

# ТЕОРИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Проф., д.х.н. Исляйкин Михаил Константинович

*В работе над электронным методическим сопровождением  
лекционного курса принимала участие студ.  
Чаленко Александра Сергеевна*

Целью дисциплины является изучение теоретических основ химико-технологических процессов тонкого органического, основного и нефтехимического синтеза.

Теоретический курс включает три раздела:

- Механизмы органических реакций.
- Кинетика и термодинамика органических реакций.
- Теоретические основы катализа.

# Структура дисциплины «Теория химико-технологических процессов органического синтеза»

<b>Вид учебной работы</b>	<b>Всего часов</b>
<b>Аудиторные занятия (всего)</b>	<b>75</b>
В том числе:	-
Лекции	<b>45</b>
Практические занятия (ПЗ)	<b>30</b>
<b>Самостоятельная работа (всего)</b>	<b>95</b>
Вид аттестации (зачет, экзамен)	<b>зач., экз.</b>
Общая трудоемкость, час.	170

# ЛИТЕРАТУРА

## Основная:

1. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. - 448с.
2. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1984. – 376 с.
3. Кудрик Е.В., Колесников Н.А., Любимцев А.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Часть 1. Механизмы органических реакций. / Под ред. Г.П.Шапошникова. Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т. 2004. 156с.
4. Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. – СПб.: Химиздат, 2007. – 944 с.
5. Данов С.А., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по теории химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза: уче. пособие для студентов вузов специальности «ХТОВ» – Нижегород. гос. техн. ун-т. 2008. 272с.

# ЛИТЕРАТУРА

## Дополнительная:

1. Лисицин В.Н. Химия и технология промежуточных продуктов. - М.: Химия, 1987. - 376с.
2. Эфрос Л.С., Квитко И.Я. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях. Л.: Химия, 1984.
3. Теоретические основы органической химии; Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений: Учебник / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1991. – 560 с.
4. Пассет Б.В. Основные процессы химического синтеза биологически активных веществ.: Учебник. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2002. 376с.
5. Исляйкин, М.К. Применение квантово-химических методов для описания свойств органических соединений: метод. указания/ М.К.Исляйкин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т - Иваново 2005. -44 с.
6. Эмануэль Н.И., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: ВШ, 1984. 464с.
7. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. – М.: Химия, 1985. – 464 с.

8. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. – М.: Химия, 1989. – 384 с.
9. Бочкарев В.В. Теория химико-технологических процессов органического синтеза. Гетерофазные и гетерогенно-каталитические реакции. Учеб. пособие. Томск: изд. ТПУ, 2005. – 118 с.
10. Интернет-ресурсы: [h](#)Интернет-ресурсы: [http](http://)Интернет-ресурсы: <http://>Интернет-ресурсы: <http://rushim.ru>Интернет-ресурсы: <http://rushim.ru>Интернет-ресурсы: <http://rushim.ru>Интернет-ресурсы: <http://rushim.ru/books>Интернет-ресурсы: <http://rushim.ru/books>Интернет-ресурсы: <http://rushim.ru/books/books>Интернет-ресурсы: <http://rushim.ru/books/books>Интернет-ресурсы: <http://rushim.ru/books/books.htm>; [www.xumuk.ru](http://www.xumuk.ru).

# ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА: СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ, СЕЛЕКТИВНОСТЬ, ВЫХОД ПРОДУКТА

Первичной основой учения о химических превращениях является стехиометрия, на которой базируются все количественные соотношения при расчетах химических реакциях.

В технике количества веществ чаще всего выражают через их массу  $m_i$ , измеряемую в г, кг или т. При химических реакциях вещества расходуются и образуются в мольных соотношениях, и поэтому для материальных расчетов более удобны их молярные количества  $n_i$ , выраженные в моль или кмоль. Они связаны с массой соотношениями

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad \text{или} \quad m_i = M_i \cdot n_i,$$

K1

где  $M_i$  – молекулярная масса вещества.

