

ГОМОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ПРИ ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ

© Ю. Э. Зевацкий^{1,2,3,4}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина),
197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 5

³ АО «Новбытхим»,
188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, ул. Железнодорожная, д. 45

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Б. Морская, д. 18
E-mail: yuri@newchem.ru

Поступила в Редакцию 8 февраля 2023 г.

После доработки 7 сентября 2023 г.

Принята к публикации 13 октября 2023 г.

Положение равновесия гомогенной обратимой химической реакции в растворах в случае, когда хотя бы один компонент имеет ограниченную растворимость в реакционной смеси, отличается от того, когда все компоненты неограниченно растворимы. В результате проведенных расчетов минимума энергии Гиббса в модели предельно разбавленных растворов, согласно принципу Ле Шателье, сформулировано правило: при прочих равных и неизменных условиях увеличение растворимости компонента в реакционной смеси смещает положение гомогенного равновесия в сторону увеличения его содержания. Полученные результаты могут быть обобщены на кинетику реакций в части влияния растворителей. Разработаны теоретические основы нового рычага оптимизации химических процессов.

Ключевые слова: гомогенное равновесие в растворах; предельная растворимость

DOI: 10.31857/S0044461823030064; EDN: PIAFPX

Равновесие химических процессов в растворах характеризуется минимумом энергии Гиббса. Зависимость положения равновесия от различных факторов тщательно изучена как теоретически [1], так и на практике ведения технологических процессов [2–5]. К основным факторам, влияющим на положение равновесия в растворах, традиционно относят интенсивные (температура и давление), экстенсивные (количество компонентов и растворителей) и другие

(солевые эффекты, pH среды, гидродинамические, реологические, прочие макропараметры).

Один из существенных факторов, определяющих положение равновесия, — возникновение новой фазы, приводящей к гетерогенному равновесию. Расслаивание, выпадение твердых осадков, выделение газов помимо существенного смещения равновесия в системе часто облегчают выделение целевых продуктов из реакционной массы. Количественно об-

разование новой фазы в однородном растворе связано с предельной растворимостью одного или нескольких компонентов в реакционной смеси.

Цель работы — выявление закономерностей, связанных с предельной растворимостью реагентов и продуктов реакции, для воздействия на положение гомогенного равновесия в растворах. Предметом данного исследования, таким образом, являются химические процессы, в которых не удастся выделить целевые продукты путем образования новой фазы.

Первоначально был проведен традиционный расчет материального баланса раствора, компоненты которого участвуют в равновесии, с использованием брутто-формулы вида

$$\sum_i g_i X_i \rightleftharpoons \sum_j g_j X_j, \quad (1)$$

где индексы i относятся к исходным компонентам раствора X_i , индексы j — к продуктам X_j , образующимся в ходе процесса (1); g_i и g_j — стехиометрические коэффициенты при брутто-формулах реагентов и продуктов соответственно.

Экспериментальная часть

Количества компонентов учитывали в мольных долях. Баланс имеет вид

$$\sum_i x_i + \sum_j x_j + x_s = 1, \quad (2)$$

где x_i , x_j — мольные доли компонентов процесса (1), x_s — мольная доля растворителя (растворителей).

Первоначальные количества реагентов x_{0i} и растворителей x_{0s} связаны равенством

$$\sum_i x_{0i} + x_{0s} = 1. \quad (3)$$

Согласно уравнению (1), можно определить лимитирующий реагент в исходной смеси, для которого (которых, если их несколько) соблюдается уравнение

$$\min \left\{ \frac{x_{0i}}{g_i} \right\} = x_{\text{lim}}. \quad (4)$$

Текущий баланс по количествам реагентов n_i и продуктов n_j в дифференциальной форме можно записать так:

$$dn_i = -g_i x_{\text{lim}} d\xi, \quad dn_j = g_j x_{\text{lim}} d\xi, \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad (5)$$

где ξ — значение химической переменной.

При $\xi = 0$ продукты в смеси отсутствуют. При $\xi = 1$ количества лимитирующих реагентов снижаются до нуля. После интегрирования имеем:

$$n_i = x_{0i} - g_i x_{\text{lim}} \xi, \quad n_j = g_j x_{\text{lim}} \xi. \quad (6)$$

Значения текущих мольных долей всех компонентов раствора

$$x_i = \frac{n_i}{1 + \Delta g x_{\text{lim}} \xi}, \quad x_j = \frac{n_j}{1 + \Delta g x_{\text{lim}} \xi}, \quad x_s = \frac{x_{0s}}{1 + \Delta g x_{\text{lim}} \xi} \quad (7)$$

содержат в своих выражениях величину

$$\Delta g = \sum_j g_j - \sum_i g_i, \quad (8)$$

что представляет собой изменение полного числа молей в процессе (1).

