

ской кинетики, то в кинетические уравнения для этих реакций (табл. 1) следует вместо c_{M1} и c_{M0} ввести значения содержания $c_{M1} - c_{M\infty}$ и $c_{M0} - c_{M\infty}$ (c_{∞} — в равновесии). Это, конечно, увеличивает число классических уравнений от трех до пяти.

Исследования по данной тематике будут продолжены в целях изучения констант равновесия и термодинамики реакций гидролиза.

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.— 633 с. [3]. Крылов В. С., Паюсов С. А. Определение концентрации реагирующих веществ.— Свердловск, 1987.— 4 с.— (Информ. листок / Свердловск. ЦНТИ; № 306—87). [4]. Крылов В. С., Паюсов С. А. Расчет параметров химико-технологического процесса.— Свердловск, 1986.— 4 с.— (Информ. листок / Свердловск, ЦНТИ; № 211—86). [5]. Крылов В. С., Паюсов С. А. Способ определения константы скорости реакций первого порядка по небольшому числу экспериментальных данных // Химия и хим. технология.— 1988.— Т. 31, № 3.— С. 51—53. [6]. Крылов В. С., Паюсов С. А., Шарыпова Л. Н. Расчетное определение равновесий химических реакций ЦБП // Лесн. журн.— 1990.— № 4.— С. 96—99.— (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики.— М.: Мир, 1984.— 480 с. [8]. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе веществ.— М.: Физматгиз, 1960.— 430 с. [9]. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ.— М.: МГУ, 1961.— 552 с. [10]. Паюсов С. А., Крылов В. С., Шарыпова Л. Н. Изучение механизма предварительной обработки холоцеллюлозы моносульфитным варочным раствором // Основные направления научно-технического прогресса в лесном комплексе Коми АССР: Тез. докл. науч.-техн. конф.— Сыктывкар, 1988.— С. 77—82. [11]. Паюсов С. А., Крылов В. С., Шарыпова Л. Н. Об адекватном описании кинетики гидролиза растительного сырья // Лесн. журн.— 1990.— № 6.— С. 89—95.— (Изв. высш. учеб. заведений). [12]. Паюсов С. А., Крылов В. С., Шарыпова Л. Н. Прогнозирование химико-технологического процесса с помощью уравнения ПК // Основные направления научно-технического прогресса в лесном комплексе Коми АССР: Тез. докл. науч.-техн. конф.— Сыктывкар, 1988.— С. 77—82. [13]. Паюсов С. А., Крылов В. С., Шарыпова Л. И. Унифицированное представление данных для описания кинетических процессов целлюлозного и гидролизного производств // Там же. [14]. Паюсов С. А., Крылов В. С., Шарыпова Л. Н. Уравнение для единого описания кинетики реакций гидролиза // Лесн., журн.— 1991.— № 1.— С. 100—105. [15]. Фок Н. В., Мельников М. Я. Сборник задач по химической кинетике.— М.: Высш. шк., 1982.— 128 с. [16]. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химич. кинетики.— М.: Высш. шк., 1969.— 432 с.

УДК 541.127:547.458

ОБНАРУЖЕНИЕ АКТИВАЦИОННЫХ БАРЬЕРОВ В НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ ГИДРОЛИЗА

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

Уральский государственный медицинский институт

Приведенные ранее в работе [4] девять из одиннадцати реакций гидролиза могут быть проверены на наличие активации с помощью методологии прикладной химической кинетики (ПХК). Реакции 3.52 и 1.18.3 в [4] анализу не подлежат, как некорректно заданные [5].

Полученное тремя разными способами уравнение прикладной кинетики (ПК) [2—5] хотя и не идентифицирует активацию, но и не отвергает ее. Это обусловлено тем, что начало реакции, где предположительно развивается активация, принято с допущениями [4]. Поэтому уравнение ПК адекватно описывает всю реакцию, за исключением ее начала (при $t < 1$ с).

Если всю идущую в одну стадию реакцию представить как совокупность трех элементарных химических актов (активация — основное пре-

вращение — окончание реакции), то уравнение ПК адекватно описывает только два последних, отчего процесс активации требует отдельного уравнения. Так как в лесохимии (как и вообще в химии) отсутствует прикладной аналитический аппарат дифференциации активных и неактивных молекул, то получение такого уравнения затруднено из-за невозможности проверки его адекватности. Однако можно получить тестовое уравнение ПХ (прикладное химическое), которое ориентировочно будет идентифицировать активационный барьер и указывать его координаты в периоде реакции.

