

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УРАВНЕНИЯ МАРСЕЛЕНА-ДЕ-ДОНДЕ В
КИНЕТИКЕ ОДНО И ДВУХСТАДИЙНЫХ ОБРАТИМЫХ ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ В НЕИДЕАЛЬНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Поваров В.Г., Соколова О.Б.

*Химический факультет СПбГУ, Петродворец,
Университетский пр.26. 198504, СПб, Россия
E-mail: povarovvg@rambler.ru*

На примере кислотно-катализируемых обратимых реакций перэтерификации и этерификации предложен новый подход к задаче количественного описания кинетики обратимых химических реакций в неидеальных средах по нескольким экспериментальным кинетическим кривым. За основу взято уравнение Ван-Риссельберга - Де-Донде: $A = RT \ln(V^+/V^-)$, где A – текущее значение химического средства реакции, V^+ и V^- – скорости ее прямой и обратной стадий¹.

Расчет проводится с использованием экспериментальных величин скорости процесса (V), экспериментального значения концентрационной константы равновесия K_x , реакционного произведения коэффициентов активности в равновесном составе и реакционного произведения активностей реагентов в текущей точке кинетической кривой. Коэффициенты активности рассчитывались по модели ЮНИФАК (параметры жидкость-пар). Для описания концентрационной зависимости констант скорости использовано эмпирическое представление, вид которого зависит от природы моделируемой системы.

Предлагаемый подход согласуется с требованиями термодинамики и химической кинетики. Используемые кинетические уравнения представляют собой модификацию известного выражения Марселена-Де-Донде и переходят в закон действующих масс по мере приближения коэффициентов активности реагентов к единице. Они позволяют рассчитать значение скорости процесса при любом составе смеси по нескольким кинетическим кривым, измеренным при разных начальных соотношениях реагентов или вблизи вершин концентрационного симплекса составов. В докладе описан алгоритм расчета и представлены результаты теоретического описания кинетики процессов перэтерификации в системах $\text{MeOH-BuOAc-MeOAc-BuOH}$ и $\text{PrOH-BuOAc-PrOAc-BuOH}^2$ а также собственных исследований авторов по кинетике двухстадийного процесса этерификации-гидролиза в системе $\text{H}_2\text{O-AcOH}-(\text{CH}_2\text{OH})_2-(\text{CH}_2\text{OAc})_2-\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OAc}$.

Показано, что закон действующих масс при описании таких систем справедлив лишь локально и успешное решение задачи кинетического описания обратимых химических процессов в неидеальных средах требует его изменения.

¹ В.Г. Поваров. *Вестн. СПбГУ* 2003, Сер.4, Вып.3(28), 46-56.

² Панов М.Ю. и др. *ЖФХ*, 1992, 66(11), 2933-2938.