

УДК 54-14

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

Математическое моделирование концентрационной зависимости эмпирических констант химического равновесия $A+B \leftrightarrow C+D$ и определение термодинамической константы равновесия в жидких системах

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

Mathematical Modeling of Concentration Dependence of Empirical Chemical Equilibrium Constants $A+B \leftrightarrow C+D$ and Definition of a Thermodynamic Equilibrium Constant in Liquid Systems

Обоснован переход от уравнений концентрационной зависимости логарифмов коэффициентов активности в двухкомпонентных жидких системах к аналогичным уравнениям в четырехкомпонентных жидких системах. Построена математическая модель концентрационной зависимости логарифмов эмпирических констант равновесия реакций обменного взаимодействия, содержащая термодинамическую константу химического равновесия и 18 постоянных коэффициентов. Проведены расчеты для реакций этерификации.

Ключевые слова: жидкие системы, константа равновесия, математическая модель, предельные коэффициенты активности.

В химической термодинамике обычно изучают концентрационную зависимость равновесных свойств неидеальных жидких систем: давление насыщенного пара, температура кипения или температура плавления, коэффициенты активности. Метод активности чаще используется при изучении фазового равновесия и редко – при изучении химического равновесия. Это объясняется сложностью экспериментального определения коэффициентов активности многокомпонентных систем или их расчета по эмпирическим формулам. Была предложена математическая модель химического равновесия в жидких системах с помощью кратного степенного ряда Тейлора [1, с. 169], но она не дает расчета термодинамической константы равновесия.

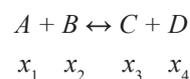
Цель данной работы – обосновать концентрационную зависимость эмпирических констант равновесия в жидких системах с использованием концентрационной зависимости коэффициентов активности и выяснить возможность нахождения термодинами-

Transferring from the equations of concentration dependence of logarithms of activity coefficients in bipropellant liquid systems to the similar equations in four-component liquid systems is proved. The mathematical model of concentration dependence of logarithms of empirical equilibrium constants of reactions of the exchange interaction, containing thermodynamic chemical equilibrium constant and 18 constant quotients is constructed. Calculations for etherification reactions are carried out.

Key words: liquid systems, equilibrium constant, mathematical model, limiting activity coefficients.

ческой константы равновесия без непосредственного определения коэффициентов активности.

Постановка задачи. Основой моделирования для реакции



является известное выражение для термодинамической константы равновесия

$$K_a = K_x \Pi_\gamma, \quad (1)$$

где $K_x = \frac{x_3 x_4}{x_1 x_2}$ – концентрационная часть констан-

ты равновесия, x_i – равновесный состав, мольные доли (кстати, в [1, с. 169] он обозначен через N_i),

$\Pi_\gamma = \frac{\gamma_3 \gamma_4}{\gamma_1 \gamma_2}$ – произведение коэффициентов актив-

ности ($a_i = x_i \gamma_i$ – активности участников реакции).

Учитывая связь K_a со стандартной энергией Гиббса $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$, из (1) запишем исходное уравнение

$$\ln K_x = \ln K_a + (\ln \gamma_1 + \ln \gamma_2 - \ln \gamma_3 - \ln \gamma_4). \quad (2)$$

Далее необходимо обосновать уравнения концентрационной зависимости логарифмов коэффициентов активности в химически равновесной системе, состоящей из четырех жидкостей.

Теоретическая часть. Для двухкомпонентной смеси более известным является трехпараметровое уравнение Маргулеса [2, с. 198] четвертой степени:

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12} - D_{12}) + 3x_1^2 D_{12}] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 [A_{21} + 2x_2(A_{12} - A_{21} - D_{12}) + 3x_2^2 D_{12}] \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

где A_{12} , A_{21} – это предельные коэффициенты активности γ_i^∞ , а именно $\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$ при $x_1 \rightarrow 0$ и $\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$ при $x_1 \rightarrow 1$, D_{12} – варьируемый коэффициент.

