



# Раздел 4

---

Химический  
процесс на уровне  
химической  
реакции



# Тема 4.4

---

- Анализ кинетической модели химических превращений:
  - Необратимые реакции;
  - Обратимые реакции.



# Анализ кинетической модели химических превращений

---

Простая необратимая реакция  
 $A = R$

Кинетическое уравнение

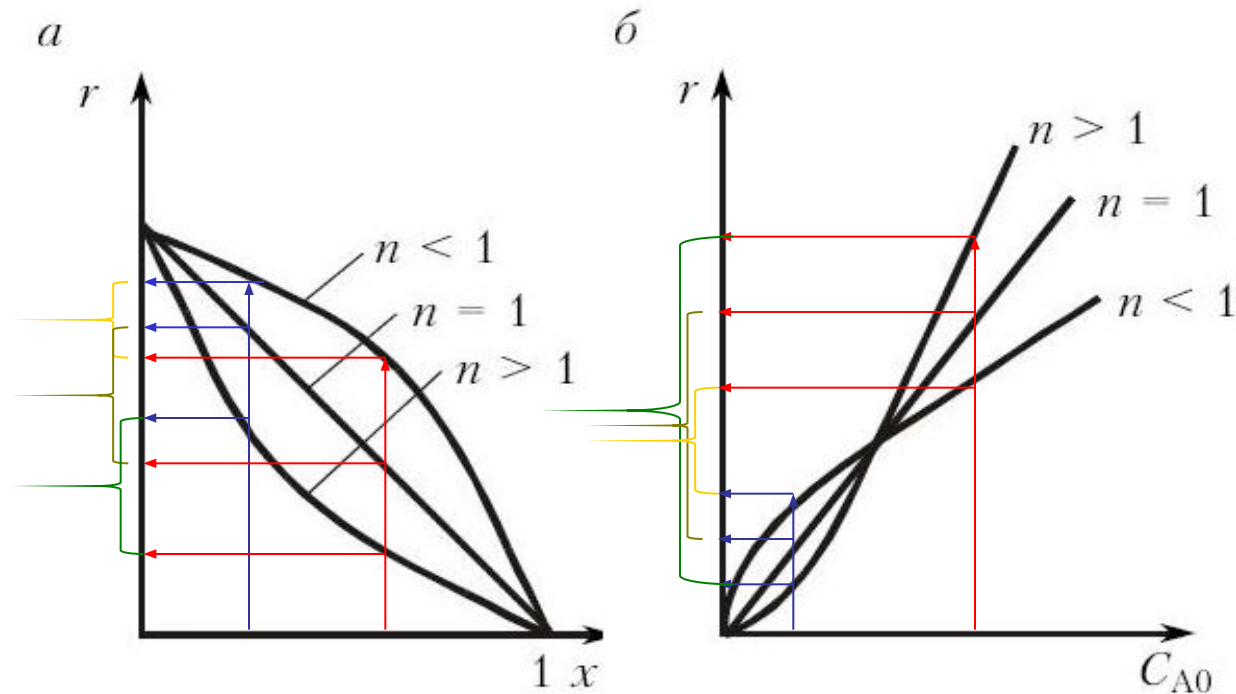
$$r = kC^n$$

$$r = kC_0^n (1 - x)^n$$

$$r = \frac{k_0 C_0^n (1 - x)^n}{e^{E/RT}}$$

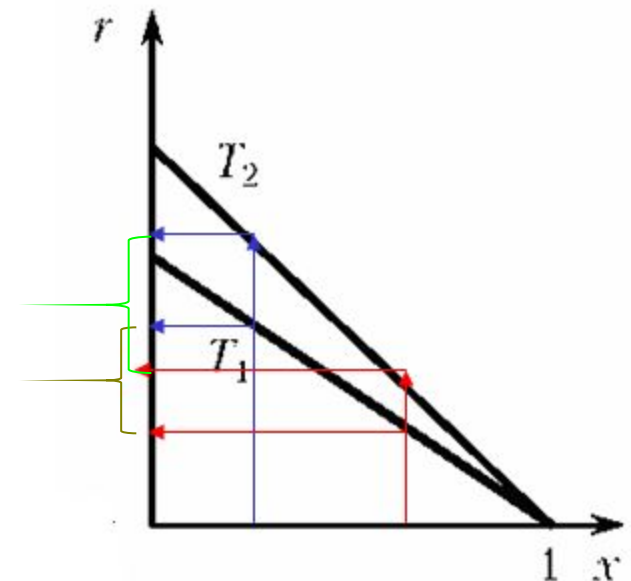
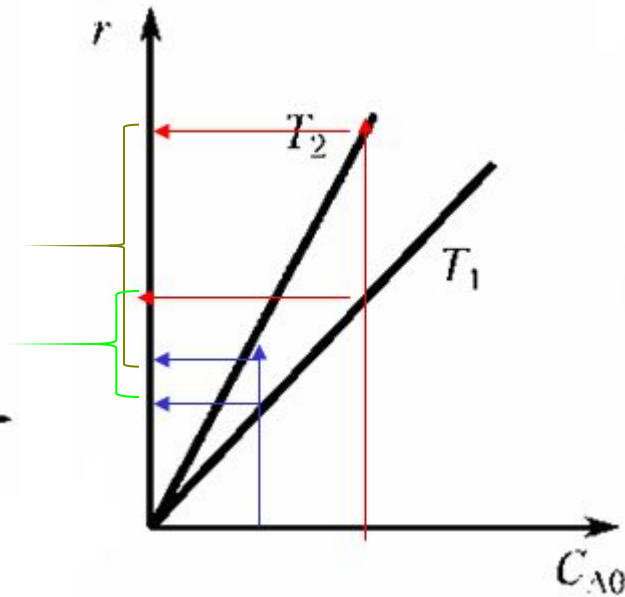
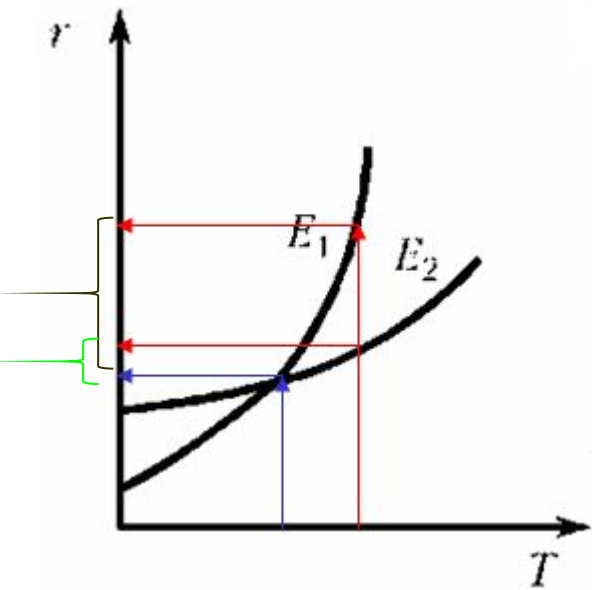
# Анализ кинетической модели химических превращений

- Зависимость скорости простой необратимой реакции  $r$  от степени превращения исходного реагента  $x$  и от начальной концентрации реагента  $C_0$



