

ОБ ОЦЕНКЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО СМЕЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

© 2024 г. Г. Х. Мисиков^а, М. А. Тойкка^а, А. М. Тойкка^{а, *}

^аСанкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 07.12.2023 г.

Принята к публикации 22.12.2023 г.

Представлен краткий обзор возможностей термодинамической оценки температурного смещения химического равновесия. На основе уравнений Гиббса–Гельмгольца исследованы вклады различных термодинамических потенциалов в величины указанного смещения. Проведен сравнительный анализ возможностей и необходимости учета температурного изменения термодинамических функций. В качестве примеров рассмотрены системы с реакциями синтеза/гидролиза сложных эфиров.

Ключевые слова: химическое равновесие, температурное смещение, этилацетат, н-бутилацетат, уравнения Гиббса–Гельмгольца

DOI: 10.31857/S0044453724090157, EDN: ONESBE

Анализ и расчет смещения равновесия, взаимосвязь между изменениями термодинамических параметров, является одной из основных задач химической термодинамики. Очевидно, что любое фундаментальное уравнение или их модификации дают возможность характеризовать изменения в величинах термодинамических параметров в ходе равновесного процесса, их различие для разных состояний системы. Конечно, в этом случае необходимо знать значения всех переменных состояния. В то же время, смещение равновесия может быть оценено на основе условий устойчивости: в этом случае для качественной оценки изменения состояния не требуется указанного полного набора термодинамических переменных. Классическим примером являются соотношения, являющиеся формулировками принципа Ле Шателье–Брауна. Для иллюстрации приведем простое соотношение, связывающее взаимное изменение одной и той же пары термодинамических параметров при различном закреплении других переменных:

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{X_2} \geq \left(\frac{\partial Y_1}{\partial X_1}\right)_{Y_2} \geq 0, \quad (1)$$

где Y_i – экстенсивный параметр (обобщенная координата), X_k – сопряженный интенсивный параметр (обобщенная сила). Знаку равенства в (1) отвечает граница устойчивости. Неравенство (1) было выведено Эренфестом [1] и достаточно широко обсуждалось в литературе, например, в [2–5].

В частном случае, если Y_1 – энтропия (S), X_1 – абсолютная температура (T), Y_2 – объем (V), X_2 – давление, из неравенств (1) следует, что энтропия всегда растет с увеличением температуры, но при закреплении давления этот рост выше, в сравнении с условием постоянства объема. Очевидно, что из этого следует классический результат: теплоемкость при постоянном давлении (C_p) выше, чем теплоемкость при постоянном объеме (C_V). Аналогичные выводы можно сделать не только для теплоемкости, но и для других термодинамических величин, вторых производных термодинамических потенциалов, например, для сжимаемости. В дальнейшем были получены модификации условия (1) для произвольного числа параметров, в том числе, для цепочки (последовательности) подобных неравенств (см., например, [5–9]).

Если в системе возможен равновесный процесс, например химическая реакция, то можно получить другие термодинамические неравенства, близкие по смыслу соотношению (1). В частности, теплоемкость при постоянном составе всегда меньше теплоемкости при равновесном превращении [10]. Для химического равновесия это условие можно представить следующим образом [11–13]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A \geq \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\xi \geq 0 \text{ или } C_{P,A} \geq C_{P,\xi} \geq 0, \quad (2)$$

где символ А (химическое сродство) указывает на сохранение химического равновесия с изменением

температуры, а символ ξ (химическая переменная) на то, что реакция заторможена, состав не меняется. Этот вывод распространяется на случай нескольких химических реакций: в этом случае также рассматривается цепочка соответствующих термодинамических неравенств [8].

В целом, анализ смещения равновесия может быть проведен на основе многих термодинамических уравнений и неравенств, в зависимости от решаемых задач [2, 4–17]. Одним из других классических результатов, например, являются законы Вревского, характеризующие изменение параметров фазового равновесия с изменением температуры [5, 18, 19]. Наиболее общий анализ проводится на основе системы дифференциальных уравнений Сторонкина – Ван-дер-Вальса [5], из которой следуют известные термодинамические закономерности, например, те же законы Вревского или законы Коновалова. Другой известный подход основывается на соотношениях связи между различными термодинамическими потенциалами, например, в следующей форме [2]:

$$\Psi_k = \Psi_{k-1} + X_k \frac{\partial \Psi_k}{\partial X_k}, \quad (3)$$

где Ψ_k и Ψ_{k-1} – термодинамические потенциалы, определяемые дифференциальным соотношением:

$$d\Psi_k = -\sum_{i=1}^k Y_i dX_i + \sum_{j=k+1}^{n+2} X_j dY_j. \quad (4)$$

Суммируя до $n + 2$, мы подразумеваем, что рассматривается конкретный случай, когда внутренняя энергия U является функцией $n + 2$ экстенсивных параметров $S, V, m_1, m_2, \dots, m_n$ (m_n – число молей вещества i). Если Ψ_k и Ψ_{k-1} являются однородными функциями первой степени, то приходим к интегральной форме этих термодинамических потенциалов, а именно

$$\Psi_k = \sum_{j=k+1}^{n+2} X_j Y_j, \quad (5)$$

что позволяет получить (3). Уравнения (3) для разных значений k являются уравнениями Гиббса–Гельмгольца, хотя они были сначала выведены для энергии Гельмгольца, F ($\Psi_k = F$) [20]. Для анализа температурного смещения равновесия обычно рассматривается связь энергии Гиббса и энтальпии, уравнения

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad (6)$$

или

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial 1/T} \right)_p = H, \quad (7)$$

непосредственно вытекающие из (3).