Мольные количества веществ  $n_i$  удобны для характеристики периодических процессов. Для характеристики непрерывных процессов, когда вещества подают и выводят из реактора непрерывно, используют **МОЛЬНЫЙ ПОТОК**, который для стационарного режима выражается уравнением:

$$F_i = n_i / t \quad \text{моль(или кмоль)/время}$$

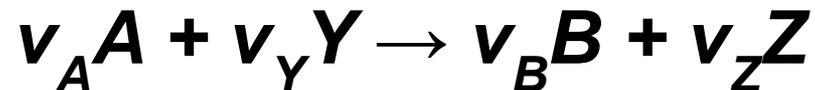
K2

где  $t$  – время, за которое подают или выводят из реактора  $n_i$  молей вещества.

# СТЕХИОМЕТРИЯ РЕАКЦИЙ. МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

С точки зрения стехиометрии все химические реакции подразделяются на простые и сложные.

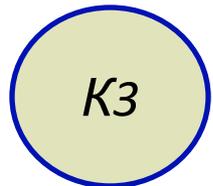
Простые реакции характеризуются единственным необратимым превращением, при котором не образуется иных стабильных продуктов, кроме записанных в уравнении реакции:



Для каждой простой реакции можно написать следующие равенства, являющиеся основным соотношением ее баланса:

$$\frac{n_A - n_{A,0}}{\nu_A} = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B} = \dots = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} = n$$

$$\frac{F_A - F_{A,0}}{\nu_A} = \frac{F_B - F_{B,0}}{\nu_B} = \dots = \frac{F_i - F_{i,0}}{\nu_i} = F$$



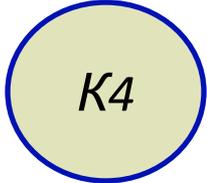
где  $n_i$  и  $n_{i,0}$ ,  $F_i$  и  $F_{i,0}$  – мольные количества (моли) или мольные потоки веществ соответственно в любой момент реакции и в исходной смеси.

При этом **стехиометрические коэффициенты расходуемых веществ берутся со знаком минус, а образующихся – со знаком плюс**;

величина  $n$  (или  $F$ ) всегда положительна, инвариантна в отношении участников реакции и называется **полнотой реакции**. Тогда уравнения материального баланса простых реакций можно записать:

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i n$$

$$F_i = F_{i,0} + \nu_i F$$



K4

Зная начальные условия и  $n_i$  (или  $F_i$ ) для одного из веществ, вычисляют по формулам (K3) значение  $n$  (или  $F$ ) и затем по уравнению (K4) – мольные количества или потоки всех других веществ.

**Пример.** Пусть реакция диспропорционирования циклогексена с образованием бензола и циклогексана



является простой, вычислить  $n_p$ , если известно, что  $n_{\text{C}_6\text{H}_{10,0}} = 12$  моль,  $n_{\text{C}_6\text{H}_{12,0}} = n_{\text{C}_6\text{H}_6,0} = 0$  и  $n_{\text{C}_6\text{H}_{10}} = 3$  моль. По уравнению (К3) находим:

$$n = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i} = \frac{3 - 12}{-3} = 3$$

Тогда по уравнению (К4) находим:

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 0 + 2 \cdot 3 = 6 \text{ моль,}$$

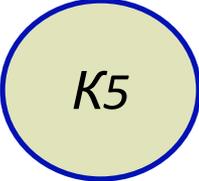
$$n_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0 + 1 \cdot 3 = 3 \text{ моль.}$$



Из равенств КЗ следует, что при простых реакциях мольное соотношение образующихся или расходуемых веществ постоянно и равно соотношению стехиометрических коэффициентов этих веществ в уравнении реакции:

$$n_i - n_{i,0} = \frac{\nu_i}{\nu_A} \cdot (n_A - n_{A,0})$$

$$F_i - F_{i,0} = \frac{\nu_i}{\nu_A} \cdot (F_A - F_{A,0})$$



K5

В координатах  $\Delta n_i$  (или  $\Delta F_i$ ) для любой простой реакции должна получиться прямая, тангенс угла наклона которой равен  $\nu_i/\nu_A$ . Этим путем можно экспериментально убедиться, что данная реакция – *простая*, а при неизвестной стехиометрии реакции можно найти соотношение стехиометрических коэффициентов для исходных реагентов или получаемых продуктов.

