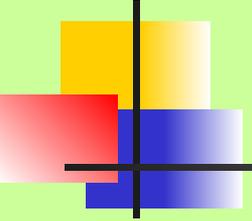


Раздел 4

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

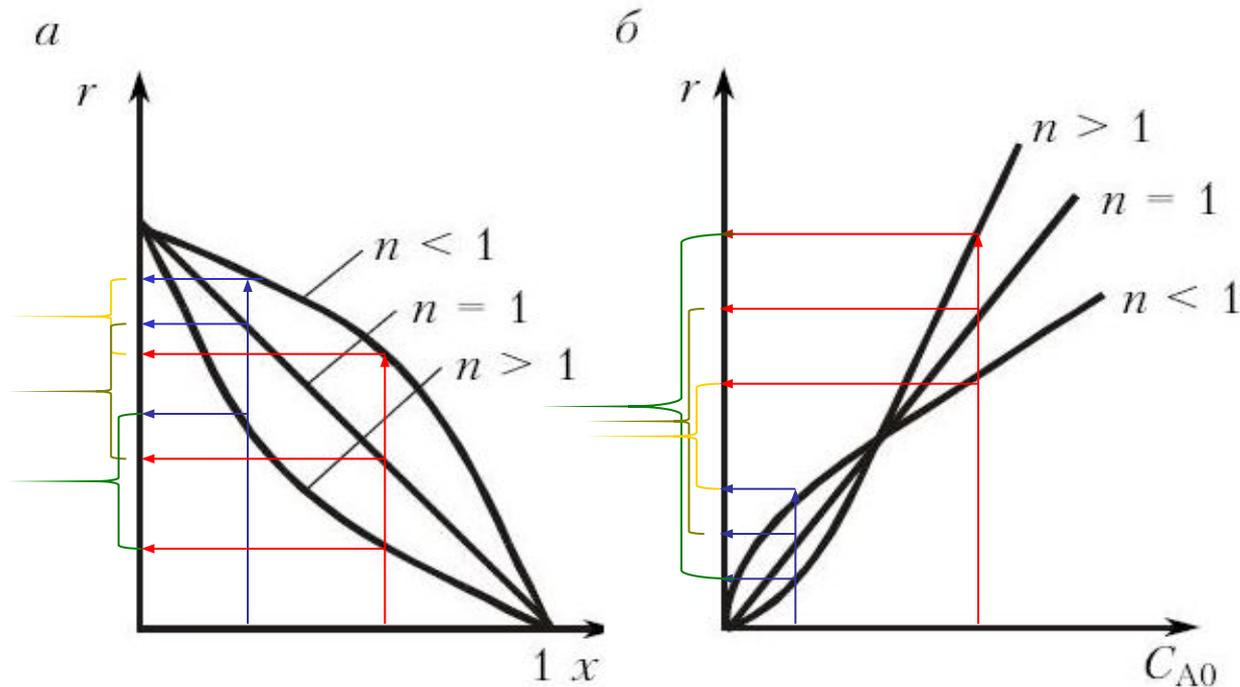
$$r = kC^n$$

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

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

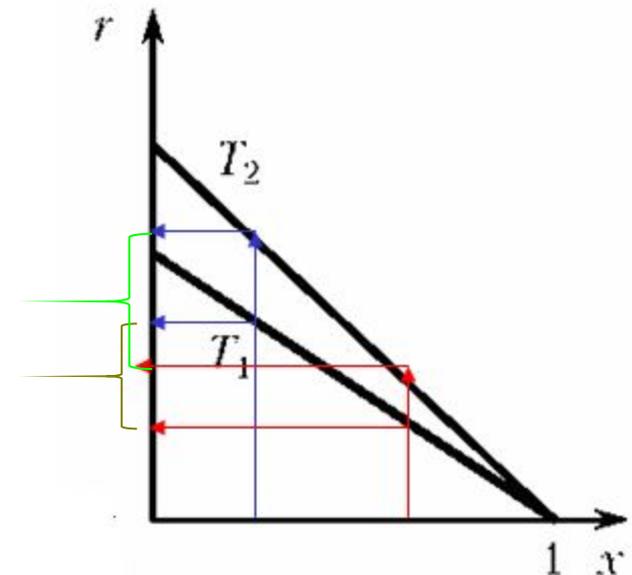