Таким образом, существует достаточно много возможностей термодинамической оценки температурного смещения равновесия, включая химическое равновесие. Тем не менее, в современной литературе эта оценка проводится все реже, заменяемая модельными расчетами, при этом в некоторых случаях коэффициенты уравнений той или иной модели, например, NRTL, предполагаются независимыми от температуры. Такое игнорирование термодинамических соотношений может приводить к существенным ошибкам. Поэтому далее мы приведем пример расчетов температурного смещения химического равновесия по уравнениям Гиббса–Гельмгольца, который может является одной из схем термодинамического анализа указанного смещения. Предварительно напомним некоторые известные соотношения и приведем их преобразования для практических целей.

ТЕОРИЯ РАСЧЕТОВ

Основные соотношения

При оценке величины смещения химического равновесия должны рассматриваться изменения энергии Гиббса всех участников реакции, причем как чистых веществ. Поэтому уравнение Гиббса–Гельмгольца для функций, описывающих химическую реакцию, имеет следующий вид [14]:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G(T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H(T)}{T^2}, \quad (8)$$

или

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G(T)}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_p = \Delta_r H(T), \quad (9)$$

где $\Delta_r G(T)$ и $\Delta_r H(T)$ – энергия Гиббса и энтальпия химической реакции при постоянном P , зависящие только от температуры. Поэтому мы вновь не указываем индекс состава, а основная проблема расчета связана именно с температурной зависимостью. Для этого воспользуемся соотношением

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H(T)}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p(T), \quad (10)$$

где $\Delta_r C_p(T)$ – изменение C_p с температурой. Для реакции $\sum_{i=1}^n \nu_i R_i = 0$ (ν_i – стехиометрические коэффициенты веществ R_i)

$$\Delta_r C_p(T) = \sum_{i=1}^n \nu_i C_{pi}(T), \quad (11)$$

Для температурной зависимости теплоемкости чистых веществ $C_{pi}(T)$ предлагается много соотношений, но для жидкостей, и в достаточно узком температурном интервале смещения равновесия, вполне корректной является зависимость [21]:

$$C_{pi}(T) = a_i T + b_i, \quad (12)$$

где коэффициенты a_i и b_i , не зависят от T ; их значения для многих веществ приводятся в справочной литературе [21]. Соответственно для (11) получим:

$$\Delta_r C_p(T) = AT + B, \quad (13)$$

где $A = \sum_{i=1}^n \nu_i a_i$, $B = \sum_{i=1}^n \nu_i b_i$. Изменение $\Delta_r H(T)$ в интервале (T_0, T) может быть представлено формулой

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p(T) dT, \quad (14)$$

где нижние индексы T_0 и T указывают, какой температуре отвечает $\Delta_r H$. С учетом (13) определенный интеграл в уравнении (13) легко вычисляется:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{T_0} + \frac{A}{2}(T^2 - T_0^2) + B(T - T_0). \quad (15)$$

Обозначая символом h_0 алгебраическую сумму слагаемых, относящихся к “исходной” температуре T_0 ,

$$h_0 = \Delta_r H_{T_0} - \frac{A}{2} T_0^2 - B T_0, \quad (16)$$

соотношение (15) можно переписать в следующем виде:

$$\Delta_r H_T = \frac{A}{2} T^2 + B T + h_0. \quad (17)$$

Подставив (17) в уравнение (9) и проинтегрировав в интервале (T_0, T) , получим:

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G(T)}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_p = \frac{A}{2} T^2 + B T + h_0, \quad (18)$$

$$\frac{\Delta_r G_T}{T} = \frac{\Delta_r G_{T_0}}{T_0} + \int_{\frac{1}{T_0}}^{\frac{1}{T}} \left(\frac{A}{2} T^2 + B T + h_0 \right) d \frac{1}{T}, \quad (19)$$

$$\frac{\Delta_r G_T}{T} = \frac{\Delta_r G_{T_0}}{T_0} - \frac{A}{2}(T - T_0) - B \ln \frac{T}{T_0} + h_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (20)$$

$$\Delta_r G_T = -\frac{A}{2} T^2 + \left(\frac{\Delta_r G_{T_0}}{T_0} + \frac{A}{2} T_0 \right) T - B T \ln \frac{T}{T_0} + h_0, \quad (21)$$

где $\Delta_r G_T$ и $\Delta_r G_{T_0}$ – значения энергии Гиббса реакции при температурах T_0 и T , соответственно. Обозначив величину в круглых скобках в (21), постоянную для “исходного состояния”, как g_0 , преобразуем (21) к более удобному виду:

$$g_0 = \frac{\Delta_r G_{T_0} - h_0}{T_0} + \frac{A}{2} T_0, \quad (22)$$

$$\Delta_r G_T = -\frac{A}{2} T^2 + g_0 T - B T \ln \frac{T}{T_0} + h_0. \quad (23)$$

В дальнейших вычислениях (приводимых ниже примерах) будут рассмотрены не только изменения энергии Гиббса, но и вклады в это изменение энтальпии и энтропии реакции. Для этого воспользуемся известным соотношением [2, 10, 14, 16, 21]:

$$\Delta_r G_{T_0} = \Delta_r H_{T_0} - T_0 \Delta_r S_{T_0}, \quad (24)$$

где $\Delta_r S_{T_0}$ – значение энтропии реакции при температуре T_0 . Изменение энтропии прямо связано с изменением теплоемкости, поэтому, используя (13) и интегрируя, получим:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S(T)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r C_p(T)}{T}, \quad (25)$$

$$\Delta_r S_{T_0} = \Delta_r S_{T'} + \int_{T'}^{T_0} \frac{\Delta_r C_p(T)}{T} dT, \quad (26)$$

$$\Delta_r S_{T_0} = \Delta_r S_{T'} + \int_{T'}^{T_0} \left(A + \frac{B}{T} \right) dT, \quad (27)$$

$$\Delta_r S_{T_0} = \Delta_r S_{T'} + A(T_0 - T') + B \ln \frac{T_0}{T'}. \quad (28)$$

Как известно, в практических расчетах часто, или как правило, пренебрегают указанными

Таблица 1. Значения энтальпии реакций этерификации при разных температурах

Система	T , К	$\Delta_r H_T$, кДж/моль	Литература
Уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода	313.15	–3.6	[22]
	298.15	–3.9	[24]
	298.15	–3.7 ^a	[25]
Уксусная кислота – <i>n</i> -бутанол – <i>n</i> -бутилацетат – вода	313.15	–4.7	[23]
	298.15	–4.2 ^b	[26–30]
	298.15	–3.3 ^a	[25]

^aПересчет экспериментальных данных по энтальпии гидролиза.