# Анализ кинетической модели химических превращений

$$r = \frac{k_0 C_0^n (1-x)^n}{e^{E/RT}}$$





# Анализ кинетической модели химических превращений

---

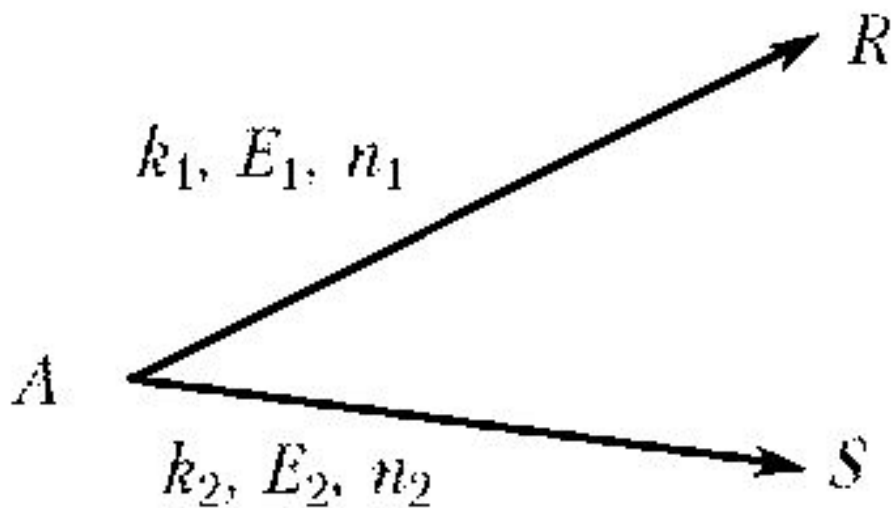
Кинетическое уравнение газофазной  
необратимой реакции

$$r = k_p p_A^{v_A} p_B^{v_B}$$

$$r = k N_A^{v_A} N_B^{v_B} \pi^{v_A + v_B}$$

# Анализ кинетической модели химических превращений

## Сложнопараллельная реакция





# Анализ кинетической модели химических превращений

---

- *Дифференциальная селективность* — отношение скорости превращения исходного вещества в определенный продукт к общей скорости его превращения.
- При составлении кинетической модели сложнопараллельной реакции необходима зависимость, связывающая дифференциальную селективность с влияющими параметрами реакции.





