

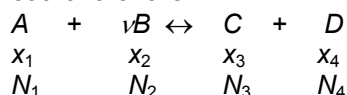
2. Allen F.H. Acta Crystallogr. –2002. – V.58B. P. 380.
3. Руководство по неорганическому синтезу/ Под ред. Г. Брауэра. Т. 5. –М.: Мир, 1985., 360 с.
4. Уильямс У.Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982., 642 с.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. – Л.: Химия, 1965. – 976 с.
6. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 223 с.
7. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. – Л.: Высш. шк., 1985., 455 с.
8. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
9. Смит А. Прикладная ИК – спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
10. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. шк., 1971. – 204 с.
11. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. – Ростов н/Д: Изд-во Ростовск. ун-та, 1986. – 272 с.
12. Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Podberezhskaya N.V., Cherkasova T.G. Synthesis and Crystal Structure of Octa(ε – Caaprolactam) neodium(III) hexa(isothiocyanate)chromate(III) //Inorg. Chem. Commun. –2006. –V.9, N1. –P.4-6.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УЧЕТА НЕИДЕАЛЬНОСТИ ЖИДКИХ СИСТЕМ С ХИМИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЕМ

В.С. Смородинов, Н.М. Оскорбин

Проведено определение постоянных параметров предложенной математической модели химического равновесия в шести системах с реакцией этерификации. Установлена корреляция обобщенных параметров равновесия с термодинамическими константами равновесия, выраженными через активности.

Обычно по равновесным данным, полученным при $T = const$ или $p = const$, вычисляют эмпирические константы равновесия K_N , сложным образом зависящие от аналитического состава системы



$K_N = (N_3 \cdot N_4) / (N_1 \cdot N_2^\nu) = K_a / \Pi_\nu = f(x)$, где x_i , N_i – аналитический и равновесный состав, мольные доли; K_a – термодинамическая константа равновесия, выраженная через активности a_i ; K_N – концентрационная часть константы равновесия; Π_ν – произведение рациональных коэффициентов активности.

Из уравнения изотермы химической реакции следует, что переход к стандартной функции Гиббса

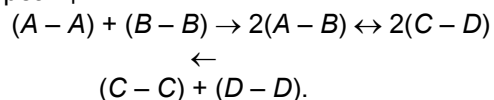
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a$$

предполагает гипотетическое неравновесное стандартное состояние, в котором все значения x_i равны по единице. На практике с помощью аналитической экстраполяции опытных данных по K_N могут быть расчётным пу-

тём реализованы только четыре частных стандартные состояния в каждом жидком компоненте как растворителе с предельными константами равновесия K_A , K_B , K_C и K_D , когда мольная доля только одного соответствующего компонента стремится к единице, а остальных компонентов – к нулю.

Целью данной работы является обоснование математического описания концентрационной зависимости эмпирических констант равновесия K_N в системах произвольного состава и определение основных параметров искомой математической модели с помощью математической обработки экспериментальных данных на примере реакции этерификации ($\nu = 1$).

Согласно предложенной модели равновесия в результате необратимой квазихимической реакции образуются молекулярные пары из исходных молекул, а также из продуктов реакции



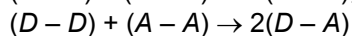
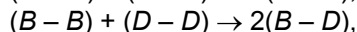
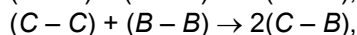
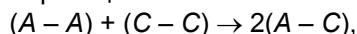
МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УЧЕТА НЕИДЕАЛЬНОСТИ ЖИДКИХ СИСТЕМ С ХИМИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЕМ

В этой модели смесь стехиометрического состава рассматривается как независимый компонент S с константой равновесия $K_N \equiv K_S$. Состав системы выражается через разности, не зависящие от степени полноты протекания реакции

$$\Delta_1 = x_1 - x_2 = N_1 - N_2 = -\Delta_2;$$

$$\Delta_3 = x_3 - x_4 = N_3 - N_4 = -\Delta_4.$$

Для учета неидеальности других бинарных растворителей запишем еще квазихимические реакции



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

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

$$\ln K_N = -\Delta G/RT = f(\Delta_1, \Delta_3)$$

в кратный степенной ряд Тейлора; в нулевом приближении (показатель степени Δ_i не более двух) получим:

$$\ln K_N = a_0 + a_1 \Delta_1 + a_2 \Delta_3 + a_3 \Delta_1^2 + a_4 \Delta_3^2 + a_5 \Delta_1 \Delta_3 + a_6 \Delta_1^2 \Delta_3 + a_7 \Delta_1 \Delta_3^2 + a_8 \Delta_1^2 \Delta_3^2, \quad (1)$$

где a_i – частные производные от искомой функции по переменным состава Δ_1 и Δ_3 , зависящие от температуры и давления. Здесь не рассматриваем на основе (1) выводы выражения для девяти постоянных значений K_i через a_i и всех значений a_i через K_i , а также связанные с этим замены в (1).

