

УДК 541.123

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА В ХОДЕ РЕАКЦИИ

© 2024 г. А. М. Тойкка^{а, *}, Г. Х. Мисиков^а, Н. Ю. Володина^а, А. А. Самаров^а^аСанкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: a.toikka@spbu.ru

Поступила в редакцию 13.10.2023 г.

После доработки 13.10.2023 г.

Принята к публикации 18.10.2023 г.

Приведен краткий обзор и анализ работ в области исследований взаимосвязи химического сродства с кинетическими характеристиками химических реакций. Отмечается недостаток экспериментальных данных, необходимых для развития теории, в том числе, для установления корреляций между сродством и скоростью химического процесса. На примере полученных авторами экспериментальных данных о системе с реакцией синтеза сложного эфира рассмотрены некоторые закономерности изменения химического сродства, а также кинетических коэффициентов, связывающих ход реакции и сродство. Отмечены возможности развития исследований в данной области.

Ключевые слова: химическое сродство, кинетические коэффициенты, химические реакции, *n*-бутилацетат, равновесие жидкость – пар

DOI: 10.31857/S0044453724070109, EDN: PUZLHC

Сродство (химическое сродство), как движущая сила химической реакции, определяет ее направление и скорость. В общем случае нескольких (*r*) химических реакций выполняется неравенство Де Донде [1]:

$$dQ^* = \sum_r A_r d\xi_r \geq 0,$$

связывающее некомпенсированную теплоту Q^* , сродство реакций r (A_r) и химические переменные ξ_r соответствующих реакций. Это же неравенство может быть представлено как временные зависимости, т.е.

$$\frac{dQ^*}{dt} = \sigma = \sum_r A_r \frac{d\xi_r}{dt} = \sum_r A_r w_r \geq 0,$$

где t – время, σ – производство энтропии, w_r – скорость реакции r . В этом соотношении, в соответствии с представлениями неравновесной термодинамики, сродство и скорость, несмотря на скалярный характер этих величин, формально являются, соответственно, термодинамическими силами и потоками. В линейном приближении неравновесной термодинамики подобные соотношения преобразуются в билинейную форму, с учетом возможной простой связи между потоками и силами:

$$\sigma = \sum_i F_i Y_i = \sum_{i,k} L_{ik} F_i F_k \geq 0,$$

где F_i и F_k – термодинамические (обобщенные) силы, L_{ik} – кинетические коэффициенты. Как неоднократно отмечалось в работах Пригожина и соавторов, например, в [2–4], в случае химических реакций, в отличие от других неравновесных процессов, предположение о линейной взаимосвязи между потоками и силами, то есть между скоростями и сродством, не выполняется, точнее, выполняется только в окрестности химического равновесия. Определенным критерием является неравенство

$$\frac{A_r}{RT} \ll 1, \quad (1)$$

где R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, т.е. незначительные величины сродства реакций, существенно меньшие обычных, для нормальных условий, величин (от 10 до 100 кДж/моль). Указание на окрестность химического равновесия [5] не является достаточно конкретным, так как асимптотический характер изменения свойств при приближении к равновесию, как правило, заранее предполагает возможность описания процессов в линейном приближении, то есть, пренебрегая приращениями функций высших порядков. Отметим также, что условие (1), вытекающее из формулы

$$w = \vec{w} \left(1 - e^{\frac{A}{RT}} \right), \quad (2)$$

где \dot{w} – скорость прямой реакции, было получено из закона действующих масс [5], что существенно ограничивает его общность. Здесь и далее мы опускаем нижние индексы у величин w , A , ξ , если рассматривается случай одной реакции. Закон действующих масс, как известно, может быть частично обоснован для реакций в газовой фазе или в разбавленных растворах, но приводит к неточным результатам в общем случае концентрированных растворов. В частности, в работе [5] было приведено и экспериментальное обоснование линейной взаимосвязи $w = LA$, но рассматривались две простые реакции в газовой среде.

То же относится и к представлению закона действующих масс через активности и преобразованию (2) с использованием уравнения Марселена – де Донде [6–10]. В этих случаях, как указывалось, например, в работе [11], возникают новые проблемы, связанные с анализом активностей и сменой механизмов реакций с изменением свойств реакционной среды. Эти обстоятельства и вытекающие из них сложности в области практического применения и моделирования, по-видимому, обусловили уменьшение исследований в данном направлении (о связи сродства и скорости химических процессов). Тем не менее, можно указать на ряд интересных работ, посвященных указанным проблемам [12–16]. В частности, в [15] рассматривается возможность связи между сродством и скоростью реакции, точнее, пропорциональность изменения этих величин через нелинейную функцию давления, температуры и массовых долей. К сожалению, авторы ограничиваются теоретическими рассуждениями, без конкретных экспериментальных примеров. Несмотря на указанные выше проблемы установления связи между термодинамическими и кинетическими параметрами даже в случае относительно простых реакций, обращают на себя внимание исследования, посвященные термодинамико-кинетическому анализу значительно более сложных биологических систем, например, статьи [17,18]. Что касается нелинейной неравновесной термодинамики, то возможности применения этого аппарата к химическим реакциям снижаются из-за достаточно громоздких, для практических целей, соотношений [3, 4, 19]. В литературе также встречаются утверждения о принципиальной невозможности связи скорости и сродства реакции [20]. Приводимые объяснения сводятся к тому, что количественные значения сродства определяются концентрациями компонентов, которые, в свою очередь, являются результатом протекания реакции. Иными словами, сродство – это только полезный способ описания эволюции системы [20]. С этими высказываниями нельзя согласиться, так как тем самым подвергается сомнению целесообразность использования изменения энергии Гиббса в качестве характеристики химического

