальности других бинарных растворителей с химически невзаимодействующими компонентами запишем еще четыре квазихимические реакции



с расчетными предельными константами равновесия $K_{13}, K_{32}, K_{24}, K_{41}$ при $|\Delta_1| = |\Delta_3| = 0,5$.

Искомая математическая модель равновесия получена с помощью разложения непрерывной и гладкой функции Гиббса

$$\ln K_N = -\frac{\Delta G}{RT} = f(\Delta_1, \Delta_3)$$

в кратный степенной ряд Тейлора; девять слагаемых ряда взято равным числу предельных констант равновесия:

$$\ln K_N = a_0 + a_1\Delta_1 + a_2\Delta_3 + a_3\Delta_1^2 + a_4\Delta_3^2 +$$

$$+ a_5\Delta_1\Delta_3 + a_6\Delta_1^2\Delta_3 + a_7\Delta_1\Delta_3^2 + a_8\Delta_1^2\Delta_3^2, \quad (2)$$

где a_i – частные производные от искомой функции $\ln K_N$ по переменным состава Δ_1 и Δ_3 , зависящие от температуры (или давления).

Концентрационный квадрат ABCD, показанный на рисунке, расположен в основании призмы с изотермой поверхности равновесия K_N – состав Δ_1, Δ_3 . Здесь не рассматриваем решение системы девяти уравнений на основе (2) для девяти предельных значений $\ln K_N$ и их выражения через a_i при Δ_1, Δ_3 , стремящихся к 0;

Расчетные параметры математической модели химического равновесия реакции этерификации в жидких системах

Расчетные величины	Системы							
	1		2		3	4	5	6
Условия	100 °C		40 °C		45 °C	55 °C	760 мм рт. ст.	
n	26		67		16	12	45	49
l	9	6	9	6	6	6	6	6
$n-l$	17	20	58	61	10	6	39	43
$\ln K_S \equiv a_0$	1,236	1,230	1,593	1,595	1,963	0,723	0,764	1,802
a_1	0,705	0,742	0,555	0,625	0,111	1,873	1,252	0,937
a_2	-0,338	-0,440	0,401	0,394	0,121	0,475	0,276	-0,416
a_3	-0,159	-0,143	-0,933	-0,926	-0,201	-0,063	0,092	-0,677
a_4	-0,232	-0,362	0,588	0,597	1,544	0,355	0,353	2,155
a_5	0,061	-0,182	-0,584	-0,597	3,043	2,226	0,036	-0,777
a_6	-0,618	–	-0,368	–	–	–	–	–
a_7	1,211	–	0,914	–	–	–	–	–
a_8	-1,973	–	0,190	–	–	–	–	–
$\ln K_A$	1,782	1,829	1,216	1,312	0,065	2,536	2,108	2,062
$\ln K_B$	0,373	0,344	0,105	0,027	-0,157	-1,210	-0,396	0,188
$\ln K_C$	0,666	0,428	2,583	2,585	3,628	1,556	1,393	3,541
$\ln K_D$	1,342	1,308	1,780	1,798	3,386	0,605	0,841	4,374
$\ln K_{13}$	1,288	1,209	1,919	1,881	2,724	2,529	1,648	2,238
$\ln K_{32}$	0,250	0,558	1,428	1,538	1,091	-0,457	0,378	1,689
$\ln K_{24}$	0,773	0,907	0,827	0,845	2,491	0,181	0,120	1,717
$\ln K_{41}$	1,749	1,740	1,902	1,786	1,081	0,941	3,875	3,043
$\ln \Pi_1$	1,041	0,977	1,421	1,430	1,730	0,872	0,987	2,541
$\ln \Pi_2$	1,015	1,103	1,519	1,513	1,847	0,799	0,875	2,172
$\ln \Pi_3$	1,149	1,146	1,538	1,540	1,886	0,774	0,838	2,048
$\ln \Pi_4$	1,238		1,657		1,887	0,765	1,071	1,931
ε	0,029	0,037	0,068	0,071	0,098	0,052	0,075	0,182
y_{\max}	1,579		2,437		2,940	1,367	1,736	3,771
y_{\min}	-0,038		0,603		0,529	-0,368	0,249	0,678
$\gamma_{\text{привед}} \%$	2,771	2,940	4,276	4,257	6,512	6,021	5,783	6,707
$\ln K_a$	2,315		–		3,407	–	2,655	0,706
t	5,528	4,289	–	–	6,197	–	-8,470	1,483
Источник	[1]		[2]		[3]	[4]	[5]	[6]