С этой целью перепишем уравнение (12) [4] в следующем виде:

$$\frac{d \ln(-\ln c)}{dt} = \frac{\delta}{\ln c} + IkT, \quad (1)$$

где c — содержание реагента;
 δ, I — некоторые константы;
 k — константа Больцмана;
 T — температура.

Предположим, что единичный потенциал основного реагента, по которому ведется изучение кинетики [4, уравнение (12)], если и изменяется в начале реакции, то незначимо:

$$\bar{G}_n = \frac{G_n}{n} \approx \text{const}, \quad (2)$$

где G_n — общий потенциал реагента при неразличимости молекул;
 n — число молекул реагента.

Поскольку в начале реакции химическая природа окружающих основной реагент молекул меняется еще очень мало и реакционная среда почти не содержит продуктов основного превращения, можно принять \bar{G}_n , а значит и δ , постоянными. (Разумеется, это не относится ко второму периоду реакции и ее окончанию.) Постоянство δ позволяет повторно продифференцировать скорость (1) с получением ускорения:

$$\frac{d^2 \ln(-\ln c)}{dt^2} = -\delta \frac{1}{c} \frac{1}{(\ln c)^2} \frac{dc}{dt}. \quad (3)$$

С учетом гипотезы ПХК, уравнений (1) и (9) из работы [4] имеем

$$\frac{dc}{dt} = I \frac{1}{n_0} G_p. \quad (4)$$

Здесь n_0 — начальное число молекул реагента;
 G_p — потенциал Гиббса различных молекул.

После подстановки (4) в (3) получаем

$$\frac{d^2 \ln(-\ln c)}{dt^2} = -\delta I G_p \frac{1}{(\ln c)^2}. \quad (5)$$

Сопоставим (5) с уравнением ПК (14) из [4], предварительно продифференцировав его с заменой $y_{ПК}$ на $z_{ПК}$ (поскольку это не одно и то же из-за неодинакового характера ускорений в разных участках периода реакции):

$$\frac{d^2 \ln(-\ln c)}{dt^2} = -\frac{z_{ПК}}{t^2}. \quad (6)$$

Нетрудно установить, что уравнения (5) и (6) отражают один и тот же процесс, так как в методе ПХК полагается [4, рисунок], что

$$\frac{1}{\ln c} \sim \frac{1}{t}. \quad (7)$$

Поскольку данные об ускорениях реакций в начальный период отсутствуют, воспользоваться уравнением (6) нельзя. Поэтому предста-

вим тестовое уравнение ПХ, составленное как совокупность скорости ПК и ускорения, в виде

$$\frac{d \ln(-\ln c)}{dt} = \frac{y_{\text{ПХ}}}{t} - \frac{z_{\text{ПХ}}}{t^2} \quad (8)$$

где $z_{\text{ПХ}}$ опущены, как незначимые в начале реакции ($10^{-6} \dots 10^{-9}$), а $y_{\text{ПХ}}$ по аналогии $z_{\text{ПХ}}$ и $z_{\text{ПХ}}$ заменены на $y_{\text{ПХ}}$. Из уравнения (8) видно, что если в начале реакции активация имеет место, ее ускорение $z_{\text{ПХ}}/t^2$ должно вычитаться из скорости $y_{\text{ПХ}}/t$, поскольку направления этих процессов явно противоположны. И наоборот, если активация отсутствует (реагент вступает в основное превращение сразу), то вычисления по уравнениям (8) и ПК не будут отличаться, поскольку оба члена уравнения (8) складываются.

Интегрирование (8) приводит к уравнению ПХ...

$$c_{\text{ПХ}} = e^{-xt^y e^{z/t^2}} \quad (9)$$

которое можно использовать практически. (Это же уравнение можно получить, применив методику линейных комбинаций [3] и предположив наличие в начале реакций положительных и отрицательных ускорений.)

