

## 自函数回归法 连续一级反应的热力学研究

陈 勇<sup>a</sup> 孟祥光<sup>a</sup> 谢家庆<sup>b</sup> 张元勤<sup>a</sup> 曾宪诚<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup> 四川大学化学系 成都 610064)

(<sup>b</sup> 自贡师范高等专科学校 自贡 643000)

**摘要** 根据热力学基本原理,推导出了连续一级反应热力学自函数递推方程,从而建立了一种新的连续一级反应的热力学研究方法——自函数回归法.应用该法分别研究了丁二酸二乙酯和邻苯二甲酸二乙酯皂化反应的热力学.

**关键词** 热力学研究方法,自函数回归法,自函数递推方程,连续一级反应

近年来,化学和生化过程中的复合反应的热力学研究引起了人们极大的兴趣<sup>[1~5]</sup>.连续一级反应是一类重要的复合反应,在有机化学和生物化学中,它是描述中间体动力学行为的理想模型,其热力学研究具有重要的理论和实际意义.文献[4,5]曾经报道了连续一级反应的对比进度法和模拟热谱曲线法,它们在数据处理时分别需要热谱重建和模拟参数的确定,使用起来不是太方便,为此,我们在前文<sup>[6]</sup>的基础上推导出了连续一级反应的热力学自函数递推方程,从而建立了一种能够直接从一张热谱图同时解析出两步反应速率常数的热力学研究方法——自函数回归法.通过对两种羧酸二酯皂化反应的热力学研究验证了该方法的正确性.

### 1 原理

#### 1.1 连续一级反应热力学自函数递推方程

对于在热导式量热计中发生的不可逆连续一级反应,根据其动力学方程和热力学变换方程<sup>[4]</sup>可以得到连续一级反应的热力学方程为:

$$\alpha^*/A - \Delta/(kA) = (1 - G)e^{-k_1t} + Ge^{-k_2t} \quad (1)$$

式中  $k_1, k_2$  分别为第一步和第二步反应的速率常数,  $\alpha^*, \Delta$  和  $A$  为热谱数据,  $k$  为热力学体系的冷却常数,  $G$  为一参数.

定义

$$F(t) = (Q_\infty - Q)/Q_\infty \quad (2)$$

$F(t)$  表示  $t$  时间后反应热效应占总热效应的分数,其值大小体现了反应进行的程度.

由文献[7]可知

$$(Q_\infty - Q)/Q_\infty = \alpha^*/A - \Delta/(kA) \quad (3)$$

\* 男, 60岁, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1998-07-08, 修回日期: 1998-09-14, 国家自然科学基金(29873031)资助项目

则

$$F(t) = (1 - G)e^{-k_1 t} + Ge^{-k_2 t} \quad (4)$$

由此可见,  $F(t)$  是一完全非线性函数, 其值域为  $0 \leq F(t) \leq 1$ .

设  $f_i, f_{i+1}, f_{i+2}$  分别为时间  $t_i, t_{i+1}, t_{i+2}$  ( $\Delta t = t_{i+2} - t_{i+1} = t_{i+1} - t_i$ ) 的函数值 (由相应的热谱数据计算得到), 则由式(4)可以证明:

$$f_i = (e^{k_1 \Delta t} + e^{k_2 \Delta t})f_{i+1} - e^{(k_1 + k_2)\Delta t}f_{i+2} \quad (5)$$

令

$$e^{k_1 \Delta t} + e^{k_2 \Delta t} = b_1, \quad -e^{(k_1 + k_2)\Delta t} = b_2 \quad (6)$$

则

$$f_i = b_1 f_{i+1} + b_2 f_{i+2} \quad (7)$$

或

$$f_i/f_{i+1} = b_1 + b_2(f_{i+2}/f_{i+1}) \quad (8)$$

式(7)或式(8)即为连续一级反应热动力学自函数递推方程.

## 1.2 速率常数 $k_1$ 和 $k_2$ 的计算

由于  $\Delta t$  为常数,  $b_1$  和  $b_2$  亦为常数, 根据回归分析理论, 由  $n$  组  $f_i, f_{i+1}, f_{i+2}$  值, 对式(7)或式(8)进行拟合回归, 可以求得  $b_1$  和  $b_2$ .