процесса. Это очевидно в силу известной формулы, определяющей химическое сродство,

$$A = - \sum_i^n v_i \mu_i, \quad (3)$$

где μ_i – химический потенциал вещества i , n – число веществ, v_i – стехиометрический коэффициент вещества в реакции

$$\sum_i^n v_i R_i = 0,$$

где R_i – символ вещества i , стехиометрические коэффициенты для исходных веществ отрицательны, для продуктов – положительны. Величина изменения энергии Гиббса, определяемая той же комбинацией μ_i и v_i , как известно, является основным критерием возможности и направленности химического процесса. Отметим также, что, в случае относительно простых реакций можно ожидать относительно простые соотношения связи между сродством и скоростью реакции, хотя бы для ограниченных областей концентраций. Некоторые случаи экспериментального обоснования такой взаимосвязи представлены в литературе. Например, в статье [21], где приведены зависимости скорости реакции диэтиламинолиза этилформиата от перемешиваемой части сродства (разности между сродством в данном и стандартном состоянии, A°), рис. 1. Несмотря на то, что указанная реакция является сложным последовательно-параллельным процессом [22–24], на определенных участках реакционных линий, как указывается в [21], эта зависимость близка линейной (рис. 1).

Отметим также, что экспериментальные данные [21, 25] позволяют сделать и иные выводы. Во-первых, очевидно, что отсутствие линейности не означает отсутствие взаимосвязи скорости и сродства реакции. По аналогии с процессами переноса, можно рассматривать определенную концентрационную зависимость кинетических коэффициентов, например,

$$w = L(\xi)A, \quad (4)$$

где внутренний параметр (химическая переменная, координата реакции) определяется по формуле

$$\xi = \frac{m_i - m_i^\circ}{v_i}, \quad (5)$$

m_i – количество вещества i в смеси в текущий момент времени, m_i° – в исходной смеси. Во-вторых, резкое изменение характера зависимости $w(A)$ может свидетельствовать об изменениях в механизме реакции. Приведенный пример (данные [21, 25])

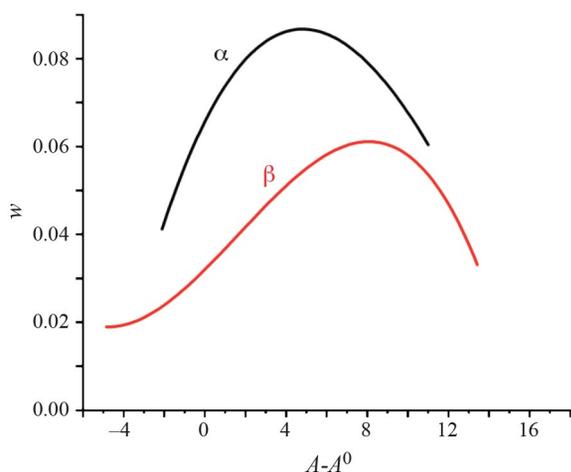


Рис. 1. Зависимости скорости реакции аминолиза (w , моль $\text{л}^{-1} \text{ч}^{-1}$) от переменной части химического сродства ($A - A^0$, кДж моль $^{-1}$), для двух реакционных линий: черная кривая α — соотношение мольных долей диэтиламин: этилформиат = 52.5: 22.5, красная кривая β = 22.5: 52.5.

Таблица 1. Чистота реактивов

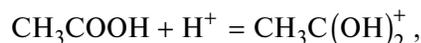
Вещество	Чистота, массовая доля
Уксусная кислота	0.993
<i>n</i> -Бутиловый спирт	0.997
<i>n</i> -Бутилацетат	0.999
Вода	0.999
Ацетон	0.996
<i>n</i> -Пропилацетат	0.999

Примечание. Погрешность определения массовой доли $\Delta\omega = 0.005$.

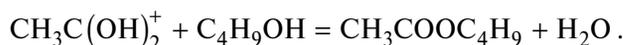
является одним из немногих результатов, связанных с прямым экспериментальным исследованием взаимосвязи скорости и сродства. Их недостаток, к сожалению, ограничивает развитие работ, направленных на анализ данной проблемы.

В настоящем сообщении представлены результаты нашего исследования на примере реакции этерификации: рассматривается связь между изменением сродства и скоростью процесса синтеза *n*-бутилацетата. Выбор данной реакции связан с существенным опытом в изучении системы с реакцией синтеза данного эфира, накопленными собственными данными о химических и фазовых процессах, включая эволюцию свойств и особенности критической состояний [26–31]. Это позволило выбрать оптимальные условия и составы для проведенного термодинамико-кинетического исследования.

Особенности механизма этерификации достаточно изучены, на первом этапе происходит быстрое протонирование кислоты



соответственно, устанавливается равновесие. Только второй этап, реакция протонированной кислоты со спиртом, является кинетически контролируемой. Последующие взаимодействия также не влияют на кинетику из-за быстрого установления химического равновесия. Поэтому реакция включает только один кинетически контролируемый, то есть лимитирующий, этап [32]:



Тем не менее, как будет показано далее, это не упрощает термодинамико-кинетический анализ, который, в частности, отражает влияние изменения состава реакционной среды на кинетику процесса, что можно ожидать для реакций в концентрированных растворах [11]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Уксусная кислота (ЛенРеактив, Россия), *n*-бутиловый спирт (Вектон, Россия), *n*-бутилацетат (Вектон, Россия), *n*-пропилацетат (Вектон, Россия) и ацетон (Вектон, Россия) были предварительно очищены методом ректификации. В случае *n*-бутилового спирта, *n*-бутилацетата, *n*-пропилацетата и ацетона дополнительно проводили осушку с помощью молекулярных сит с размером пор 3Å. Вода очищалась двойной дистилляцией. Чистоту реактивов контролировали газохроматографически и рефрактометрически (по коэффициенту преломления), данные представлены в табл. 1. Остаточное содержание воды в уксусной кислоте и *n*-бутиловом спирте учитывалось при приготовлении исходных растворов.