# Анализ кинетической модели химических превращений

---

## Дифференциальная селективность образования продуктов

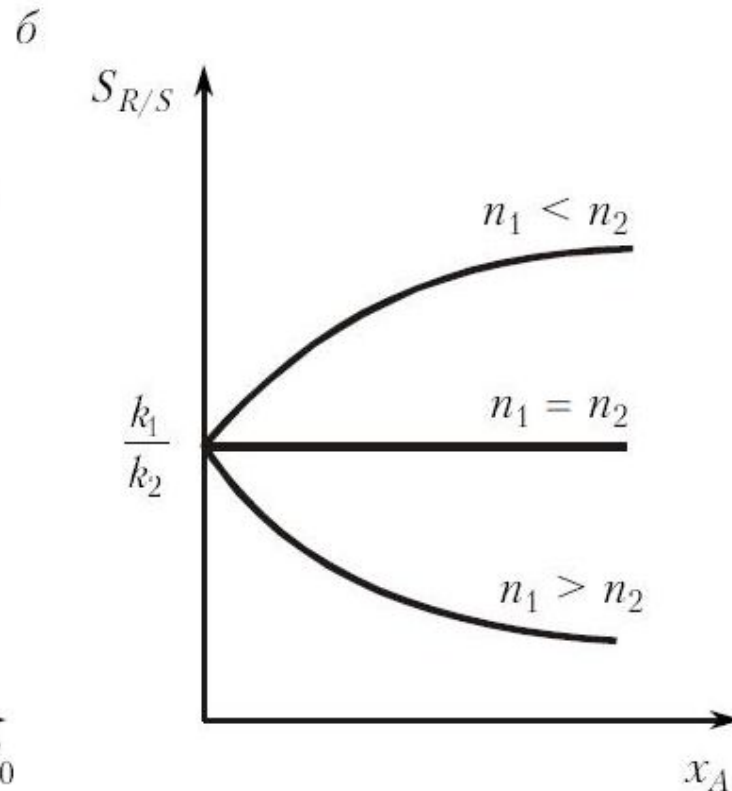
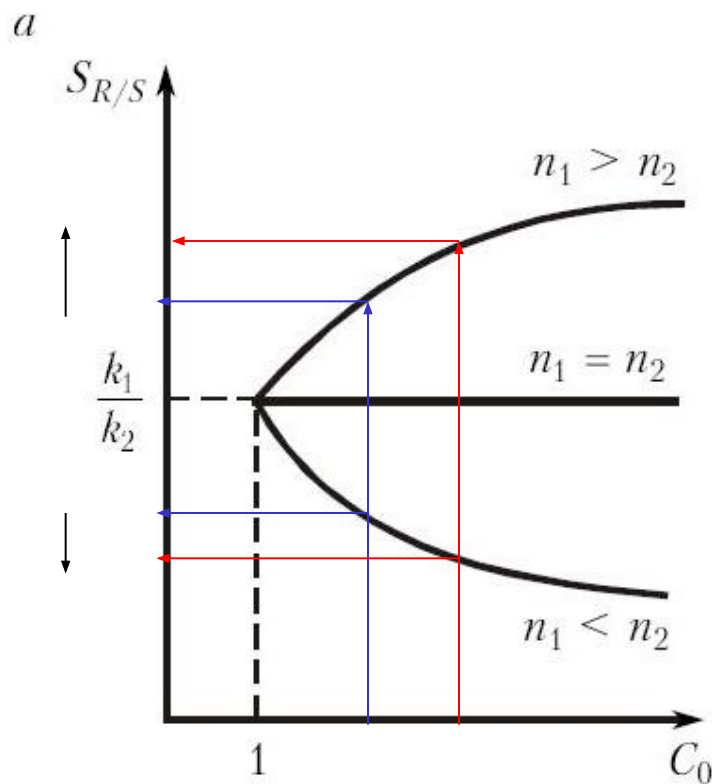
$$S_R = \frac{W_R}{W_R + W_S} = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}}$$

$$S_S = \frac{W_S}{W_R + W_S} = \frac{k_2 C_A^{n_2}}{k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}}$$

$$S_{R/S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{n_1 - n_2}$$

# Анализ кинетической модели химических превращений

$$S_{R/S} = \frac{k_1}{k_2} C_0^{n_1 - n_2} (1 - x)^{n_1 - n_2}$$





# Анализ кинетической модели химических превращений

---

- Влияние температуры  $T$  на дифференциальную селективность

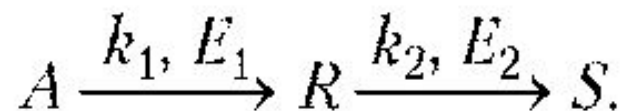
$$S_{R/S} \approx \frac{k_1}{k_2} \approx \frac{k_{1,0}}{k_{2,0}} e^{-(E_1 - E_2)/RT}$$