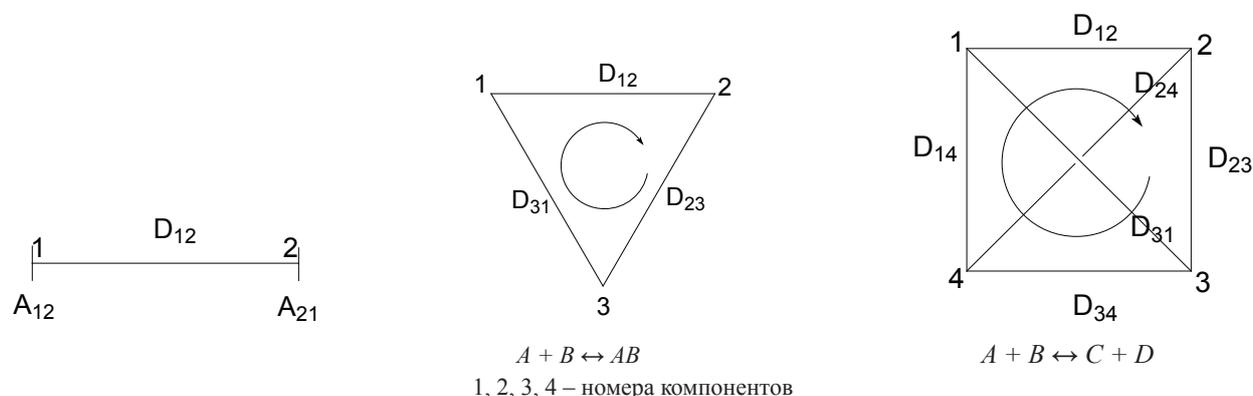
При сложной концентрационной зависимости коэффициентов активности и повышенных требованиях

к точности описания системы используют полиномы высших порядков и с большим числом постоянных коэффициентов.

Отметим, что не существует правил перехода от уравнений для двухкомпонентных систем к уравнениям для многокомпонентных систем.

Такой переход выясняется на схеме при подсчете числа парных взаимодействий (см. рисунок).

Таким образом, для двухкомпонентной системы нужны два уравнения типа (3) и три постоянных коэффициента A_{12} , A_{21} и D_{12} . Для трехкомпонентной системы нужно рассматривать три пары компонентов, три пары уравнений типа (3) и 9 постоянных коэффициентов. В системе с химическим равновесием имеются 6 пар компонентов, 12 уравнений и 18 постоянных коэффициентов. Затем из каждого выражения для $\ln \gamma_i$ нужно сделать выборку для данного компонента.



Постоянные коэффициенты уравнений типа (3) для двух-, трех- и многокомпонентных систем

В качестве примера приведем лишь одно уравнение для понимания правила перехода:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12} - D_{12}) + 3x_1^2 D_{12}] + \\ &+ x_3^2 [A_{13} + 2x_1(A_{31} - A_{13} - D_{31}) + 3x_1^2 D_{31}] + \\ &+ x_4^2 [A_{14} + 2x_1(A_{41} - A_{14} - D_{41}) + 3x_1^2 D_{41}]. \end{aligned} \quad (4a)$$

Аналогично записываются выражения (4б, в, г) для $\ln \gamma_2$, $\ln \gamma_3$ и $\ln \gamma_4$. После подстановки всех четырех выражений для $\ln \gamma_i$ в уравнение (2) получим после математического преобразования расчетное уравнение (5):

$$\begin{aligned} \ln K_x &= \ln K_a + A_{12}x_2[x_2 + 2x_1^2 - 2x_1x_2] + \\ &+ A_{21}x_1[x_1 + 2x_2^2 - 2x_1x_2] + A_{23}x_3[x_3 - 2x_2^2 - 2x_2x_3] + \\ &+ A_{22}x_2[-x_2 + 2x_3^2 + 2x_2x_3] + A_{34}x_4[-x_4 - 2x_3^2 + 2x_3x_4] + \\ &+ A_{43}x_3[-x_3 - 2x_4^2 + 2x_3x_4] + A_{14}x_4[x_4 - 2x_1^2 - 2x_1x_4] + \\ &+ A_{41}x_1[-x_1 + 2x_4^2 + 2x_1x_4] + A_{42}x_2[-x_2 + 2x_4^2 + 2x_2x_4] + \\ &+ A_{24}x_4[x_4 - 2x_2^2 - x_2x_4] + A_{13}x_3[x_3 - 2x_1^2 - 2x_1x_3] + \\ &+ A_{31}x_1[-x_1 + 2x_3^2 + 2x_1x_3] + D_{12}2x_1x_2[-x_1 - x_2 + 3x_1x_2] + \\ &+ D_{23}2x_2x_3[x_2 - x_3] + D_{34}2x_3x_4[x_3 + x_4 - 3x_3x_4] + \\ &+ D_{41}2x_1x_4[x_1 - x_4] + D_{31}2x_1x_3[x_1 - x_3] + \\ &+ D_{24}2x_2x_4[x_2 - x_4]. \end{aligned} \quad (5)$$

Особенность полученного уравнения состоит в том, что оно включает искомую величину $\ln K_a$, и для определения всех постоянных коэффициентов по опытным данным можно использовать линейный метод наименьших квадратов. Отметим, что переход к опытным данным по химическому равновесию в двухкомпонентных системах, например $A - B$ или $C - D$, не приводит к упрощению формулы (5).