Согласно табл. 1, три из четырех рассмотренных в [4, 5] реакций гидролиза обнаружили активационные барьеры ($y_{\text{ПХ}} > 0$, $z_{\text{ПХ}} > 0$), за исключением реакции гидролиза сахарозы (3.48 ($y_{\text{ПХ}} > 0$, $z_{\text{ПХ}} < 0$)). На рис. 1 показаны активационные барьеры для необратимых реакций 1.28, 3.28, 3.29.

Определение максимума активационного барьера производят путем анализа (по Ферма) на экстремум уравнения ПХ:

$$t_{\text{max}} = z_{\text{ПХ}}/y_{\text{ПХ}} \quad (10)$$

Значения наивысшей активации c_{max} находят подстановкой t_{max} в уравнение (9) (табл. 1).

Сложнее дело обстоит с равновесными реакциями ($z_{\text{ПХ}} < 0$, $z_{\text{ПХ}}' < 0$).

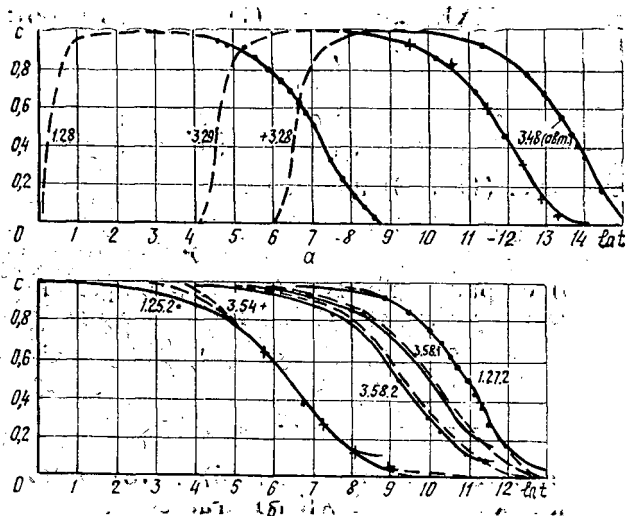


Рис. 1. Полные кинетические кривые для необратимых (а) и равновесных (б) реакций гидролиза (сплошные линии — для значений $c_{\text{ПХ}}$; пунктирные — $c_{\text{ПХ}}$, + — экспериментальные значения $c_{\text{э}}$).

Таблица 1

Анализ на активацию реакций гидролиза [4] с помощью тестового уравнения ПХ

Шифр реакции	Характеристика реакции	Коэффициенты уравнения			Критерий Стью-дента для ПХ (экспериментальный)	Квадратичное отклонение от ПХ	Активационный барьер
		x	b	z			
Необратимые реакции ($y_{ПК} > 0$; $z_{ПК} > 0$)							
3.28	Гидролиз этилбромида	$1,741 \cdot 10^{-6}$	1,082	4376,0	0,86	0,013	4044,5
1.28	Омыление α -бромпропионовой кислоты	$6,247 \cdot 10^{-4}$	0,987	8,676	0,26	0,005	8,8
3.29	Омыление алкилхлорида	$1,397 \cdot 10^{-5}$	0,909	749,9	0,06	0,004	825,2
3.48	Гидролиз сахарозы	$1,077 \cdot 10^{-6}$	0,986	-1271,0	0,23	0,002	—
Равновесные реакции ($y_{ПК} > 0$; $z_{ПК} < 0$)							
1.27.2	Гидролиз метилнитрата	$2,183 \cdot 10^{-5}$	0,949	-1725,0	0,02	0,004	—
3.58.1	Омыление гипохлорита при $c_{MO} = 0,0127$ моль/л	$6,264 \cdot 10^{-4}$	0,692	-655,0	0,36	0,017	—
3.58.2	То же при $c_{MO} = 0,0271$ моль/л	$8,317 \cdot 10^{-3}$	0,492	-1531,0	0,13	0,009	—
1.25.2	Омыление этилдигалтата при $c_{MO} = 16,0000$ моль/л	$4,676 \cdot 10^{-2}$	0,465	-118,5	0,02	0,003	—
3.54	То же при $c_{MO} = 0,0200$ моль/л	$11,100 \cdot 10^{-2}$	0,362	-200,0	0,01	0,001	—

Примечание. Здесь и далее, в табл. 2—4, время t в секундах. Информационная память (ИП) о равновесии реакций ($z_{ПК} < 0$) превышает ИП об активации.