# Анализ кинетической модели химических превращений

---

## Сложно-последовательная реакция



$$S_R = \frac{W_R}{W_A} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{k_1 C_A} = 1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

$$S_R = 1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_{A0} (1 - x_A)}$$

# Анализ кинетической модели химических превращений

## Простая обратимая реакция



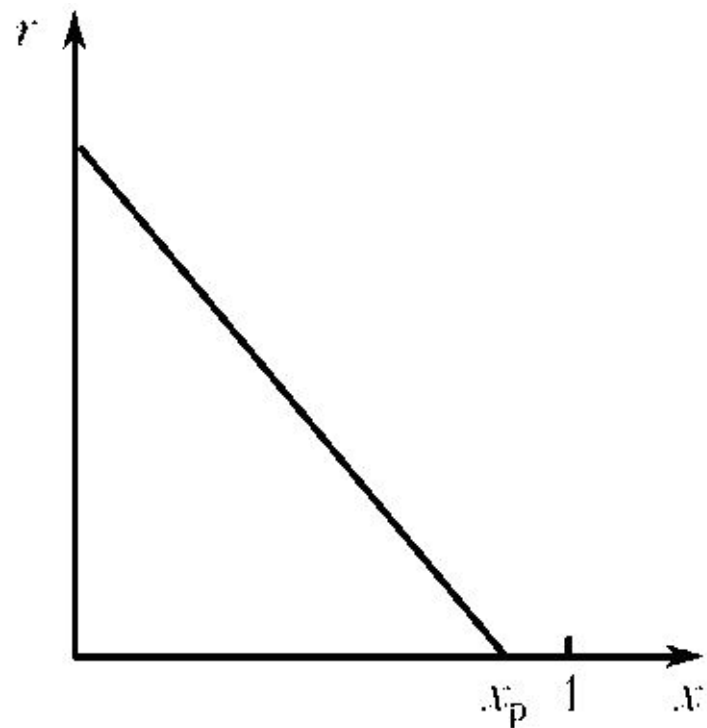
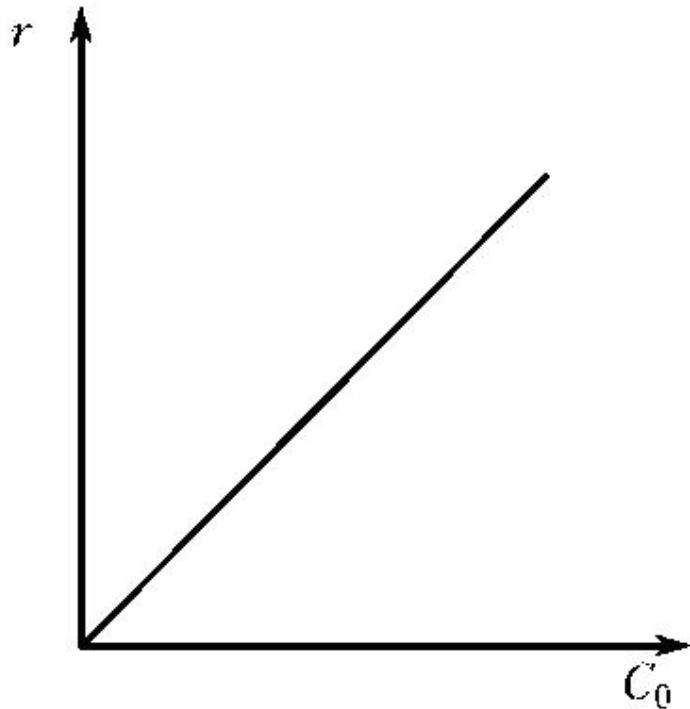
Если частные реакции в обоих направлениях первого порядка, то

$$r = k_1 C_A - k_2 C_R = k_1 C_A \left( 1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A} \right)$$