На основе 9 расчетных предельных констант равновесия рассмотрены четыре относительные обобщенные параметра равновесия, не зависящие от состава смесей.

$$1. \quad \ln \tilde{I}_1 = \frac{1}{4} \ln(K_A \cdot K_B \cdot K_C \cdot K_D) \quad \text{и}$$

$$\ln(K_S/\tilde{I}_1) = -\frac{1}{2}(a_3 + a_4),$$

$$2. \quad \ln \tilde{I}_2 = \frac{1}{4} \ln(K_{13} \cdot K_{32} \cdot K_{24} \cdot K_{41}) \quad \text{и}$$

$$\ln(K_S/\tilde{I}_2) = -\frac{1}{4}(a_3 + a_4) - \frac{1}{16}a_8.$$

3. Среднее расчетное значение $\ln K_N \equiv \ln \Pi_3$ на основе (1) получено делением объема призмы V в координатах $\ln K_N$ -состав Δ_1, Δ_3 на площадь S концентрационного квадрата $ABCD$, равную двум:

$$\ln \tilde{I}_3 = V/S = a_0 + \frac{1}{6}(a_3 + a_4) + \frac{1}{90}a_8 \quad \text{и}$$

$$\ln(K_S/\tilde{I}_3) = -\frac{1}{6}(a_3 + a_4) - \frac{1}{90}a_8.$$

4. Среднее геометрическое экспериментальных значений K_N :

$$\ln \tilde{I}_4 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln K_N, \quad \text{где } n - \text{число смесей.}$$

Результаты расчетов обобщенных параметров равновесия приведены в таблице.

Для проведения расчетов по исходному уравнению (1) использованы опубликованные экспериментальные данные по химическому равновесию реакций этерификации. Перечень систем следующий (нумерация систем совпадает с последующей таблицей).

1. Уксусная кислота (A) – этиловый спирт (B) – этилацетат (C) – вода (D).

2. Уксусная кислота – метиловый спирт – метилацетат – вода.

3. Уксусная кислота – пропиловый спирт – пропилацетат – вода.

4. Уксусная кислота – 1-пентанол – н-амилацетат – вода.

5. Уксусная кислота – изоамиловый спирт – изоамилацетат – вода.

6. Муравьиная кислота – изопропанол – изопропилформиат – вода.

Математическая обработка данных по уравнению (1) проведена методом центра неопределенности (МЦН) [1]. Для проведения расчетов задается состав равновесных смесей (N_1, N_2, N_3, N_4) и абсолютные ошибки опытных значений K_N , которые рассчитывались по формуле

$$s\Delta K = K_N (s\Delta N_i) \sum_{i=1}^4 \frac{1}{N_i},$$

где ΔN_i – средняя задаваемая абсолютная ошибка определения концентраций всех компонентов; s – искомый коэффициент в МЦН.

Если какие-то равновесные концентрации оказываются меньше расчетной абсолютной ошибки их определений $N_i < s\Delta N_i$, то такие данные следует исключить из расчетов, ибо при этом возможны большие ошибки при определении экспериментальных значений K_N и расчете постоянных коэффициентов a_i .

Расчеты показали, что все 9 коэффициентов $a_0 \div a_8$ по уравнению (1) определяются только в двух системах № 1 и № 3; в остальных системах вычислялись только коэффициенты $a_0 \div a_5$, так как коэффициенты $a_6 \div a_8$ оказались неустойчивы, а их учет практиче-

ски не влияет на вычисление предельных констант равновесия K_A , K_B , K_C , K_D и K_S . Поэтому для проведения расчетов в (1) допущено упрощение

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

расчетные параметры приведены в таблице 1.