Количественный анализ при исследовании равновесия жидкость — пар и в ходе кинетических экспериментов проводилось с применением газохроматографического метода. К пробе (~150 мкл) с помощью дозатора добавляли 300 мкл ацетона и 50 мкл пропилацетата. Ацетон был выбран в качестве растворителя, нейтрального по отношению к компонентам системы. Пропилацетат использовался как стандарт при калибровке хроматографа. Далее 0.5 мкл полученного раствора отбирали хроматографическим шприцом (“Hamilton”, США) и вводили в хроматограф. Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000” с детектором по теплопроводности, снабженным насадочной колонкой Науесер Q 80/100 (3м × 2мм). Поток газа носителя (гелий) — 123 мл/мин. Температура детектора — 493.15 К,

испарителя – 523.15 К. Температура колонки изменялась от 483.15 К до 503.15 К со скоростью 10 К/мин, далее температура поддерживалась постоянной в течение 15 минут. Анализ каждой пробы проводили 3–5 раз. При интерпретации хроматограмм (определении концентраций) применяли метод внутреннего стандарта.

Среднеквадратичное отклонение σ между параллельными измерениями рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^l (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{pl - 1}},$$

где x_{ij} – значение, полученное в ходе i -того измерения величины j , \bar{x}_j – среднее арифметическое значение величины j , p – количество параллельных измерений, l – число измеряемых величин. Погрешность хроматографического анализа, Δx , оценивалась по соотношению:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{t_{pl,\alpha} \sigma}{pl}},$$

($t_{pl,\alpha}$ – коэффициент Стьюдента) и составляла 0.005 мольной доли.

Равновесие жидкость–пар при изотермических условиях (323.15 К) исследовали циркуляционным методом с помощью эбулиометра конструкции Светославского с насосом Коттреля и возможностью отбора жидкой и паровой фаз (ПАО “Химлабприбор”). Контроль давления осуществлялся с помощью контроллера VACUU·SELECT с датчиком V.S.sensog и электро-магнитным клапаном (VACUUBRAND), диапазон измерений 0.1–1080 мбар. Температура измерялась с помощью лабораторного электронного термометра LTA-K (TERMEX), чувствительный элемент – платиновый термометр сопротивления Pt100 с индивидуальной градуировкой, точность измерения 0.05К. Эбулиометр был дополнительно теплоизолирован для минимизации потерь тепла.

Растворы готовили гравиметрическим методом на аналитических весах Shinko VIBRA HT-120CE (погрешность измерения 0.0001 г). После установления стационарного состояния (постоянство температуры и равномерная циркуляция жидкости и конденсата) фиксировали давление при заданной температуре. Состав пара (конденсата) определялся газохроматографически. Дополнительно контролировался состав жидкой фазы. В соответствии с задачами настоящего термодинамико-кинетического исследования, ниже, в табл. 2, приводятся данные о равновесии жидкость – пар только для составов раствора, принадлежащих реакционной линии $x_{\text{кислоты}}/x_{\text{спирта}} = 1$ (эквимольная смесь кислоты и спирта).

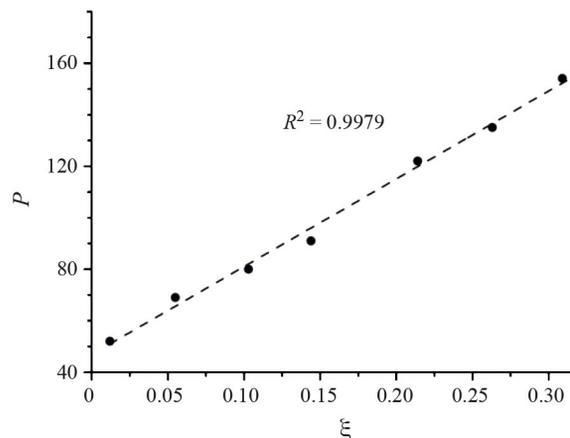


Рис. 2. Зависимость давления пара от состава жидкости вдоль реакционной линии, соответствующей эквимольной смеси кислоты и спирта, 323.15 К.

В процессе экспериментов для некоторых составов было зафиксировано расслоение конденсата пара, что связано с увеличением концентрации воды и эфира в ходе реакции. Во избежание ошибок, связанных с аналитическим определением состава пара, в этих случаях использовался комбинированный подход: использование экспериментальных значений общего давления пара на реакционной (стехиометрической) линии и экстраполяция данных о составах в области гомогенности конденсата пара на область расслоения конденсата. Определенные упрощения в отношении экстраполяции были связаны с линейным изменением состава раствора на стехиометрической линии и также практически линейной зависимостью давления от состава в рассматриваемой области концентраций (рис. 2). Обработка данных методом наименьших квадратов позволила получить следующую зависимость:

$$P = k_p \xi + b_p = 341\xi + 47; R^2 = 0.9958, \quad (6)$$

Отметим, что в соотношении (6) химическая переменная ξ (5) для рассматриваемой реакции этерификации (абсолютные значения всех стехиометрических коэффициентов равны 1) и эквимольного состава исходной смеси кислоты и спирта может быть выражена через мольные доли:

$$\xi = 0.5 - x_{\text{AcOH}} = 0.5 - x_{\text{BuOH}} = x_{\text{BuOAc}} = x_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (7)$$

т. е. на рис. 2 фактически представлена зависимость от мольной доли любого из компонентов. Зависимости концентраций компонентов в паре от состава раствора приведены на рис. 3.