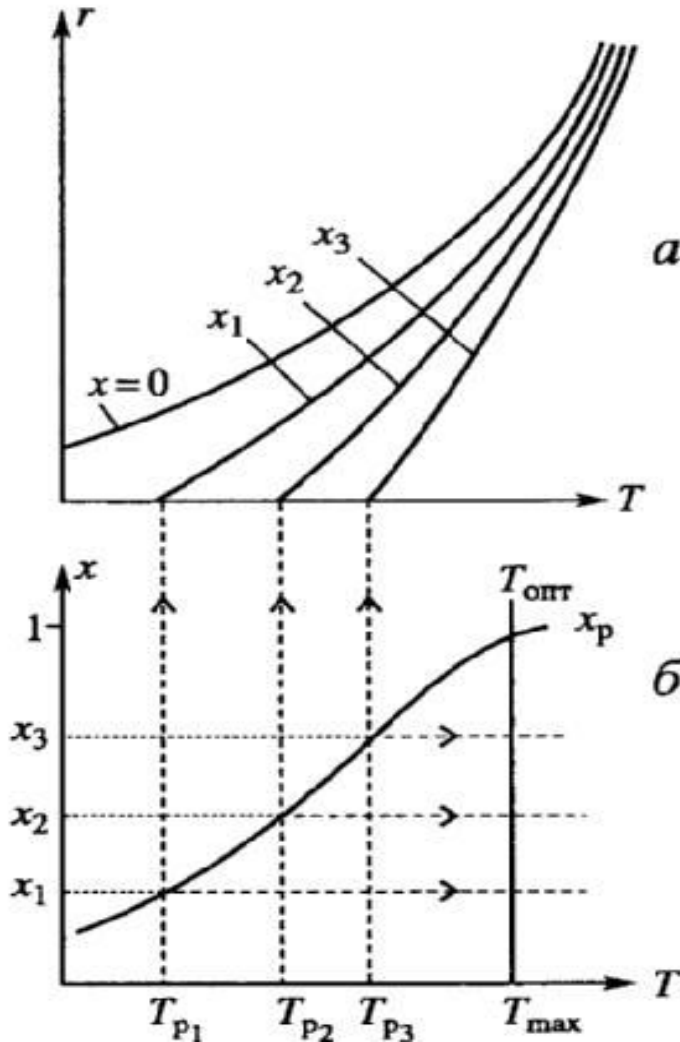
$$r = k_1 C_A \left( 1 - \frac{1}{K_p} \frac{C_R}{C_A} \right)$$

# Анализ кинетической модели химических превращений

$$r = k_1 C_0 \left[ 1 - x \left( 1 + \frac{1}{K_p} \right) \right]$$



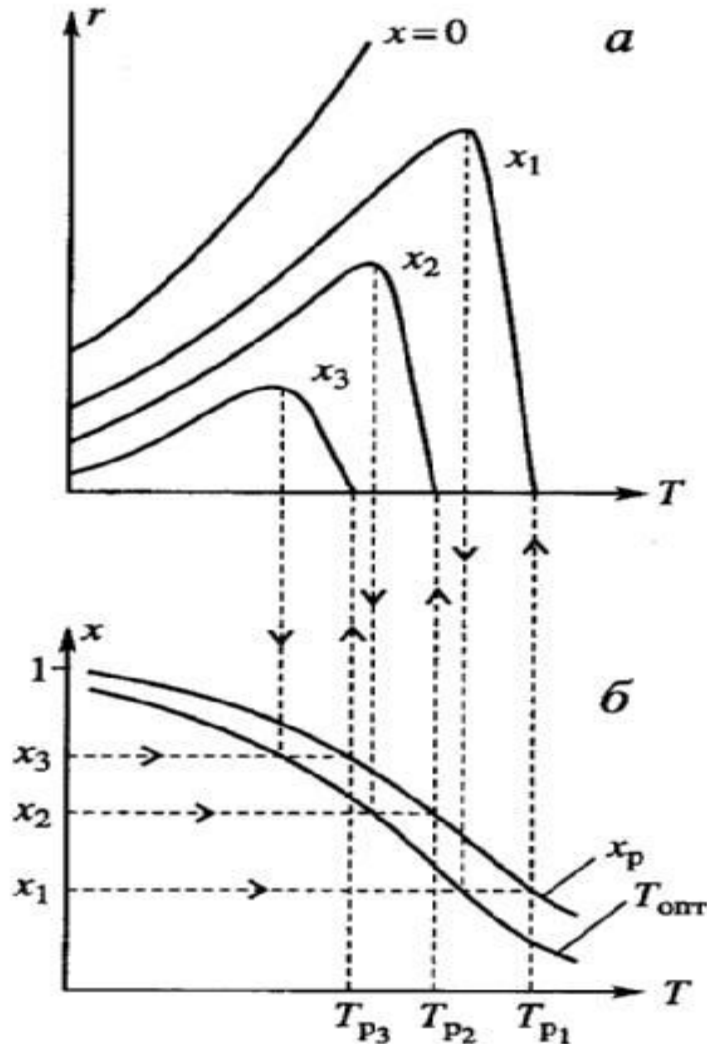
# Анализ кинетической модели химических превращений



