

ных плит, фотокалориметрическим методом с использованием ацетилацетона // Плиты и фанера.— 1987.— № 12.— С. 16—19.

Поступила 23 июля 1990 г.

УДК 541.127 : 547.458

## УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ЕДИНОГО ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА

С. А. ПАЮСОВ, В. С. КРЫЛОВ, Л. Н. ШАРЫПОВА

Уральский лесотехнический институт

Известно, что химическая кинетика не имеет универсальных уравнений, способных описать кинетические кривые равновесных реакций при выходе их в область периода, где они становятся параллельными оси времени. Уравнения продолжают неадекватно описывать уменьшение содержания начальных реагентов и в то время, когда этого изменения не происходит.

В данной работе приведен способ получения кинетического уравнения Паюсова — Крылова (ПК), позволяющего по небольшому числу экспериментальных данных о содержании одного из реагентов (основного, наименьшего по начальному содержанию) предсказать и вычислить равновесие (или его отсутствие) в конце процесса. При этом мы исходим из феноменологического представления, что скорость превращения реагента в реакции зависит не только от его содержания, но и от его химической предрасположенности к реакции, термодинамического состояния в этой химической среде, которое удобно выразить или потенциалом Гиббса ( $G$ ), если процесс осуществляется при постоянном давлении, или Гиббса — Гельмгольца, если он идет при постоянном объеме. Эта концепция может быть выражена уравнением

$$dn/dt = IG, \quad (1)$$

где  $n$  — число частиц превращающегося реагента;  
 $t$  — время;  
 $I$  — коэффициент пропорциональности.

По отношению к  $G$  сохраняем первоначальный термин «потенциал», поскольку в уравнении (1) он выражает именно потенциальные возможности основного реагента к дальнейшему превращению.

Введем допущение, что молекулы основного реагента распределены в остальной химической среде (среди других реагентов) и ведут себя в ней как в статистическом фазовом пространстве, т. е. к ним применимо распределение Максвелла — Больцмана:

$$W = n! \prod q_i^{n_i} / n_i!, \quad (2)$$

где  $W$  — термодинамическая вероятность;  
 $q_i$  — статистический вес,

$$q_i = n_i e^{\alpha + \beta E_i}; \quad (3)$$

$\alpha, \beta$  — некоторые константы;

$E_i$  — средняя энергия для  $n_i$  молекул в энергетическом слое  $E_i + \Delta E_i$ .

Воспользуемся известными выражениями

$$G = H - TS; \quad (4)$$

$$S = k \ln W; \quad (5)$$

$$E = \sum n_i E_i; \quad (6)$$

$$S_n = kn\alpha + k\beta E + kn, \quad (7)$$

где  $H$  — энтальпия;  
 $S$  — энтропия\*;  
 $E$  — полная энергия всех молекул основного реагента;  
 $T$  — температура;  
 $k$  — постоянная Больцмана.

Применив их вместе с уравнениями (2) и (3), получим одну из анаформ гипотезы (1):

$$\frac{dc}{c(-\ln c) dt} = -\frac{IG_n}{n \ln c} + IkT \frac{\ln n_0 - 1}{\ln c} + IkT, \quad (8)$$

в которой содержание основного реагента выражено в долях от первоначального количества  $n_0$  или  $c_{m0}$ :

$$c = n/n_0 = c_m/c_{m0}. \quad (9)$$

Здесь  $c_m$  — содержание реагента в любых других физико-химических единицах.

Обозначив

$$\gamma = IkT (\ln n_0 - 1); \quad (10)$$

$$\bar{G} = G_n/n, \quad (11)$$

перепишем уравнение (8) в виде выражения:

$$\frac{dc}{c(-\ln c) dt} = \frac{\gamma - I\bar{G}}{\ln c} + IkT, \quad (12)$$

в котором  $\bar{G}$  относится в среднем к одной молекуле основного реагента.