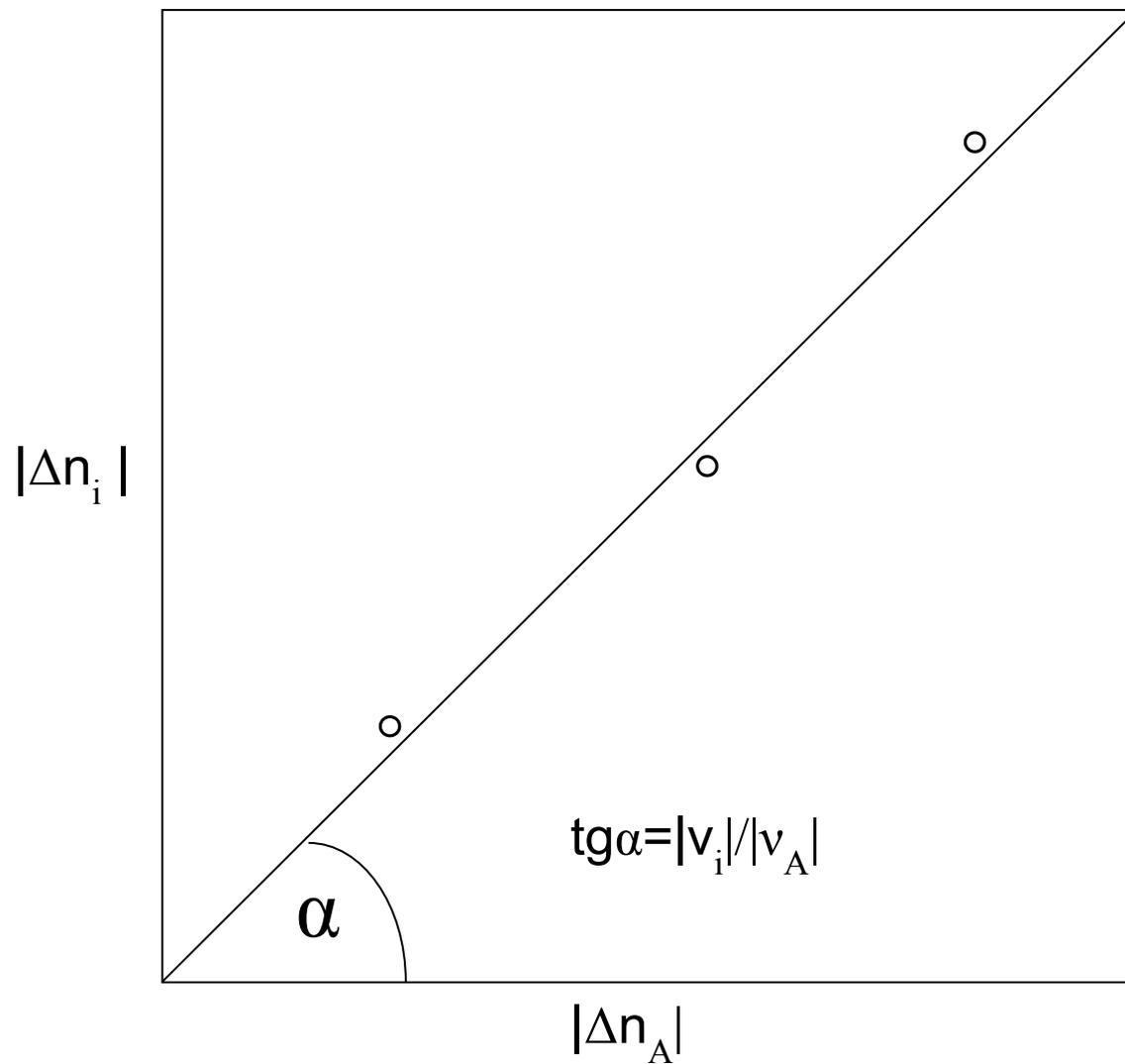
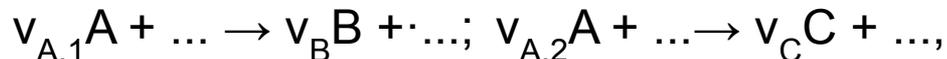


Рис. Изменение мольного соотношения веществ при простых реакциях.

