

УДК 677.014

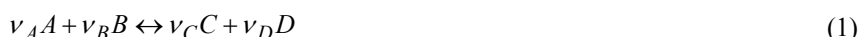
КОНСТАНТА РІВНОВАГИ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ В РОЗЧИНІ

Я.О. РОМАНКЕВИЧ, О.О. ГАРАНІНА, О.В. РОМАНКЕВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

Отримано вирази для константи рівноваги хімічної реакції в розчині без застосування традиційних підходів теорії розчинів, пов'язаних з використанням термодинаміки газів
Об'єкти та методи дослідження

Константа рівноваги для оборотної хімічної реакції



у суміші ідеальних газів, в ідеальному розчині визначається підстановкою рівняння (2) в умову рівноваги (рівняння (3)) [1–4]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i; \quad (2)$$

$$\sum v_i \mu_i = 0; \quad (3)$$

$$\sum v_i (\mu_i^0 + RT \ln x_i) = 0, \quad (4)$$

де v_i – стехіометричний коефіцієнт; μ_i^0 – хімічний потенціал i -ого компонента в стандартному стані; x_i – мольна частка. В суму $\sum v_i \mu_i$ складові для вхідних речовин реакції (1) входять зі знаком «-», а для продуктів реакції зі знаком «+».

В результаті отримуємо таке рівняння для константи рівноваги реакції (1) в ідеальному розчині (K_N):

$$\Delta\mu^0 = -RT \ln \frac{x_C^{v_C} x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} = -RT \ln K_N, \quad (5)$$

де
$$K_N = \exp(-\Delta\mu^0 / RT). \quad (6)$$

Аналогічне рівняння з заміною концентрацій активностями (активність $a_i = \gamma_i x_i$, де γ_i – коефіцієнт активності) використовується при розгляді константи рівноваги (термодинамічної константи розподілу) процесу рідинної екстракції у таких системах: неелектроліт – неелектроліт (рівняння (7)) [5], спорідненості дисперсних барвників до волокна при фарбуванні (рівняння(8)) [6]:

$$K_T = \bar{a} / a = \exp[-(\bar{\mu}^0 - \mu^0) / RT], \quad (7)$$

де $\bar{\mu}^0$, μ^0 , \bar{a} та a – стандартні хімічні потенціали, активності розчиненої речовини в екстрагенті та в початковому розчині, відповідно.

$$K = c_F / c_W = \exp[-(\mu_F^0 - \mu_W^0) / RT], \quad (8)$$

де μ_F^0 , μ_W^0 , c_F и c_W , c_F – стандартні хімічні потенціали, концентрації барвника у волокні та у водному розчині, відповідно.

При виразі концентрацій в мольних частках стандартний хімічний потенціал у рівняннях (2), (7), (8) відповідає хімічному потенціалу чистої речовини при аналогічних температурі та тиску.

В цьому випадку термодинамічна константа розподілу при рідинній екстракції [5] та спорідненість дисперсного барвника до волокна дорівнюють 1, незалежно від природи речовин, що беруть участь у процесі. При виразі концентрації в моль/літр стандартний хімічний потенціал при екстракції та фарбуванні відповідатиме хімічному потенціалу розчиненої речовини при концентрації 1 моль/літр (гіпотетичний розчин, який має властивості нескінченно розбавленого розчину [1–4]). У цьому випадку константа рівноваги залежатиме від різниці хімічних потенціалів або речовини, що екстрагується, або барвника в гіпотетичних ідеальних розчинах. Таким чином, перенесення підходів, що використовуються для газів, на розчини, зокрема, на розчини неелектролітів [1–7] призводить до рівнянь (7) і (8), в яких константа рівноваги якісно залежить від способу виразу концентрації.

Постановка завдання

Мета роботи: отримати вираз для константи рівноваги оборотної хімічної реакції в розчині без використання традиційних підходів теорії розчинів, пов'язаних із застосуванням термодинаміки газів та активностей замість концентрацій.

Результати та їх обговорення

Розглянемо оборотну реакцію (1) в регулярному розчині, приймаючи, що при змішуванні ентальпія не дорівнює нулю, а зміна ентропії i -ого компонента (Δs_i) відповідає зміні парціальної мольної ентропії при утворенні ідеального розчину [3, 7]: $\Delta s_i = -R \ln x_i$.