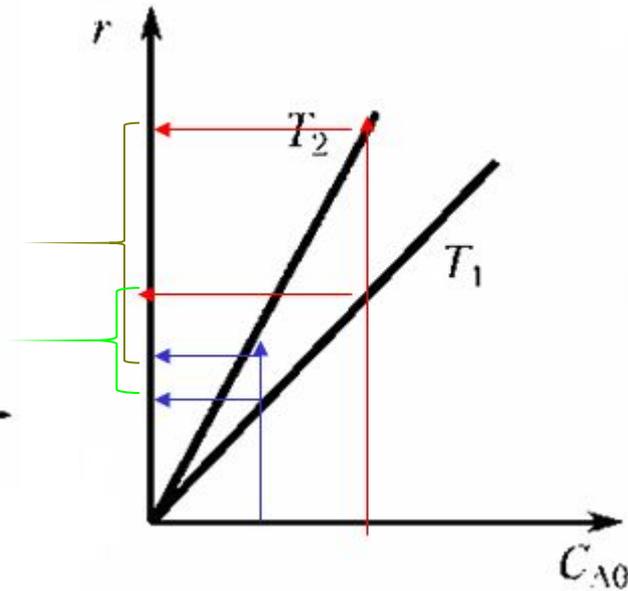
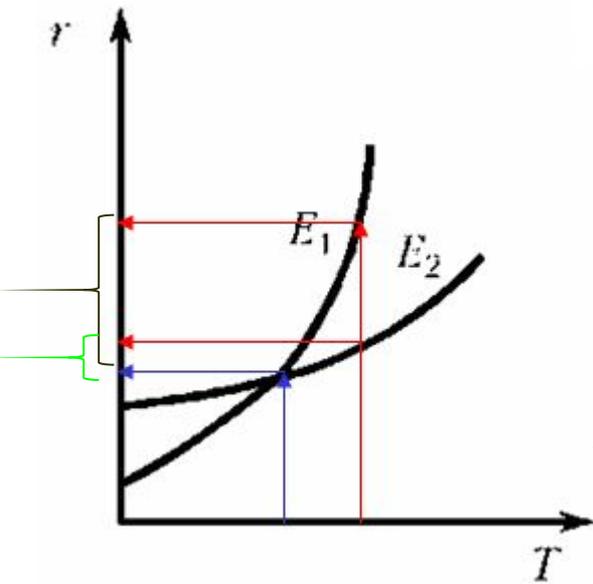
Анализ кинетической модели химических превращений

- 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

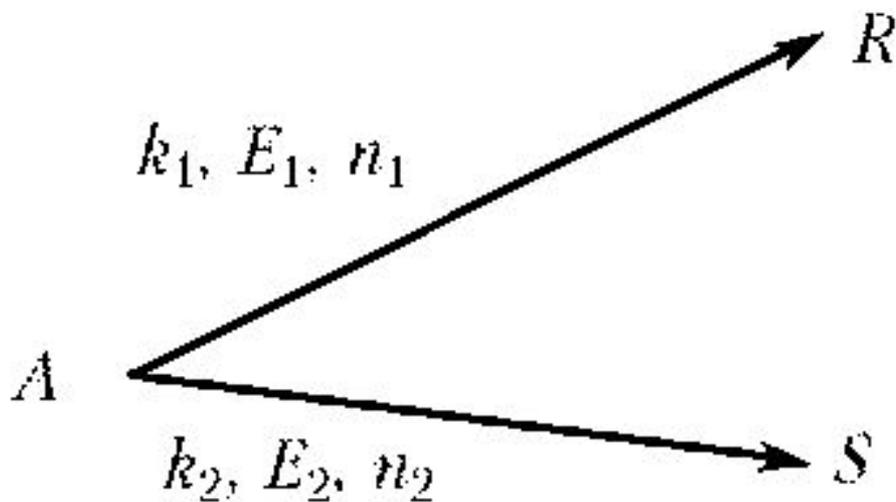
Кинетическое уравнение газофазной
необратимой реакции