Анализ результатов показал, что при исследуемых значениях $K_a > 1$ все системы с

реакциями обменного взаимодействия могут быть разделены на три группы:

- 1) $K_a > K_S > \Pi_1$ – реакции этерификации со спиртами нормального строения молекул;
- 2) $K_a < K_S < \Pi_1$ – реакции этерификации со спиртами изостроения молекул;
- 3) $K_a = K_S = \Pi_1$ – реакции переэтерификации сложных эфиров спиртами кроме одной системы с участием бутилацетата и н-пропанола, которая относится к первой группе [8].

Таблица 1

Расчетные параметры математической модели (2) химического равновесия реакций этерификации

Расчетные величины	Система					
	1	2	3	4	5	6
Условия	100°	45°	40°	760 мм рт. ст.		55°
Число смесей	26	16	67	45	49	12
$\ln K_S \equiv a_0$	1,260	1,791	1,568	0,670	1,700	0,715
a_1	0,691	-0,974	0,897	1,480	1,290	2,163
a_2	-0,837	0,027	0,343	1,883	-0,934	0,302
a_3	-0,339	-3,818	-1,284	-0,771	-0,276	0,248
a_4	-1,535	1,880	0,369	-3,876	4,198	0,405
a_5	-0,235	11,01	0,259	0,886	-1,297	2,754
$\ln K_A$	1,611	-3,000	1,181	1,379	2,714	3,126
$\ln K_B$	0,230	-1,053	-0,613	-1,582	0,134	-1,200
$\ln K_C$	-1,112	3,698	2,280	-1,324	4,964	1,422
$\ln K_D$	0,561	3,644	1,594	-5,089	6,832	0,818
$\ln K_{13}$	0,660	3,586	2,024	1,411	2,534	2,799
$\ln K_{32}$	0,086	-1,196	0,998	-0,512	1,893	-0,741
$\ln K_{24}$	0,806	4,533	0,784	-1,952	2,178	0,334
$\ln K_{41}$	1,614	-1,697	1,552	-0,915	4,117	1,120
$\ln \Pi_1$	0,323	0,822	1,111	-1,654	3,661	1,042
$\ln \Pi_2$	0,792	1,307	1,339	-0,492	2,681	0,878
$\ln \Pi_3$	0,948	1,468	1,416	-0,105	2,354	0,824
$\ln \Pi_4$	1,238	1,899	1,662	1,073	1,931	0,765
$\ln K_a$	2,315	3,407	2,674	2,655	0,706	–
m	1,114	1,663	1,683	0,830	–	–
$s \cdot \Delta N_i \cdot 10^2$	0,51	1,22	0,55	0,92	0,74	0,34
Источник	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]

Примечание. 1) средние температуры равновесия 109,2 °С в системе № 4 и 108,5 °С – в № 5; 2) перечень систем с их нумерацией указан в тексте

Изотерма поверхности химического равновесия реакции этерификации K_N – состав Δ_1 , Δ_3 в системе №1, рассчитанная по экспериментальным данным [2] и уравнению (1), показана на рисунке.

На основе полученных данных показано, что в ряду подобных систем с уксусной кислотой и спиртами нормального строения наблюдается корреляция

$$\ln \frac{K_a}{K_S} = m \ln \frac{K_S}{\Pi_1} = 2m \ln \frac{K_S}{\Pi_2} = 3m \ln \frac{K_S}{\Pi_3}, \quad (3)$$

где $m = \frac{\ln K_a - \ln K_S}{\ln K_S - \ln \Pi_1} = \frac{394,8 - T}{200,4 - 0,485T}$, T – аб-

солютная температура. Уравнение $m = f(T)$ получено аппроксимацией отношения разностей уравнений изобары реакции $\ln K = A - B/T$ для указанных констант равновесия. Величина $m = 1$ примерно при среднем

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УЧЕТА НЕИДЕАЛЬНОСТИ ЖИДКИХ СИСТЕМ С ХИМИЧЕСКИМ РАВНОВЕСИЕМ

значении температуры в исследуемых системах.