由式(6)容易证明  $k_1$  和  $k_2$  的计算公式为:

当  $k_1 > k_2$  时

$$k_1 = (1/\Delta t) \ln[(b_1 + \sqrt{b_1^2 + 4b_2})/2] \quad (9)$$

$$k_2 = (1/\Delta t) \ln[(b_1 - \sqrt{b_1^2 + 4b_2})/2] \quad (10)$$

当  $k_1 < k_2$  时

$$k_1 = (1/\Delta t) \ln[(b_1 - \sqrt{b_1^2 + 4b_2})/2] \quad (11)$$

$$k_2 = (1/\Delta t) \ln[(b_1 + \sqrt{b_1^2 + 4b_2})/2] \quad (12)$$

$k_1$  和  $k_2$  的大小可根据反应机理和其它物理化学方法来判定.

## 2 实验

### 2.1 反应体系

丁二酸二乙酯在乙醇-水 ( $x = 0.50$ ) 混合溶剂中 ( $15^\circ\text{C}$ ) 的皂化反应和邻苯二甲酸二乙酯在乙醇-水 ( $\varphi = 0.60$ ) 混合溶剂中 ( $35^\circ\text{C}$ ) 的皂化反应. 这两个反应均为二级反应, 在碱大大过量条件下, 可按照准一级反应处理,  $k_1^* = k_{2.1}c_{\text{KOH}}$ ,  $k_2^* = k_{2.2}c_{\text{KOH}}$ .

### 2.2 实验试剂

丁二酸二乙酯 (C.P. 上海化学试剂厂) 和邻苯二甲酸二乙酯 (C.P. 广东汕头化工厂) 经减压蒸馏纯化; 氢氧化钾 (A.R. 成都化学试剂厂); 无水乙醇 (A.R. 重庆东方试剂厂); 去离子水碱的准确浓度用邻苯二甲酸氢钾溶液标定.

### 2.3 热谱曲线的测定

采用 RD-III 型热导式量热计 (四川大学科学仪器厂) 测定热谱曲线, 装样方式及有关操作同文献[8], 热谱数据由计算机自动采集, 记录和处理.

### 3 结果与讨论

通过电能标定测得丁二酸二乙酯皂化反应(15℃)和邻苯二甲酸二乙酯皂化反应(35℃)的热动力学体系冷却常数分别为  $2.01 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  和  $2.07 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . 由羧酸二酯皂化反应机理可知  $k_1^* > k_2^*$ , 则通过热谱解析可以求出两步反应的速率常数, 实验结果列入表 1 和表 2 中. 由表可见, 本文方法计算值与文献值是吻合的, 从而证实了连续一级反应自函数回归法的正确性.

连续一级反应自函数回归法采用多个数据点进行热谱解析, 可以避免单次读数带来的误差. 该方法时间点的选择是任意的, 只要求每次热谱解析时保持  $\Delta t$  为常数. 由于按式(8)进行拟合回归时, 要用到  $f_i/f_{i+1}$  和  $f_{i+2}/f_{i+1}$  的值, 为了降低误差, 应该选择较大的时间间隔.

表 1 丁二酸二乙酯在乙醇-水( $x=0.50$ )中的皂化反应的实验结果(15℃)

| $c_0(\text{KOH})/$<br>( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $c_0(\text{ester})/$<br>( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $10^3 k_1/$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $10^3 k_2^*/$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $10^2 k_{2,1}/$<br>( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $10^3 k_{2,2}/$<br>( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|--|--|------------------------------------|--------------------------------------|---|---|
| 0.3001   | 0.01579  | 3.84                               | 1.31                                 | 1.28  | 4.36  |
| 0.3324   | 0.01579  | 4.55                               | 1.46                                 | 1.37  | 4.38  |
| 0.3554   | 0.01725  | 5.15                               | 1.64                                 | 1.45  | 4.62  |
| 0.3652   | 0.01725  | 4.87                               | 1.61                                 | 1.33  | 4.41  |
| 0.3912   | 0.01725  | 5.22                               | 1.62                                 | 1.33  | 4.14  |
|  |  |                                    | 平均值                                  | 1.35  | 4.38  |
|  |  |                                    | 文献值 <sup>[5]</sup>                   | 1.40  | 4.28  |