^bРасчет по данным об энтальпиях образования.

температурными зависимостями энтропии и энтальпии [10, 16, 21] и они принимаются постоянными:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_{T_0} - T \Delta_r S_{T_0}. \quad (29)$$

Это вполне оправдано для узких температурных интервалов и/или малых значений теплоты реакции. К сожалению, это приводило и к “аргументированным”, но не вполне корректным выводам о независимости химического равновесия от температуры при малых значениях теплоты реакции. Далее мы рассмотрим конкретные примеры для таких реакций, а именно для двух реакций синтеза сложных эфиров карбоновых кислот. Также очевидно, что для широких диапазонов температур не следует ожидать линейного изменения теплоемкости. Предлагаемые в литературе аппроксимационные уравнения (см., например [21])

$$C_{pi}(T) = b_{i0} + b_{i1}T + b_{i2}T^2, \quad (30)$$

$$C_{pi}(T) = c_{i0} + c_{i1}T + \frac{c_{i2}}{T^2}, \quad (31)$$

$$C_{pi}(T) = d_{i0} + d_{i1}T + d_{i2}T \ln T, \quad (32)$$

где b_{ik} , c_{ik} , d_{ik} – постоянные коэффициенты, также не являются универсальными, и их выбор зависит от природы веществ и температурных интервалов [21].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Возможно, одним из практически важных направлений применения соотношений, определяющих смещение химического равновесия, является корреляция экспериментальных данных. В качестве примера рассмотрим температурные смещения химического равновесия в системах уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода и уксусная

кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода. Как указано выше, выбор этих систем связан, в частности, с небольшими значениями теплот реакций этерификации, которые часто принимают не зависящими от температуры. Вместе с тем, теплоемкости имеют определенные значения и они, в соответствии с формулой (10), должны отразиться на температурном изменении энтальпии. Эти и некоторые другие вопросы обсуждаются далее на основе экспериментальных данных.

Ранее мы получили экспериментальные данные о тепловых эффектах реакции этерификации в этих системах при 313.13 К [22, 23]. Сравнение этих величин с литературными данными для других температур (табл. 1), на первый взгляд, приводит к противоречивому заключению: температурные изменения $\Delta_r H_T$ для двух эфиров носят противоположный характер. Однако, эти изменения незначительно превышают обычные экспериментальные погрешности определения энтальпии реакции, ~0.3 кДж/моль [22]. Кроме того, отметим, что некоторые данные получены не вполне прямым способом. В частности, в работе 1958 года [25], выполненной в известной термохимической группе проф. Wadsö Лундского университета, исследовались процессы гидролиза эфиров: как известно скорость этой реакции мала в сравнении со скоростью этерификации, что также может приводить к существенным погрешностям.

Корреляция данных может быть проведена с привлечением данных о теплоемкостях. Для этого были проанализированы литературные данные [31–80] о теплоемкости чистых веществ при разных температурах. Представленные на рис. 1 графики $C_p(T)$ показывают, что эти зависимости в интервале 298.15 К – 328.15 К близки линейным и, соответственно, для их описания может быть применено уравнение (11). Отметим, что разброс значений C_p для воды (рис. 1e) в рассматриваемом температурном интервале примерно сравним с разбросом C_p для других веществ, то есть невелик. Соответственно, по данным [31–51] значение C_p