Уравнение (12) нельзя интегрировать, если в процессе реакции потенциал  $\bar{G}$  будет изменяющейся величиной. Поэтому попытаемся оценить возможные изменения составляющих уравнения (12) при увеличении продолжительности реакции. Для упрощения рассмотрения полагаем, что коэффициент пропорциональности  $I > 0$ . Нет сомнений в том, что числитель первого слагаемого — величина конечная. Отсюда следует, что если в самом начале реакции не все молекулы основного реагента активны, способны к немедленному превращению (т. е. при  $c_0 \neq 1$ ,  $\ln c_0 \neq 0$ ), то все выражение (12) является также конечным при  $t = 0$ . На рис. а это отмечено точками пересечения кривой  $I$  с осью ординат. Очевидно, что первое слагаемое может быть как отрицательным, так и положительным числом, поскольку  $\ln c < 0$  во всем периоде реакции, кроме точки  $c_0 = 1$  при  $t = 0$ . При отрицательных значениях первого слагаемого оно будет вычитаться из второго в периоде реакции до тех пор, пока все выражение (12), непрерывно уменьшаясь, не окажется равным нулю. На рис. а это показано точкой пересечения кривой  $I$  с осью абсцисс. Реакция в этой точке прекращается, достигая равновесия. Отсюда, приравнявая к нулю правую часть уравнения (12), получаем

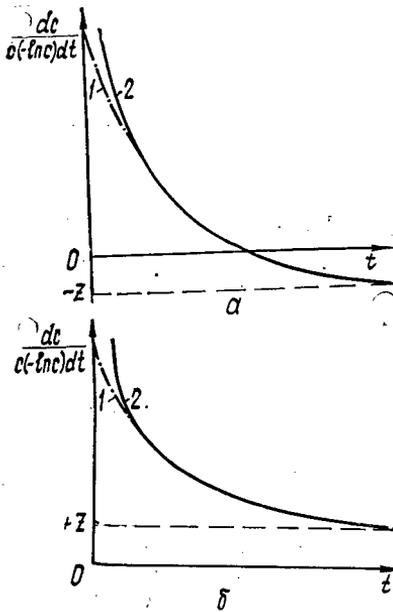
$$\bar{G}_\infty = kT (\ln c_\infty + \ln n_0 - 1) = kT (\ln n_\infty - 1). \quad (13)$$

Значит, нет оснований для заключения, что потенциал  $\bar{G}$  в периоде реакции будет меняться в направлении, противоположном изменению содержания реагента  $c$ . При этих обстоятельствах становится возмож-

\* Индекс «н» здесь и далее обозначает неразделимые молекулы.

ной замена кривой 1 на кривую 2 (рис. а), описываемую уравнением

$$\frac{dc}{c(-\ln c)dt} = \frac{y}{t} + z, \quad (14)$$



Проведение кинетических кривых в периоде равновесной (а) и необратимой (б) реакций: 1 — по уравнению (13); 2 — по уравнению (15)

т. е. приближением весьма высокой точности в кинетическом участке периода реакции, за исключением самого начала, когда начальная ее скорость была конечной величиной (для реакции с  $c_0 = 1$  совпадение кривых 1 и 2 будет полным и в начальном периоде реакции). Разумеется, что в точке равновесия и далее уравнение (12) приобретает постоянное нулевое значение, в то время как уравнение (14) будет описывать мнимую кинетическую кривую с противоположным знаком скорости реакции. Но здесь важно то, что оба уравнения способны фиксировать момент наступления равновесия, так как кривые 1 и 2 пересекают ось абсцисс (рис. а) в одной и той же точке равновесия, т. е. при

$$t_{min} = -y/z. \quad (15)$$

Интегральная кривая, полученная из уравнения (14)

$$c_{ПК} = e^{-xt^y e^{zt}}, \quad (16)$$

будет иметь в этой точке минимум.

Коэффициент  $z$ , согласно поведению кривой 2, будет отрицательной, но постоянной величиной.

Итак, располагая несколькими экспериментальными значениями содержания основного реагента  $c$ , в любом участке периода реакции, можно вычислить методом наименьших квадратов по отношению к анаформе уравнения (16):

$$\ln(-\ln c_s) = \ln x + y \ln t + zt \quad (17)$$

значения коэффициентов  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

Если при этом  $y > 0$  и  $z < 0$ , то делают заключение о наличии равновесия. Используя уравнения (15) и (16), вычисляют далее момент наступления равновесия  $t_{min}$  и остаточное содержание основного реагента при  $t_{min}$ . Далее для проверки предсказанного уравнениями (15) и (16) равновесия следует поставить эксперимент уже в этой, вычисленной точке равновесия, или около нее, минуя все промежуточные.