Примечание: средние температуры равновесия в системе №5 составляют 109,2 °C, а в системе №6 – 108,5 °C.

$\pm 1; \pm 0,5$; а также выражений для девяти значений a_i через K_i . Очевидно, что для систем, у которых $\ln K_N = \text{const} \neq f(x)$, значения всех коэффициентов a_p , кроме $a_0 = \ln K_S$, выражающиеся через логарифмы отношений каких-либо предельных констант равновесия, равны.

Обобщенные параметры равновесия. Как следует из уравнения изотермы химической реакции для энергии Гиббса ΔG переход к стандартной энергии Гиббса ΔG^0 реакции предполагает гипотетическое стандартное состояние реагирующих веществ в момент смещения, в котором коэффициенты активности всех веществ, мольные доли и активности равны по единице

$$\Delta G = -RT \ln K_a, \quad K_a = K_N \Pi_\gamma.$$

Отсюда представляет интерес, как из опытных значений определить величину K_a без использования коэффициентов активности. В связи с этим предложены обобщенные параметры равновесия, не зависящие от состава систем.

1. Среднее геометрическое значение из предельных констант равновесия в индивидуальных жидкостях:

$$\begin{aligned} \ln \Pi_1 &= \frac{1}{4} \ln (K_A K_B K_C K_D) = \\ &= a_0 + \frac{1}{2} (a_3 + a_4). \end{aligned} \quad (3)$$

2. Среднее геометрическое значение из предельных констант равновесия в смешанных эквимолекулярных растворителях:

$$\begin{aligned} \ln \Pi_2 &= \frac{1}{4} \ln (K_{13} K_{32} K_{24} K_{41}) = \\ &= a_0 + \frac{1}{4} (a_3 + a_4) + \frac{1}{16} a_8. \end{aligned} \quad (4)$$

3. Среднее расчетное значение на основе (2), которое получается делением объема призмы в координатах $\ln K_N$ – состав Δ_1, Δ_3 на площадь концентрационного квадрата ABCD, равную двум:

$$\ln \Pi_3 = a_0 + \frac{1}{6} (a_3 + a_4) + \frac{1}{90} a_8. \quad (5)$$

4. Среднее геометрическое экспериментальных значений K_N :