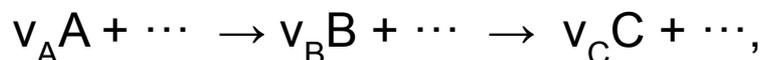
**Сложные реакции** состоят из ряда простых реакций. К ним принадлежат: обратимые реакции



параллельные превращения



последовательные превращения



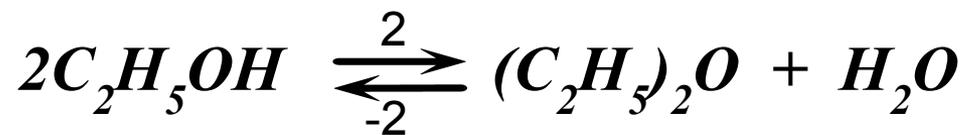
а также более сложные превращения, включающие сочетания этих трех типов сложных реакций.

Различают ***исходные реагенты и продукты***. Среди исходных реагентов один называют **основным** (более дорогостоящий или определяющий основную схему превращений), его обычно обозначают через **A**. Из продуктов реакции один **B** является **целевым**, ради которого реализуется весь процесс. Остальные продукты реакции называют **побочными**. Сообразно этому реакция образования целевого продукта называется **целевой** (основной), а остальные – **побочными**.

При анализе известной системы сложных реакций прежде всего необходимо определить число **стехиометрически независимых превращений**, уравнения которых нельзя получить комбинацией уравнений других реакций (сложением, вычитанием, умножением стехиометрических коэффициентов на постоянные множители). Это делают последовательным исключением **стехиометрически зависимых реакций**.

Так, при обратимом превращении уравнение обратной реакции легко получить, умножив на минус единицу уравнение прямой реакции; следовательно, в этом случае имеется только одно независимое превращение.

В системе сложных реакций дегидратации этанола



исключают реакцию -2 (как обратную второй) и реакцию 3 (уравнение которой можно получить вычитанием уравнения 2 из уравнения 1). Таким образом система имеет лишь две независимые реакции 1 и 2.

В более сложных случаях для определения числа (R) стехиометрически независимых превращений используют методы матричной алгебры, составляя стехиометрическую матрицу, строки и столбцы которой соответствуют определенным веществам и реакциям. Для предыдущей системы стехиометрическая матрица будет иметь вид:

Вещество	Реакция			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>-2</b>	<b>3</b>
$C_2H_5OH$	-1	-2	2	1
$C_2H_4$	1	0	0	1
$(C_2H_5)_2O$	0	1	-1	-1
$H_2O$	1	1	-1	0

*Ранг стехиометрической матрицы* равен числу независимых реакций. Определяя ранг приведенной матрицы, находим  $R=2$ .

Одновременно с числом независимых реакций определяют равное ему число так называемых **ключевых веществ**, по которым можно полностью охарактеризовать материальный баланс системы. В простой реакции ключевое вещество только одно (например, диспропорционирование циклогексена). В сложных системах выбор независимых реакций и ключевых веществ взаимосвязан и определяется тем, чтобы в каждой независимой реакции участвовало хотя бы одно ключевое вещество и в то же время выбранные ключевые вещества участвовали бы только в одной или в некотором минимуме независимых реакций. Так, для дегидратации этанола в качестве независимых реакций выбирают 1 и 2, а в качестве ключевых веществ – этилен и диэтиловый эфир. Выбор ключевых веществ зависит также от простоты и точности их аналитического определения.