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

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

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

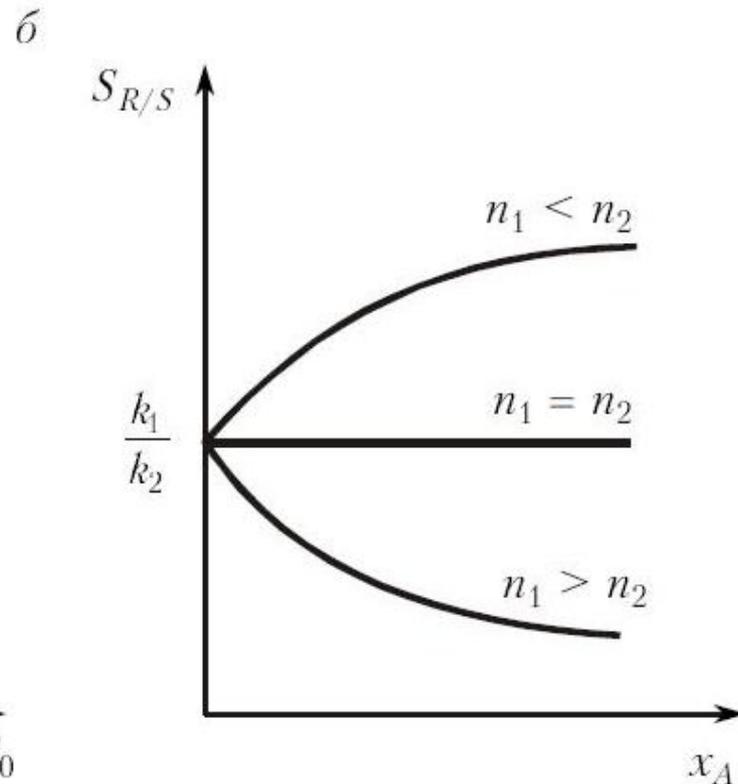
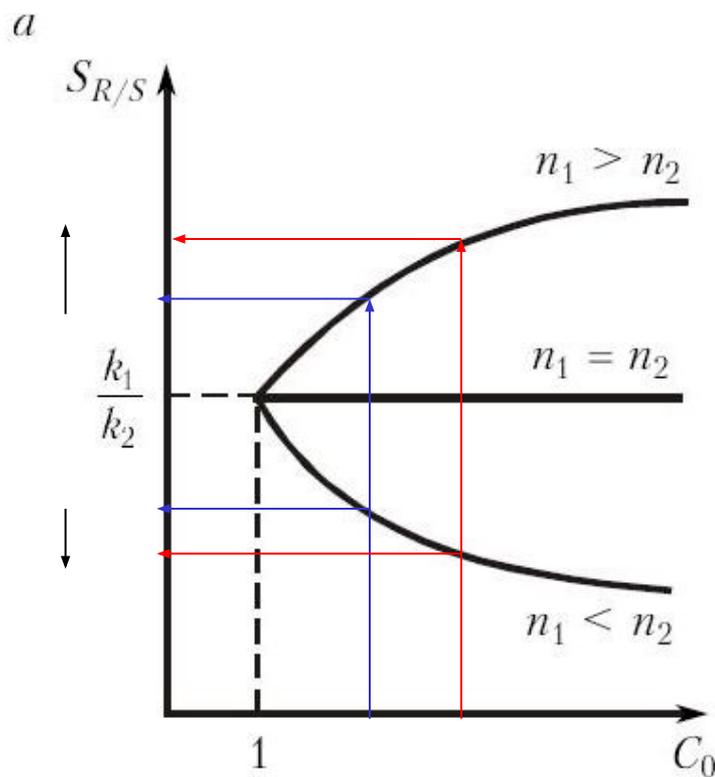
$$S_R = \frac{W_R}{W_R + W_S} = \frac{k_1 C_A^{n_1}}{k_1 C_A^{n_1} + k_2 C_A^{n_2}}$$

