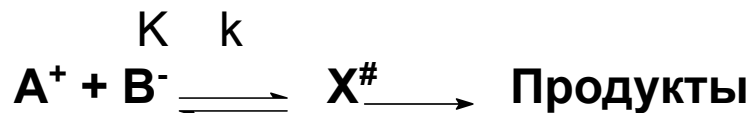


Ионная сила раствора

Установлено, что скорость ионной реакции зависит от ионной силы раствора. Так как ионную силу раствора можно изменить добавлением инертной соли, то это явление называют первичным солевым эффектом.

Рассмотрим ионную реакцию:



Относительная активность a_i i -го вещества в растворе:

$$a_i = \gamma_i c_i,$$

где c_i — концентрация и γ_i — коэффициент активности.

В соответствии с законом Дебая — Хюккеля коэффициент активности иона i с зарядом z_i связан с ионной силой I как

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$$

где A — постоянная Дебая—Хюккеля;
 $I = \frac{1}{2} \sum_{\text{ионы}} z_i^2 c_i$ — ионная сила.

Зависимость константы скорости реакции от ионной силы раствора определяется соотношением Бренстеда — Бьеррума:

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

где k – константа скорости, k_0 – константа скорости при бесконечном разбавлении, т.е. при нулевой ионной силе и коэффициентах активности, равных единице.

Оно предсказывает линейную зависимость $\lg k$ от \sqrt{I} с тангенсом угла наклона, равным $2Az_A z_B$ и отрезком, отсекаемым на оси ординат, равным $\lg k_0$.

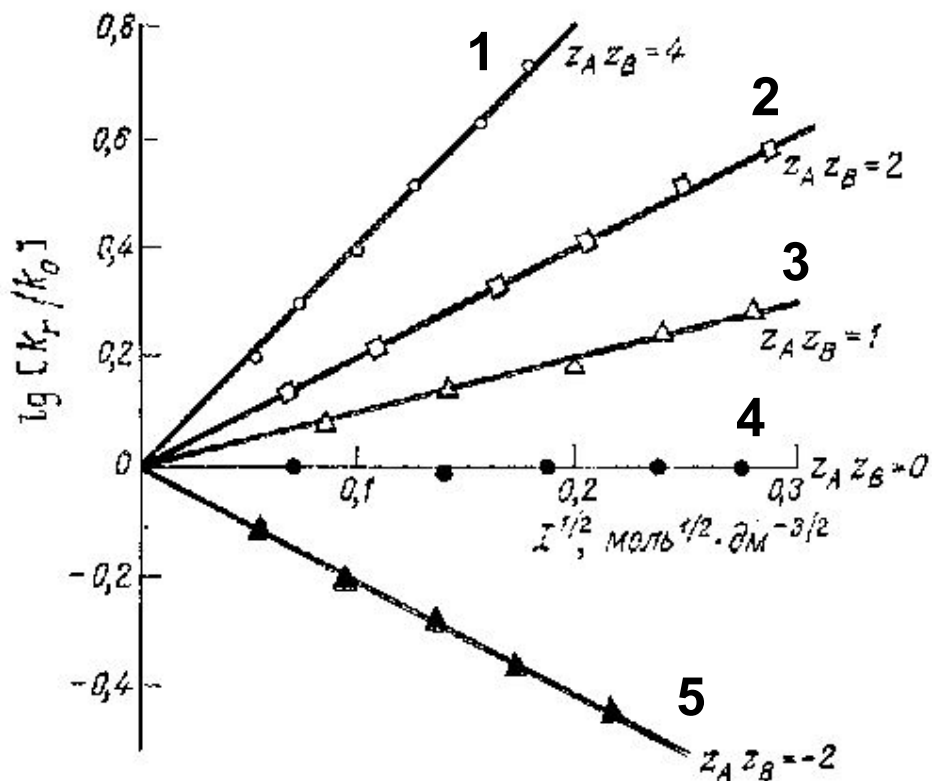
Для водных растворов при 25°C постоянная Дебая — Хюккеля $A = 0.51 \text{ дм}^{3/2} \cdot \text{моль}^{-1/2}$.

Преобразуем последнее уравнение:

$$\lg \left(\frac{k}{k_0} \right) = 2Az_A z_B \sqrt{I}$$

Зависимость $\lg(k/k_0)$ от \sqrt{I} является линейной. Прямые для реакций одноименно заряженных ионов имеют положительный наклон, тогда как для разноименных – отрицательный.

Зависимость $\lg(k_r/k_0)$ от $I^{1/2}$ для ионных реакций:



1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+}$;
2. $\text{CH}_2\text{BrCOO}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
3. $\text{CH}_2\text{ClCOO}^- + \text{OH}^-$;
4. $\text{CH}_2\text{BrCOOCH}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$;
5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+} + \text{OH}^-$.