После анализа сложной системы превращений, выбора независимых реакций и ключевых веществ легко провести ее материальный расчет. Для каждой из независимых реакций по аналогии с выражением КЗ можно записать уравнения полноты реакции

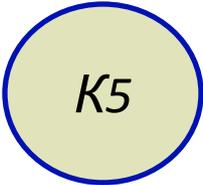
$$\frac{\Delta n_{ij}}{\nu_{ij}} = n_j$$

$$\frac{\Delta F_{ij}}{\nu_{ij}} = F_j$$

где индекс *i* соответствует веществу, а индекс *j* – реакции.

Тогда, имея в виду, что каждое из веществ может участвовать в нескольких реакциях ( $\Delta n_i = \sum \Delta n_{ij}$ ), получим:

$$n_i = n_{i,0} + \sum v_{ij} n_j F_i = F_{i,0} + \sum v_{ij} F_j$$



K5

Зная начальные условия и  $n_i$  (или  $F_i$ ) для ключевых веществ, находим вначале по уравнениям K5 полноту реакций  $n_i$  или  $F_i$  и затем полный состав реакционной массы. Отметим, что при обратимых реакциях с единственным независимым превращением и одним ключевым веществом справедливы уравнения баланса, выведенные ранее для простых реакций.

# БЕЗРАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА РЕАКЦИЙ

В химии и технологии большое значение имеют безразмерные характеристики материального баланса:

- *степень конверсии,*
- *селективность,*
- *выход.*

Степень конверсии ( $X_A$ ) - доля прореагировавшего исходного реагента относительно его начального количества:

$$X_A = \frac{m_{A,0} - m_A}{m_{A,0}} = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}} = \frac{F_{A,0} - F_A}{F_{A,0}}$$

К6

Степень конверсии может изменяться от 0 до 1, но ее нередко выражают в процентах, умножая правые части предыдущих выражений на 100.

Обычно степень конверсии определяют по основному исходному реагенту А, но ее можно аналогично рассчитать и для любого другого реагента (Y):

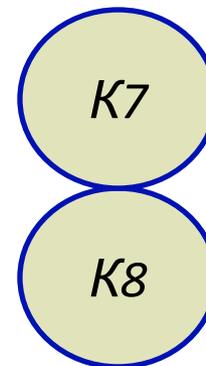
$$X_Y = (n_{Y,0} - n_Y) / n_{Y,0}$$

В разных процессах химической технологии степень конверсии изменяется от 4 – 5 до почти 100 %.

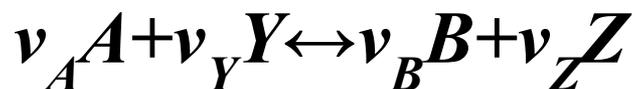
Из уравнения К6 следует:

$$n_A = n_{A,0}(1 - X_A) \quad F_A = F_{A,0}(1 - X_A)$$

$$dn_A = -n_{A,0}dX_A \quad dF_A = -F_{A,0}dX_A$$



Для простых и обратимых реакций, когда имеются единственное независимое превращение и одно ключевое вещество, степень конверсии – достаточная характеристика материального баланса. Действительно, зная  $n_{i,0} (F_{i,0})$  и  $X_A$ , легко рассчитать  $n_A$  и  $F_A$  по уравнению К7,  $n (F)$  по формуле К3 и затем все  $n_i (F_i)$  по уравнению К4. Кроме того, для любой простой или обратимой реакции



легко вывести зависимость  $n_i (F_i)$  от  $n_{A,0} (F_{A,0})$  и степени конверсии основного реагента  $X_A$ :

$$F_B = F_{B,0} + \frac{\nu_B}{\nu_A} (F_A - F_{A,0}) = F_{B,0} + \frac{\nu_B}{|\nu_A|} F_{A,0} X_A$$

$$n_B = n_{B,0} + \frac{\nu_B}{|\nu_A|} n_{A,0} X_A$$

$$F_Z = F_{Z,0} + \frac{\nu_Z}{|\nu_A|} F_{A,0} X_A \quad n_Z = n_{Z,0} + \frac{\nu_Z}{|\nu_A|} n_{A,0} X_A$$

$$F_Y = F_{Y,0} + \frac{\nu_Y}{\nu_A} (F_A - F_{A,0}) = F_{Y,0} - \frac{\nu_Y}{\nu_A} F_{A,0} X_A$$

$$n_Y = n_{Y,0} - \frac{\nu_Y n_{A,0} X_A}{\nu_A}$$

где  $|\nu_A|$  - абсолютное значение  
стехиометрического коэффициента при А.

