

Я. О. Романкевич, О. А. Гаранина, О. В. Романкевич

Константа равновесия реакции в растворе*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Р. Я. Белевцевым)*

Отримано вирази для константи рівноваги зворотної хімічної реакції в розчині, термодинамічного коефіцієнта розподілу в системі неелектроліт — неелектроліт під час рідинної екстракції та спорідненості дисперсних барвників без застосування традиційних підходів теорії розчинів, пов'язаних з використанням термодинаміки газів.

Константа равновесия для обратимой химической реакции



в смеси идеальных газов и в идеальном растворе определяется подстановкой выражения (2) в условие равновесия (3) [1]:

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

$$\sum \nu_i \mu_i = 0, \quad (3)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент; μ_i^0 — химический потенциал i -го компонента в стандартном состоянии; x_i — мольная доля. В $\sum \nu_i \mu_i$ слагаемые для исходных веществ реакции (1) входят со знаком минус, а для продуктов реакции — со знаком плюс.

В итоге, константа равновесия в идеальном растворе (K_N) описывается выражением

$$\Delta\mu^0 = -RT \ln \frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}} = -RT \ln K_N \quad \text{и} \quad K_N = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^0}{RT}\right), \quad (4)$$

где $\Delta\mu^0 = \nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0$.

Аналогичное уравнение используется как для термодинамической константы распределения (K_T) процесса жидкостной экстракции в системах неэлектролит — неэлектролит [2], так и для сродства дисперсных красителей к волокну при крашении [3]:

$$K_T = \frac{\bar{a}}{a} = \exp\left(-\frac{\bar{\mu}^0 - \mu^0}{RT}\right), \quad (5)$$

$$K = \frac{c_F}{c_W} = \exp\left(-\frac{\mu_F^0 - \mu_W^0}{RT}\right), \quad (6)$$

где $\bar{\mu}^0$, μ^0 , \bar{a} и a — стандартные химические потенциалы, активности растворенного вещества в экстрагенте и в исходном растворе соответственно; μ_F^0 , μ_W^0 , c_F и c_W — стандартные химические потенциалы, концентрации красителя в волокне и в водном растворе соответственно.

При значении концентраций в мольных долях стандартный химический потенциал в уравнениях (2), (5), (6) соответствует химическому потенциалу чистого вещества при аналогичных температуре и давлении. В этом случае константа распределения при экстракции и сродство дисперсного красителя к волокну равны 1 независимо от природы соединений, участвующих в процессе. При значении концентрации в молях на литр стандартный химический потенциал при экстракции и крашении будет соответствовать химическому потенциалу растворенного вещества при концентрации 1 моль/л. Во втором случае константа равновесия будет зависеть от разности химических потенциалов либо экстрагируемого вещества, либо красителя в гипотетических идеальных растворах. Таким образом, перенос подходов, применяемых для газов, на растворы [1] приводит к уравнениям (5) и (6), в которых константа равновесия качественно зависит от способа выражения концентрации.

В настоящем сообщении авторами получено выражение для константы равновесия обратимой химической реакции в растворах неэлектролитов без использования традиционных подходов теории растворов, связанных с применением термодинамики газов и активностей вместо концентраций.

Рассмотрим обратимую реакцию (1) в регулярном растворе, принимая, что при смешении энтальпия не равна нулю, а изменение энтропии i -го компонента (Δs_i) соответствует изменению парциальной мольной энтропии при образовании идеального раствора [4, 5]: $\Delta s_i = -R \ln x_i$.

При установлении равновесия в растворе изменение свободной энергии происходит за счет двух процессов: химической реакции и растворения. Химический потенциал компонентов при равновесии возможно разделить на составляющие (подстрочный индекс R для реакции, индекс S для растворения): $\mu_i = \mu_{Ri} + \Delta\mu_{Si}$. μ_{Ri} — химический потенциал i -го компонента в индивидуальном состоянии при температуре и давлении, соответствующих условиям равновесия, $\Delta\mu_{Si}$ — изменение химического потенциала за счет растворения компонентов в условиях равновесия, $\Delta\mu_{Si} = \Delta h_{Si} + RT \ln x_i$, Δh_{Si} — изменение парциальной мольной энтальпии при растворении.

