

мов Ю. А. Состав и изменчивость эфирного масла сосен юга Украины и перспективы его применения: Автореф. дис. . . . канд. с.-х. наук.—М., 1972.—19 с. [3]. Бардышев И. И., Папанов Г. Я., Перцовский А. Л. О химическом составе бальзамов сосны обыкновенной и сосны черной, произрастающих в Народной Республике Болгарии // Докл. АН БССР.—Минск, 1970.—Т. 14, № 6.—С. 539—540. [4]. О составе летучих масел, отгоняемых из живицы сосны обыкновенной и из сосны крымской и их прививок / И. И. Бардышев, Г. И. Мальцев, Р. И. Зенько, С. П. Проказин. // Лесн. журн.—1971.—№ 2.—С. 161—164. [5]. Шубина Л. С., Полтавченко Ю. А. Химическое исследование видов рода *Pinus* L. // Растит. ресурсы.—1973.—Т. II, вып. 1.—С. 132—147. [6]. Arbez M., Bernard-Dagon C., Fillon Ch. Variabilite intraspecificque des monoterpene di *Pinus nigra* Arn. bilan des premiers resultats // Ann. sci forest.—1974.—Vol. 34, N 1.—P. 57—70. [7]. Karapandzch D. M. Chemical composition of the essential oils from *Pinus nigra* Arn. needles // Glas. Hem. Drus.—1966.—Vol. 31—P. 473—476.

Поступила 1 декабря 1992 г.

УДК 541.127 : 547.458

ЭВРИСТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ПРИКЛАДНОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ХИМИЧЕСКОГО ГИДРОЛИЗА

С. А. ПАЮСОВ, А. И. ОРЕХОВА, А. М. ХАЛЕМСКИЙ,
Т. М. ШЕРСТОБИТОВА

Уральский государственный медицинский институт

Ранее [3—6, 10—14] была показана высокая адекватность описания реакций гидролиза растительного сырья уравнением прикладной кинетики (ПК):

$$c = e^{-\frac{xt^y}{t_0}} e^{zt} \quad (1)$$

Здесь c выражается в долях от наименьшего начального содержания c_{m0} (при $t = 0$); c_{mt} — в абсолютных единицах (при $t = t$):

$$c = c_{mt}/c_{m0} \quad (2)$$

Этот реагент в дальнейшем будем называть основным в реакции.

В [11] сделана попытка получить уравнения ПК линейной комбинацией кинетических уравнений, так называемых элементарных актов химических превращений, а в [14] — из основных положений статистической термодинамики. В этой же работе приведено 11 примеров применения уравнения ПК к реакциям гидролиза некоторых веществ и показана его высокая адекватность экспериментальному участку периода каждой реакции гидролиза. В данной статье, являющейся продолжением работ [6, 11, 14], мы покажем, что уравнение ПК действительно отвечает природе этих реакций (а не просто формально описывает их протекание), поскольку поведение кинетических данных в эксперименте само по себе приводит к подобному уравнению, отчего оно может быть получено чисто эвристически. В табл. 1 более подробнее, чем в [14], дано кинетическое описание указанных реакций, кроме реакций 3.52 и 1.18.3*.

Действительно, если унифицированные согласно выражению (2) экспериментальные кинетические содержания основного реагента c_0 дважды прологарифмировать и полученные значения $\ln(-\ln c_0)$ на-

* Реакции 3.28, 1.27.2, 3.48, 1.25.2, 3.54, 1.28, 3.29 необратимы [1—16], сведения о равновесии реакций 3.58, 3.58.2 отсутствуют. Для 3.52 в одной таблице приведены два разных значения c_{m0} [9, с. 19]; для 1.18.3 значения c_{m0} отсутствуют [7, с. 76]. В [14] для 3.52 взято табличное значение; для 1.18.3 принято начальным c_{mt} при $t = 5000$ с; для 1.25.2 приведено общее содержание этилацетата.