Модель предельно разбавленных растворов. Химический потенциал компонента предельно разбавленного раствора, выраженный через его мольную долю

$$\mu_{i(j)} = \mu_{i(j)}^0 + RT \ln x_{i(j)} \quad (9)$$

в качестве стандартного состояния, зависящего от интенсивных параметров, имеет 100%-ное чистое состояние вещества (соединения) [6]. Значение химического потенциала этого состояния μ^0 равно энергии Гиббса образования одного моля вещества (соединения) при стандартных значениях интенсивных параметров.

Полная величина энергии Гиббса одного моля раствора равна сумме:

$$G = \sum_i n_i \mu_i + \sum_j n_j \mu_j + x_{0s} \mu_s. \quad (10)$$

Положение равновесия процесса (1) при постоянных интенсивных параметрах определяется минимумом функции (10) по значению химической переменной. Дифференцирование (10) приводит к равенству

$$\sum_{i,j} \left(n_i RT \frac{\partial \ln x_i}{\partial \xi} + (\mu_i^0 + RT \ln x_i) \frac{\partial n_i}{\partial \xi} + n_j RT \frac{\partial \ln x_j}{\partial \xi} + (\mu_j^0 + RT \ln x_j) \frac{\partial n_j}{\partial \xi} \right) + x_{0s} \frac{\partial \mu_s}{\partial \xi} = 0, \quad (11)$$

что с учетом (6) и (7) дает единственное решение для равновесных значений количеств участников процесса (1).

Для проверки полученного условия рассмотрим частный случай без изменения числа молей в равновесии (1), что позволяет исключить величину химического потенциала растворителя μ_s из расчетов:

$$\Delta g = 0 \Rightarrow x_s = x_{0s} = \text{const} \Rightarrow \frac{\partial \mu_s}{\partial \xi} = 0. \quad (12)$$

Допустим, что все исходные реагенты находятся в стехиометрических соотношениях:

$$\frac{x_{0i}}{g_i} = \text{const } \forall i. \quad (13)$$

Тогда условие (11) преобразуется к виду, известному под названием закона действующих масс:

$$\sum_{i,j} (g_j \mu_j^0 - g_i \mu_i^0) = -RT \sum_{i,j} (g_j \ln x_j^* - g_i \ln x_i^*), \quad (14)$$

где x_i^* и x_j^* — значения мольных долей реагентов и продуктов соответственно при достижении положения равновесия в процессе (1).

Далее допустим, что минимум один или несколько компонентов равновесия (1) имеют ограниченную растворимость в смеси, т. е. существует некоторое предельное значение мольной доли компонента $x_{i(j)}^\Omega$, при котором образуется новая фаза. Рассмотрим варианты, когда эта фаза твердая, представляющая собой чистые кристаллы компонента, или газообразная. Химический потенциал компонента в насыщенном растворе, согласно определению (9), будет иметь вид

$$\mu_{i(j)}^\Omega = \mu_{i(j)}^0 + RT \ln x_{i(j)}^\Omega, \quad 0 < x_{i(j)}^\Omega \leq 1. \quad (15)$$

Поскольку насыщенный раствор находится в гетерогенном равновесии с новой фазой, значение $\mu_{i(j)}^\Omega$ в точности равно значению $\Delta_f G^0(s, g)$ энергии Гиббса образования компонента в новой фазе при тех же интенсивных условиях. Следовательно, вычитая (15) из (9), можно записать

$$\mu_{i(j)} = \mu_{i(j)}^\Omega + RT \ln \frac{x_{i(j)}}{x_{i(j)}^\Omega} = \Delta_f G_{i(j)}^0(s, g) + RT \ln \frac{x_{i(j)}}{x_{i(j)}^\Omega}, \quad 0 \leq x_{i(j)} \leq x_{i(j)}^\Omega. \quad (16)$$

При использовании выражения (16) вместо (9) для выполнения условия (11) закон действующих масс видоизменится:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \sum_{i,j} (g_j G_j^0 - g_i G_i^0) = \\ &= -RT \sum_{i,j} \left(g_j \ln \frac{x_j^*}{x_j^\Omega} - g_i \ln \frac{x_i^*}{x_i^\Omega} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Правило записи выражения (17) следующее. Если какой-либо компонент неограниченно растворим в реакционной смеси, то значение его предельной растворимости (в мольной доле) можно опустить, а в качестве величин G_j^0 , G_i^0 использовать значение его химического потенциала чистого (100%) жидкого состояния. Если компонент имеет значение его предельной растворимости в шкале мольных долей, не равное единице, то в качестве величин G_j^0 , G_i^0 требуется использовать значение его химического потенциала чистого состояния $\Delta_f G^0(s, g)$ в другой фазе:

$$\begin{aligned} x_{i(j)}^\Omega = 1 &\Rightarrow G_{i(j)}^0 = \mu_{i(j)}^0 \vee x_{i(j)}^\Omega \neq 1 \Rightarrow \\ &\Rightarrow G_{i(j)}^0 = \Delta_f G_{i(j)}^0(s, g). \end{aligned} \quad (18)$$