Таким образом, уравнение ПК открывает новый путь в планировании эксперимента, существенно сокращая его. Это позволит избежать ошибочных заключений об обратимости или необратимости реакций, связанных с метрологической несовместимостью начальных и конечных

экспериментов, если равновесие наступает через длительное время (см. таблицу), например более чем через 6 сут (реакции 1.27.2 и 1.18.3). В традиционном планировании эксперимент вели бы более 6 сут до постоянных значений остаточного содержания основного реагента. При этом трудно было бы избежать непостоянства условий метрологически одинакового обеспечения эксперимента от начала до конца. Например, упомянутая уже реакция 1.27.2 ( $t_{min} = 6,75$  сут) рассматривается ис-

Тип, порядок, шифр реакции	Критерий Стьюдента	Коэффициенты уравнения Паюсова — Крылова	Квадратичное отклонение*, момент наступления равновесия	ln t	Содержание основного реагента		
					экспериментальное $c_9$	расчетное	
						$c_{ПК}$	$c_{авт}$
Гидролиз этилбромиды [6]; первый; 3.28	$\theta_{теор} = 1,94$ $\theta_{ПК} = 0,29$ $\theta_{авт} = 1,20$	$x = 1,0302 \cdot 10^{-5}$ $y = 0,9273$ $z = 4,1150 \cdot 10^{-7}$	0,006 0,005 —	9,575	0,930	0,928	0,934
				10,491	0,838	0,839	0,843
				11,485	0,623	0,636	0,631
				12,393	0,326	0,328	0,319
				12,951	0,136	0,133	0,136
				13,307	0,056	0,049	0,058
				13,991	0,001	0,001	0,004
Гидролиз метилнитрата [7]; первый; 1.27.2	$\theta_{теор} = 1,83$ $\theta_{ПК} = 0,06$ $\theta_{авт} = 1,20$	$x = 5,1967 \cdot 10^{-6}$ $y = 1,0874$ $z = -1,8654 \times 10^{-6}$	0,004 0,010 6,75 сут	8,963	0,918	0,916	0,911
				9,575	0,838	0,845	0,842
				9,980	0,774	0,773	0,773
				10,268	0,708	0,706	0,709
				10,491	0,648	0,646	0,651
				10,714	0,582	0,578	0,584
				10,916	0,512	0,511	0,518
				11,112	0,444	0,444	0,449
11,302	0,372	0,378	0,380				
11,529	0,304	0,302	0,297				
Омыление изопрояацетата щелочью [5]; второй, неэквивалентный; 3.52	$\theta_{теор} = 1,94$ $\theta_{ПК} = 0,03$ $\theta_{авт} = 4,57$	$x = 1,0495 \cdot 10^{-4}$ $y = 1,4055$ $z = -3,6747 \times 10^{-4}$	0,03 110,67 1,1 ч	5,193	0,888	0,865	0,886
				5,481	0,764	0,808	0,853
				6,174	0,582	0,597	0,738
				6,867	0,363	0,318	0,572
				7,090	0,226	0,238	0,510
				7,528	0,131	0,124	0,383
				7,808	0,077	0,084	0,304
Омыление $\alpha$ -бромпропионовой кислоты [7]; второй, неэквивалентный; 1.28	$\theta_{теор} = 1,76$ $\theta_{ПК} = 0,24$	$x = 7,6602 \cdot 10^{-4}$ $y = 0,9570$ $z = 1,0165 \cdot 10^{-5}$	0,005 0,006 —	4,595	0,940	0,940	0,941
				4,913	0,910	0,919	0,921
				5,278	0,900	0,887	0,888
				5,598	0,850	0,850	0,849
				5,914	0,800	0,802	0,801
				6,205	0,750	0,747	0,744
				6,436	0,690	0,649	0,690
				6,655	0,635	0,637	0,632
				6,848	0,585	0,581	0,576
				7,065	0,510	0,512	0,507
				7,557	0,335	0,340	0,338
				7,869	0,225	0,231	0,232
				8,105	0,160	0,157	0,162
8,333	0,100	0,098	0,105				
8,620	0,045	0,045	0,052				
Омыление гипохлорит-иона ( $c_{mo} = 0,0127$ моль/л); [3]; не приведен; 3.58.1	$\theta_{теор} = 2,02$ $\theta_{ПК} = 0,13$	$x = 5,8116 \cdot 10^{-5}$ $y = 0,9497$ $z = -6,3421 \times 10^{-6}$	0,009 — 1,6 сут	6,908	0,961	0,960	—
				8,006	0,890	0,892	—
				9,210	0,701	0,711	—
				9,903	0,543	0,540	—
				10,597	0,370	0,354	—
				11,513	0,189	0,194	—