Величина μ_{Ri} является суммой стандартного изобарного потенциала образования из элементов i -го компонента реакционной смеси ($\Delta\mu_{обр\ i}^0$ или $\Delta G_{обр}^0$, по [6]) и изменения химического потенциала ($\Delta\mu_i$), связанного с переходом к температуре и давлению, при которых реализуется равновесие обратимой реакции:

$$\mu_{Ri} = \Delta\mu_{обр\ i} + \Delta\mu_i. \quad (7)$$

Подстановка значений μ_{Ri} и $\Delta\mu_{Si}$ в уравнение (3) приводит к

$$\sum \nu_i(\mu_{Ri} + \Delta\mu_{Si}) = \sum \nu_i(\mu_{Ri} + \Delta h_{Si} + RT \ln x_i) = 0, \quad (8)$$

$$\Delta\mu_R + \Delta h_S + RT \ln \frac{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}} = 0 \quad \text{и} \quad K_N = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_R + \Delta h_S}{RT}\right), \quad (9)$$

где $\Delta\mu_R = \nu_C\mu_{RC} + \nu_D\mu_{RD} - \nu_A\mu_{RA} - \nu_B\mu_{RB}$; $\Delta h_S = \nu_C h_{SC} + \nu_D h_{SD} - \nu_A h_{SA} - \nu_B h_{SB}$.

Для однородных функций первого порядка справедливы уравнения [1]:

$$G = \sum n_i \mu_i \quad \text{и} \quad H = \sum n_i h_i, \quad (10)$$

где n_i — число молей i -го компонента; G и H — свободная энергия и энтальпия реагентов. Как следствие, $\Delta\mu_R = \Delta G_R$ и $\Delta h_S = \Delta H_S$. ΔG_R — изменение свободной энергии

при протекании обратимой химической реакции, равное разности между суммой произведений химических потенциалов продуктов реакции на соответствующие стехиометрические коэффициенты и аналогичной суммой для реагирующих веществ; ΔH_S — изменение энтальпии при растворении, равное разности между суммой произведений парциальных мольных энтальпий растворения продуктов реакции на соответствующие стехиометрические коэффициенты и аналогичной суммой для реагирующих веществ. Следовательно, при равновесии реакции в регулярном растворе:

$$K_N = \exp\left(-\frac{\Delta G_R + \Delta H_S}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_R}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_R + \Delta H_S}{RT}\right). \quad (11)$$

Таким образом, константа равновесия обратимой химической реакции в регулярном растворе может быть получена без использования обычных подходов к растворам, базирующихся на термодинамике газов (коэффициенты активности, стандартные химические потенциалы).

Для регулярных растворов расчет изменения комбинаториальной энтропии при смешении с использованием решеточной модели проводится в предположении, что размеры ячеек, занимаемых компонентами смеси, достаточно близки, а энергия взаимодействия компонентов смеси не влияет на комбинаториальную энтропию. Расчет изменения энтропии для бинарных жидких систем с различными размерами и формой молекул, с достаточно интенсивным межмолекулярным взаимодействием, которое приводит к отклонению от случайного распределения молекул в смеси, например к сольватации, затруднен [4, 5].

Чтобы сохранить для реальных растворов вид концентрационной зависимости парциальной мольной энтропии, присущий идеальным растворам, возможно использование эффективной парциальной мольной энтропии ($\Delta s_{ei} = -R \ln(\gamma_{ei} x_i)$) и фактора эффективности (γ_{ei}). Константа равновесия для обратимой реакции в реальном растворе:

$$K_N = \gamma_{eN}^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta G_R + \Delta H_S}{RT}\right), \quad (12)$$

где $\gamma_{eN} = \gamma_{eC}^{\nu_C} \gamma_{eD}^{\nu_D} / \gamma_{eA}^{\nu_A} \gamma_{eB}^{\nu_B}$.

Уравнения (11) и (12) отражают существенное во многих случаях влияние растворителя на константу равновесия обратимой химической реакции в растворе [6, 7].

При химической реакции, когда $\Delta G_R \gg \Delta H_S$, $\ln \gamma_{eN} \ll \ln K_N$ и, как следствие, влиянием растворителя и неидеальностью раствора можно пренебречь, уравнение (12) примет привычный вид (уравнение (13)), однако ΔG_R не является изменением стандартного химического потенциала в терминах уравнения (2):

$$\Delta G_R \cong -RT \ln K_N. \quad (13)$$

Для жидкостной экстракции неэлектролитов при отсутствии химической реакции ($\Delta G_R = 0$) термодинамический коэффициент распределения:

$$K_T = \frac{x_2}{x_1} = \gamma_{eN}^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta h_S}{RT}\right), \quad (14)$$

где Δh_S — разность парциальных мольных энтальпий растворения извлекаемого вещества в экстрагенте и в исходном растворе; γ_{eN} — отношение факторов эффективности извлекаемого вещества в экстракте и в исходном растворе; x_2 и x_1 — мольные доли при равновесии извлекаемого вещества в экстракте и в исходном растворе соответственно.

Процесс крашения дисперсными красителями, по сути, является процессом экстракции красителя из водного раствора за счет растворения красителя в аморфных областях волокнообразующего полимера.