При встановленні рівноваги реакції в розчині зміна вільної енергії в системі відбувається за рахунок таких двох процесів: хімічної реакції та розчинення. Хімічний потенціал компонентів при рівновазі не залежить від засобу його досягнення. З цієї причини хімічний потенціал компонента при рівновазі можливо розділити на складові (підрядковий індекс R – для реакції, індекс S – для розчинення): $\mu_i = \mu_{Ri} + \Delta\mu_{Si}$. μ_{Ri} – хімічний потенціал i -ого компонента в індивідуальному стані при температурі та тиску, відповідному умовам рівноваги, де $\Delta\mu_{Si}$ – зміна хімічного потенціалу за рахунок розчинення компонентів в умовах рівноваги. $\Delta\mu_{Si} = \Delta h_{Si} + RT \ln x_i$, Δh_{Si} – зміна парціальної мольної ентальпії при розчиненні.

Величина μ_{Ri} є сумою стандартного ізобарного потенціалу утворення з елементів [1] i -ого компонента реакційної суміші при $\approx 0,1$ МПа і 298^0K ($\Delta\mu_i^0$ або $\Delta G_{обр}^0$ по [1]) та зміни хімічного потенціалу ($\Delta\mu_i$), пов'язаного з переходом до температури та тиску, при яких реалізується рівновага оборотної реакції:

$$\mu_{Ri} = \Delta\mu_i^0 + \Delta\mu_i. \quad (9)$$

Підстановка значень μ_{Ri} і $\Delta\mu_{Si}$ у рівняння (3) призводить до такого результату:

$$\sum v_i(\mu_{Ri} + \Delta\mu_{Si}) = \sum v_i(\mu_{Ri} + \Delta h_{Si} + RT \ln x_i) = 0; \quad (10)$$

$$\Delta\mu_R + \Delta h_S + RT \ln \frac{x_C^{v_C} x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} = 0 \text{ та } K_N = \exp[-(\Delta\mu_R + \Delta h_S)/RT], \quad (11)$$

де $\Delta\mu_R = v_C\mu_{RC} + v_D\mu_{RD} - v_A\mu_{RA} - v_B\mu_{RB}$ і $\Delta h_S = v_C h_{SC} + v_D h_{SD} - v_A h_{SA} - v_B h_{SB}$.

Для однорідних функцій першого порядку справедливими є такі рівняння [1, 2]:

$$G = \sum n_i \mu_i \quad \text{і} \quad H = \sum n_i h_i, \quad (12)$$

де n_i – число молів i -ого компонента, G і H – вільна енергія та ентальпія реагентів. Як наслідок, $\Delta \mu_R = \Delta G_R$ і $\Delta h_S = \Delta H_S$. ΔG_R – зміна вільної енергії при протіканні оборотної хімічної реакції, що дорівнює різниці між сумою добутків хімічних потенціалів продуктів реакції на відповідні стехіометричні коефіцієнти та аналогічною сумою для реагуючих речовин; ΔH_S – зміна ентальпії при розчиненні, що дорівнює різниці між сумою добутків парціальних мольних ентальпій розчинення продуктів реакції на відповідні стехіометричні коефіцієнти та аналогічною сумою для реагуючих речовин. При рівновазі реакції в регулярному розчині отримуємо:

$$K_N = \exp(-(\Delta G_R + \Delta H_S)/RT) \quad (13)$$

Таким чином, вираз для константи рівноваги оборотної хімічної реакції в регулярному розчині можна отримати без використання традиційних підходів для розчинів, що базуються на термодинаміці газів (коефіцієнти активності, стандартні хімічні потенціали).

У рівнянні (12) величини ΔG_R та ΔH_S належить, по суті, до реальних систем. Для регулярних розчинів розрахунок зміни комбінаторіальної ентропії при змішуванні з використанням моделі ґратки проводиться в припущенні, що розміри комірок в ґратці, що займають компоненти суміші, достатньо близькі, а енергія взаємодії компонентів суміші не впливає на комбінаторіальну ентропію [1-3, 7]. Розрахунок зміни ентропії для бінарних рідких систем з різними розмірами та формою молекул, з достатньо інтенсивною міжмолекулярною взаємодією, що призводить до відхилення від випадкового розподілу молекул в суміші, наприклад до сольватації, достатньо складний, якщо він взагалі можливий [3, 7].