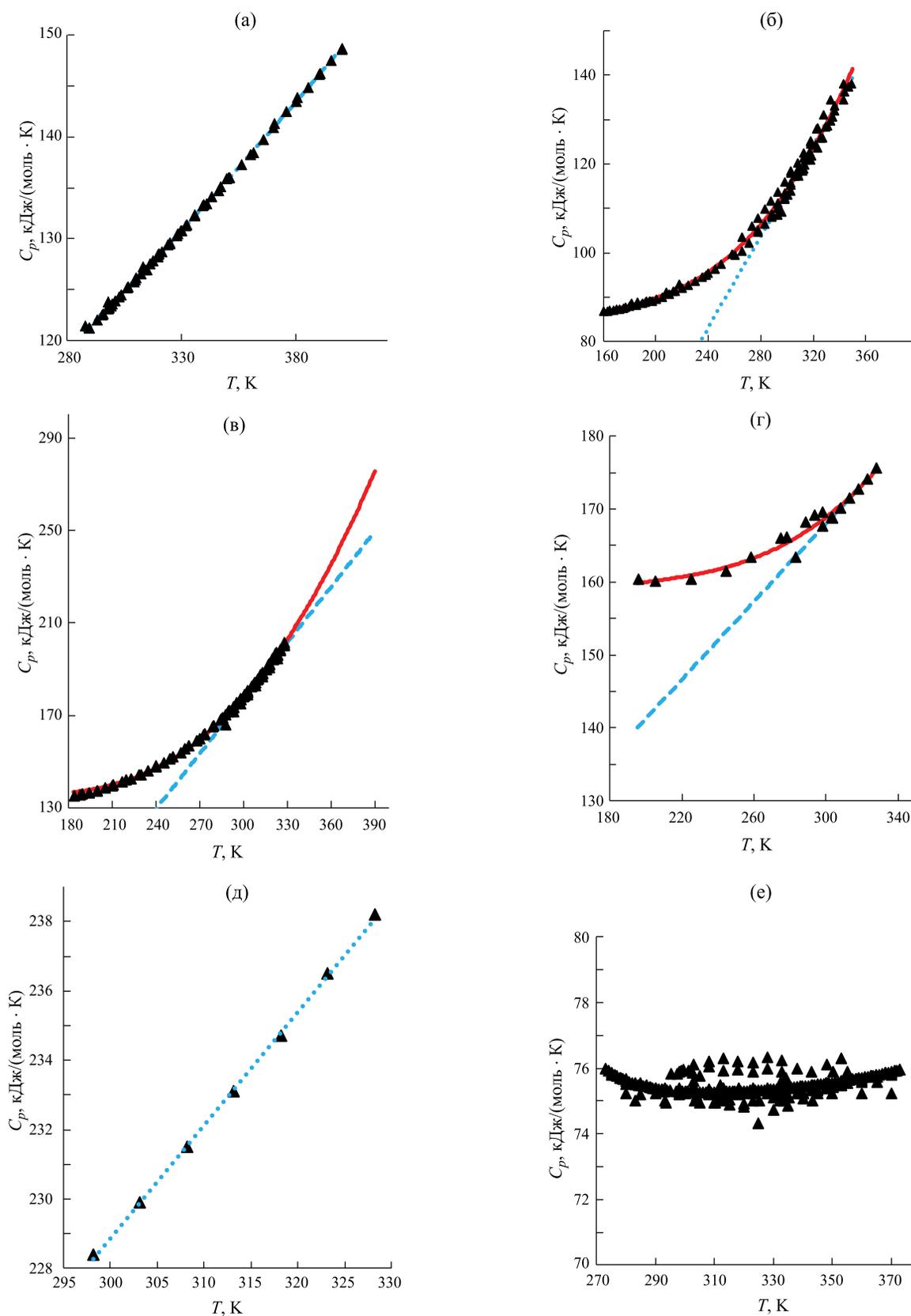


Рис. 1. Зависимости теплоемкости веществ от температуры, $C_p(T)$: а – для уксусной кислоты, б – для этанола, в – для *n*-бутанола, г – для этилацетата, д – для *n*-бутилацетат, е – для воды: (–) – линейная аппроксимация в диапазоне 298.15 К – 328.15 К, (---) – аппроксимация по уравнению (33).

Таблица 2. Коэффициенты уравнений (12) и (33)

Соединение	a_0		a_1		Источники
$C_p(T) = a_0 + a_1 T$ (12)					
Уксусная кислота	0.24		52.47		[53–59]
<i>n</i> -Бутилацетат	0.33		130.74		[60]
Соединение	f_0	f_1	f_2	f_3	Источники
$C_p(T) = f_0 + f_1 T + f_2 T \ln T + f_3 T^2 \ln T$ (33)					
Этанол	–43.14	7.14	–1.35	0.0006	[61–72]
<i>n</i> -Бутанол	1.33	8.80	–1.71	0.0009	[65, 70, 73–77]
Этилацетат	130.74	7.76	–1.42	0.0005	[60, 78–80]

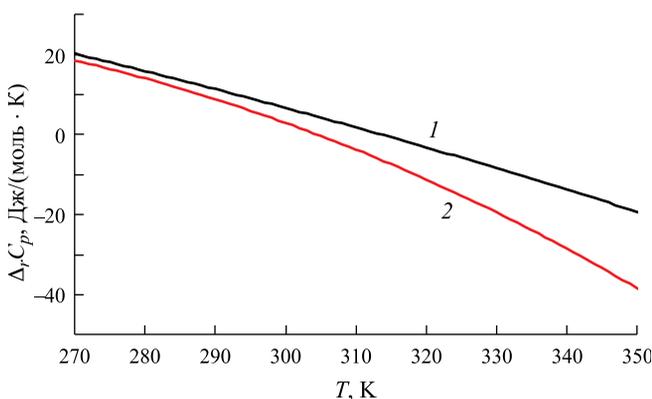


Рис. 2. Зависимости изменения изобарной теплоемкости в ходе реакций синтеза этилацетата (1) и *n*-бутилацетата (2-) от температуры.

для воды (рис. 1e) в интервале 298.15 К – 328.15 К можно считать постоянной величиной. Отметим, что аномальное поведение теплоемкости воды достаточно известно, см. например, [16, 52], но конкретные исследования температурной зависимости [31–51] несколько отличаются, поэтому мы привлекли к оценке C_p для воды указанный большой объем данных.

Для более широкого диапазона, от температуры плавления до температуры кипения, эта тенденция для воды сохраняется: C_p меняется несущественно, в пределах разброса данных разных авторов и имеет значение около 75.5 Дж/(К моль), с погрешностью менее 1%.

Для уксусной кислоты линейная зависимость сохраняется и в широком интервале температур (рис. 1a), поэтому для ее описания достаточно корректно применение уравнения (12); отметим, что более сложные зависимости, уравнения (31) и (32), приводят к таким же результатам. Имеющиеся литературные данные о C_p *n*-бутилацетата включают только линейный интервал 298.15 К – 328.15 К

(рис. 1д), поэтому мы сочли возможным и в этом случае применять зависимость (12).

Зависимости C_p для этанола, *n*-бутанола и этилацетата от температуры имеют более сложную форму: при более низких температурах наблюдаются существенные отклонения от линейного поведения (рис. 1б–г). Аппроксимация на основе соотношений (30)–(32), в частности, приводит к появлению минимума на кривой $C_p(T)$ для этанола. Это известная проблема применения полиномиальных зависимостей $C_p(T)$: как указывается в литературе (см., например [21]), подобные экстремумы, по-видимому, не имеют физического смысла. Поэтому нами было модифицировано соотношение (32) путем введения дополнительного слагаемого:

$$C_{pi}(T) = f_{i0} + f_{i1}T + f_{i2}T \ln T + f_{i3}T^2 \ln T, \quad (33)$$

где $f_{i0}, f_{i1}, f_{i2}, f_{i3}$, – постоянные коэффициенты. С помощью уравнения (33) удалось достаточно адекватно представить зависимости $C_p(T)$ для указанных веществ как гладкие монотонные функции. Коэффициенты уравнений, описывающих температурную зависимость теплоемкостей всех веществ приведены в табл. 2. Рассчитанные по этим уравнениям и уравнению (11) температурные зависимости изменений изобарной теплоемкости в ходе реакций, $\Delta_r C_p(T)$, приведены на рис. 2.