Для сложных реакций, имеющих более одного ключевого вещества, степень конверсии показывает лишь долю превращенного реагента, но не дает представления о направлениях его превращения, которое определяется **селективностью** и **выходом**.

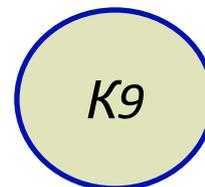
**Селективность**  $\Phi_i^A$  – доля (или процент) превращенного исходного реагента, пошедшая на образование данного продукта. При этом всегда учитывают только химические превращения в реакторе, исключая какие-либо иные потери веществ (кроме их расходования на образование побочных продуктов). Иначе, **селективность - это отношение количества полученного продукта к его теоретическому количеству, которое могло бы образоваться из превращенного реагента при отсутствии побочных реакций и потерь**.

Теоретическое количество легко рассчитать по суммарной реакции образования данного продукта из исходных реагентов, применяя к ней уравнения КЗ:

$$(n_i - n_{i,0})_{теор} = \frac{v'_i}{v'_A} (n_A - n_{A,0}) = \frac{v'_i}{|v'_A|} n_{A,0} X_A$$

Тогда получим выражение для селективности:

$$\Phi_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{v_i'}{|v_A'|} \cdot n_{A,0} X_A} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_i'}{|v_A'|} \cdot F_{A,0} X_A}$$



в котором двойной индекс при  $\Phi$  означает, что селективность определена для продукта  $i$  по основному реагенту  $A$ . Аналогичным образом ее можно выразить и по другому реагенту. Когда исходное вещество является единственным или известно, по какому из реагентов определяется селективность, индекс  $A$  (или  $Y$ ) может быть опущен.

Выражение

$$\frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i' / |\nu_A'|} = \frac{|\nu_A'|}{\nu_i'} (n_i - n_{i,0})$$

соответствует количеству исходного реагента, израсходованному на образование данного ключевого вещества.

Очевидно, что сумма их для всех ключевых веществ будет равна  $F_{A,0} X_A'$ , откуда вытекает соотношение:

$$\sum \Phi_i^A = 1$$

K10

Селективность по целевому продукту показывает долю полезно использованного сырья; она является важной характеристикой катализаторов, условий проведения процесса и типа реакторов. На практике селективность по целевому продукту изменяется от 50 - 60 до 100 %, причем повышение селективности – одна из важнейших задач химической технологии.

**Выход** - это неоднозначное понятие. Иногда под ним понимают абсолютное количество полученного продукта (в г, кг, моль и кмоль), но чаще выход выражают в долях единицы или в процентах на взятое сырье. Кроме того, выход применяют для характеристики систем разного масштаба – только реакционного аппарата (**химический выход**), какого-либо узла производства или технологической схемы в целом, когда учитывают не только расход сырья на химические реакции, но и различные потери (**технологический выход**). В ООС принято применять понятие только химического синтеза.

**Химический выход** ( $x_i^A$ ) равен мольному количеству полученного продукта  $i$ , отнесенному к его теоретическому количеству. Следовательно, выражение для выхода легко получить из формулы К9 при  $X_A=1$ :

$$x_i^A = \frac{n_i - n_{i,0}}{\frac{v_i'}{|v_A'|} \cdot n_{A,0}} = \frac{F_i - F_{i,0}}{\frac{v_i'}{|v_A'|} F_{A,0}}$$