Продолжение таблицы

Тип, порядок, шифр реакции	Критерий Стьюдента	Коэффициенты уравнения Паюсова — Крылова	Квадратичное отклонение <sup>6</sup> , момент наступления равновесия	ln t	Содержание основного реагента		
					экспериментальное $c_{\Sigma}$	расчетное	
					$c_{ПК}$	$c_{авт}$	
Омыление гипохлорит-иона ( $c_{\text{мо}} = 0,0271$ моль/л); не приведен; 3.58.2	$\theta_{\text{теор}} = 2,02$	$x = 3,0199 \cdot 10^{-4}$	$\frac{0,01}{—}$	7,601	0,849	0,846	—
	$\theta_{ПК} = 0,13$	$y = 0,8330$	$z = -6,7332 \times 10^{-6}$	9,210	0,528	0,545	—
		$1,4$		9,903	0,358	0,364	—
		сут		10,309	0,273	0,266	—
				10,820	0,185	0,170	—
			11,513	0,100	0,105	—	
Омыление аллилхлорида [6]; второй неэквивалентный; 3.29	$\theta_{\text{теор}} = 2,13$	$x = 1,6337 \cdot 10^{-5}$	$\frac{0,004}{0,010}$	10,076	0,872	0,873	0,879
	$\theta_{ПК} = 0,05$ $\theta_{авт} = 1,38$	$y = 0,8961$	$z = 3,5305 \cdot 10^{-9}$	11,133	0,709	0,704	0,701
				11,454	0,623	0,626	0,619
				11,945	0,478	0,483	0,473
				12,392	0,340	0,337	0,330
Омыление этилацетата ( $c_{\text{мо}} = 16$ моль/л) [2]; второй эквивалентный; 1.25.2	$\theta_{\text{теор}} = 2,13$	$x = 0,6240 \cdot 10^{-3}$	$\frac{0,003}{0,010}$	5,704	0,640	0,639	0,648
	$\theta_{ПК} = 0,04$ $\theta_{авт} = 0,17$	$y = 0,7444$	$z = -1,0844 \times 10^{-4}$	6,802	0,384	0,387	0,381
				7,313	0,270	0,272	0,269
				7,650	0,214	0,209	0,208
				8,102	0,144	0,146	0,144
Омыление этилацетата ( $c_{\text{мо}} = 0,02$ моль/л) [1]; второй эквивалентный; 3.54	$\theta_{\text{теор}} = 2,35$	$x = 7,5072 \cdot 10^{-3}$	$\frac{0,010}{0,006}$	5,704	0,640	0,637	0,644
	$\theta_{ПК} = 0,10$ $\theta_{авт} = 1,10$	$y = 0,7224$	$z = -7,6868 \times 10^{-5}$	7,230	0,270	0,286	0,282
				8,102	0,144	0,132	0,141
				8,882	0,069	0,071	0,070
Гидролиз триметилбромметана [3]; порядок не приведен; 1.18.3	$\theta_{\text{теор}} = 2,13$	$x = 8,9206 \cdot 10^{-7}$	$\frac{0,002}{—}$	9,903	0,811	0,809	—
	$\theta_{ПК} = 0,02$	$y = 1,2540$	$z = -2,0962 \times 10^{-6}$	10,597	0,613	0,616	—
				11,002	0,463	0,462	—
				11,513	0,263	0,260	—
				11,918	0,132	0,133	—
Гидролиз сахарозы в глюкозу и фруктозу [2]; первый; 3.48	$\theta_{\text{теор}} = 1,90$	$x = 1,0427 \cdot 10^{-6}$	$\frac{0,002}{0,003}$	11,363	0,925	0,925	0,926
	$\theta_{ПК} = 0,17$ $\theta_{авт} = 0,74$	$y = 0,9881$	$z = 5,0635 \cdot 10^{-9}$	12,464	0,790	0,792	0,794
				12,958	0,683	0,684	0,685
				13,432	0,546	0,545	0,544
				13,653	0,472	0,469	0,468
				13,831	0,405	0,405	0,403
				13,988	0,350	0,348	0,346
				14,401	0,202	0,204	0,201