Далее по уравнению (14), с учетом полученных соотношений для теплоемкостей (табл. 2) были рассчитаны изменения энтальпии реакций в диапазоне 273.15–350.15 К. Пропуская достаточно простые, но громоздкие преобразования, приведем конечные формулы, описывающие зависимости $\Delta_r H(T)$ (Дж/моль)

$$\Delta_r H_T = -1.1 \times 10^{-5} T^3 + 0.21 T^2 + 67.47 T - 0.035 T^2 \ln T - 3.3 \times 10^{-5} T^3 \ln T - 19249, \quad (34)$$

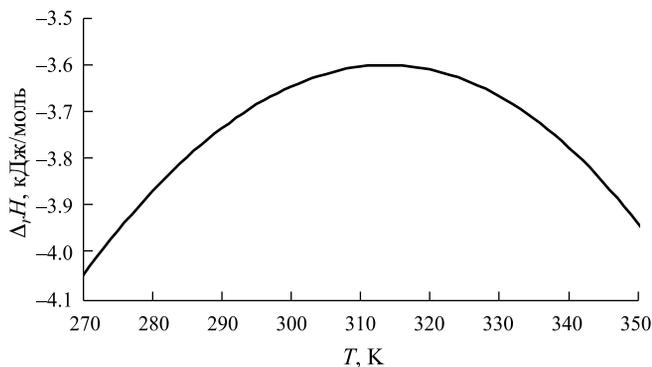


Рис. 3. Зависимость энтальпии реакции этерификации в системе уксусная кислота – этанол – этилацетат – вода от температуры.

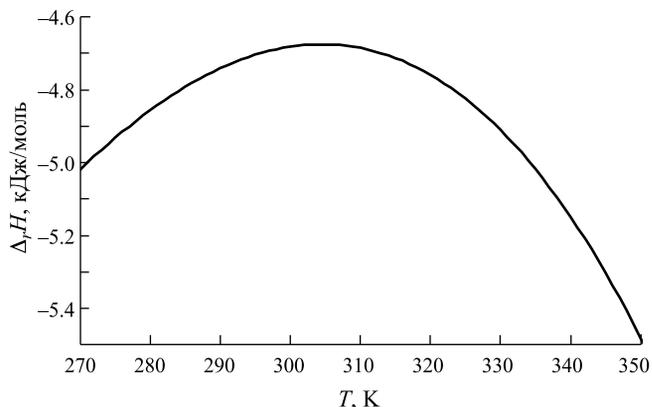


Рис. 4. Зависимость энтальпии реакции этерификации в системе уксусная кислота – *n*-бутанол – *n*-бутилацетат – вода от температуры.

для реакции синтеза этилацетата, в интервале температур от 273.15 К до 350.15 К;

$$\Delta_r H_T = -10^{-4} T^3 - 4.78 T^2 + 152.44 T + 0.86 T^2 \ln T - 3 \times 10^{-4} T^3 \ln T - 15963, \quad (35)$$

для реакции синтеза *n*-бутилацетата, в интервале температур от 273.15 до 350.15 К. Обе зависимости представлены на рис. 3, 4.

Экстремумы на обеих зависимостях не являются исключительным явлением. Это обосновывается как некоторыми экспериментальными данными, например [81], так и непосредственно видом аналитических зависимостей, используемых для представления температурного изменения энтальпии реакций [16, 21, 82]. Кроме того, если ограничиться указанным выше линейным температурным интервалом 298.15–328.15 К, то, с учетом погрешности калориметрического анализа (~ 0.3 кДж/моль), $\Delta_r H$ для обеих систем можно считать постоянной величиной. Сравнение расчетных данных с экспериментальными [22, 24, 25] и [23, 25, 26–30] при 298.15 К подтверждает их согласованность, с учетом экспериментальной погрешности. Таким образом, в данных случаях, определение величины энергии Гиббса реакций, соответственно, констант химического равновесия для разных температур, может проводиться по уравнениям Гиббса–Гельмгольца при условии $\Delta_r H = \text{const}$.

Вернемся вновь к широкому интервалу температур и сравним результаты расчета энергии Гиббса с учетом зависимости энтальпии веществ от температуры и при пренебрежении этой зависимостью. В первом случае подставим соотношения (34) и (35) для энтальпии в уравнение Гиббса–Гельмгольца (8). Для определения константы интегрирования использовали литературные данные

об энтальпии химической реакции [22, 23], энтропии чистых веществ [32, 60, 83–86] и корреляцию температурной зависимости константы равновесия реакции синтеза *n*-бутилацетата [87], так как непосредственная информация об энтропии *n*-бутилацетата в литературе, по нашим сведениям, отсутствует. Полученные, после интегрирования и преобразований, зависимости для реакции синтеза этилацетата и *n*-бутилацетата представлены на рис. 5 и 6 соответственно. Там же приведены кривые $\Delta_r G(T)$, рассчитанные по уравнению (8) в предположении о независимости величин энтальпии веществ от температуры

Эти результаты показывают, что зависимость энергии Гиббса рассматриваемых реакций этерификации в интервале температур 298.15–328.15 К (т.е. и в интервале линейности теплоемкостей) близка к линейной, и допущение о независимости от температуры энтальпии выполняется с хорошей точностью. Кроме того, линейный характер зависимости энергии Гиббса при наличии максимума на кривой энтальпии может указывать на весомый вклад энтропийного фактора ($T\Delta_r S$) в энергию Гиббса при данных температурах.