Для формального обліку відхилень реальних систем від регулярних по ентропійному фактору можливе використання ефективної парціальної мольної ентропії ($\Delta s_{ei} = -R \ln(\gamma_{ei} x_i)$) та фактора ефективності (γ_{ei}). Фактор ефективності необхідний, щоб зберегти для реальних розчинів вигляд концентраційної залежності парціальної мольної ентропії, властивий ідеальним розчинам.

Константа рівноваги для оборотної реакції в реальному розчині визначається так:

$$K_N = \gamma_{eN}^{-1} \cdot \exp(-(\Delta G_R + \Delta H_S)/RT) \quad \text{або} \quad \ln K_N = \frac{-(\Delta G_R + \Delta H_S)}{R} \cdot \frac{1}{T} - \ln \gamma_{eN}, \quad (14)$$

де $\gamma_{eN} = \gamma_{eC}^V \gamma_{eD}^V / \gamma_{eA}^V \gamma_{eB}^V$.

Рівняння (13) та (14) у багатьох випадках відображають суттєвий вплив розчинника на константу рівноваги оборотної хімічної реакції у розчині [8–11].

При хімічній реакції, коли $\Delta G_R \gg \Delta H_S$ та $\ln \gamma_{eN} \ll \ln K_N$ та, внаслідок якої впливом розчинника та неідеальністю розчину можна знехтувати, рівняння (14) набуває звичного вигляду (рівняння (15)), проте, ΔG_R не є зміною стандартного хімічного потенціалу в термінах рівняння (2), не залежить від величин коефіцієнтів активностей, оскільки ΔG_R є різницею вільних енергій чистих продуктів реакції та початкових речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реакції:

$$\Delta G_R \cong -RT \ln K_N. \quad (15)$$

Підхід, що призвів до виразу (14) для константи рівноваги оборотної хімічної реакції в реальному розчині, може аналогічним чином використовуватись для коефіцієнта розподілу при рідинній екстракції з протіканням оборотної хімічної реакції між екстрагентом та екстрагованою речовиною.

В окремому випадку рідинної екстракції неелектролітів за відсутності хімічної реакції ($\Delta G_R = 0$) термодинамічний коефіцієнт розподілу (K_T) є таким:

$$\Delta h_S + RT \ln \gamma_{eN} = -RT \ln K_T \text{ та } K_T = \gamma_{eN}^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta h_S}{RT}\right). \quad (16)$$

У рівнянні (16) Δh_S – різниця парціальних мольних ентальпій розчинення екстрагованої речовини в екстрагенті та в початковому розчині, де γ_{eN} – відношення факторів ефективності екстрагованої речовини в екстракті та в початковому розчині.

Процес фарбування дисперсними барвниками, по суті, є процесом екстракції барвника з водного розчину за рахунок розчинення барвника в аморфних ділянках волокноутворюючого полімеру.

Зміна парціальної мольної ентропії низькомолекулярного з'єднання (Δs_2) при розчиненні його з утворенням регулярного розчину в полімері, макромолекули якого складаються з m відрізків [7]:

$$\Delta s_2 = -R \ln \varphi_2 - R(1 - 1/m)\varphi_P, \quad (17)$$

де $\varphi_2 = n_2 / (n_2 + mn_P)$, n_2 – число молів барвника; n_P – число молів полімеру; $\varphi_P = 1 - \varphi_2$. Тоді зміна хімічного потенціалу дисперсного барвника при утворенні регулярного розчину в полімері:

$$\Delta \mu_2 = \Delta h_2 + RT \ln \varphi_2 + RT(1 - 1/m)\varphi_P \quad (18)$$