\* В числителе данные для  $S_{ПК}$ ; в знаменателе — для  $S_{авт}$ 

следователями [7] как необратимая, хотя, по нашим данным, она содержит в равновесии и далее  $c_{\text{мин}} c_{\text{мо}} = 0,039 \cdot 0,02153 = 0,0008$  моль/л метилнитрата. Заключение о необратимости сделано исследователями за 28,3 часа эксперимента, когда истинное остаточное содержание метилнитрата составляло  $0,304 \cdot 0,02153 = 0,0065$  моль/л. Очевидно, что уже это содержание, по сравнению с начальным  $c_{\text{мо}} = 0,02153$  моль/л, было принято за соизмеримое с ошибкой анализа и эксперимента в целом. При сравнительно небольшом времени наступления равновесия, сделан правильный вывод о стремлении ее к равновесию (реакция 3.52).

В отношении реакций 3.28; 1.28; 3.29 и 3.48 исследователями сделано заключение об их необратимости. Обработка по уравнениям (15) и (16) показала, что коэффициенты  $y$  и  $z$  положительны.

В случае необратимой реакции эти коэффициенты действительно должны быть положительны, если повторить рассуждения, приведенные в отношении уравнений (12) и (14). В самом деле, для необратимой реакции величина  $\ln c \rightarrow -\infty$ , все первое слагаемое в уравнении (12) с возрастанием  $t$  стремится к нулю, а само уравнение, в конечном итоге, — к постоянному положительному значению:

$$z = Ikt, \quad (18)$$

как это показано на рис. б. Заметим, что для равновесных реакций  $z \neq Ikt$ .

Таким образом, по знакам коэффициентов  $y$  и  $z$  в уравнении ПК можно судить о необратимости реакции или стремлении ее к равновесию по небольшому (не менее трех) числу экспериментальных кинетических данных, находящихся в любом участке периода реакции. Это позволяет предсказывать момент наступления равновесия, вычислять равновесное содержание реагентов и, при наличии адекватного уравнения химической реакции, определять константу равновесия без постановки длительного эксперимента по обнаружению этих величин. Известно, что современная химическая кинетика альтернативных инструментов для познания природы реакции не имеет.

В заключение укажем, что в таблице для сравнения приведены кинетические содержания основного реагента, вычисленные по предложенным исследователями (авторами) разного рода уравнениям (уравнение ПК едино для любых реакций), а также критерии различия  $\Theta$  (Стьюдента) между экспериментальными  $c_s$  и расчетными  $c_i$  содержаниями как по уравнению ПК ( $c_{ПК}$ ), так и по авторским ( $c_{авт}$ ) уравнениям [4]. Вычислены и величины квадратичных отклонений  $S$  между величинами  $c_s$  и  $c_i$  ( $S_{ПК} = c_s - c_{ПК}$ ;  $S_{авт} = c_s - c_{авт}$ ). Это позволяет сравнить статистику описания экспериментальных данных указанными уравнениями. Вычисления проведены при самом высоком уровне значимости ( $P = 0,1$ ) и показывают, что, за исключением реакции 3.54, описание уравнением ПК статистически более адекватно, чем описание авторскими уравнениями. Это в целом понятно, так как авторское описание, особенно равновесных реакций, становится к их окончанию все менее адекватным по самой своей сути из-за уменьшающегося соответствия природы реакции и ее описания. Уравнение ПК неадекватно только в самом начале реакции, т. е. задолго до появления первых экспериментальных данных в течение времени, не превышающего нескольких минут от начала реакции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики в газах и растворах.— М.: МГУ, 1971.— 384 с. [2]. Киреев В. А. Курс физической химии.— М.: Химия, 1975.— 775 с. [3]. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики.— М.: Мир, 1984.— 480 с. [4]. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества.— М.: Физматгиз, 1960.— 162 с. [5]. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ.— М.: МГУ, 1961.— 552 с. [6]. Фок Н. В., Мельников М. Я. Сборник задач по химической кинетике.— М.: Высш. шк., 1982.— 128 с. [7]. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики.— М.: Высш. шк., 1963.— 432 с.