Солевой эффект реакций (1-3) **положительный**, т. е. скорость с увеличением ионной силы растет. В случае реакций между противоположно заряженными ионами (5) наклон отрицательный. Это соответствует **отрицательному солевому эффекту** и уменьшению скорости реакции при возрастании ионной силы.

В реакциях ионов с нейтральными молекулами, таких, как кислотный или щелочной гидролиз сложных эфиров, первичный солевой эффект не наблюдается (4).

Вторичный солевой эффект заключается в том, что внесенный электролит приводит к уменьшению коэффициентов активности слабых электролитов. Степень их диссоциации уменьшается, что приводит к сжижению скорости реакции.

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.

Это позволяет легко перейти от молей к единицам массы.

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 процесса выражается уравнением:

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

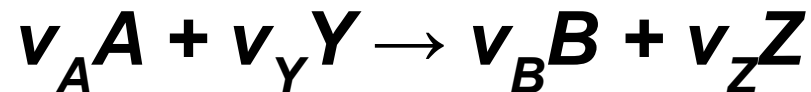
K2

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

СТЕХИОМЕТРИЯ РЕАКЦИЙ. МАТЕРИАЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

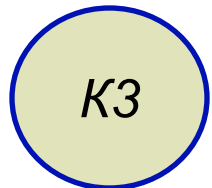
С точки зрения стехиометрии все химические реакции подразделяются на простые и сложные.

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:

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



где n_i и $n_{i,0}$, F_i и $F_{i,0}$ - 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:

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

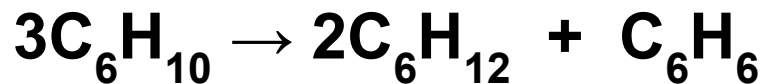
$$F_i = F_{i,0} + \nu_i F$$



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) имеем:

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

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



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 Δn_i (или ΔF_i) для любой простой реакции должна получиться прямая, тангенс угла наклона которой равен ν_i/ν_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.

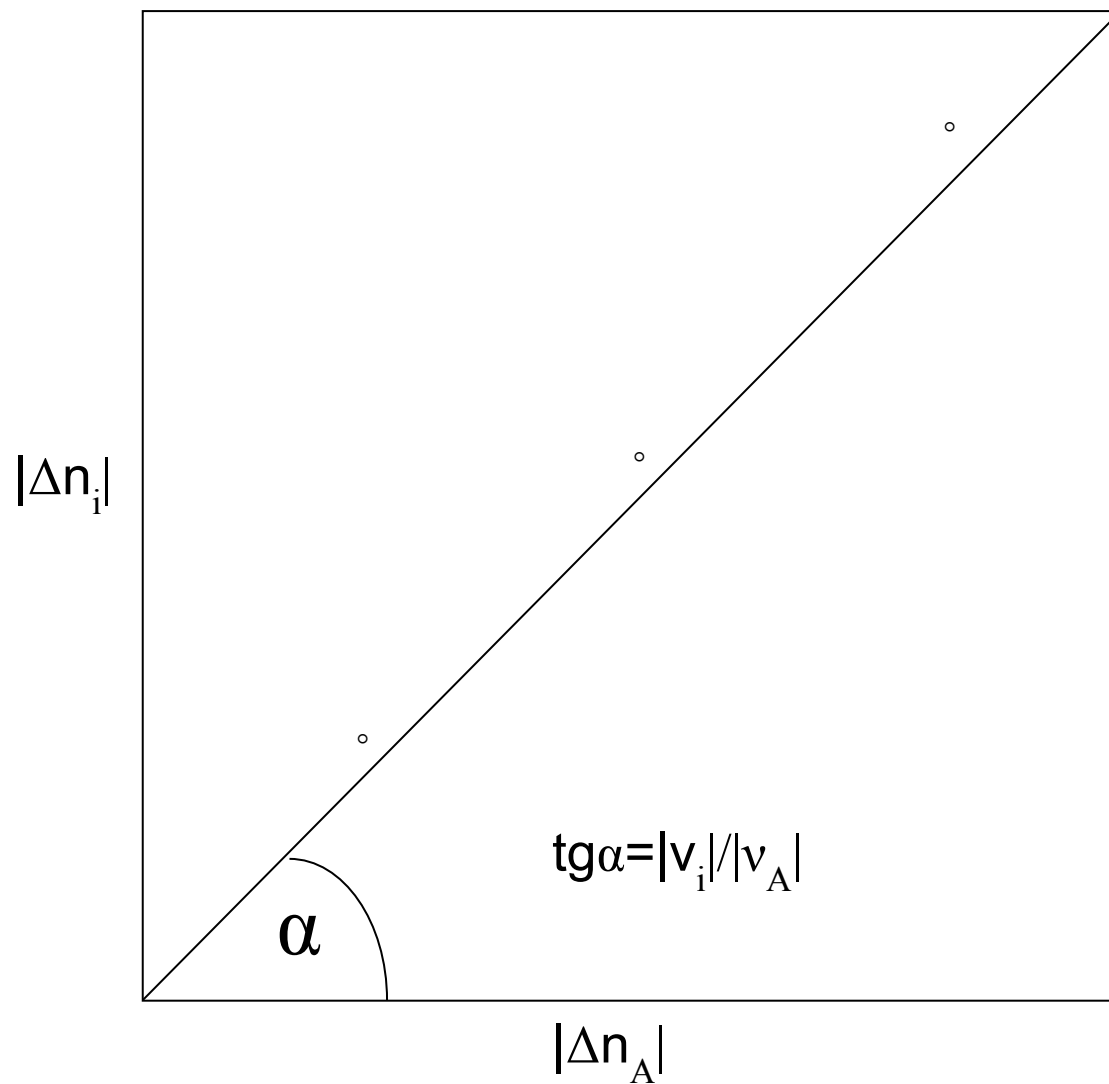
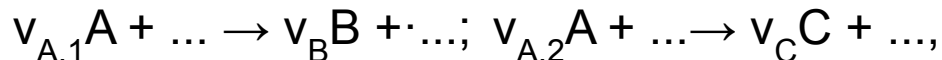