Коэффициент детерминации для концентраций всех компонентов в паре был определен на уровне 0.99. Термодинамическая проверка на основе

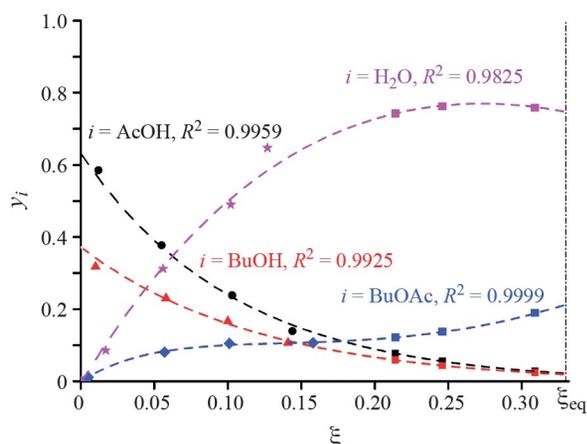


Рис. 3. Зависимости состава пара от состава жидкости на реакционной линии, соответствующей эквимолярной смеси кислоты и спирта, при 323.15 К, мольные доли (y_i): ● — уксусной кислоты, ▲ — *n*-бутилового спирта, ◆ — *n*-бутилацетата, ★ — воды, ■, □, ■, ■ — расчет из аппроксимационных зависимостей, ξ_{eq} — состав химически равновесной смеси (по данным [27, 29, 32]).

интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема (описана ниже) дополнительно обосновывает корректность результатов расчета.

Исследование кинетики этерификации проводилось, как уже указано выше, для реакционной

(стехиометрической) линии, отвечающей эквимолярным концентрациям исходных веществ — уксусной кислоты и бутилового спирта. Исходные бинарные растворы (~15 мл) готовили весовым методом и помещали в термостатируемую ячейку. В ходе реакции (продолжительность > 1000 ч) периодически отбирали аликвоту и определяли состав. Отметим, что в общем случае образование воды и эфира в процессе реакции приводит к расслоению реакционной смеси. В то же время, для выбранной реакционной линии, химическое равновесие достигается у границы гетерогенной и гомогенной области. Это упростило проведение эксперимента: не возникли сложности, связанные с анализом поведения расслаивающейся реакционной смеси (необходимость учета межфазной диффузии и других факторов [33]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения давлений паров, составов равновесных жидкости и пара и данные о кинетике реакции для реакционной линии, отвечающей эквимолярной смеси кислоты и спирта, представлены в табл. 2 и 3.

Величины коэффициентов активности компонентов определяли на основе экспериментальных данных о равновесии жидкость — пар. Из-за присутствия в системе уксусной кислоты, образующей в паре димеры, расчеты проводились в рамках

Таблица 2. Составы (мольные доли) жидкой (x_i) и паровой (y_i) фаз и давление пара (P , мбар) в системе уксусная кислота (1) — *n*-бутиловый спирт (2) — *n*-бутилацетат (3) — вода для реакционной линии, отвечающей эквимолярной смеси кислоты и спирта при 323.15 К^a

x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	P
0.488	0.490	0.005	0.585	0.318	0.011	52
0.445	0.442	0.057	0.377	0.230	0.081	69
0.397	0.400	0.101	0.238	0.167	0.105	80
0.356	0.359	0.158	0.139	0.107	0.107	91
0.286	0.287	0.197	0.077 ^b	0.059 ^b	0.122 ^b	122
0.254	0.248	0.254	0.056 ^b	0.044 ^b	0.138 ^b	135
0.191	0.187	0.293	0.028 ^b	0.024 ^b	0.190 ^b	154

^a Погрешность величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta y = 0.005$, $\Delta T = 0.01$ К, $\Delta P = 1$ мбар.

^b Расслоение конденсата пара: приведенные значения определены с привлечением данных о величинах общего давления (см. пояснение в тексте).

Таблица 3. Зависимость состава (ξ) от времени (t , ч) в ходе реакции в эквимолярной смеси уксусной кислоты и *n*-бутилового спирта, 323.15 К

t	0	24	48	120	144	168	192	216	336	672	1032
ξ	0	0.058	0.097	0.170	0.181	0.196	0.205	0.217	0.256	0.292	0.316

концепции идеального ассоциированного пара. То есть пар рассматривался как пятикомпонентная идеальная газовая фаза, включающая, помимо воды, спирта и эфира, мономеры и димеры уксусной кислоты [34–36]. В этом случае коэффициенты активности вычисляются по соотношениям [34]:

$$\gamma_{\text{AcOH}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_d P y_{\text{AcOH}} (2 - y_{\text{AcOH}})}}{x_{\text{AcOH}} (2 - y_{\text{AcOH}}) (\sqrt{1 + 4K_d P y_{\text{AcOH}} (2 - y_{\text{AcOH}})} - 1)}$$

$$\gamma_i = y_i \frac{1 + 4K_d P (2 - y_{\text{AcOH}}) - \sqrt{1 + 4K_d P y_{\text{AcOH}} (2 - y_{\text{AcOH}})}}{2K_d P_i^\circ x_i (2 - y_{\text{AcOH}})^2},$$

$i \neq \text{AcOH},$

где K_d – константа димеризации, y_i и x_i – мольные доли компонента i в паре и в жидкости (в случае уксусной кислоты y_{AcOH} и x_{AcOH}) соответственно, a_i – активность компонента i , γ_i – его коэффициент активности (γ_{AcOH} – для уксусной кислоты). Использовалось значение K_d , равное 0.375 мбар^{-1} [37].