表 2 邻苯二甲酸二乙酯在乙醇-水( $\varphi=0.60$ )中的皂化反应的实验结果(35℃)

| $c_0(\text{KOH})/$<br>( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $c_0(\text{ester})/$<br>( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $10^3 k_1/$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $10^4 k_2^*/$<br>( $\text{s}^{-1}$ ) | $10^3 k_{2,1}/$<br>( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $10^4 k_{2,2}/$<br>( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|--|--|------------------------------------|--------------------------------------|---|---|
| 0.4185   | 0.01925  | 1.95                               | 3.70                                 | 4.70  | 8.93  |
| 0.4586   | 0.02116  | 2.20                               | 4.06                                 | 4.80  | 8.85  |
| 0.4586   | 0.02308  | 2.17                               | 4.14                                 | 4.74  | 9.03  |
| 0.5645   | 0.02507  | 2.77                               | 4.92                                 | 4.91  | 8.72  |
| 0.5645   | 0.02710  | 2.60                               | 4.97                                 | 4.61  | 8.80  |
|  |  |                                    | 平均值                                  | 4.75  | 8.87  |
|  |  |                                    | 文献值 <sup>[9]</sup>                   | 4.62  | 8.72  |

连续一级反应的热动力学方程是一完全非线性函数, 要直接求解  $k_1$  和  $k_2$  值是很困难的. 本文从式(4)导出了一种线性的可以直接求解的自函数回归方程, 通过拟合回归从一张热谱图上同时解析出两步反应的速率常数. 这种将复杂问题简单化的思想在研究更复杂的化学反应动力学时具有重要的意义.

本文成功地将自函数回归法推广应用到研究连续一级反应的热动力学, 进一步丰富和完善了热动力学研究法, 将方便地用于化学及生化过程中连续反应的热动力学研究中.

## References

- 1 A. I. Vol'dmann, *Zh. Fiz. Khim.*, **1989**, 63, 901.
- 2 Liu Jing-Song, Zeng Xian-Cheng, Deng Yu, Tian An-Ming, *Thermochim. Acta.*, **1993**, 219, 43.
- 3 Liu Jing-Song, Zeng Xian-Cheng, Tian An-Ming, Deng Yu, *Thermochim. Acta.*, **1996**, 273, 53.
- 4 Liu Jing-Song, Zeng Xian-Cheng, Deng Yu, Tian An-Ming, *Acta Chimica Sinica*, **1994**, 52, 663 (in Chinese).
- 5 Zhang Yuan-Qin, Hu Qi-Shan, Zeng Xian-Cheng, Tian An-Ming, *Chem. J. Chinese Univ.*, **1997**, 18, 463 (in Chinese).
- 6 Zeng Xian-Cheng, Meng Xiang-Guang, Zhang Yuan-Qin, Chen Min-Zhu, Qin Zi-Ming, *Chem. J. Chin. Univ.*, **1997**, 18, 581 (in Chinese).
- 7 Deng Yu, *Chem. J. Chin. Univ.*, **1985**, 6, 612 (in Chinese).
- 8 Zeng Xian-Cheng, Qin Zi-Ming, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **1985**, 1, 258.
- 9 N. Venkatasubramania, R. G. Venkoda, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 52, 5275.

## Self – Function Regression Method

### Studies on Thermokinetics of Consecutive First-Order Reactions

CHEN Yong<sup>a</sup>    MENG Xiang – Guang<sup>a</sup>    XIE Jia-Qing<sup>b</sup>  
ZHANG Yuan-Qin<sup>a</sup>    ZENG Xian-Cheng<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup> Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Zigong Teachers' College, Zigong, 634000)

**Abstract** According to the theoretical basis of thermokinetics, a self – function recursion equation of irreversible consecutive first – order reactions has been derived and a novel thermokinetic research method — self – function regression method for consecutive first – order reactions, which can be used to determine the rate constants of two steps simultaneously, has been proposed in this paper. In order to test the validity of this method, the saponifications of diethyl phthalate and diethyl succinate in aqueous ethanol solvent have been studied. The rate constants calculated with this method are in agreement with those published in literature, and therefore, the self – function regression method for consecutive first – order reactions is believed to be correct.

**Keyword** thermokinetics research method, self – function regression method, self – function recursion equation, consecutive first – order reaction

(Ed. JIN Ru-Ren)