Вклад энтропии в температурное смещение химического равновесия можно определить по уравнению (24). В то же время, изменение энтропии можно вычислить независимо, с учетом полученных соотношений для теплоемкости. Для иллюстрации ограничимся реакцией синтеза этилацетата. Энтропия этой реакции при 298.15 К ($\Delta_r S_{298.15 \text{ К}}^\circ = 10.8$ Дж/К·моль) была рассчитана по формуле (24) и данным [32, 83–86]. Далее, после подстановки соотношений (12) и (33) для теплоемкостей (см. табл. 2) в уравнение (26), некоторых преобразований и интегрирования, получили формулу для температурного изменения энтропии данной реакции

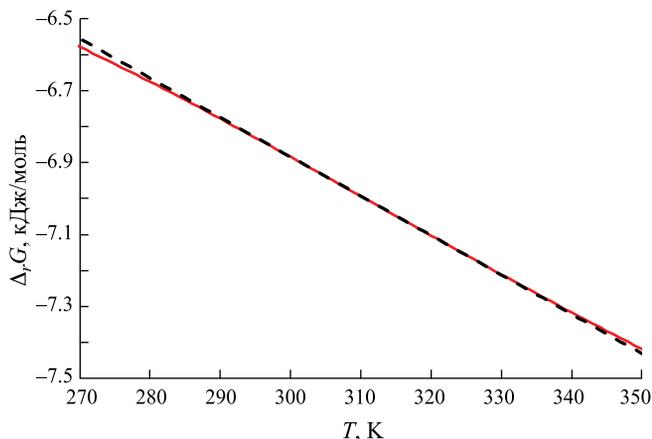


Рис. 5. Зависимости энергии Гиббса реакции синтеза этилацетата от температуры: — с учетом температурной зависимости энтальпии, -- пренебрегая температурной зависимостью энтальпии.

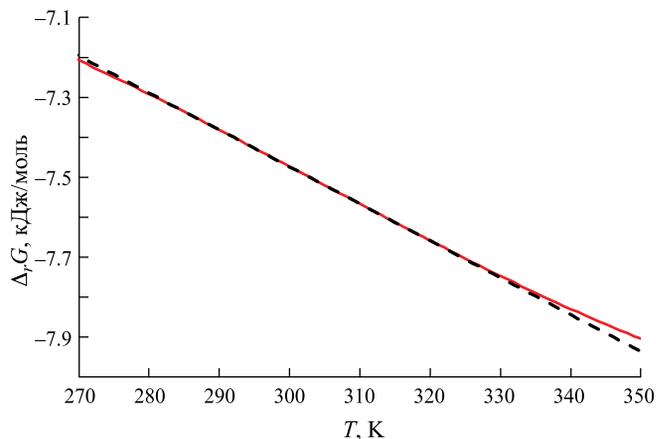


Рис. 6. Зависимости энергии Гиббса реакции синтеза *n*-бутилацетата от температуры: — с учетом температурной зависимости энтальпии, -- пренебрегая температурной зависимостью.

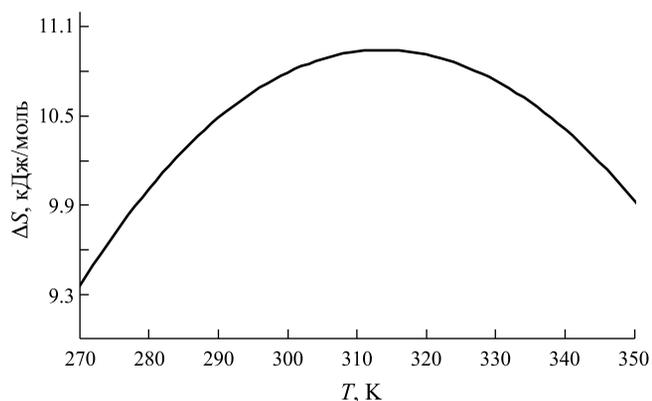


Рис. 7. Зависимость энтропии реакции синтеза этилацетата от температуры.

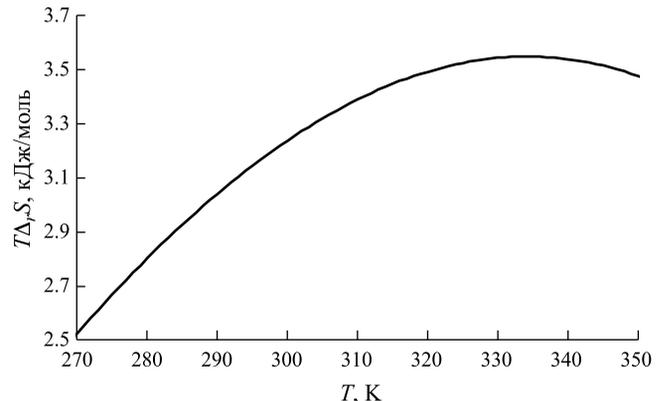


Рис. 8. Зависимость энтропийного вклада $T\Delta_r S$ в энергию Гиббса реакции синтеза этилацетата от температуры.

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{T'} + 67.47 \ln \frac{T}{T'} + 0.45(T - T') + 2.5 \times 10^{-5}(T^2 - T'^2) - 0.07(T \ln T - T' \ln T') - 5 \times 10^{-5}(T^2 \ln T - T'^2 \ln T'). \quad (36)$$

Зависимость $\Delta_r S(T)$ иллюстрируется рис. 7, зависимость энтропийного вклада $T\Delta_r S$ в энергию Гиббса рис. 8. Расчет по уравнению (36) для 313.15 К дает следующее значение энтропии реакции синтеза этилацетата: $\Delta_r S_{313.15 \text{ К}} = 10.9 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$.

Незначительное изменение энтропии реакции также, как и в случае энтальпии, позволяет считать ее примерно постоянной в интервале 298.15 К – 328.15 К.

В целом значения энтропийного фактора $T\Delta_r S$ сопоставимы с величиной энтальпии реакции

(рис. 8). Однако в более широком температурном диапазоне становятся заметными отклонения от линейной зависимости (рис. 6). Аналогичные результаты (здесь не приводятся) получены для реакции синтеза *n*-бутилацетата.