На основе данных об активностях (коэффициентах активности), в соответствии с формулой (3), рассчитывалось химическое сродство

$$A = -\sum_i v_i \mu_i = -\sum_i v_i (\mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i),$$

где $\mu_i^\circ(T, P)$ – стандартное значение химического потенциала чистого вещества i при данных T и P , a_i – активность вещества i . Это же соотношение можно представить, используя стандартное значение химического сродства, A° :

$$A^\circ = \sum_i v_i \mu_i^\circ(T, P),$$

$$A = A^\circ + RT \sum_i v_i \ln a_i, \quad (8)$$

где второе слагаемое в (8) – переменная часть химического сродства. Конкретно, для реакции синтеза бутилацетата:

$$A = A^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{AcOH}} a_{\text{BuOH}}}{a_{\text{BuOAc}} a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (9)$$

Значения коэффициентов активности и переменной части химического сродства представлены в табл. 4.

Термодинамическая согласованность параметров равновесия жидкость – пар проводилась на

основе уравнения Гиббса – Дюгема. Такая проверка данных была, тем более, необходима ввиду описанного выше полуэмпирического определения составов пара при расслоении его конденсата. В изотермических условиях, пренебрегая влиянием давления на химические потенциалы веществ в жидкой фазе, уравнение Гиббса–Дюгема можно записать следующим образом:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 + x_3 d\mu_3 + x_4 d\mu_4 = 0,$$

или, для данной системы, с учетом (7):

$$(0.5 - \xi) d \ln a_1 + (0.5 - \xi) d \ln a_2 + \xi d \ln a_3 + \xi d \ln a_4 = 0. \quad (10)$$

В интегральной форме (интеграл I) для рассматриваемой реакционной линии, получим соотношение:

$$I = \int_{\xi=0}^{\xi=\xi'} (0.5 - \xi) d \ln a_1 + \int_{\xi=0}^{\xi=\xi'} (0.5 - \xi) d \ln a_2 + \int_{\xi=0}^{\xi=\xi'} \xi d \ln a_3 + \int_{\xi=0}^{\xi=\xi'} \xi d \ln a_4, \quad (11)$$

где ξ' – предел интегрирования, соответствует последнему составу в кинетическом эксперименте $\xi' = 0.316$. Принимая во внимание условие (10), получим:

$$I = 0. \quad (12)$$

Тем не менее, в силу погрешности измерения величин и численных процедур, расчеты по указанным соотношениям не приводят к равенству (12), соответственно, выводу о термодинамической согласованности данных. Поэтому для оценки вклада погрешностей в интеграл I определялась погрешность для всех величин в уравнении (11), включая экспериментально определенные составы жидкости и давление: для них погрешности составили 0.005 и 1 мбар соответственно. Для остальных (рассчитанных) величин использовали известную формулу переноса ошибок:

$$\delta Y = \frac{\Delta Y}{Y} = \sqrt{\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \right)^2},$$

(где Y – величина, погрешность которой определяется, δY – относительная погрешность величины Y , ΔY – абсолютная погрешность величины Y , x_i – переменная, от которой зависит Y , k – число переменных), по которой определяли погрешности в составе пара, коэффициентах активностей и активностей, а также величин $\ln a_i$ и $x_i d \ln a_i$,

Таблица 4. Коэффициенты активности (γ_i) и переменная часть химического средства ($A - A^\circ$, кДж/моль) в системе уксусная кислота (1) – *n*-бутиловый спирт (2) – *n*-бутилацетат (3) – вода (4) для реакционной линии, соответствующей эквимольной смеси кислоты и спирта, при 323.15 К, расчет по данным табл. 2

x_1	x_2	x_1	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	$A - A^\circ$
0.488	0.490	0.005	1.05	0.74	3.15	2.78	14.8
0.445	0.442	0.057	0.99	0.71	2.41	3.63	4.3
0.397	0.400	0.101	0.90	0.61	1.91	3.39	0.7
0.356	0.359	0.158	0.77	0.48	1.35	3.91	-2.2
0.286	0.287	0.197	0.79	0.42	1.47	3.41	-5.7
0.254	0.248	0.254	0.77	0.38	1.55	3.31	-7.5
0.191	0.187	0.293	0.73	0.31	1.96	3.01	-11.3

Примечание. Погрешность величин: $\Delta x = 0.005$, $\Delta T = 0.01$ К, $\delta\gamma = 5\%$, $\delta(A - A^\circ) = 10\%$.

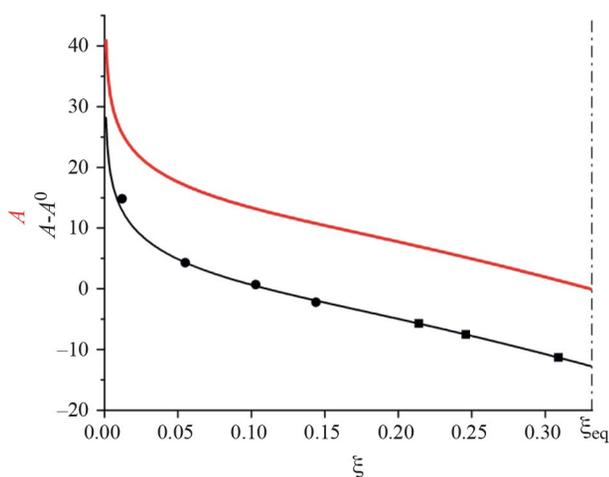


Рис. 4. Зависимости переменной части химического средства, $A - A^\circ$, кДж моль⁻¹, и химического средства A (красная кривая) от состава (ξ) в ходе химической реакции в эквимольной смеси уксусной кислоты и *n*-бутилового спирта, 323.15 К.

которые использовались при численном интегрировании.