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

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

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

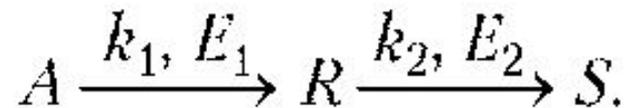
- Влияние температуры T на дифференциальную селективность

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



Анализ кинетической модели химических превращений

Сложно-последовательная реакция

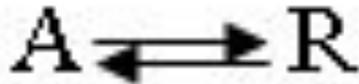


$$S_R = \frac{W_R}{W_A} = \frac{k_1 C_A - k_2 C_R}{k_1 C_A} = 1 - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

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

Анализ кинетической модели химических превращений

Простая обратимая реакция



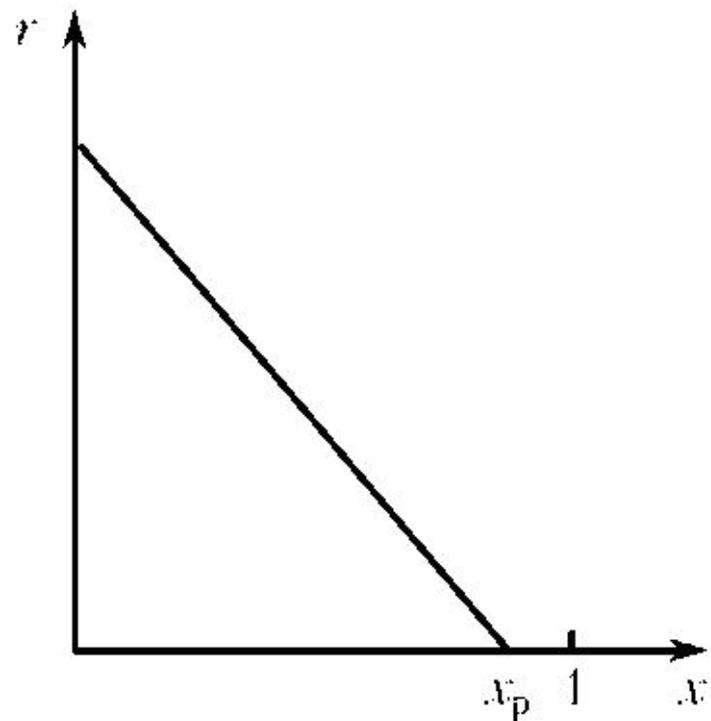
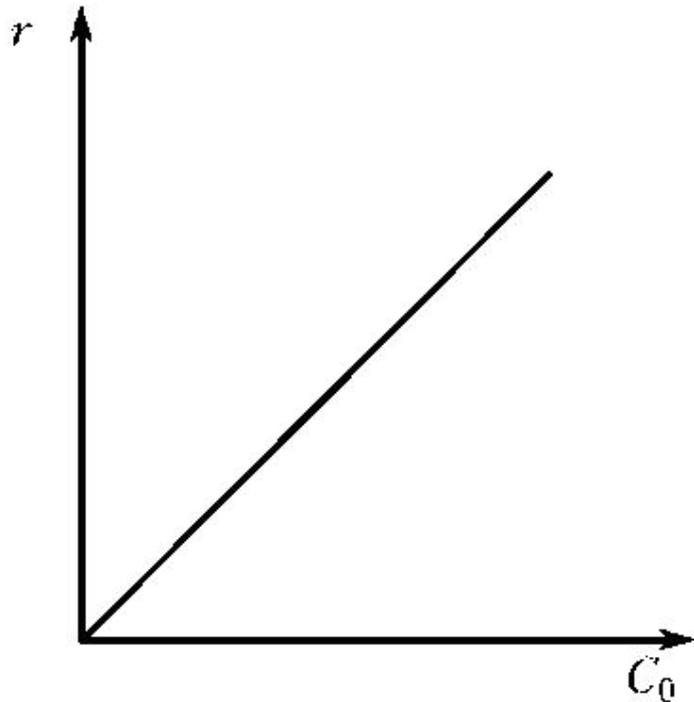
Если частные реакции в обоих направлениях первого порядка, то