В заключение приведем найденные значения энергии Гиббса и энтальпии для обеих реакций. Для реакции синтеза этилацетата значения энергии Гиббса составили: -6.8 кДж/моль (298.15 К); -7.0 кДж/моль (313.15 К); -7.2 кДж/моль (328.15 К). Для реакции синтеза *n*-бутилацетата: -7.5 кДж/моль (298.15 К); -7.6 кДж/моль (313.15 К); -7.7 кДж/моль (328.15 К). Значения энтальпии для реакции синтеза этилацетата составили -3.66 кДж/моль (298.15 К) и -3.65 кДж/моль (328.15 К); для реакции синтеза *n*-бутилацетата: -4.69 кДж/моль (298.15 К); -4.87 кДж/моль (328.15 К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен анализ возможностей оценки смещения химического равновесия на основе термодинамических соотношений. Исследованы варианты учета температурного смещения равновесия на основе уравнений Гиббса–Гельмгольца, включая возможные схемы расчета. В частности, проанализированы значения энтальпийных и энтропийных вкладов в величину температурного смещения химического равновесия. Конкретные расчеты проведены для двух систем с реакциями синтеза сложного эфира, этилацетата и н-бутилацетата. Предложено интерполяционное уравнение (33), более адекватно описывающее изменение теплоемкости сложных эфиров с температурой. Для этих систем, в определенном диапазоне температур, оказывается возможным применять линейное приближение для оценки температурного смещения энергии Гиббса. Для энтальпии реакции зависимость от температуры незначительна, практически в пределах точности обычного эксперимента. Тем не менее, расчеты показывают определенную и измеримую зависимость энергии Гиббса реакции, соответственно, константы химического равновесия, от температуры. Полученные данные, в целом, согласуются с результатами экспериментов. Результаты могут быть полезны для практической организации процессов синтеза эфиров карбоновых кислот и других соединений в химической технологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: результаты анализа смещения химического равновесия реакций синтеза сложных эфиров – в рамках проекта РФФ №№ 20-73-10007 (<https://rscf.ru/project/20-73-10007/>). Теоретическая часть поддержана грантом РФФ № 21-13-00038.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эренфест П.* // Журн. Русск. физ.-хим. об-ва (часть физич.). 1909. Т. 41. С. 347.
2. *Münster A.* Classical Thermodynamics. London, New York, Sydney, Toronto: Wiley Interscience, 1970. 387 p.
3. *Plank M.* // Ann. Phys. 1934. V. 19. P. 759.
4. *Epstein P.S.* Text book of Thermodynamics. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1937. 406 p.
5. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1–2. Л.: изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.
6. *Русанов А.И., Шульц М.М.* // Вестн. Ленингр. ун-та. 1960. № 4. С. 60.
7. *Тойкка А.М.* Принцип Ле Шателье – Брауна и некоторые вопросы теории устойчивости. В кн. “Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений”. Вып. 7. Под ред. А.В. Сторонкина и В.Т. Жарова. Л.: изд-во ЛГУ, 1985. С. 31.
8. *Toikka A.M.* Stability of Chemical and Phase Equilibrium: Alternative forms of Equations for Thermodynamic Analysis. In Mathematical Chemistry; Hong, W.I., Ed.; Nova Science Publishers, Inc.: Singapore. 2010. P. 509.
9. *Gromov D., Toikka A.* // Entropy. 2020. V. 22. P. 1113. DOI: 10.3390/e22101113.
10. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. Harlow, UK: Longmans, Green and Co., 1954. 533 p.
11. *Gitterman M., Steinberg V.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 847. DOI: 10.1063/1.433076.
12. *Toikka A.M.* // Вестн. Санкт-Петербург. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 1994. Вып. 3 (№ 18). С. 62.
13. *Toikka A.M., Toikka M.A., Trofimova M.A.* // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. No. 4. P. 741. DOI: 10.1007/s11172-012-0106-6.
14. *Kondepudi D., Prigogine I.* Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures. Chichester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. 523 p.
15. *Toikka A.M., Jenkins J.D.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 89. P. 1. DOI: 10.1016/S1385-8947(01)00310-2.
16. *Куреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: “Химия”, 1970. 519 с.
17. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики. М.: изд-во МГУ, 1987. 192 с.
18. *Вревский М.С.* Работы по теории растворов. М.: изд-во АН СССР, 1953. 336 с.
19. *Сторонкин А.В.* О выводах и границах применимости законов М.С. Вревского. В кн.: Вревский М.С. Работы по теории растворов. М.: изд-во АН СССР, 1953. С. 311.
20. *Gibbs J.W.* The Collected Works. V. 1. Thermodynamics. London: Longmans and Green, 1931. 461 p.
21. *Каранетьянц М.Х.* Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с.
22. *Golikova A., Tsvetov N., Samarov A., et al.* // J. Therm. Anal. & Calorim. 2020. V. 139. P. 1301. DOI: 10.1007/s10973-019-08488-y.
23. *Golikova A., Anufrikov Y., Shasherina A., et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2024. (In press).
24. *Wiberg K.B., Waldron R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 7697.
25. *Wadsö I., Bjerrum J., Trætteberg M., et al.* // Acta Chem. Scand. 1958. V. 12. P. 630.
26. *Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P.* Thermochemical Data of Organic Compounds. New York: Chapman and Hall, 1986. 792 p.