K11

Из формул K9 и K11 вытекает, что выход равен произведению селективности на степень конверсии:

$$x_i^A = \Phi_i^A X_A$$

K12

При этом сумма выходов ключевых веществ по основному реагенту  $A$  с учетом уравнения K10 равна степени конверсии этого реагента:

$$\sum x_i^A = \sum \Phi_i^A X_A = X_A$$

K13

Из уравнения K11 мольные количества или потоки продуктов можно выразить через их выходы:

$$n_i = n_{i,0} + \frac{v'_i}{|v'_A|} n_{A,0} x_i^A \quad F_i = F_{i,0} + \frac{v'_i}{|v'_A|} F_{A,0} x_i^A$$

K14

$$dn_i = \frac{v'_i}{|v'_A|} n_{A,0} dx_i^A \quad dF_i = \frac{v'_i}{|v'_A|} F_{A,0} dx_i^A$$

K15

Последние уравнения широко используют в химической кинетике и при расчете реакторов.

Таким образом, при расчете материальных балансов процесса все или часть исходных данных (за исключением  $n_{i,0}$  или  $F_{i,0}$ ) может быть задана безразмерными характеристиками – **степенью конверсии, селективностью или выходом**. Используя выведенные уравнения рассчитывают **мольные количества** или **потоки** всех веществ и составляют **таблицу материального баланса**.

**Парциальные молярные балансы.** На безразмерных характеристиках реакций основаны расчеты так называемых **парциальных молярных балансов**, составляемых на 1 моль основного исходного реагента  $A$ . При этом начальный состав смеси также выражают через безразмерные величины, а именно мольные соотношения других веществ, в том числе инертных, к основному реагенту  $A$  :

$$\beta_i = \frac{n_{i,0}}{n_{A,0}} = \frac{F_{i,0}}{F_{A,0}}$$

K16

Безразмерные формы уравнений баланса составляют по независимым суммарным реакциям, деля выражения K5 на  $n_{A,0}$  ( $F_{A,0}$ ):

$$n_i/n_{A,0} = \beta_i + \sum v_{ij} n_j/n_{A,0}$$

$$F_i/F_{A,0} = \beta_i + \sum v_{ij} F_j/F_{A,0},$$

где

$$F_j/F_{A,0} = \frac{\Delta F_{ij}}{v_{ij} F_{A,0}} = \frac{\Delta F_{Aj}}{|\mathbf{v}' A^i| F_{A,0}}$$

Величина  $(\Delta F_{Aj} / F_{A,0})$  есть **степень полноты** или **частная степень конверсии** основного реагента по данной суммарной реакции и обозначается как  $x_j$ , изменяющаяся от 0 до 1. Если какое-либо ключевое вещество образуется только по этой реакции, то имеем

$$x_j = \frac{|v'_{Aj}|}{v_{ij}} \Delta F_{ij} / F_{A,0} = \frac{\Delta F_{Aj}}{F_{A,0}} = x_i$$

т.е. его выход равен степени полноты реакции. Следовательно, получаем уравнение парциального молярного баланса:

$$n_i / n_{A,0} = F_i / F_{A,0} = \beta_i + \sum \frac{v'_{ij}}{|v_{Aj}^i|} x_j$$

K17

# КОНЦЕНТРАЦИИ, ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ И МОЛЬНЫЕ ДОЛИ

Кроме мольных количеств или потоков веществ и безразмерных характеристик баланса важное значение имеют концентрации, парциальные давления и мольные доли, на которых основаны расчеты термодинамики и кинетики реакций, а также химических реакторов.

Концентрация соответственно для периодических и непрерывных процессов определяется как отношение мольного количества (мольного потока) вещества к объему  $V$  (к объемному потоку  $W$ ), в котором равномерно распределено данное вещество:

$$C_i = n_i / V \quad C_i = F_i / W$$

K18

При этом объем (в л или  $m^3$ ) и объемный поток (в л или  $m^3$  в секунду, минуту или час) особенно для газофазных реакций необходимо привести к давлению и температуре в реакторе, учитывая объем всех компонентов системы, в том числе разбавителей.