Обработка первоначальных c_0 по уравнениям ПХ, ПК, как правило, дает отрицательные значения коэффициентов $z_{ПХ}$ и $z_{ПК}$, т. е. активационный барьер располагается при отрицательных (ирреальных) температурах. На рис. 1 активационные барьеры отсутствуют. Согласно методологии ПХК, адекватно природе изучаемого явления только то уравнение, которое может отобразить как поведение совокупности данных c_0 , так и содержащуюся в них информационную память (ИП) о прошлом и будущем его поведении за пределами исследованного экспериментального участка.

Вследствие того что экспериментальный участок всякой реакции, как правило, располагается в постактивационной области, для экспе-

риментальных c_3 , нарастающая ИП о равновесии (если оно есть) преимущественно превалирует над ИП об активации. Из-за этого уравнение ПХ для подавляющего большинства равновесных реакций не обнаруживает активации ($z_{ПХ} < 0$). В методе ПХК для выявления активации необходимо из c_3 вычесть маскирующую ИП о равновесии, усилить ИП об активации (табл. 2):

$$c_e = \frac{c_3 - c_8}{1 - c_8} \quad (11)$$

Таблица 2

Анализ на активацию равновесных реакций гидролиза [4] путем обработки данных по уравнению (11)

Шифр реакции	Равновесие		Коэффициенты уравнения			Критерий отклонения σ_e	Квадратичное отклонение σ_e	Активационный барьер		
	$t = \frac{y_{ПХ}}{z_{ПХ}}$	c_3	x	y	z			$t_{\max} = \frac{z_{ПХ}}{y_{ПХ}}$	c_e^{\max}	c_3^{\max}
1.27.2	588115,2	0,038	$5,397 \cdot 10^{-6}$	1,087	$-1,472 \cdot 10^{-6}$	0,07	0,004	—	—	—
			$1,728 \cdot 10^{-5}$	0,975	$-1424,000$	0,01	0,004	—	—	—
3.58.1	138797,1	0,179	$9,575 \cdot 10^{-5}$	0,908	$2,518 \cdot 10^{-6}$	0,15	0,017	56,19	0,992	0,814
			$5,912 \cdot 10^{-5}$	0,966	54,290	0,70	0,020	—	—	—
3.58.2	123798,1	0,101	—	—	—	—	—	—	—	—
			$9,036 \cdot 10^{-3}$	0,708	$3,058 \cdot 10^{-5}$	0,06	0,005	26,21	0,852	0,763
1.25.2	6862,0	0,105	$5,970 \cdot 10^{-3}$	0,770	20,180	0,04	0,005	—	—	—
			$1,473 \cdot 10^{-2}$	0,614	$7,683 \cdot 10^{-5}$	0,15	0,022	137,90	0,672	0,627
3.54	9431,0	0,067	$1,958 \cdot 10^{-3}$	0,896	123,700	0,01	0,023	—	—	—

Примечание. Здесь и далее, в табл. 3, 4, в числителе приведены данные для уравнения ПХ, в знаменателе — ПХ.

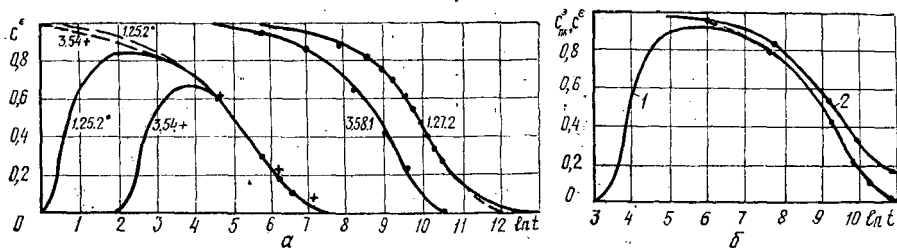


Рис. 2. Определение активационных барьеров с помощью кинетических кривых c^e на основе экспериментальных данных для равновесных реакций гидролиза: а — реакции 1.25.2; 3.54; 3.58.1; б — реакция 3.58.2 (сплошные линии — для значений $c_{ПХ}^e$; пунктирные — $c_{ПК}^e$); 1 — $c_{ПХ}^e$; 2 — $c_{ПК}^e$