Изменение парциальной мольной энтропии низкомолекулярного соединения (Δs_2) при растворении его с образованием регулярного раствора в полимере, макромолекулы которого состоят из m отрезков [7]:

$$\Delta s_2 = -R \ln \varphi_2 - R \left(1 - \frac{1}{m}\right) \varphi_P, \quad (15)$$

где $\varphi_2 = n_2/(n_2 + mn_P)$: n_2 — число молей красителя, n_P — число молей полимера, $\varphi_P = 1 - \varphi_2$.

Примем, что размер отрезков пропорционален размеру сегмента Куна (A). Тогда $m = DP/k_A A$ (DP — степень полимеризации; k_A — коэффициент пропорциональности). При крашении концентрация красителя в волокне $< 4\%$, как следствие, $n_2 \ll mn_P$ и

$$\varphi_2 \cong \frac{n_2}{mn_P} = k_A A \frac{n_2}{DP n_P} = k_A A x_2 \quad (16)$$

(здесь $x_2 = n_2/DP n_P$ — мольная доля красителя при использовании в расчетах количества молей повторяющихся звеньев полимера). В таком случае

$$\Delta s_2 = -R \ln x_2 - R \ln(k_A A) - R(1 - k_A A/DP)(1 - k_A A x_2). \quad (17)$$

В реальном растворе красителя в волокне, например, при сольватации изменение парциальной мольной энтропии может быть представлено с использованием фактора эффективности γ_{Ei} :

$$\Delta s_2 = -R \ln x_2 - R \ln(k_A A \gamma_{E2}) - R(1 - k_A A/DP)(1 - k_A A x_2 \gamma_{E2}). \quad (18)$$

Правую часть уравнения (18) можно представить в виде суммы “полимерной” ($\Delta s_P = -R[\ln(k_A A \gamma_{EP}) + (1 - k_A A/DP)(1 - k_A A x_1 \gamma_{EP})]$) и “низкомолекулярной” ($\Delta s_N = -R \ln x_2$) составляющих. Изменение химического потенциала красителя при образовании реального раствора в полимере

$$\Delta \mu_2 = \Delta h_2 - T \Delta s_N - T \Delta s_P = \Delta h_2 + RT \ln x_2 - T \Delta s_P \quad (19)$$

При растворении дисперсного красителя в воде изменение химического потенциала (x_1 — мольная доля красителя в водном растворе; растворимость дисперсных красителей в воде < 100 мг/л):

$$\Delta \mu_1 = \Delta h_1 - T \Delta s_1 = \Delta h_1 + RT \ln x_1. \quad (20)$$

Подстановка значений $\Delta \mu_1$ и $\Delta \mu_2$ в уравнение (3) при $\nu_1 = \nu_2 = 1$ и $K = x_2/x_1$ приводит к

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta h_S - T \Delta s_P}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta s_P}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_S}{RT}\right). \quad (21)$$

В уравнении (21) $\Delta h_S = \Delta h_2 - \Delta h_1$ — разность парциальных мольных энтальпий растворения красителя в волокне и в воде.

Слагаемое $T\Delta s_P$ в правой части уравнения (21) отражает зависимость энтропии смешения в системе полимер — краситель от концентрации красителя, степени полимеризации и гибкости макромолекул. По-видимому, вклад энтропийных эффектов, обусловленных полимерной природой субстрата, необходим при анализе средства не только дисперсных красителей.

Таким образом, получены выражения для константы равновесия обратимой химической реакции в растворе, термодинамического коэффициента распределения в системе неэлектролит — неэлектролит при жидкостной экстракции и средства дисперсных красителей без применения традиционных подходов теории растворов, связанных с использованием термодинамики газов и активностей вместо концентраций.

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск: Наука, 1966. — 510 с.
2. Ягодина Г. А., Каган С. З., Тарасов В. В. и др. Основы жидкостной экстракции / Под ред. Г. А. Ягодина. — Москва: Химия, 1981. — 400 с.
3. Петерс Р. Х. Текстильная химия (физическая химия крашения): В 2 ч. Ч. 1 / Под ред. Г. Е. Кричевского: Пер. с англ. — Москва: Легпромбытиздат, 1989. — 368 с.
4. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. — Ленинград: Химия, 1987. — 336 с.
5. Кленин В. И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. — Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1995. — 736 с.
6. Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремич Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии, Т. 1. — Москва: Химия, 1964. — 624 с.
7. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. — Москва: Мир, 1991. — 763 с.
8. Фиалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. — Ленинград: Химия, 1990. — 240 с.

Киевский национальный университет
технологий и дизайна

Поступило в редакцию 18.02.2009

Ya. O. Romankevich, O. A. Garanina, O. V. Romankevich

The reaction equilibrium constant for a solution

The formulas for the equilibrium constant of a reversible chemical reaction in a solution, the thermodynamic distribution coefficient for the nonelectrolyte-electrolyte system under fluid extraction, and the affinity of dispersed dyes are obtained without the use of traditional approaches of the theory of solutions involving the thermodynamics of gases.