Рис. Изменение мольного соотношения веществ при простых реакциях.

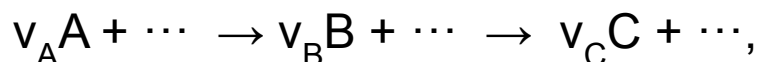
Сложные реакции состоят из ряда простых реакций. К ним принадлежат:
обратимые реакции



параллельные превращения



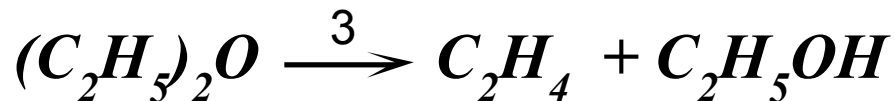
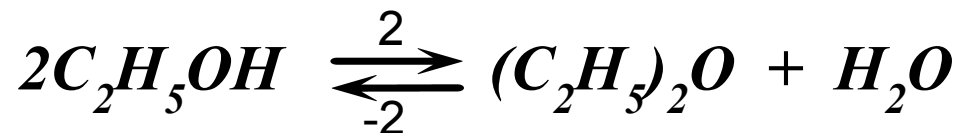
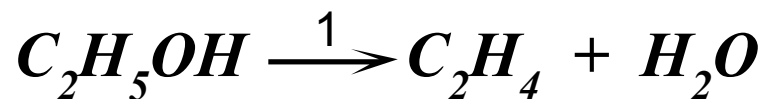
последовательные превращения



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**, 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). В большинстве случаев это легко сделать 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



исключив реакцию -2 (как обратную второй) и реакцию 3 (уравнение которой можно получить вычитанием уравнения 2 из уравнения 1), находим, что 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 такой:

Вещество	Реакция			
	1	2	-2	3
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, циклогексен из предыдущего примера). 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 выгодно выбрать в качестве независимых реакций 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:

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

K6

Степень конверсии может изменяться от 0 до 1, но ее нередко выражают в процентах, умножая правые части предыдущих выражений на 100. При этом обычно степень конверсии определяют по основному исходному реагенту А, но ее можно аналогично рассчитать и для других реагентов:

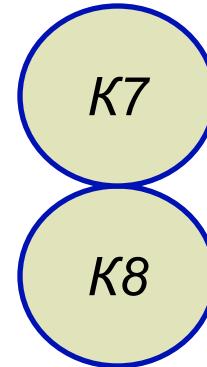
$$X_Y = (n_{Y,0} - n_Y) / n_{Y,0}$$

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

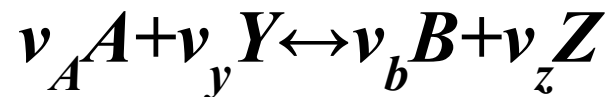
Из уравнения К6 следует:

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

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



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**.

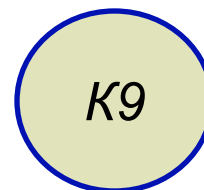
Селективность – доля (или процент) превращенного исходного реагента, пошедшая на образование данного продукта. При этом всегда учитывают только химические превращения в реакторе, исключая какие-либо иные потери веществ (кроме их расходования на образование побочных продуктов). Иначе, **селективность - 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:

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

Тогда получим выражение для селективности:

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



в котором двойной индекс при Φ 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 не однозначное 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**).

Химический выход 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. Очевидно, что 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 $n_{A,0}$ ($F_{A,0}$):

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

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

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

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

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 ε по уравнению

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

K19

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