- Зависимость  $r(T)$  (а) и  $x(T)$  (б) обратимой эндотермической реакции

$$\lg \frac{K_p}{K_{p1}} = q_p \frac{T_1 - T}{2,3RTT_p}$$

# Анализ кинетической модели химических превращений



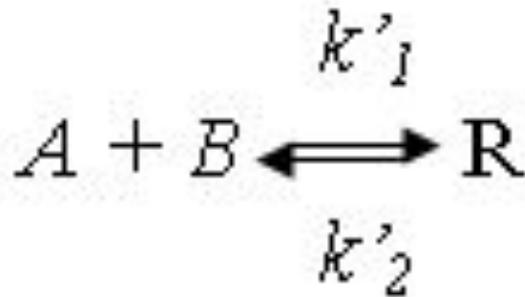
- Зависимость  $r(T)$  (а) и  $x(T)$  (б) обратимой экзотермической реакции

$$\lg \frac{K_p}{K_{p1}} = q_p \frac{T_1 - T}{2,3RTT_p}$$



# Анализ кинетической модели химических превращений

Влияние давления на кинетику газофазной обратимой реакции, протекающей с уменьшением числа молей



$$r = r_1 - r_2 = k'_1 p_A p_B - k'_2 p_R$$



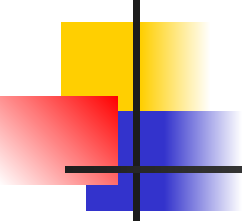
# Анализ кинетической модели химических превращений

---

Исходные реагенты взяты в равных  
мольных количествах, т.е.  $p_{A0} = p_{B0}$

$$r = k'_1 p_{A0}^2 (1-x)^2 - k'_2 p_{A0} x.$$

$$r = k'_1 p_{A0}^2 (1-x)^2 \left[ 1 - \frac{1}{K_p} \frac{p_{A0} x}{p_{A0}^2 (1-x)^2} \right].$$