Как видно из формулы (11), из пяти равновесных реакций (см. табл. 1) три сразу же обнаружили активационные барьеры, изображенные на рис. 2, а. Реакция 1.27.2 показала отрицательное значение $z_{ПХ}$ (отсутствие активации). Обработка c_3 для реакции гидролиза 3.58.2 показывает, что шестой экспериментальный результат (0,100) оказался ниже равновесного содержания c_∞ , равного 0,101 (табл. 2). В этом случае нельзя использовать равновесные и послеравновесные данные как искажающие результаты расчета. Поэтому в табл. 3 для реакции 3.58.2 сделан повторный расчет по пяти первоначальным c_3 (первая строка). Неискаженное равновесное содержание c_∞ (вторая строка) составило уже 0,162 (против 0,101 из табл. 2).

Обработка пяти результатов c_e (за вычетом 0,162) в табл. 3 (вторая строка) показала наличие активационного барьера при гидролизе гипохлорита. На рис. 2, б для реакции 3.58.2 эти процессы показаны отдельными кинетическими кривыми: 1 — $c_{ПХ}^e$, 2 — $c_{ПК}^e$.

Для большей убежденности в том, что развиваемые предположения действительно отвечают природе рассматриваемых явлений, предпринята попытка изменить знаки у $z_{ПК}^e$ и $z_{ПХ}^e$ при произвольном выборе равновесного содержания c_∞ в реакции 1.27.2. Согласно рис. 3, это c_∞ более чем в 2 раза превышает истинное, равное 0,038. Если наши предположения об ИП действительно адекватны, то взаимное расположение (поведение) c_e на кинетических кривых неизменно сохраняет эту ИП, независимо от того, какие c_∞ вычитать из первоначальных c_3 . На рис. 3 представлены значения $z_{ПХ}^e$, получающиеся в результате обработки данных c_e (c_∞ изменяется от 0,000 до 0,085).

Однако ни при каких значениях c_∞ изменения знаков $z_{ПХ}^e$ не происходит: они остаются отрицательными. Это подтверждает, что в по-

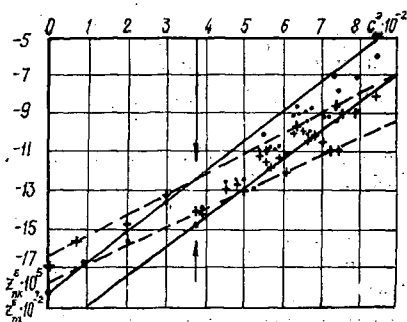


Рис. 3. Проверка изменяемости знаков $z_{ПК}^e$ и $z_{ПХ}^e$ (наличия активации) при произвольном изменении равновесных содержаний c_∞^e метилнитрата в реакции гидролиза 1.27.2 (+ — значения $z_{ПХ}^e$; - - $z_{ПК}^e$)

Таблица 3

Анализ на активацию реакции гидролиза гипохлорита 3.58.2 [4] при некорректном указании последнего экспериментального значения c_{∞}

Равновесие		Коэффициенты уравнения			Критерий Стью-дента θ	Квадратичное отклонение σ	Активационный барьер	
$t = \frac{z_{\text{ПК}}}{z_{\text{ПК}}}$	c_{∞}	x	y	z			$t_{\text{max}} = \frac{z_{\text{ПК}}}{u_{\text{ПК}}}$	c_{∞}^{max}
		$2,042 \cdot 10^{-4}$	$0,883$	$-1,098 \cdot 10^{-5}$	$0,03$	$0,005$		
		$5,190 \cdot 10^{-3}$	$0,538$	$-1286,2$	$0,07$	$0,006$		
		$3,608 \cdot 10^{-4}$	$0,831$	$3,945 \cdot 10^{-6}$	$0,06$	$0,011$		
80418,9	0,162	$1,584 \cdot 10^{-4}$	$0,922$	$-250,5$	$0,19$	$0,012$	271,6	0,932

Примечание. Для первой строки ИП о равновесии ($z_{\text{ПК}} < 0$) превышает ИП об активации.

ведении кинетических данных реакции 1.27.2 отсутствует ИП об активации. Следовательно, гидролиз метилнитрата развивается сразу без активационного барьера.