Таблица 1

| Шифр реакции | Характеристика реакции (основной реагент С; другой реагент А; растворитель) | Начальное содержание реагентов, моль/л | | Логарифм уравнивающейся авторской константы скорости, с ⁻¹ | Температура, К | Библиографический источник | Квадратичное отклонение от X × 10 ³ | Критерий Стьюдента S | |
|--|---|--|--------|---|----------------|----------------------------|--|----------------------|-------------------|
| | | a | c | | | | | | Экспериментальный |
| 3.28 | Этилбромид (С) + едкий натр (А) в воде: C ₂ H ₅ Br + NaOH = C ₂ H ₅ OH + HBr | 0,3115 | a ≫ c | -12,2595 | 328,0 | [15, с. 11, задача № 42] | 5 | 1,20 | 1,94 |
| 1.27.2 | Метилнитрат (С) в воде: CH ₃ ONO ₂ + H ₂ O = CH ₃ OH + HNO ₃ | 0,02153 | » | -11,3381 | 363,5 | [16, с. 159] | 10 | 1,20 | 1,83 |
| 3.48 | Сахароза (С) в воде: C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ + H ₂ O = 2C ₆ H ₁₂ O ₆ | — | » | -13,9391 | — | [2, с. 633] | 1 | 5,40 | 1,90 |
| <p>Реакции первого порядка; $C_M = C_{M0} e^{-kt}$</p> <p>Реакции второго порядка; $C_M = C_{M0} \{1 + kc_{M0}t\}$ при $a_{M0} = c_{M0}$.</p> $k = \frac{1}{t(a_{M0} - c_{M0})} \ln \frac{c_{M0}c_{M1}}{a_{M0}c_{M1}} \text{ при } a_{M0} > c_{M0}$ | | | | | | | | | |
| 1.25.2 | Этилацетат (С) + едкий натр (А) в воде: CH ₃ COOC ₂ H ₅ + NaOH = CH ₃ COONa + C ₂ H ₅ OH | 16,0000 | a = c | -6,3155 | — | [2, с. 637] | 10 | 0,17 | 2,13 |
| 3.54 | То же при малых содержаниях реагентов | 0,0200 | » | -6,2953 | 293,5 | [14, с. 25] | 7 | 1,10 | 2,35 |
| 1.28 | α-бромпропионовая кислота (С) + едкий натр (А): CH ₃ CHBrCOONa + NaOH = CH ₃ CHONaCOONa + NaBr | 0,2000 | 1,0700 | -7,6033 | 337,0 | [16, с. 168] | 6 | 0,26 | 1,76 |
| 3.29 | Аллилхлорид (А) + едкий натр (С) в 50 %-ом этаноле: NaOH + CH ₂ = CHCH ₂ Cl = C ₃ H ₅ OH + NaCl | 0,0515 | 0,1214 | -12,6477 | — | [15, с. 11, задача № 44] | 10 | 1,38 | 2,13 |
| 3.58 | Гипохлорит-ион (С) + едкий натр (А) в воде: 3ClO ⁻ = ClO ₃ ⁻ + 2Cl ⁻ ; ClO ⁻ + OH ⁻ = 0,5 ClO ₃ ⁻ + 0,5 Cl ⁻ + 0,5 H ₂ O (согласно методу ПХК) То же при других содержаниях реагентов | 0,0127 | 0,0260 | — | — | [7, с. 76] | — | — | 2,02 |
| 3.58.2 | То же при других содержаниях реагентов | 0,0271 | 0,4950 | — | — | [7, с. 76] | — | — | 2,02 |

Реакции с неизвестным порядком

нести на график в зависимости от соответствующей величины $\ln t$ (t — момент периода реакции; соответствующий данному c_3), то большинство (преимущественно-первоначальных) этих значений образуют прямую линию, независимо от порядка реакции (I, II при $c = a$ и II при $c < a$), расположенную под разными углами к осям координат. (рис. 1). Отметим, что эти углы разные даже для 1.27.2, 3.28 и 3.48, хотя, согласно интерпретации их I порядком, они должны были бы составлять строго 45° , что следует из уравнения ПК в логарифмической форме:

$$\ln(-\ln c) = \ln x + y \ln t + zt, \quad (3)$$

превращающегося как в уравнение I порядка при значениях $y = 1$ и $z = 0$, так и в уравнение Ерофеева — Колмогорова (ЕК) при $y \neq 1$:

$$\ln(-\ln c) = \ln x + y \ln t, \quad (4)$$

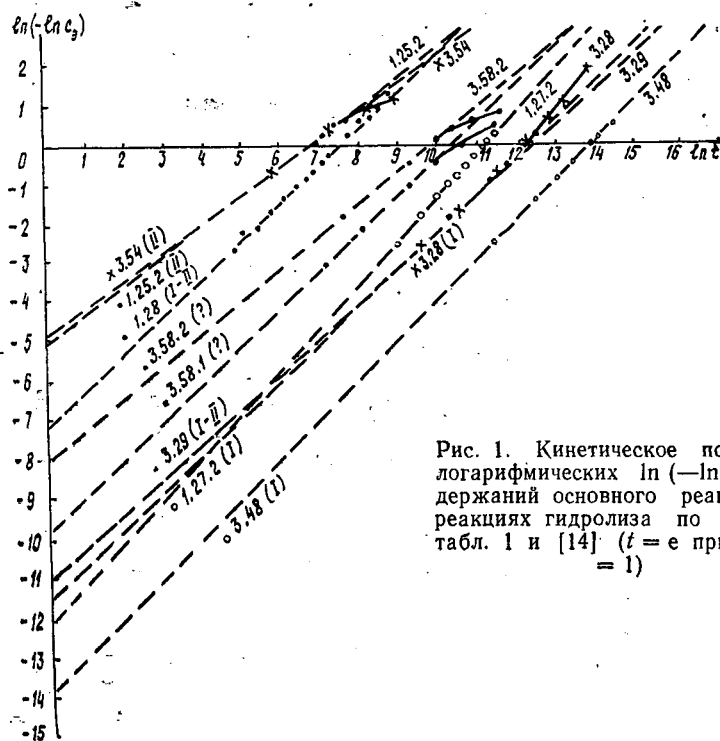


Рис. 1. Кинетическое поведение логарифмических $\ln(-\ln c)$ содержаний основного реагента в реакциях гидролиза по данным табл. 1 и [14] ($t = e$ при $\ln t = 1$)

Именно этому уравнению отвечают все прямые пунктирные линии на рис. 1, что можно установить аналитически. Последнее объясняет широкую пригодность и применимость уравнения ЕК даже для нетопкинетических реакций, для которых оно, собственно, и получено. Однако уравнение (4), как и уравнения классической кинетики любых порядков, не в состоянии описать истинное кинетическое поведение экспериментальных данных c_3 , включающее отклонения от прямолинейности, которые наступают, как правило, во втором периоде реакции.

В работе [14] уже частично (согласно выводу уравнения ПК) показано, что уравнения I порядка или ЕК (в самих гипотезах) не учитывают такую важную характеристику реакции, как реакционность. Уравнение ПК (1) учитывает ее, отчего оно автоматически включает в себя как уравнение ЕК, так и уравнение I порядка, взаимопревращаясь с ними при соответствующих условиях протекания реакции. Из табл. 2 по значениям коэффициентов x и y в уравнениях ПК

Таблица 2

| Шифр реакции | Коэффициенты уравнения ПК | | Квадратичное отклонение $\sigma_{ПК} \cdot 10^3$ | Критерий Стьюдента $Q_{ПК}$ | Коэффициенты уравнения ЕК | | Квадратичное отклонение $\sigma_{ЕК} \cdot 10^3$ | Критерий Стьюдента (экспериментальный), $Q_{ЕК}$ | Коэффициенты, полученные графически (рис. 1). | |
|--------------|---------------------------|-------|--|-----------------------------|---------------------------|---------|--|--|---|----------------------------|
| | $\ln x$ | y | | | z | $\ln x$ | | | y | $\ln x$ (при $\ln t = 0$) |
| 3.28 | -11,483 | 0,927 | $4,115 \cdot 10^{-7}$ | 0,292 | -12,455 | 1,021 | 13 | 1,738 | -11,50 | 0,95 |
| 1.27.2 | -12,168 | 1,087 | $-1,865 \cdot 10^{-6}$ | 0,059 | -11,561 | 1,021 | 6 | 0,073 | -12,15 | 1,10 |
| 3.48 | -13,774 | 0,988 | $5,064 \cdot 10^{-9}$ | 0,171 | -13,804 | 0,991 | 2 | 0,202 | -13,75 | 1,00 |
| 1.25.2 | -5,017 | 0,744 | $-1,085 \cdot 10^{-4}$ | 0,035 | -4,287 | 0,617 | 14 | 0,228 | -5,00 | 0,75 |
| 3.54 | -4,886 | 0,721 | $-7,649 \cdot 10^{-5}$ | 0,102 | -3,962 | 0,567 | 4 | 0,032 | -4,90 | 0,70 |
| 1.28 | -7,174 | 0,957 | $1,016 \cdot 10^{-5}$ | 0,240 | -7,239 | 0,969 | 5 | 0,166 | -7,15 | 0,95 |
| 3.29 | -11,022 | 0,896 | $3,530 \cdot 10^{-9}$ | 0,047 | -11,025 | 0,896 | 4 | 0,056 | -11,00 | 0,90 |
| 3.58.1 | -9,753 | 0,950 | $-6,842 \cdot 10^{-6}$ | 0,130 | -8,753 | 0,822 | 35 | 0,353 | -9,75 | 0,95 |
| 3.58.2 | -8,105 | 0,833 | $-6,733 \cdot 10^{-6}$ | 0,136 | -6,853 | 0,682 | 33 | 0,668 | -8,10 | 0,85 |