Формально это приводит к тому, что в традиционную константу равновесия, выраженную в мольных долях, вводится поправка на дробь произведений значений предельных растворимостей в степенях стехиометрических коэффициентов, согласно (1). Причем в числителе стоят значения, соответствующие реагентам, а в знаменателе — продуктам:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln \left(K_x \frac{\prod_i (x_i^\Omega)^{g_i}}{\prod_j (x_j^\Omega)^{g_j}} \right), \\ K_x &= \frac{\prod_j (x_j^*)^{g_j}}{\prod_i (x_i^*)^{g_i}}, \quad 0 < x_{i(j)}^* \leq x_{i(j)}^\Omega \leq 1. \end{aligned} \quad (19)$$

Так как расчет равновесных значений x_i^* и x_j^* ведется с помощью константы равновесия, то наличие ограниченной растворимости хотя бы одного из компонентов в смеси приведет к отличию от единицы значения дроби в выражении (19). Это в свою очередь изменит значение константы равновесия K_x и сместит положение равновесия (1).

Модель реальных растворов. В выражении для записи химического потенциала компонентов вместо концентрационных величин используются активности $a_{i(j)}$ [6]:

$$\mu_{i(j)} = \mu_{i(j)}^0 + RT \ln a_{i(j)}. \quad (20)$$

Следовательно, запись выражения (16) для реальных растворов изменится:

$$\begin{aligned} \mu_{i(j)} &= \Delta_f G_{i(j)}^0(s, g) + RT \ln \frac{a_{i(j)}}{a_{i(j)}^\Omega}, \\ 0 &\leq x_{i(j)} \leq x_{i(j)}^\Omega. \end{aligned} \quad (21)$$

Это приведет к тому, что в формуле (17) вместо мольных долей следует записывать активности: a^* вместо x^* и a^Ω вместо x^Ω . Характер влияния растворимости компонентов смеси на положение равновесия (1), согласно формуле (19), будет определяться знаком производной, рассчитанной в состоянии предельно насыщенного раствора. Если она больше нуля

$$\frac{da_{i(j)}^\Omega}{dx_{i(j)}^\Omega} > 0, \quad (22)$$

то увеличение растворимости продуктов так же, как и снижение растворимости реагентов в реакционной

смеси, будет увеличивать значение термодинамической константы равновесия (1). Если значение производной меньше нуля

$$\frac{da_{i(j)}^{\Omega}}{dx_{i(j)}^{\Omega}} < 0, \quad (23)$$

то наоборот. Если для какого-либо компонента смеси (1) будет

$$\frac{da_{i(j)}^{\Omega}}{dx_{i(j)}^{\Omega}} = 0, \quad (24)$$

то изменение растворимости данного компонента при прочих равных условиях не окажет влияния на положение равновесия (1).

Влияние на реакционную способность. Согласно выводам теории активированного комплекса [7], константа скорости $k_{\rightarrow}$ простой гомогенной бимолекулярной реакции зависит от величины энергии Гиббса образования $\Delta G_{\ddagger}^0$ активированного комплекса (интермедиата) следующим образом:

$$k_{\rightarrow} \sim e^{-\frac{\Delta G_{\ddagger}^0}{RT}}. \quad (25)$$

Согласно положениям этой теории, активированный комплекс находится в динамическом равновесии с реагентами. Следовательно, применяя формулу (19) в рамках теории активированного комплекса, можно сделать предположение: *увеличение растворимости интермедиатов реакции (если такие установлены), как и снижение растворимости реагентов при сохранении однородной реакционной смеси, будет способствовать ускорению этой реакции.*

Данное предположение согласуется с принципом линейности свободных энергий в части влияния растворителя на реакционную способность органических соединений [8]. В частности, общеизвестно, что скорости реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода растут при переходе к более полярным растворителям в том случае, когда реализуется механизм S_N1 . И наоборот, при механизме S_N2 скорости растут при переходе к менее полярным растворителям. Кроме того, традиционным способом установления строения интермедиата реакции является снижение ее скорости.