В двухкомпонентных системах $A - B$ в предположении $\Delta_3 = 0$, а $x_1 \equiv x$, $x_2 = 1 - x$ и $\Delta_1 = x_1 - x_2 = 2x - 1$ уравнение (1) принимает вид

$$\ln K_N = b_0 + b_1 x + b_2 x^2. \quad (4)$$

После установления математического смысла коэффициентов b_i с помощью анализа (4) в трех предельных состояниях ($x \rightarrow 0$; $x = 0,5$; $x \rightarrow 1$) и математических преобразований получим вместо (4)

$$\ln K_N = 4x(1-x)\ln K_S + x(2x-1)\ln K_A + (1-x)(1-2x)\ln K_B. \quad (5)$$

Математическая обработка экспериментальных данных по равновесию этерификации в двухкомпонентных системах по (5) показала, например, что в системах уксусная кислота (A) – этиловый спирт (B) [1] и муравьиная кислота – этиловый спирт [9] при повышении температуры расчетная величина K_A уменьшается, а величина K_B увеличивается, что приводит к взаимному пересечению изотерм K_N – состав при разных температурах и аномалии температурной зависимости K_N .

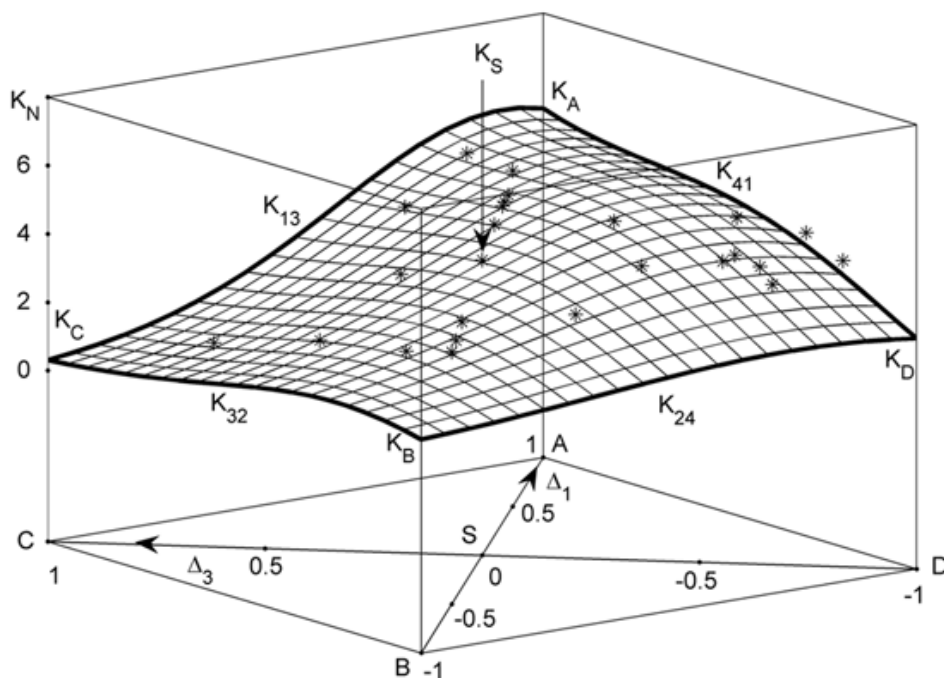


Рисунок 1 – Изотерма поверхности равновесия K_N – состав Δ_1 , Δ_3 в системе уксусная кислота (A) – этиловый спирт (B) – этилацетат (C) – вода (D) при 100°C , рассчитанная по данным [2] и уравнению (1)

ЛИТЕРАТУРА

1. Оскорбин Н.М., Максимов А.В., Жилин С.И. Построение и анализ эмпирических зависимостей методом центра неопределенности // Изв. Алтайск. гос. ун-та. – 1998. – № 1 (6). – С. 37-39.
2. Трофименко А.П. Равновесие химической реакции между уксусной кислотой и этиловым спиртом // Сборник работ по физической химии / Под ред. М.И. Темкина и С.Я. Пшежецкого. – М.-Л., 1947. – С. 283-285.
3. Писаренко Ю.А., Балашов М.И. Математическое моделирование химического равновесия в системе метилацетат – метанол – вода – уксусная

кислота // Журн. физ. химии. – 1979. – Т. 53. – № 7. – С. 1656-1659.

4. Соколов В.А., Маркузин Н.П. Экспериментальные данные о равновесии между жидкостью и паром и химическом равновесии в системе уксусная кислота – пропиловый спирт – вода – пропилацетат. 1982. 12 с. Деп. ВИНТИ №35-82.