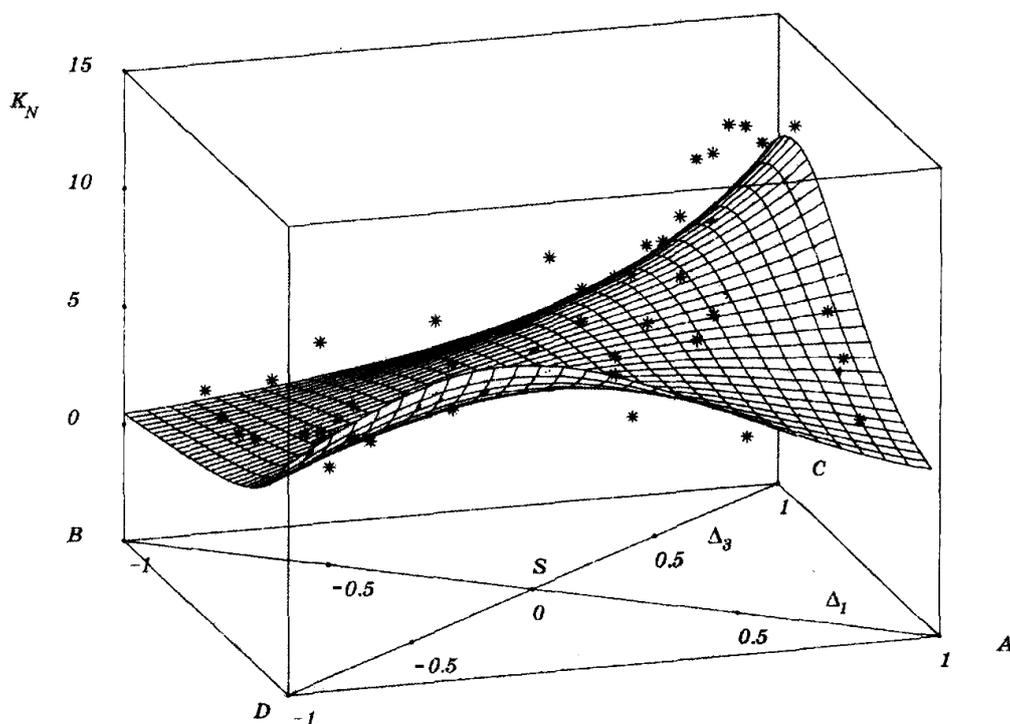
$$\ln \Pi_4 = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \ln K_N. \quad (6)$$

В идеальных системах $\Pi_1 = \Pi_2 = \Pi_3 = \Pi_4 = K_S = K_a$.

Оценка качества математической модели. Для оценки качества применяемой математической модели равновесия вычислялись сначала средние по модулю абсолютные ошибки расчетов $\ln K_N \equiv y$ с учетом разности вычисленного по (2) и экспериментального значения $\ln K_N$:

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{i,\text{экс.}} - y_{i,\text{расч.}}|. \quad (7)$$

Полагая, что независимые переменные состава N_i устанавливаются точно, тогда истинное значение запишется ($y_{\text{экс.}} \pm \varepsilon$).



Изотерма поверхности химического равновесия реакции этерификации K_N – состав Δ_1, Δ_3 в системе уксусная кислота–пропиловый спирт–пропилацетат–вода при 40 °С, рассчитанная по данным [2] и уравнению (10)

Далее оценка (7) скоррелирована с учетом числа определяемых постоянных коэффициентов a_i уравнения (2), учитывая стандартные подходы в математической статистике:

$$\varepsilon_{\text{ср}} = \frac{1}{(n-l)} \sum_1^n |t_{i,\text{эксп.}} - t_{i,\text{расч.}}| = \frac{\varepsilon \cdot n}{(n-l)}, \quad (8)$$

где $(n-l)$ число степеней свободы при заданном значении числа постоянных коэффициентов l .

Приведенные ошибки (безразмерные) вычисляются по формуле [7, с. 263]:

$$\gamma_{\text{привед.}} = \frac{\varepsilon_{\text{ср}}}{y_{\text{max}} - y_{\text{min}}} \cdot 100\%, \quad (9)$$

где знаменатель представляет собой диапазон значений $\ln K_N$, для которого можно рассматривать данную математическую модель.

Результаты расчетов и их обсуждение. Для проведения расчетов по уравнению (2) методом наименьших квадратов (МНК) использованы опубликованные экспериментальные данные по химическому равновесию реакций этерификации. Перечень использованных для расчетов систем следующий (нумерация систем в перечне и в последующей таблице совпадают):

1. Уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода.
2. Уксусная кислота – пропиловый спирт – пропилацетат – вода.
3. Уксусная кислота – метиловый спирт – метилацетат – вода.
4. Муравьиная кислота – 2-пропанол – изопропилформиат – вода.
5. Уксусная кислота – 1-пентанол – n-амилацетат – вода.
6. Уксусная кислота – изоамиловый спирт – изоамилацетат – вода.