Обсуждение результатов

К числу традиционных технологических приемов при проведении химических процессов в растворах относят: первоначальную гомогенизацию, полное растворение исходных реагентов и последующее выделение целевых продуктов в составе новой об-

разованной фазы. Анализ формулы (19) приводит к парадоксальным выводам. Повышение растворимости реагентов так же, как и снижение растворимости продуктов, смещает положение равновесия в растворе в сторону увеличения количества реагентов. Разумеется, это заключение имеет место, когда коэффициенты активностей компонентов несущественно отличаются от единицы и реакционная смесь представляет собой гомогенный раствор. Однако та же закономерность должна наблюдаться и для реальных растворов при соблюдении условия (22) для предельно насыщенного раствора. В подавляющем числе случаев такое встречается практически всегда [9].

Используя принцип Ле Шателье–Брауна, можно сформулировать правило: *при прочих равных и неизменных условиях увеличение предельной растворимости компонента в реакционной смеси смещает положение гомогенного равновесия в сторону увеличения его содержания.*

Практически это означает, что растворители для проведения реакции следует подбирать такие, которые плохо растворяют реагенты, но очень хорошо растворяют продукты. Например, если в числе реагентов находится соляная кислота, то увеличение содержания сильных электролитов в смеси (согласно уравнению Сеченова) приведет к снижению значения предельной концентрации хлороводорода в водном растворе. Это в свою очередь сместит положение равновесия в реакционной смеси в сторону увеличения содержания продуктов реакции.

Разумеется, приведенные рекомендации по смещению положения равновесия и увеличению скоростей химических реакций (см. раздел *Влияние на реакционную способность*) имеют обоснование только тогда, когда в ходе процесса не удалось выделить отдельную фазу (путем экстракции, например) с повышенным содержанием хотя бы одного из продуктов.

Выводы

Прежде всего требуется отметить, что нижеизложенные выводы касаются исключительно гомогенной системы, состоящей из одной фазы. Если из раствора выпадает осадок, происходит расслаивание, выделяются пузырьки газа или образуется коллоидный раствор, то эти предложения теряют актуальность.

Как для смещения гомогенного равновесия в сторону образования продуктов, так и для увеличения скоростей простых гомогенных реакций в растворах можно рекомендовать использовать такие среды, в которых реагенты растворимы практически на пределе своей растворимости. Это достаточно близко

перекликается с одним из правил при ведении перекристаллизации. Очищаемое соединение не должно очень хорошо растворяться в системе растворителей, из которых производится перекристаллизация.

Что касается растворимости продуктов в реакционной смеси, то ее следует увеличивать, но это обосновано только для гомогенного обратимого процесса.

Увеличению скоростей реакций будет способствовать та среда, в которой хорошо растворимы их интермедиаты, если такие присутствуют в механизмах реакций.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Зевацкий Юрий Эдуардович, д.х.н., доцент, профессор кафедры физической химии СПбГЭТУ «ЛЭТИ», профессор кафедры химической технологии органических красителей и фототропных соединений СПбГТИ (ТУ), проф. ИПХЭ СПбГУПТД
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0414-926X>

Список литературы

- [1] Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
- [2] Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2 ч. Ч. 2. М.: Мир, 1989. 360 с.
- [3] Исаева В. А., Шарнин В. А., Граждан К. В., Кипятков К. А. Термодинамика реакций комплексообразования ионов *d*-металлов с анионами глицина и глицилглицина в водно-органических растворителях // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 7. С. 1027–1035. <https://doi.org/10.31857/S0044453721060169> <https://www.elibrary.ru/mducru>
- [4] [Isaeva V. A., Sharnin V. A., Grazhdan K. V., Kipyatkov K. A. Thermodynamics of complexation reactions between d-metal ions and glycine and glycyglycine anions in water–organic solvents // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. N 7. P. 1350–1357. <https://doi.org/10.1134/S0036024421060169>].
- [4] Деревич И. В. Расчет термодинамического равновесия раствор–пар на основе минимизации энергии Гиббса // ТОХТ. 2008. Т. 42. № 3. С. 311–316 [Derevich I. V. // Calculation of solution-vapor thermodynamic equilibria by the method of minimizing the Gibbs energy // Theoret. Foundations Chem. Eng. 2008. V. 42. N 3. P. 299–304. <https://doi.org/10.1134/S004057950803010X>].
- [5] Мchedlov-Петросян Н. О., Холин Ю. В. Агрегирование родамина Б в воде // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 3. С. 421–429 [Mchedlov-Petrosyan N. O., Kholin Yu. V. // Aggregation of Rhodamine B in water // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. N 3. P. 414–422. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000031281.69081.d0>].
- [6] Пригожин И., Дэфэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 511 с.
- [7] Эткинс П. Физическая химия. Т. 2. М.: Мир, 1989. 584 с.
- [8] Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. 448 с.
- [9] Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. С. А. Симановой. СПб: НПО «Профессионал», 2007. 998 с.