В качестве проверки термодинамической согласованности полученных величин, было проведено интегрирование по формуле (11) вдоль реакционной линии, соответствующей реакции этерификации, проходящей в эквимольной смеси уксусной кислоты и *n*-бутилового спирта, в гомогенной области (интегрировали в рамках диапазона, в котором проводилось исследование кинетики реакции: $0 \leq \xi \leq 0.316$). Интегрирование проводили численно методом прямоугольников. Для полученных в нашем эксперименте данных (для реакционной линии) абсолютное значение интеграла $I = 0.46$. В то же время, по совокупности ошибок всех экспериментальных и вычисленных величин значение погрешности ΔI по модулю равно 0.34. Таким

образом, ненулевое значение интеграла фактически объясняется погрешностями эксперимента и численной обработки. Это подтверждает термодинамическую согласованность данных, в том числе, корректность зависимостей на рис. 3.

Зависимости средства и его переменной части от состава представлены на рис. 4; расчет проводился по соотношению (9). Для оценки стандартного значения средства уравнение (9) применяли к химически равновесному составу с учетом, что в равновесии $A = 0$. В целом зависимость имеет простой вид. Сначала происходит скачкообразное изменение химического средства: в начальный момент в исходной бинарной смеси нет продуктов реакции и средство, в соответствии с формулой (9), стремится к бесконечности. Вместе с тем, эта область (“скачок” средства) принадлежит узкому интервалу составов и далее, на большей части реакционной линии, зависимость средства от состава близка линейной. Это дает основание считать, что и другие термодинамико-кинетические зависимости могут быть представлены в относительно простой форме.

Получим сначала уравнение для функциональной зависимости скорости химической реакции от состава $d\xi/dt(\xi)$. Представим эту зависимость в виде полинома второй степени:

$$w = \frac{d\xi}{dt} = k(\xi - \xi_{eq})(\xi - \psi), \quad (13)$$

где k и ψ – параметры, ξ_{eq} – значение химической переменной для равновесного состава. Подобная форма зависимости учитывает то, что скорость реакции в равновесии равна 0. Соотношение (13) представляет собой дифференциальное уравнение, которое можно решить методом разделения переменных

$$\int \frac{d\xi}{(\xi - \xi_{eq})(\xi - \psi)} = \int k dt. \quad (14)$$

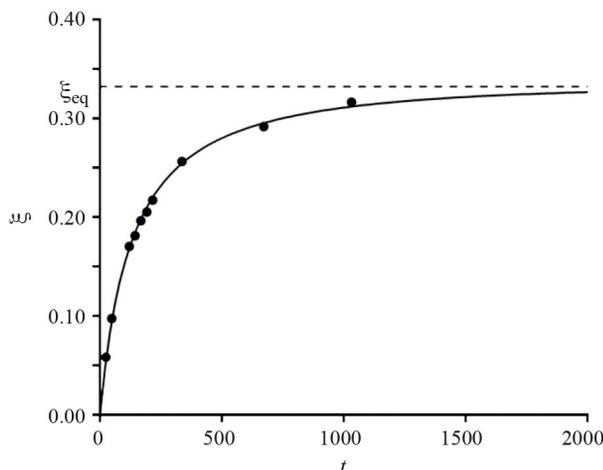


Рис. 5. Зависимость состава (ξ) от времени (t , ч) вдоль реакционной линии, отвечающей эквимольным концентрациям исходных веществ при 323.15 К: • – экспериментальные данные, (–) – расчет по уравнению (16).

После интегрирования (14) получим:

$$\frac{1}{(\psi - \xi_{\text{eq}})} \ln \left| \frac{(\xi - \psi)}{(\xi - \xi_{\text{eq}})} \right| = kt + C, \quad (15)$$

где C – константа интегрирования. Для нахождения величины C учтем начальное условие, $\xi(t = 0) = 0$. Тогда уравнение (15) можно преобразовать к виду:

$$\xi = \frac{\psi(1 - e^{k(\psi - \xi_{\text{eq}})t})}{1 - \frac{\psi}{\xi_{\text{eq}}} e^{k(\psi - \xi_{\text{eq}})t}}, \quad (16)$$

$$k = 0.021, \psi = 0.384, \xi_{\text{eq}} = 0.33, R^2 = 0.9989.$$

Параметры k и ψ были получены с помощью оптимизации. Равновесный состав (ξ_{eq}) при 323.15 К был оценен интерполяцией данных о равновесии реакции синтеза бутилацетата в диапазоне 308.15–393.15 К, полученных в работах [27, 29, 32]. На рис. 5 представлена рассчитанная по уравнению (16) зависимость в сравнении с экспериментальными данными: расчет хорошо согласуется с результатами эксперимента.

Совмещением полученных с помощью уравнения (13) значений скорости с данными о химическом сродстве, рассчитанными по соотношению (9), была установлена зависимость скорости химической реакции от химического сродства. Рисунок 6 иллюстрирует нелинейный характер этой зависимости: кривая имеет сигмоидальную форму. На начальном участке ($A - A^0 > 15$ кДж/

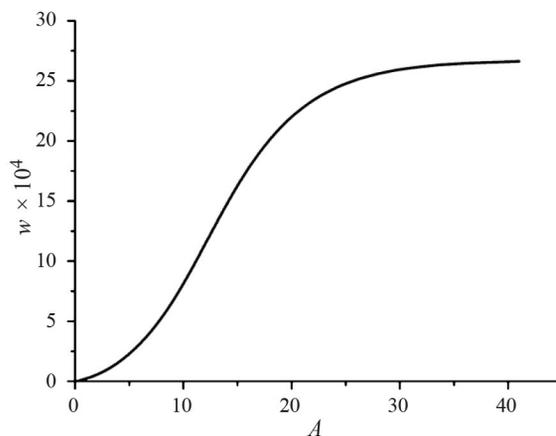


Рис. 6. Зависимость скорости реакции (w , ч^{-1}) от химического сродства (A , кДж моль^{-1}) в системе уксусная кислота – *n*-бутиловый спирт – *n*-бутилацетат – вода (реакция эквимольной смеси кислоты и спирта при 323.15 К).