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

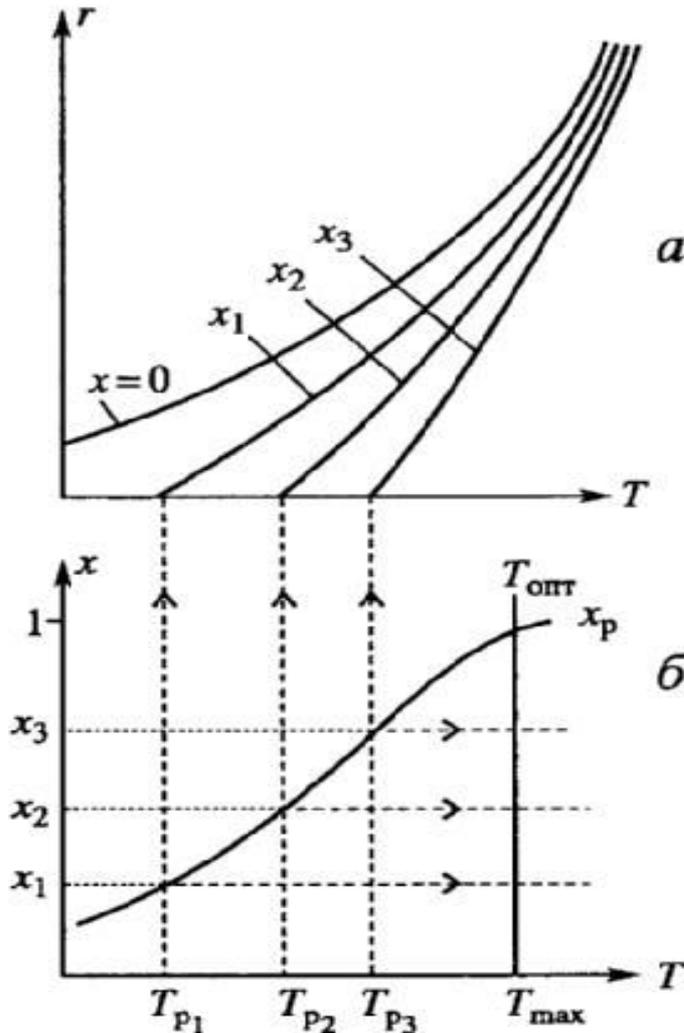
$$r = k_1 C_A \left(1 - \frac{1}{K_p} \frac{C_R}{C_A} \right)$$

Анализ кинетической модели химических превращений

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



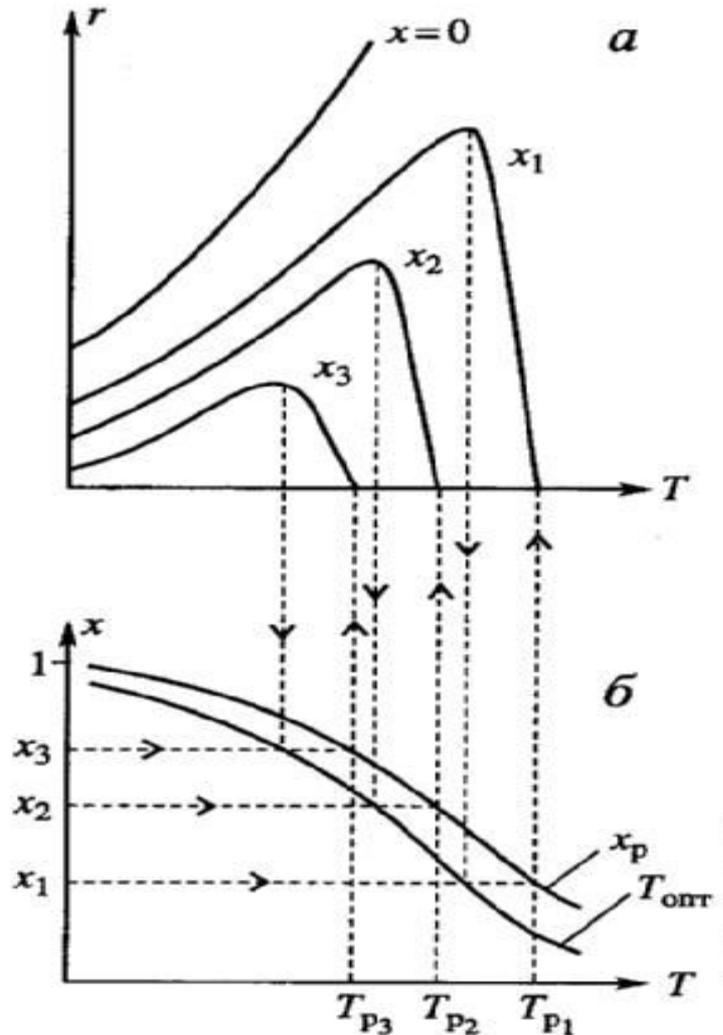
Анализ кинетической модели химических превращений