Примечание. Реакции 3.28, 3.48, 1.28, 3.29 необратимы, остальные равновесны (заключение о равновесии по методу ПХК).

и ЕК можно судить об этих соответствующих условиях и о влиянии коэффициента z (термодинамики, его образующей) на реакцию. В реакциях 3.48 и 3.29 значения $x_{ПК}$, $y_{ПК}$ близки к значениям $x_{ЕК}$, $y_{ЕК}$, что и характеризует приемлемость их описания прямыми кинетическими линиями ЕК на рис. 1 в экспериментальных участках периодов реакций. Значения z при этом практически незначимы (10^{-9}).

Если реакцию 3.48 еще можно описать I порядком (см. табл. 1, 2), где $\ln k \approx \ln x_{ПК} \approx \ln x_{ЕК}$, то реакцию 3.29 — только уравнением ЕК.

Заметим, что описание реакции 3.48 уравнением I порядка при этом статистически неадекватно. Значение $\Theta_{\text{э}} > \Theta_{\text{теор}}$ (см. табл. 1), т. е. различия между экспериментальными c_3 и расчетными $c_{\text{расч}}$ носят существенный и неслучайный (а систематический) характер.

Поскольку статистическая адекватность экспериментальных и расчетных данных является важнейшей первоначальной характеристикой методологии прикладной химической кинетики (ПХК), сошлемся на работу [8, с. 162], согласно которой вычислялись величины критерия различия Θ и квадратичные отклонения σ между c_3 и $c_{\text{расч}}$.

Вернемся к эвристике уравнения ПК. Допустим, что нам ничего изначально неизвестно о виде кинетического уравнения, описывающего реакцию гидролиза. Из экспериментально-экстраполяционного рис. 1, как уже упоминалось, нетрудно описать прямые пунктирные линии уравнением ЕК, т. е. прямо получить уравнение (4), в котором коэффициент y является тангенсом угла наклона прямых к оси $\ln t$:

$$y = \frac{\ln(-\ln c_2) - \ln(-\ln c_1)}{\ln t_2 - \ln t_1} \quad (5)$$

Далее с графической точностью 0,05 можно установить значение $\ln x$ как точку пересечения на ординате прямой $\ln(-\ln c_3)$ при ее экстраполяции на значения $\ln t = 0$. Это понятно из уравнения (3) (как и из уравнения I порядка) и формулы (4), поскольку значения z при этом ($t = 1$) мало отличаются от 0 (см. табл. 2).

Если далее определять по графику (с той же точностью 0,05), значение $\ln(-\ln c)$ при $\ln t = 1$ ($t = e$), то согласно уравнению (4) ориентировочно найдем значение y :

$$y = \ln(-\ln c_{t=e}) - \ln x. \quad (6)$$

Графически полученные значения коэффициентов $\ln x$ и y , также помещены в табл. 2.

Учитывая, что уравнение ЕК не описывает отклонения от прямолинейности в поведении экспериментальных значений $\ln(-\ln c_3)$ на рис. 1, определяем эти неизвестные (по виду) отклонения функцией $\delta(t)$ и добавляем ее к уравнению (4):

$$\ln(-\ln c) = \ln x + y \ln t + \delta(t). \quad (7)$$

Согласно рис. 1 функция $\delta(t)$ может иметь как положительный, так и отрицательный знак.