Из уравнения (5) можно получить простое выражение для четырех предельных констант равновесия. Например:

$$\ln K_l = \lim K_x = \ln K_a + A_{21} - A_{31} - A_{41}.$$

Результаты расчетов и их обсуждение. Для проведения расчетов по уравнению (5) использованы опубликованные экспериментальные данные по химическому равновесию реакций этерификации. Перечень расчетных систем представлен ниже:

1. Уксусная кислота – этиловый спирт – этилацетат – вода.
2. Уксусная кислота – пропиловый спирт – пропилацетат – вода.
3. Уксусная кислота – 1-пентанол – н-амилацетат – вода.

Расчетные постоянные коэффициенты математической модели (5) химического равновесия реакций этерификации в жидких системах

	Номер системы		
	1	2	3
Условия	100 °С	40 °С	760 мм рт.ст.
Число данных	26	67	45
$\ln K_a$	2,837	1,396	3,892
A_{12}	1,247	102,0	-7,151
A_{21}	-3,087	-99,54	3,682
A_{23}	3,651	33,83	5,990
A_{32}	6,589	57,45	3,064
A_{34}	1,919	18,87	11,32
A_{43}	6,019	-14,18	11,29
A_{14}	-0,697	-28,36	-12,51
A_{41}	0,358	-54,02	0,312
A_{42}	5,087	54,17	-0,951
A_{24}	1,676	50,40	-9,689
A_{13}	1,679	-47,30	5,722
A_{31}	1,459	-48,36	1,777
D_{12}	93,34	40,02	71,35
D_{23}	13,97	20,50	12,25
D_{34}	9,546	21,71	10,87
D_{41}	4,621	20,52	-38,09
D_{31}	5,786	-4,442	8,569
D_{24}	9,250	14,54	0,810
Ошибка, %	0,5	4,6	0,4
Источник	[4]	[5]	[6]

Осуществленные расчеты показали возможность определения всех постоянных коэффициентов уравнения (5). Приведенные в таблице ошибки [1] составляют 0,4–4,6%, что говорит о корректности математической модели химического равновесия в жидких системах. Отклонение расчетных значений $\ln \gamma_1^\infty$ вероятно в системах с образованием азеотропов (спирты – вода), что наблюдается при сравнении полученных значений с литературными данными [3, с. 181].

Для повышения точности расчетов требуется увеличение степени полинома в уравнениях $\ln \gamma_i$, что усложняет решение поставленной задачи. В расчетном уравнении (5) слагаемые расположены с учетом постоянных коэффициентов A_{ij} , D_{ij} . Более удобно для повышения точности расчетов располагать слагаемые по мере возрастания степеней x_i . Это позволяет прогнозировать добавку дополнительных слагаемых с большей степенью x_i . А именно:

$$\begin{aligned} \ln K_x = & \ln K_A + a_1 x_1^2 + a_2 x_2^2 + a_3 x_3^2 + a_5 x_1^2 x_2 + \\ & + a_6 x_1^2 x_3 + a_7 x_1^2 x_4 + a_8 x_2^2 x_1 + a_9 x_2^2 x_3 + a_{10} x_2^2 x_4 + \\ & + a_{11} x_3^2 x_1 + a_{12} x_3^2 x_2 + a_{13} x_3^2 x_4 + a_{14} x_4^2 x_1 + a_{15} x_4^2 x_2 + \\ & + a_{16} x_4^2 x_3 + a_{17} x_1^2 x_2^2 + a_{18} x_3^2 x_4^2 + a_{19} x_1^3 x_2^3 + \\ & + a_{20} x_3^3 x_4^3. \end{aligned} \quad (6)$$

Полезность дополнительных слагаемых в уравнении (6) можно оценить по приведенной ошибке и приближению к известным значениям $\ln K_a$.

Библиографический список

1. Смородинов В.С., Оскорбин Н.М., Гриневич А.Ю. Оценка качества математической модели химического равновесия $A + B \leftrightarrow C + D$ в жидких системах произвольного состава // Известия АлтГУ. – 2010. – №3/2(67).
2. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар. – Л., 1989.
3. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашов И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. – Л., 1982.
4. Равновесие химической реакции между уксусной кислотой и этиловым спиртом. Равновесие в жидкой фазе

при 100 °С и теплоты смешения компонентов : сборник работ по физической химии / А.П. Трофименко ; под ред. М.И. Тёмкина и С.Я. Пшежецкого. – М. ; Л., 1947.

5. 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).

6. 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. – №1–2.