- 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

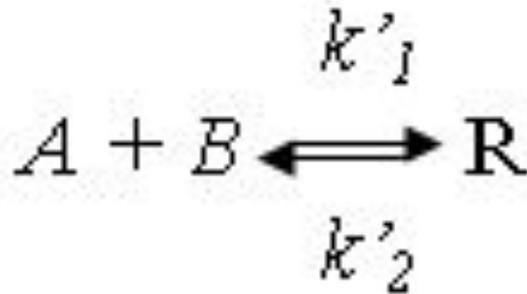


- Зависимость $r(T)$ (а) и $x(T)$ (б) обратимой экзотермической реакции

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

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. $p_{A0} = p_{B0}$

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

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



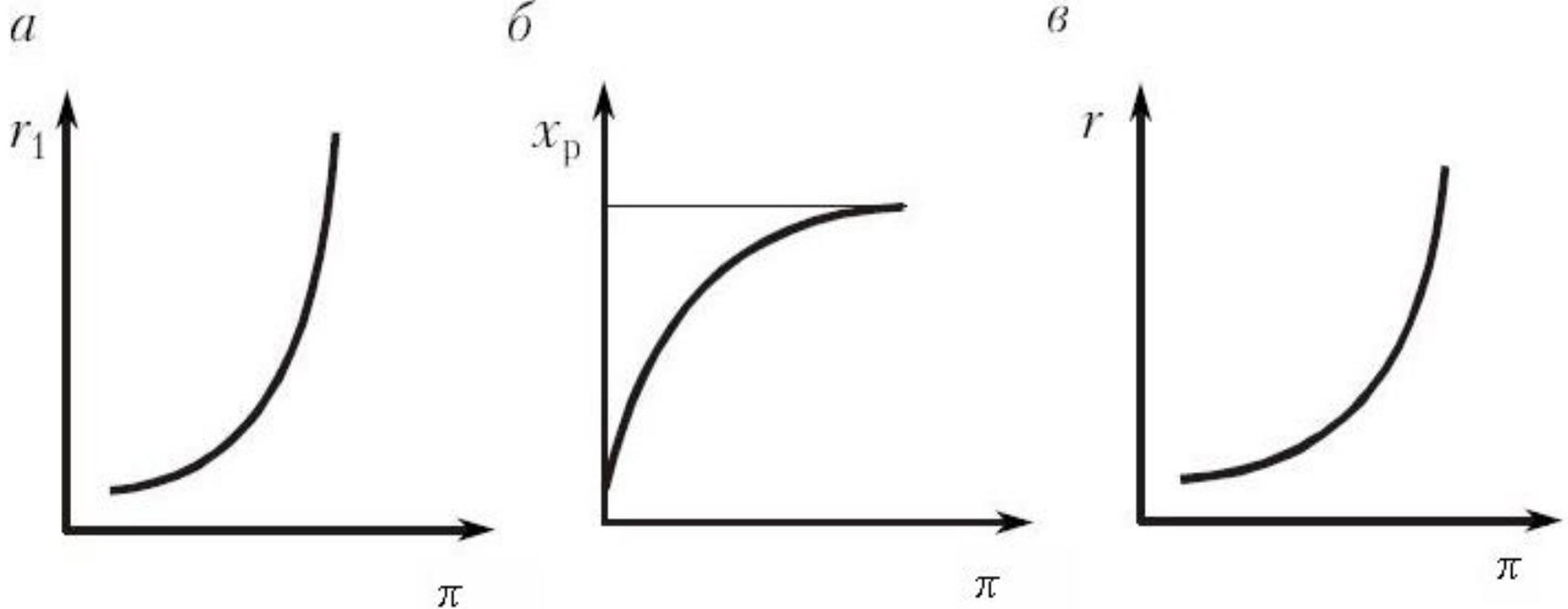
Анализ кинетической модели химических превращений

