

## ВАРИАЦИЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДЛЯ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ

Нафадзокова Л.Х., Козлов Г.В.

*Кабардино-Балкарский государственный университет,  
Нальчик, Россия*

## VARIATION OF RATE CONSTANT FOR THE REETHERIFICATION MODEL REACTION

Naphadzokova L.Kh., Kozlov G.V.

*Kabardino-Balkarian State University,  
Nal'chik, Russian Federation*

Как известно, константа скорости реакции  $k_d$  широко используется в кинетике химических реакций как показатель скорости их протекания. Наиболее простое уравнение, связывающее скорость реакции  $dQ/dt$  и степень конверсии (преобразования)  $Q$  с  $k_d$ , имеет вид:

$$\frac{dQ}{dt} = k_d (1-Q)^p, \quad (1)$$

где  $t$  – время,  $p$  – порядок реакции.

В случае  $p=1$  (реакция первого порядка) величину  $k_d$  легко получить из уравнения (1). Однако ранее было показано, что понятие «константа скорости реакции» применимо только для реакций либо фрактальных объектов, либо реакции, протекающих во фрактальных средах. Для евклидовых пространств величина  $k_d$  является функцией продолжительности реакции, изменяясь по мере ее протекания. Именно такое изменение константы скорости первого порядка  $k_1$  наблюдалось в ходе модельной реакции переэтерификации при использовании слюды в качестве наполнителя-катализатора. Поэтому целью настоящей работы является теоретическое описание и выяснение причин изменения константы скорости реакции переэтерификации как функции времени.

Кинетические кривые  $Q-t$  для четырех исследуемых реакций переэтерификации оказались линейными, т.е., указанные реакции протекают в евклидовом пространстве. Поэтому полученную экспериментально вариацию  $k_1$  со временем нельзя рассматривать как погрешность эксперимента и использовать в качестве константы скорости переэтерификации среднюю величину  $k_1$ .

Рассмотрим взаимосвязь величины  $k_1$  и структуры продукта реакции переэтерификации (молекулы гептилбензоата). Наиболее точно структуру указанной молекулы можно описать ее размерностью (евклидовой или фрактальной)  $D_f$ . Оценку величины  $D_f$  можно выполнить следующим образом. Общее фрактальное соотношение, используемое для описания кинетики химических реакций, имеет вид:

$$Q \sim t^{(3-D_f)/2}. \quad (2)$$

Дифференцируя соотношение (2) по времени  $t$  и приравнивая производную  $dQ/dt$  к аналогичной производной в уравнении (1), получим для реакции первого порядка:

$$t^{(D_f-1)/2} = \frac{C_1}{k_1(1-Q)}, \quad (3)$$

где  $C_1$  – константа, оцениваемая из граничных условий и принятая в настоящей работе равной  $8 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

Отметим важный методологический аспект вывода уравнения (3). Константа 3 в показателе правой части соотношения (2) означает размерность евклидова пространства  $d$ , в котором протекает реакция, т.е.,  $d=3$ . В случае изменения  $d$ , например, на  $d=2$ , уравнение (3) остается инвариантным к такой замене, по крайней мере, для регулярных

фракталов, поскольку для последних величина  $D_f$  в пространстве  $d=2$  меньше на единицу аналогичной размерности в случае  $d=3$ .

Далее был выполнен расчет величины  $D_f$  согласно уравнению (3) при  $t=300$  мин, который дал следующие результаты: для реакции переэтерификации без слюды  $D_f=1,641$ , в присутствии НМС  $D_f=1,708$ , СМО –  $D_f=1,736$  и СМК –  $D_f=1,478$ . Следовательно, молекула гептилбензоата для всех четырех исследуемых реакций переэтерификации представляет собой фрактальный объект.

Сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (3) величин  $k_1$  как функции  $t$  при условии  $D_f=\text{const}$  показало, что для реакции переэтерификации в присутствии НМС и СМК получено хорошее соответствие теории и эксперимента во всем интервале  $t$ , а для этой же реакции без слюды и в присутствии СМО – только при достаточно больших  $t$  ( $t>100$  мин). Для двух последних случаев при малых временах ( $t<100$  мин) расчет дал завышенные значения  $k_1$ . Это обстоятельство обусловлено не погрешностью метода, а невыполнением условия  $D_f=\text{const}$  для двух последних реакций переэтерификации. На это указывают очень низкие значения  $Q$  в интервале  $t=0-100$  мин: для реакции без слюды и в присутствии СМО  $Q=0,017-0,050$ , тогда как для реакции в присутствии НМС и СМК эта же величина  $Q$  составляет  $0,030-0,123$ . Количественную оценку указанного эффекта можно выполнить следующим образом. Используя величину  $D_f=1,641$  при  $t=300$  мин для реакции переэтерификации без слюды, определим константу в соотношении (2), а затем рассчитаем величины  $D_f$  для этой реакции в интервале  $t=15-60$  мин с использованием указанной константы. Изменение  $D_f$  полностью объясняет примерное постоянство  $k_1$  для указанной реакции.

Сравнение зависимостей  $k_1(t)$  и приведенных выше величин  $D_f$  показало, что при  $D_f\approx 1,64$ , примерно соответствующей размерности макромолекулярного клубка в хорошем растворителе ( $D_f\approx 1,67$ ),  $k_1\approx\text{const}$  даже для реакции, протекающей в евклидовом пространстве. При  $D_f<1,67$  наблюдается рост  $k_1$  по мере увеличения  $t$ , а при  $D_f>1,67$  – снижение  $k_1$  в аналогичных условиях. Следовательно, форма изменения функции  $k_1(t)$  определяется размерностью молекулы гептилбензоата.

Таким образом, изменение константы скорости реакции со временем является характерным признаком протекания этой реакции в евклидовом пространстве. Теоретический расчет обнаружил хорошее соответствие с экспериментальными данными. Форма зависимости константы скорости реакции от времени (ее повышение или спад) определяется структурой продукта реакции.