Припустимо, що розмір відрізків пропорційний розміру сегменту Куна (A). Тоді $m = DP / k_A A$ (DP - ступінь полімеризації, k_A - коефіцієнт пропорційності). При фарбуванні концентрація барвника у волокні $< 4\%$, як наслідок, $n_2 \ll mn_P$ і:

$$\varphi_2 \cong \frac{n_2}{mn_P} = k_A A \frac{n_2}{DP n_P} = k_A A x_2, \quad (19)$$

де $x_2 = n_2 / DP n_P$ - мольна частка барвника при використанні в розрахунках кількості молів ланок полімеру, що повторюються. У такому разі:

$$\Delta s_2 = -R \ln x_2 - R \ln(k_A A) - R(1 - k_A A / DP)(1 - k_A A x_2). \quad (20)$$

В реальному розчині барвника у волокні, наприклад, при сольватації зміна парціальної мольної ентропії може бути представлена з використанням фактора ефективності γ_{Ei} :

$$\Delta s_2 = -R \ln x_2 - R \ln(k_A A \gamma_{E2}) - R(1 - k_A A / DP)(1 - k_A A x_2 \gamma_{E2}). \quad (21)$$

Праву частину рівняння (21) можна подати у вигляді «низькомолекулярної» ($\Delta s_N = -R \ln x_2$) і «полімерної» ($\Delta s_P = -R[\ln(k_A A \gamma_{EP}) + (1 - k_A A / DP)(1 - k_A A x_1 \gamma_{EP})]$) складових. У цьому випадку зміна хімічного потенціалу барвника при утворенні реального розчину в полімері:

$$\Delta \mu_2 = \Delta h_2 + T \Delta s_N + T \Delta s_P. \quad (22)$$

При розчиненні дисперсного барвника у воді зміна хімічного потенціалу (x_1 - мольна частка барвника у водному розчині; розчинність дисперсних барвників у воді < 100 мг/л [6]):

$$\Delta \mu_1 = \Delta h_1 - T \Delta s_1 = \Delta h_1 + RT \ln x_1. \quad (23)$$

Підстановка значень $\Delta\mu_1$ та $\Delta\mu_2$ у рівняння (3) при $\nu_1 = \nu_2 = 1$ і $K = x_2/x_1$ призводить до:

$$K = \exp[-(\Delta h_S + T\Delta s_P) / RT] \quad (24)$$

В рівнянні (24) $\Delta h_S = \Delta h_2 - \Delta h_1$ – різниця парціальних мольних ентальпій розчинення барвника у волокні і у воді.

Складова $T\Delta s_P$ у правій частині рівняння (24) відбиває залежність ентропії змішуванні в системі полімер–барвник від концентрації барвника, ступеня полімеризації та гнучкості макромолекул. Мабуть, ентропійні ефекти, обумовлені полімерною природою субстрата, необхідно враховувати при аналізі спорідненості не тільки дисперсних барвників.

Висновки

Отримані вирази для константи рівноваги оборотної хімічної реакції в розчині, термодинамічного коефіцієнта розподілу в системі неелектроліт – неелектроліт при рідинній екстракції та спорідненості дисперсних барвників без використання традиційних підходів теорії розчинів, пов'язаних з використанням термодинаміки газів і активностей замість концентрацій.

ЛІТЕРАТУРА

42. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А.В. и др. Курс физической химии, т. 1. – М.: Химия, 1964. – 624 с.
43. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. – 510 с.
44. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. – 336 с.
45. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. и др. Термодинамика равновесия жидкость – пар / Под ред. Морачевского А. Г. – Л.: Химия, 1989. – 344 с.
46. Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Г.А.Ягодина. – М.: Химия, 1981. – 400 с.
47. Петерс Р.Х. Текстильная химия (физическая химия крашения). В 2 ч. Ч.1/ Пер. с англ. Под ред. Г.Е.Кричевского.– М.: Легпромбытиздат. – 1989. – 368 с.
48. Кленин В. И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1995. – 736 с.
49. Гаммет Л. Основы физической органической химии. – М.: Мир, 1972. – 534 с.
50. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. – М.: Мир, 1991. – 763 с.
51. Крестов Г. А. Общая характеристика растворов//Современные проблемы химии растворов. – М.: Наука, 1986. – С. 5-34.
52. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.

Надійшла 08.09.2008