Интересно применить методику ПХК, когда в экспериментальных данных отсутствует начальное содержание реагента c_{m0} [1]. Рассмотрим это на примере реакции гидролиза триметилбромметана 1:18:3. Кинетические ПХ-данные по этой реакции [4] рассчитаны с употреблением в качестве c_{m0} первого приведенного Л. Мейтисом содержания при $t = 5000$ с, т. е. спустя 1,4 ч после начала реакции. При таких обстоятельствах трудно ожидать определяемую ИП об активации, так как c_{∞}

Таблица 4

Анализ на активацию реакций гидролиза триметилбромметана 1.18.3 [1]

c_{∞}^e (заданное)	Коэффициенты уравнения			c	Экстремум	
	x	y	z		t_{\min} t_{\max}	$-c_{\infty}$ c_{\max}
0,000	$8,921 \cdot 10^{-7}$	1,254	$-2,096 \cdot 10^{-6}$	0,0020	598232	0,0115
	$1,662 \cdot 10^{-5}$	0,986	-6407	0,0070	—	—
0,012	$1,688 \cdot 10^{-6}$	1,195	$-1,340 \cdot 10^{-6}$	0,0020	891451	0,0010
	$1,129 \cdot 10^{-5}$	1,021	-4215	0,0004	—	—
0,013	$1,659 \cdot 10^{-6}$	1,197	$-1,335 \cdot 10^{-6}$	0,0020	721438	0,0015
	$1,093 \cdot 10^{-5}$	1,024	-4171	0,0000	—	—
0,014	$1,653 \cdot 10^{-6}$	1,197	$-1,316 \cdot 10^{-6}$	0,0020	724349	0,0010
	$1,073 \cdot 10^{-5}$	1,026	-4160	0,0007	—	—
0,015	$1,422 \cdot 10^{-6}$	1,213	$-1,782 \cdot 10^{-6}$	0,0010	680772	0,0006
	$3,217 \cdot 10^{-6}$	1,128	66	0,0050	58	0,9990
0,021	$1,425 \cdot 10^{-6}$	1,213	$-1,665 \cdot 10^{-6}$	0,0008	728986	0,0040
	$3,055 \cdot 10^{-6}$	1,134	61	0,0004	54	0,9990

далеко отстоят от начала реакции. Однако на равновесие это обстоятельство влияет только в смысле смещения координат по t_{∞} и c_{∞} . Поэтому нами предпринята попытка определить ИП (табл. 4). Обработка c_e данных реакции 1.18.3 выявила равновесное содержание триметилбромметана ($c_{\infty}^e = 0,0115$). Аналогично реакции 1.27.2 в табл. 4 обработаны по уравнению (11) данные c_e с учетом равновесного c_{∞}^e , равного 0,012. Изменения знаков $z_{\text{ПХ}}^e$ при этом не произошло, а новое равновесное содержание составило примерно 0,001. Полученные значения c_{∞}^e сложили с данными гр. 1. В гр. 3 обработаны c_e за вычетом равновесного $c_{\infty}^e = 0,013$. Так поступали до тех пор, пока при $c_{\infty}^e = 0,015$ не произошло изменение знака $z_{\text{ПХ}}^e$. Характерно, что знак $z_{\text{ПХ}}^e$ не изменится при дальнейшем искусственном увеличении c_{∞}^e , например, при $c_{\infty}^e = 0,021$. Знак коэффициента $z_{\text{ПК}}^e$ при этом не изменился, что свидетельствует о большой ИП о равновесии. Возможная множественность значений $z_{\text{ПХ}}^e$ представлена в табл. 5, где приведены значения $z_{\text{ПХ}}^e$, получающиеся при решении системы трех уравнений с нахождением коэффициентов x (одно значение), y (два одинаковых значения), z (три значения) по Гауссу.

Таблица 5

Множественность значений $z_{\text{ПХ}}^e$ при неверном задании начального содержания основного реагента в реакции 1.18.3 [1]

c_{∞}^e (заданное)	Значения $z_{\text{ПХ}}^e$		
	первое	второе	третье
0,000	-6407,982371	-6407,982384	-6407,982373
0,012	-4214,771706	-4214,771551	-4214,771505
0,015	66,117719	66,117764	66,110190
0,021	-61,393579	61,393577	61,393370