УДК 676.088 : 628.39

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ, МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА В КОНДЕНСАТАХ СУЛЬФАТНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Л. А. МОСУР, Н. П. ТРЯСЦИНА, Я. В. НИКИТИН, Д. Б. БОЛОТИН,  
А. Ф. ТРОЯНСКАЯ, Т. Ф. ЛИЧУТИНА

ВНПОбумпром  
Соломбальский ЦБК

При производстве сульфатной целлюлозы в варочном и выпарном отделениях образуются отработанные растворы — варочные и выпарные конденсаты, которые на большинстве предприятий сбрасывают в общезаводской сток без локальной очистки. Основные компоненты этих конденсатов, определяющие БПК сточной воды, — метанол (М), этанол (Э) и терпены. Запах и токсичность конденсатам придают низкомолекулярные серосодержащие вещества — сероводород (СВ), метилмеркаптан (ММ), диметилсульфид (ДМС), диметилдисульфид (ДМДС).

Необходимость исследования состава конденсатов варочного и выпарного цехов возникла в связи с предполагаемым строительством локальных очистных сооружений и проведением экологической оценки этого мероприятия. В качестве объектов исследования источников конденсатов выбраны Архангельский ЦБК и Соломбальский ЦБК.

Архангельский ЦБК (II очередь) вырабатывает сульфатную небеленую целлюлозу непрерывным способом из хвойного сырья для основного слоя тарного картона и бумаги основы для гофрирования (выход 54 %). Характеристика белого щелока: массовая доля активной щелочи в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  изменялась от 75,0 до 106,3 г/л и в среднем составила 99,2 г/л; сульфидность изменялась от 21,4 до 35,1 % и в среднем составила 29,6 %. Упаривание черного щелока производят на двух шестикорпусных выпарных установках со смешанной схемой питания щелоком до концентрации 52...55 % абс. сухих веществ.

Соломбальский ЦБК вырабатывает сульфатную небеленую целлюлозу марок НС-1 и НС-2 из хвойной древесины периодическим и непрерывным способами (выход 46 %, соотношение производительностей целлюлозных потоков 1 : 2,8). Характеристика белого щелока: массовая доля активной щелочи в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  изменялась от 100,0 до 102,8 г/л, в среднем составила 101,5 г/л; сульфидность изменялась от 28,7 до 32,0 % и в среднем составила 30,4 %. Черный щелок уплотняют на шестикорпусной установке до концентрации 38,0 % абс. сухих веществ и доупаривают на пятикорпусной установке с концентратором до 55,4...60,0 % абс. сухих веществ.

Определение состава конденсатов проводили с помощью газохроматографического метода анализа равновесного пара (АРП) на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором [2]. Резко повышается чувствительность определения ММ, ДМС, ДМДС и скипидара, имеющих наиболее высокие коэффициенты распределения в системе газ — жидкость.

Термодинамическое равновесие в системе жидкость — пар устанавливали в стандартных пенициллиновых склянках. Объем анализируемой жидкости 5 см<sup>3</sup>. При температуре  $75,0 \pm 0,2$  °С равновесие достигается в течение 10 мин. Количественное определение компонентов проводили методом внутреннего стандарта, используя раствор метилэтилкетона с массовой долей 0,5 %.

Условия газохроматографического анализа: стеклянная колонка длиной 2,0...3,0 м; внутренний диаметр 3 мм; насадка, содержащая 10 % ПЭГ-1000 на целите-545 (70...100 меш) или хроматоне N-AW (0,16...0,25 мм); температура испарителя и детектора — 200 °С, температуру колонки программировали от 40...50 °С до 80...100 °С со скоростью 3 °С/мин; расход гелия — 30 см<sup>3</sup>/мин.

Типичная хроматограмма конденсатов сульфатно-целлюлозного производства приведена на рисунке. Градуировочные графики для ин-