27. *Wadso I.* // Acta Chem. Scand. 1966. V. 20. P. 544.
28. *Steele W.V., Chirico R.D., Cowell A.B., et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 1066.
29. *Chase M.W. Jr.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph 9. 1998. P. 1.
30. *Mosselman C., Dekker H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1975. V. 1. P. 417.
31. *Osborne N.S., Stimson H.F., Ginnings D.C.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.) 1939. V. 23. P. 197.
32. *Сирота А.М.* // Инж.-физ. журн. 1963. Т. 6. № 11. С. 52.
33. *Nan Z., Liu B., Tan Z.* // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 915.
34. *Nan Z.D., Tan Z.C.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. V. 76. P. 955.
35. *Ficke L.E., Rodriguez H., Brennecke J.F.* // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. P. 2112.
36. *Yang C., Ma P., Jing F., Tang D.* // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 836.
37. *Yang C., Ma P., Xia S.* // J. Chem. Eng. Chinese Universities. 2002. V. 16. P. 479.
38. *Garcia-Miaja G., Troncoso J., Romani L.J.* Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 161.
39. *Zhao X., Lu S., Gu Z., Liu Z.-G.* // J. Xi'an Jiaotong Univ. 2005. V. 39 № 9. P. 958.
40. *Olson J.D.* // Fluid Phase Equilib. 2001. V. 185. P. 209.
41. *Li W., Xue F., Cheng R.-S.* // Chem. J. Chinese Universities. 2005. V. 26. № 12. P. 2310.
42. *Castagnolo M., Inglese A., Petrella G., et al.* // Thermoch. Acta. 1981. V. 44. P. 67.
43. *Burgdorf R., Zocholl A., Artl W., et al.* // Fluid Phase Equilib. 1999. V. 164 № 2. P. 225.
44. *Lourenco M.J. V., Santos F.J. V., Ramires M.L. V., Nieto de Castro C.A.* // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. № 8. P. 970.
45. *Harris F., Kurnia K.A., Mutalib M.I.A., Murugesan T.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 1. P. 547.
46. *Diedrichs A., Gmehling J.* // Fluid Phase Equilib. 2006. V. 244. № 1. P. 68.
47. *Archer D.G., Carter R.W.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. P. 8563.
48. *Angell C.A., Oguni M., Sichina W.J.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 998.
49. *Egan E.P., Luff B.B.* // J. Chem. Eng. Data. 1966. V. 11. P. 192.
50. *Egan E.P., Luff B.B.* // Ibid. 1966. V. 11. P. 194.
51. *Rodante F., Marrosu G.* // Thermochim. Acta. 1988. V. 136. P. 209.
52. *Фен Дж.* “Машины, энергия, энтропия”, Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. С. 336.
53. *Comelli F., Righetti M.C., Francesconi R.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 306. P. 37.
54. *Martin J.F., Andon R.J. L.* // J. Chem. Thermod. 1982. V. 14. P. 679.
55. *Yang C., Ma P., Tang D., et al.* // Chin J. Chem. Eng. 2002. V. 10(5). P. 604.
56. *Dai L.-Y., Li Q., Lei, M., Chen, Y.-Q.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55(4). P. 1704.
57. *Radulescu D., Jula O.* // Russ. J. Phys. Chem. 1934. V. 26. P. 390.
58. *Timofeev W.* // Izv. Kiewer Polytech. Inst. 1905. V. 20. P. 1.
59. *Casanova C., Wilhelm E., Grolier J.-P.E., Kehiaian H.V.* // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. P. 241.
60. *Oswal S.L., Oswal P., Modi P.S., et al.* // Thermochim. Acta. 2004. V. 410. P. 1.
61. *Альпер Г.А., Пешеходов П.Б., Никифоров М.Ю., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. № 3. С. 652.
62. *Stephens M., Olson J.D.* // Thermochim. Acta. 1984. V. 76. P. 79.
63. *Peleteiro J., Troncoso J., Gonzalez-Salgado D., Valencia J.L., Souto-Caride M.* // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. P. 935.
64. *Benson G.C., D'Arcy P. J.* // J. Chem. Eng. Data. 1982. V. 27. P. 439.
65. *Rubini K., Francesconi R., Bigi A., et al.* // Thermochim. Acta. 2007. V. 452. № 2. P. 124.
66. *Kauer E., Bittrich H.-J.* // Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. “Carl Schorlemmer” Leuna-Merseburg. 1965. V. 7. № 2. P. 73.
67. *Garcia-Miaja G., Troncoso J., Romani L.* // Fluid Phase Equilib. 2008. V. 274. P. 59.
68. *Fortier J.-L., Benson G.C.* // J. Chem. Thermod. 1976. V. 8. P. 411.
69. *Pedersen M.J., Kay W.B., Hershey H.C.* // Ibid. 1975. V. 7. P. 1107.
70. *Williams J.W., Daniels F.* // J. Am. Chem. Soc. 1924. V. 46. P. 903.
71. *Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1929. V. 51. P. 779.
72. *Николаев П.Н., Рабинович И.Б., Лебедев Б.В.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 1294.
73. *Counsell J.F., Hales J.L., Martin J.F.* // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1869.
74. *Zorebski E., Chorazewski M., Tkaczyk M.* // J. Chem. Thermod. 2005. V. 37. P. 281.
75. *Zorebski E., Goralski P.* // Ibid. 2007. V. 39. P. 1601.
76. *Gates J.A., Wood R.H., Cobos J.C., et al.* // Fluid Phase Equilib. 1986. V. 27. P. 137.
77. *Fulem M., Ruzicka K., Ruzicka V.* // Thermochim. Acta. 2002. V. 382. P. 119.
78. *Жданов А.К.* // Журн. общ. химии. 1945. Т. 15. С. 895.
79. *Costas M., Patterson D.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1985. V. 81. P. 2381.

80. *Parks G.S., Huffman H.M., Barmore M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1933. V. 55. P. 2733.
81. *Варущенко Р.М., Пащенко Л.Л., Чуркина А.Ю., Шабанова А.В.* // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 6. С. 1027.
82. *Карякин Н.В.* Основы химической термодинамики: Учеб. пособие для вузов. М.: Издательский центр "Академия", 2003. С. 464.
83. *Haida O., Suga H., Seki S.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1977. V. 9. P. 1133.
84. *Parks G.S., Huffman H.M., Barmore M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1933. V. 55. P. 2733.
85. *Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A.* CODATA Key Values for Thermodynamics, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1984, 1.
86. *Chase M.W.* NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1998, 1–1951.
87. *Grob S., Hasse H.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2005. V. 50. № 1. P. 92.