Проведенные расчеты в шести системах показали, что все девять коэффициентов $a_0 - a_8$ определяются только в двух системах – №1 и 3 (см. табл.). В четырех других системах коэффициенты $a_6 - a_8$ оказались неустойчивыми, а их учет (на примере систем №1 и 3) практически не влияет на вычисление предельных констант равновесия K_A, K_B, K_C, K_D и K_S и обобщенных параметров равновесия.

Поэтому в дальнейшем для проведения расчетов в (2) допущено $a_6 = a_7 = a_8 = 0$:

$$\ln K_N = a_0 + a_1 \Delta_1 + a_2 \Delta_3 + a_3 \Delta_1^2 + a_4 \Delta_3^2 + a_5 \Delta_1 \Delta_3. \quad (10)$$

Здесь можно указать физический (математический) смысл первых коэффициентов ряда Тейлора:

$$a_0 = \ln K_S; \quad a_1 = \frac{1}{2} \ln \frac{K_A}{K_B}; \quad a_2 = \frac{1}{2} \ln \frac{K_C}{K_D};$$

$$a_3 = \frac{1}{2} \ln \frac{K_A K_B}{K_S^2}; \quad a_4 = \frac{1}{2} \ln \frac{K_C K_D}{K_S^2}; \quad a_5 = \ln \frac{K_{13} K_{24}}{K_{32} K_{41}}.$$

Изотерма поверхности химического равновесия реакции этерификации K_N – состав Δ_1, Δ_3 в системе №2 при 40 °С, рассчитанная по экспериментальным данным [2] и уравнению (10), приведена на рисунке.

На основе результатов расчетов показано, что относительные обобщенные параметры равновесия линейно коррелируют с термодинамической константой равновесия в ряду подобных систем с уксусной кислотой и спиртами нормального строения:

$$\ln \frac{K_a}{K_S} = -m \ln \frac{\Pi_1}{K_S} =$$

$$-2m \ln \frac{\Pi_2}{K_S} = -3m \ln \frac{\Pi_3}{K_S}, \quad (11)$$

где m – функция температуры, которая вычислена по уравнению (11) и может быть аппроксимирована отношением

$$\text{разностей уравнений изобары типа } \ln K_N = A - B \left(\frac{1}{T} \right)$$

для указанных констант равновесия.

Из приведенного анализа следует, что для определения термодинамической константы равновесия K_a целесообразно экспериментально изучать химическое равновесие в двух двухкомпонентных системах А–В и С–D, возможно с повышением степени концентрации с 2 до 4, с последующим определением параметра Π_1 .

Приведенные в таблице ошибки составляют 3–5%, что указывает на корректность математической модели равновесия в жидких системах.

Библиографический список

1. Трофименко А.П. Равновесие химической реакции между уксусной кислотой и этиловым спиртом // Сборник работ по физической химии / под ред. М.И. Темкина, С.Я. Пшежецкого. – М.: Л., 1947.
2. Соколов В.А., Маркузин Н.П. Экспериментальные данные о равновесии между жидкостью и паром и о химическом равновесии в системе уксусная кислота–пропиловый спирт–вода–пропилацетат. – 1982. (Деп. ВИНТИ. №35–82).
3. Писаренко Ю.А., Балашов М.И. Математическое моделирование химического равновесия в системе метилацетат–метанол–вода–уксусная кислота // Журнал физической химии. – 1979. – Т. 53, №7.
4. Туник Е.Е., Жаров В.Т. Химическое и фазовое равновесие в системе изопропанол–муравьиная кислота–вода–изопропилформиат // Вестник Ленингр. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. – 1979. – №16.
5. Lee Liang-sun, Liang Shen-jang. Phase and reaction equilibria of acetic acid–1-pentanol–water–n-amyl acetate system at 760 mm Hg // Fluid Phase Equil. – 1998. – V. 149, №1–2.
6. Lee Liang-sun, Lin Ren-guey. Reaction and phase equilibria of esterification of isoamyl alcohol and acetic acid at 760 mm Hg // Fluid Phase Equil. – 1999. – V. 165, №2.
7. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного анализа. – М., 2001.