моль) скорость реакции слабо зависит от химического сродства, далее наклон кривой становится более крутым, т.е. изменение сродства оказывает большее влияние на скорость реакции. При приближении к химическому равновесию скорость вновь менее зависит от сродства и асимптотически стремится к нулю. Ход кинетической кривой на рис. 5 также иллюстрирует это замедление скорости. Соответственно, кривую на рис. 6 можно условно разделить на три участка: начальный ($A > 27$ кДж/моль), участок в интервале $8 \text{ кДж/моль} < A < 17$ кДж/моль и вблизи химического равновесия. Подобное поведение системы можно объяснить влиянием состава реакционной среды, его изменением в ходе процесса на кинетику, лимитирующий механизм реакции [11, 21, 25, 38]. Однако, это предположение требует дальнейших экспериментальных исследований.

Введем теперь переменный кинетический коэффициент, который, в соответствии с уравнением (4), определяется отношением скорости и сродства:

$$L = \frac{w}{A}, \quad (17)$$

и рассмотрим его зависимость от химического сродства и от состава (рис. 7).

Обе зависимости кинетического коэффициента, от сродства и от состава, имеют относительно простой вид. Хотя рассмотренный в статье частный случай реакции не позволяет сделать обобщающих заключений, можно привести некоторые предварительные выводы. В начале реакции наблюдается скачкообразное изменение (увеличение

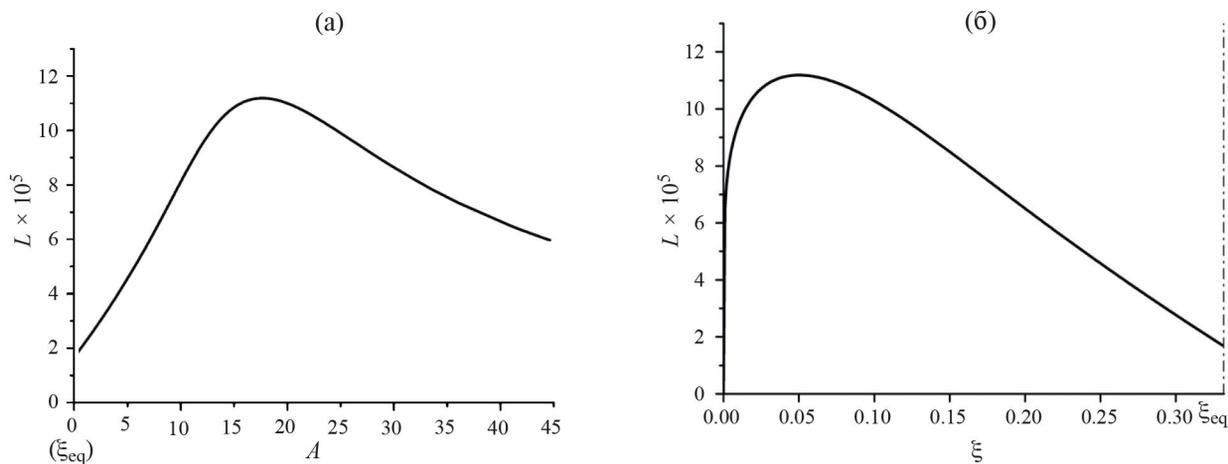


Рис 7. Изменение кинетического коэффициента (L , кДж моль⁻¹ с⁻¹) в ходе химической реакции в эквимольной смеси уксусной кислоты и *n*-бутилового спирта при 323.15 К: а – в зависимости от химического сродства (A , кДж моль⁻¹), б – в зависимости от состава (ξ).

значения) кинетического коэффициента, аналогично рассмотренной выше зависимости сродства от состава (рис. 4), в том же достаточно узком диапазоне концентраций. На рис. 7б началу реакции соответствует точка начала координат и асимптотический ход кривой в ее окрестности. “Нулевое” значение кинетического коэффициента связано с тем, что скорость реакции конечна (числитель в (17)), а химическое сродство стремится к бесконечности (знаменатель в (17)). Далее кинетический коэффициент монотонно уменьшается, зависимость близка линейной. В состоянии химического равновесия числитель и знаменатель (17) обнуляются, возникает неопределенность типа $[0/0]$, кинетический коэффициент в этом случае стремится к некоторому конечному ненулевому значению (рис. 7). Эта зависимость, $L(\xi)$, достаточно показательна как иллюстрация относительно простой закономерности в изменении кинетического коэффициента в ходе реакции, причем в значительном, практически полном, интервале составов. Несмотря на определенное внешнее отличие графика зависимости $L(A)$, и в этом случае можно отметить взаимосвязь кинетического коэффициента и сродства, близкую линейной рис. 7а. Действительно, кажущийся протяженный участок изменения сродства, $A > 15$ кДж моль⁻¹, фактически отвечает достаточно узкому интервалу составов, $0 < \xi < 0.05$, т.е. области “скачка” значения A . Одновременно подчеркнем, что указанная “линейность” не означает применимость традиционного аппарата неравновесной термодинамики, в отношении линейной взаимосвязи потоков и сил. В данном примере отмечено примерно линейное изменение кинетического “коэффициента”, что предполагает более сложную функциональную

зависимость в рамках нелинейной неравновесной термодинамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный краткий обзор исследований в области связи скорости химических реакций и величин химического сродства отражает ограниченность работ в этом направлении, особенно термодинамико-кинетического анализа, базирующегося на прямых экспериментальных данных. Рассмотренный в статье частный случай реакции синтеза *n*-бутилацетата для конкретных составов является одним из примеров, иллюстрирующих возможности установления указанной взаимосвязи. Очевидным вариантом является введение переменного кинетического “коэффициента”, например, в форме уравнения (4). Для рассмотренной реакции зависимость кинетического коэффициента от состава и сродства оказалась близкой линейной, за исключением начальной стадии процесса.