# Анализ кинетической модели химических превращений

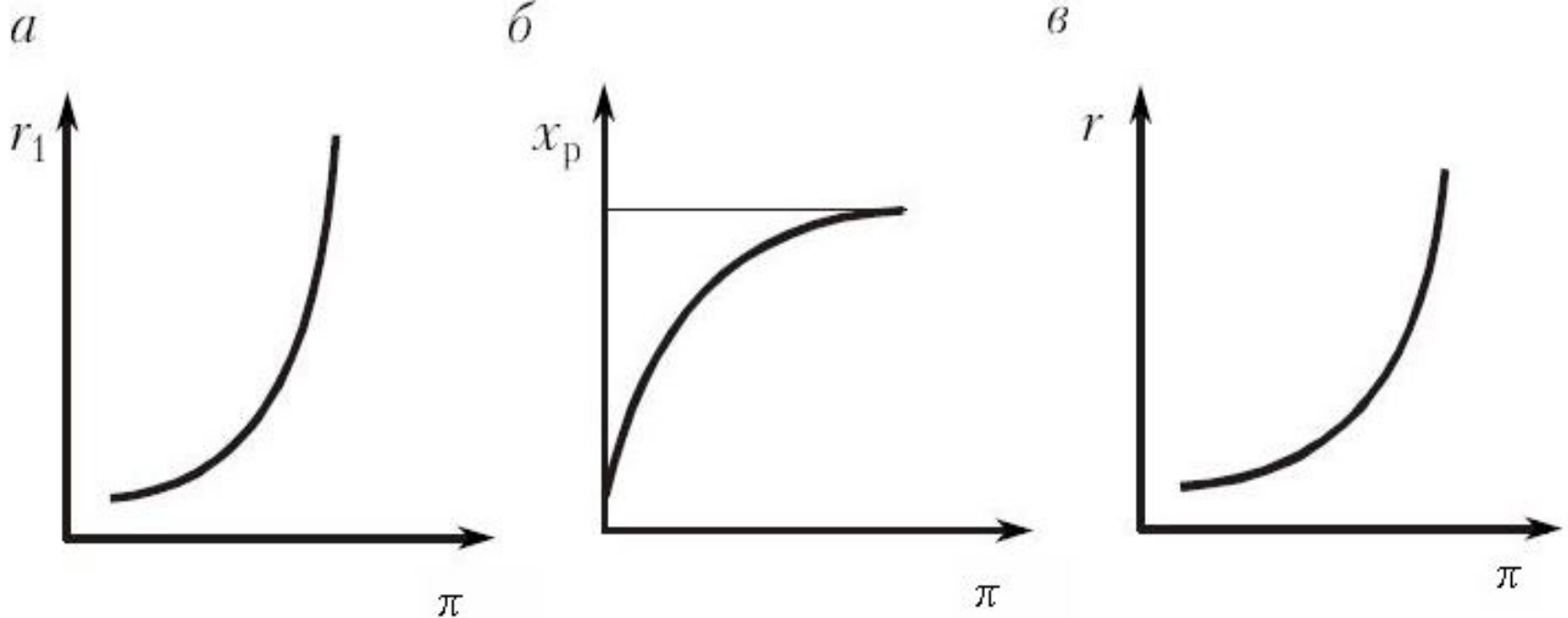
---

*Кинетическое уравнение газофазной  
обратимой реакции, протекающей с  
уменьшением числа молей*

$$r = k_1' p_{A0}^2 (1-x)^2 \left[ 1 - \frac{1}{K_p} \frac{x}{p_{A0} (1-x)^2} \right].$$

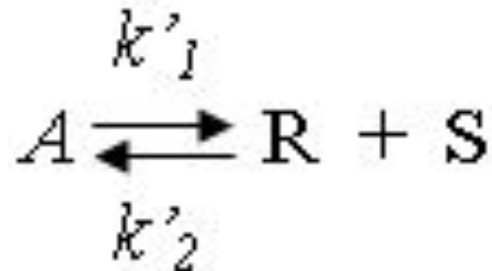
# Анализ кинетической модели химических превращений

Влияние общего давления  $\pi$  на параметры газофазной обратимой реакции, протекающей с уменьшением числа молекул

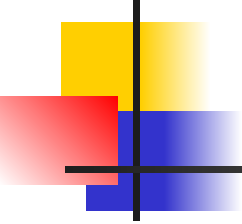


# Анализ кинетической модели химических превращений

Влияние давления на кинетику  
газофазной обратимой реакции,  
протекающей с увеличением числа  
молей