5. Lee Liang-sun, Liang Shen-jang. Phase and reaction equilibria of acetic acid – 1-pentanol – water – n-amyl acetat system at 760 mm Hg // Fluid Phase Equil. – 1998. – V. 149. № 1-2. – P. 57-74.

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. – P. 261-278.

7. Туник Е.Е., Жаров В.Т. Химическое и фазовое равновесие в системе изопропанол – муравьиная кислота – вода – изопропилформиат // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. – 1979. – Вып. 3 (№ 16). – С. 113.

8. Панов М.Ю., Матукова Т.Б. Термодинамика алкоголиза сложных эфиров. V. Коэффициенты

активности // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. Физика, химия. – 1989. – Вып. 1 (№ 4). – С. 47-51.

9. Фролова Е.И., Петров А.А., Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. Исследование химического равновесия в системе муравьиная кислота – этиловый спирт – этилформиат – вода // Журн. прикл. химии. – 1991. – № 2. – С. 2524-2529.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Б.П. Шипунов, Н.Н. Ускова

Вода, как уникальный по своим свойствам объект, уже не первое десятилетие привлекает внимание широкого круга исследователей. Однако до настоящего времени практически не существует прямого метода позволяющего фиксировать и объяснять структурные изменения и фазовые переходы в воде и водных растворах. Из широкого диапазона концентраций именно разбавленные растворы электролитов отвечают по своей структуре наименьшему возможному изменению структуры воды. В этой связи изучение свойств водных растворов электролитов представляет несомненный научный интерес в связи с чем изучение изменения свойств, связанных с изменением структуры разбавленных водных растворов электролитов, под воздействием факторов окружающей среды представляет предмет наших исследований. Ранее нами был предложен способ измерения емкостного тока методом вольтамперометрии [1]. Емкостная природа, измеряемой нами компоненты тока, доказана наличием линейной зависимости данной компоненты от скорости развертки потенциала. Также для 13 растворов (LiCl, NaCl, KCl, CsCl, KClO₄, RbClO₄, Mg(ClO₄)₂, NaF, KF, KBr, KI, NaI, Na₂SO₄), различных по природе ионов и концентрации (10⁻¹-10⁻⁴ моль/л), была изучена зависимость емкостного тока от потенциала. Полученные и неоднократно воспроизведенные данные хорошо коррелируются с известными из литературы физическими характеристиками, например, подвижность ионов, разность кристаллографических радиусов ионов, плотность молекул воды вокруг ионов, коэффициенты активности воды в растворах [2]. Полученный экспериментальный базис по-

зволил произвести выбор нескольких растворов, имеющих принципиальные различия по величине емкостного тока.

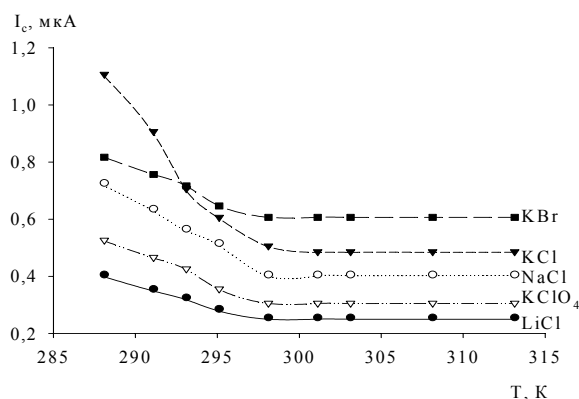


Рисунок 1 – Зависимость емкостного тока от температуры для неомагнитических растворов: концентрации растворов 0,1 моль/л, E=-0,5 В

Для дальнейших исследований были выбраны растворы LiCl, NaCl, KCl, KBr, KClO₄, Na₂SO₄ концентрации 10⁻¹ моль/л. Растворы содержат ионы с положительной (Li⁺, Na⁺, SO₄²⁻) и отрицательной (K⁺, Cl⁻, Br⁻, ClO₄⁻) гидратацией, одно- и двухзарядные ионы, различающиеся по склонности к специфической сорбции на поверхности электрода. Для выбранного ряда растворов была исследована зависимость емкостного тока, зарегистрированного в растворе, от температуры раствора. Ячейка термостатировалась, с точностью ±0,5 К.

Из рис. 1 видно, что с понижением температуры ниже 25°C емкостной ток пропорционально возрастает. При температуре вы-