Приведенные выводы к экспериментальной части работы, к сожалению, не позволяют сделать общее заключение о взаимосвязи “скорость реакции – сродство”: рассматривался только один частный пример химического процесса. Тем не менее, представленный анализ может служить определенным алгоритмом для продолжения исследований в области взаимосвязи скорости реакции и химического сродства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта № 21-13-00038).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. Harlow, UK: Longmans, Green and Co., 1954. 533 p.
2. *Prigogine I.* Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes. 2nd Ed. N.-J., London: Interscience Publishers, Division John Wiley & Sons, 1961. 119 p.
3. *Nicolis G., Prigogine I.* Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order Through Fluctuations. N.-J., London, Sydney, Toronto: Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, 1977. 491 p.
4. *Kondepudi D., Prigogine I.* Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures. Chichester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. 523 p.
5. *Prigogine I., Outer P., Herbo Cl.* // J. Phys. Colloid. Chem. 1948. V. 52. P. 321.
DOI: 10.1021/j150458a004.
6. *Marcelin R.* // Ann. Phys. (Paris). 1915. V. III. P. 120.
7. *Haaze R.Z.* // Phys. Chem. 1981. V. 128. P. 225.
8. *Van Risselberg P.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. P. 640.
9. *Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 254 с.
10. *Dimitrov V.I., Bykov V.I., Gorban A.N.* Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1979. V. 12. P. 36.
DOI: 10.1007/BF02071419
11. *Первухин О.К.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2067.
12. *Starostin I.E., Bykov V.I.* Kinetic Theorem of Modern Non-Equilibrium Thermodynamics. Raleigh, North Carolina, USA: Open Science Publishing, 2017. 229 p.
13. *Povarov V.G., Sokolova O.B., Karpova I.L.* // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. P. 1874.
DOI: 10.1134/S0036024406110355
14. *Crundwell F.K.* ACS Omega. 2017. V. 2. P. 4845.
DOI: 10.1021/acsomega.7b00344
15. *Arato E., Morro A.Z.* // Phys. Chem. 2014. V. 228. P. 793.
DOI: 10.1515/zpch-2014-0531.
16. *Pekar M.* // ChemPhysChem. 2016. V. 17. P. 3333.
DOI: 10.1002/cphc.201600528
17. *Fleming R.M.T., Thiele I., Provan G., Nasheuer H.P.* // J. Theor. Biol. 2010. V. 264. P. 683.
DOI: 10.1016/j.jtbi.2010.02.044
18. *Jenkinson G., Goutsias J.* Thermodynamically Consistent Model Calibration in Chemical Kinetics. BMC Syst Biol. 2011. V. 5, 64.
DOI: 10.1186/1752-0509-5-64
19. *Glansdorff P., Prigogine I.* Thermodynamic theory of Structure, Stability and Fluctuations. London: Wiley, 1971. 306 p.
20. *Pekar M.Z.* // Naturforsch. 2009. V. 64a. P. 289.
21. *Первухин О.К., Жаров В.Т.* Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 5. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. С. 3.
22. *Первухин О.К., Виграненко Ю.Т., Жаров В.Т.* // Вестн. Ленингр. ун-та. Физика, химия. 1975. № 22. С. 119.
23. *Первухин О.К., Жаров В.Т.* // Там же. 1976. № 16. С. 113.
24. *Bunnet J.F., Davis J.T.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 665.
25. *Первухин О.К.* Термодинамическое и кинетическое исследование систем с реакциями аминлиза и этерификации. Дисс... канд. хим. н. Л.: ЛГУ, 1976.
26. *Golikova A., Shasherina A., Anufrikov Y, et al.* // Intern. J. Molecular Sci. 2023. V. 24(6). Article 5137.
DOI: 10.3390/ijms24065137
27. *Toikka M., Smirnov A., Trofimova M., et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2023. V. 68(5). P. 1145.
DOI: 10.1021/acs.jced.3c00009.
28. *Samarov A., Toikka M., Toikka A.* // Fluid Phase Equilibria. 2015. V. 385. P. 129.
DOI: 10.1016/j.fluid.2014.11.004
29. *Samarov A., Naumkin P., Toikka A.* // Ibid. 2015. V. 403. P. 10.
DOI: 10.1016/j.fluid.2015.06.001.
30. *Toikka A.M., Toikka M.A., Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A.* // Theor. Found. Chem. Eng. V. 43(2). P. 129.
DOI: 10.1134/S004057950902002X
31. *Toikka A.M., Samarov A.A., Toikka M.A.* // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 4. P. 378.
32. *Grob S., Hasse H.* // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. P. 92.
DOI: 10.1021/je0498199.
33. *Tsvetov N.S., Pervukhin O.K., A.M. Toikka.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49(3). P. 297.
DOI: 10.1134/S0040579515030148.
34. *Коган Г.С.* Гетерогенные равновесия. Л.: Изд-во "Химия", 1968. 432 с.
35. *Маркузин Н.П.* // Журн. прикл. химии. 1966. Т. 39. № 8. С. 1769.
36. *Marek J., Standart G.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 1954. V. 19(6). P. 1074.
37. *Лазеева М.С., Маркузин Н.П.* // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. № 2. С. 360.
38. *Первухин О.К.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 1. С. 117.