Нередко объем или объемный поток остаются постоянными во время реакции. Это типично для жидкофазных процессов, а для газофазных встречается в тех случаях, когда реакция протекает при постоянных общем давлении и температуре без изменения числа молей веществ или без промежуточного разбавления смеси. Для таких процессов справедливы концентрационные формы всех выведенных ранее уравнений баланса и формул для расчета безразмерных характеристик реакций, т.е. в эти уравнения можно вместо  $n_i$  ( $F_i$ ) подставлять  $C_i$ .

Для идеальных газов их концентрации пропорциональны парциальным давлениям ( $P_i = C_i RT$ ), и, следовательно, те же уравнения подходят и для парциальных давлений веществ. При этом последние являются более удобной характеристикой состояния газа, так как при постоянном общем давлении они, в отличие от концентраций, не зависят от температуры.

Более сложные соотношения существуют для реакций, протекающих с изменением объема. При жидкофазных процессах это бывает при поглощении какого-либо газа жидкостью или при разложении жидкого вещества с образованием летучих продуктов. Тогда объем жидкой фазы в любой момент реакции находят с помощью коэффициента изменения объема  $\varepsilon$  по уравнению

$$V = V_0(1 + \varepsilon z)$$

K19

где  $V_0$  и  $V$  - начальный и текущий объемы, а  $z$  - функция, от которой зависит изменение объема (например, степень конверсии или число присоединившихся молей газа). При этом коэффициент изменения объема  $\varepsilon$  определяется выражением

$$\varepsilon = (V_{z=1} - V_0) / V_0$$

K20

и является положительным при увеличении объема смеси во время реакции и отрицательным при его уменьшении. Тогда текущая концентрация вещества равна:

$$C_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_i}{V_0(1 + \varepsilon z)}$$

K21

Для газофазных процессов изменение объема обычно происходит из-за неравенства числа молей веществ во время реакции. Его можно учитывать с помощью введенных выше коэффициентов изменения объема, которые для газообразного состояния веществ зависят от начального и конечного числа молей смеси:

$$\varepsilon = \frac{\Sigma F_{\text{кон}} - \Sigma F_{\text{нач}}}{\Sigma F_{\text{нач}}}$$

K22

Особенно удобно использовать коэффициенты изменения объема для простых и обратимых реакций, когда имеем:

$$C_i = \frac{n_i}{V_0(1+\varepsilon X_A)} = \frac{F_i}{W_0(1+\varepsilon X_A)}$$

K23

При подстановке  $F_i$  как функции  $F_{A,0}$  и  $X_A$  оказывается, что  $C_i$  выражается через начальную концентрацию ( $C_{A,0} = F_{A,0}/W_0$ ). Например, для реакции  $A \rightarrow B + Z$  имеем:

$$C_A = \frac{F_{A,0}(1-X_A)}{W_0(1+\epsilon X_A)} = C_{A,0} \frac{1-X_A}{1+\epsilon X_A}$$

$$C_B = C_{A,0} \frac{X_A}{1+\epsilon X_A} \quad \text{и т.д.}$$

Последние уравнения справедливы при  $T = \text{const.}$  Из-за пропорциональности концентраций парциальным давлениям можно записать соотношения, не зависящие от температуры:

$$P_A = P_{A,0} \frac{1-X_A}{1+\epsilon X_A} \quad P_B = P_{A,0} \frac{X_A}{1+\epsilon X_A} \quad \text{и т.д.}$$

Более общий способ расчета парциальных давлений состоит в использовании **мольных долей** веществ, которые находят из парциальных молярных балансов

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i / n_{A,0}}{\sum n_i / n_{A,0}} = \frac{\beta_i + \sum (v'_{ij} / |v'_{Aj}|) x_j}{\beta_0 + \sum (\beta_i + \sum (v'_{ij} / |v'_{Aj}|) x_j)}$$

K24

где  $\beta_0$  – мольное соотношение инертных разбавителей и основного реагента А в исходной смеси. После этого парциальные давления вычисляют по формуле

$$P_i = N_i P_{\text{общ}}$$

K25

где  $P_{\text{общ}}$  – общее давление смеси, которое для большинства процессов можно считать постоянным.