Из-за малых значений $\delta(t)$, по сравнению с графически определяемыми величинами $\ln x$ и $y \ln t$, найти их непосредственно из уравне-

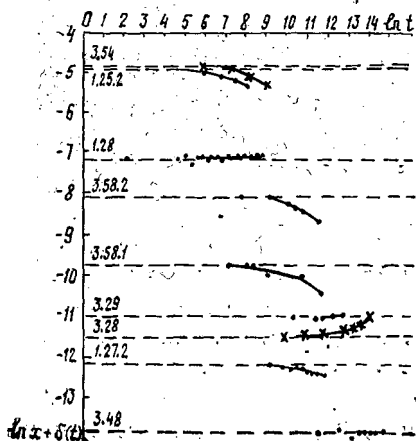


Рис. 2. Кинетическое поведение функций $\ln x + \delta(t)$ и $\ln(-\ln c) - y \ln t$ в периоде реакций гидролиза после поворота системы координат (см. рис. 1) на $\text{arctg } y$ (x — экспериментальные значения)

ния (7) не удается. Поворачиваем систему координат на угол, определенный по тангенсу угла соответствующей прямой, нанося на рис. 2 значения $\ln(-\ln c) - y \ln t$ в зависимости от $\ln t$, поскольку значения y нам известны. При этом вовсе нет необходимости измерять сами углы. В соответствии с уравнением (7), пунктирные линии на рис. 2 характеризуют поведение величины $\ln x$, а сплошные — отклонения $\pm \delta(t)$.

Поступая последовательно, на рис. 3 наносим предыдущие данные за вычетом величины $\ln x$, также известной, т. е. $\ln(-\ln c) - (\ln x + y \ln t)$. Они равны непосредственно величинам отклонений $\delta(t)$. Из рис. 3 видно, что все функции $\delta(t)$, независимо от химической природы реакций, отвечают обычным экспонентам:

$$\delta(t) = z e^{\ln t} \quad (8)$$

отличающимся между собой постоянными коэффициентами z .

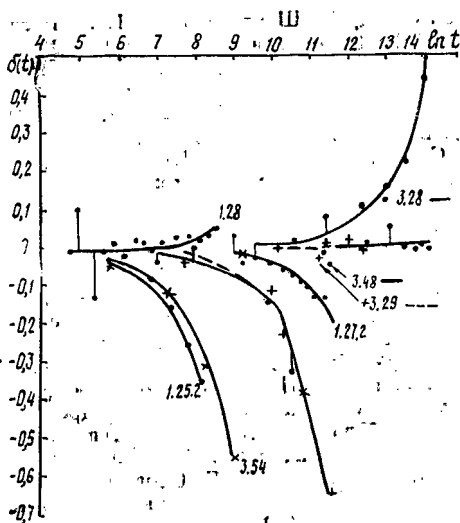


Рис. 3. Кинетическое поведение искомой функции $\delta(t)$ уравнения (7) в периоде реакций гидролиза разной природы (·, сплошная линия — реакция 3.58.1; +, пунктирная линия — реакция 3.58.2; +, — экспериментальные значения; сплошные линии построены с применением способа Гаусса)

Из выражения (8) очевидно, что $e^{\ln t} = t$. С учетом этого уравнение (7) дает уравнение ПК. Отсюда экспериментальное кинетическое поведение реакций гидролиза (как, впрочем, и любой другой природы) таково, что при простом, но внимательном его рассмотрении можно чисто эвристически получить уравнения I порядка и ЕК, а также самое общее уравнение ПК. Этот способ экспериментально подтверждает два теоретических способа его получения [11, 14]. Независимость всех трех способов указывает на более общий характер применения уравнения ПК по сравнению с другими «формально-неформальными» уравнениями химической кинетики. Основное отличие его в том, что, заменяя все это множество, оно сводит различия в природе реакций к разнице в величинах коэффициентов x , y , z . Имеющиеся на сегодняшний день кинетические уравнения утверждают только разницу, отрицая общность разных математическим видом, так или иначе характеризующим систему взаимосвязей в механизмах протекания реакций. Действительно, благодаря уравнению ПК, мы можем утверждать, что приведенные реакций гидролиза имеют общую природу протекания. Хотя авторы приведенных реакций и относят их к реакциям гидролиза, они имеют разный порядок и отличаются механизмами протекания (см. табл. 1).

Применение уравнения ПК позволило уточнить сведения о равновесии в реакциях 1.27.2, 1.25.2 и 3.54, которые, вопреки мнению их авторов, не являются необратимыми. Если следовать канонам классиче-