$$r = r_1 - r_2 = k'_1 p_A - k'_2 p_R p_S$$



# Анализ кинетической модели химических превращений

---

Продукты реакции образуются в эквимольных количествах, т.е.  $p_R = p_S$

$$r = k'_1 p_{A0} (1 - x) - k'_2 p_{A0}^2 x^2.$$



# Анализ кинетической модели химических превращений

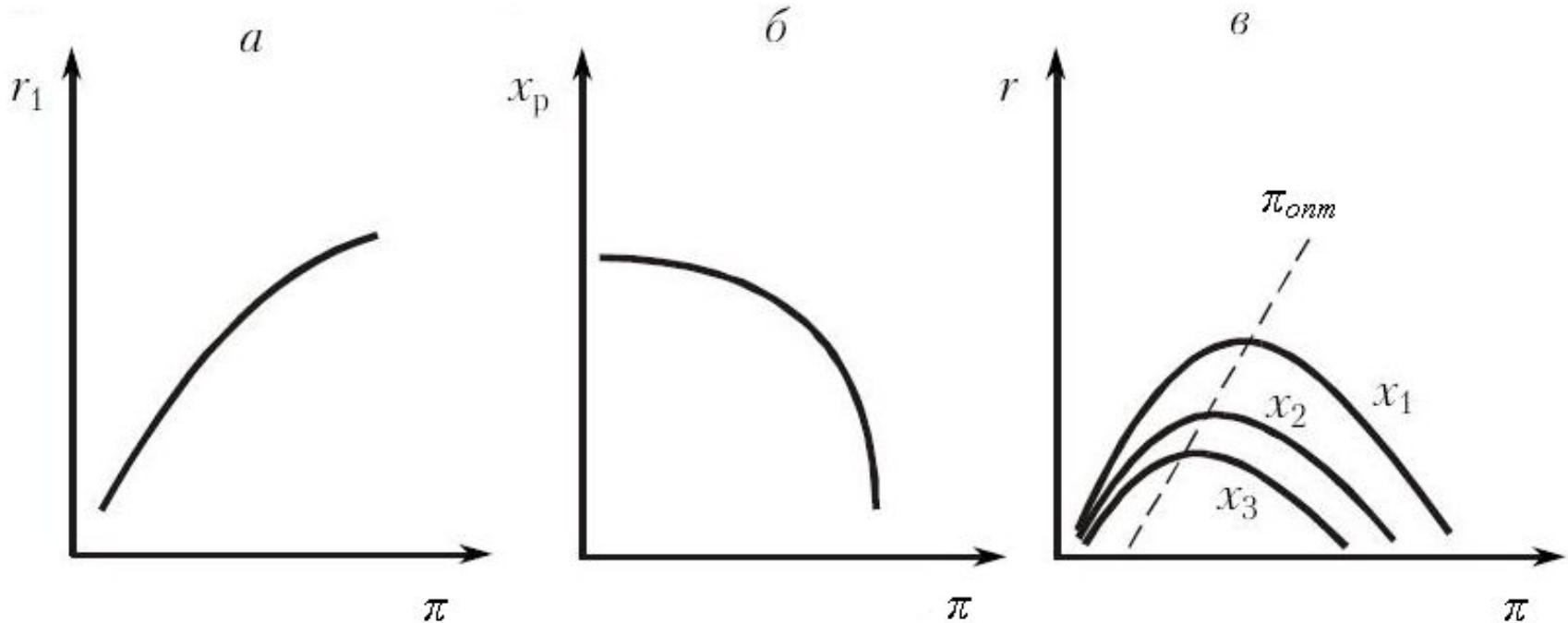
---

*Кинетическое уравнение газофазной  
обратимой реакции, протекающей с  
увеличением числа молей*

$$r = k'_1 p_{A0} (1 - x) \left[ 1 - \frac{1}{K_p} \frac{p_{A0} x^2}{(1 - x)} \right].$$

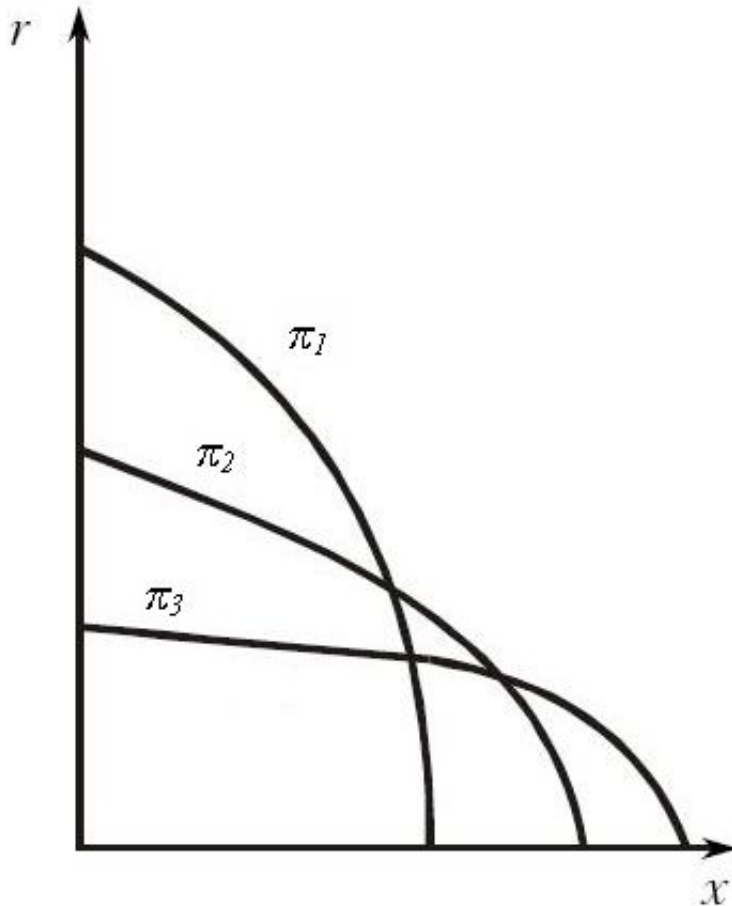
# Анализ кинетической модели химических превращений

Влияние общего давления  $\pi$  на параметры газофазной обратимой реакции, протекающей с увеличением числа молекул





# Анализ кинетической модели химических превращений



Зависимость скорости обратимой реакции, протекающей с увеличением числа молекул, от степени превращения

$$(\pi_1 > \pi_2 > \pi_3)$$

# Анализ кинетической модели химических превращений

## Газофазные обратимые реакции: влияние давления на равновесное состояние

- $\Delta N = (v_R - v_S) - (v_A - v_B)$ .
- При повышении давления равновесие смещается:
  - а) при  $\Delta N < 0$  вправо, в сторону получения целевого продукта;
  - б) при  $\Delta N > 0$  влево, в сторону исходных веществ;
  - в) при  $\Delta N = 0$  равновесие не изменяется.



# Скорость тепловыделения

---

*Скорость тепловыделения  $q$  определяет количество теплоты, выделяющейся в реакции, в единицу времени в единице реакционного пространства.*

$$q = q_p \cdot r$$

*Скорость тепловыделения при протекании сложной реакции*

$$q = \sum q_{pj} r_j$$