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

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

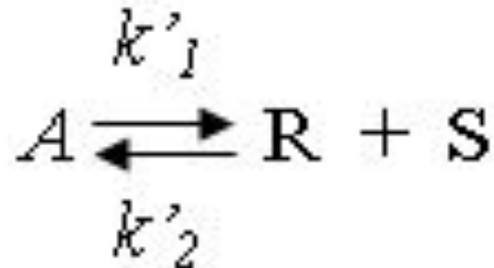
Анализ кинетической модели химических превращений

Влияние общего давления π 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. $p_R = p_S$

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



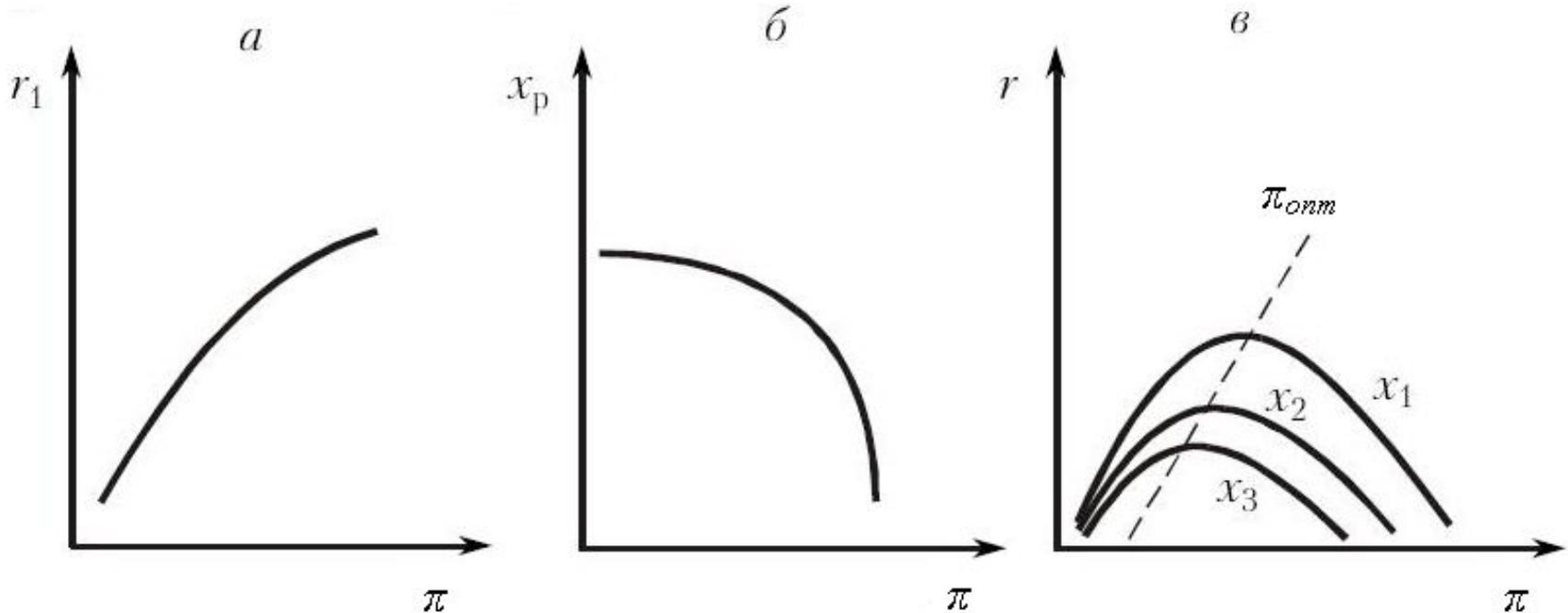
Анализ кинетической модели химических превращений

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

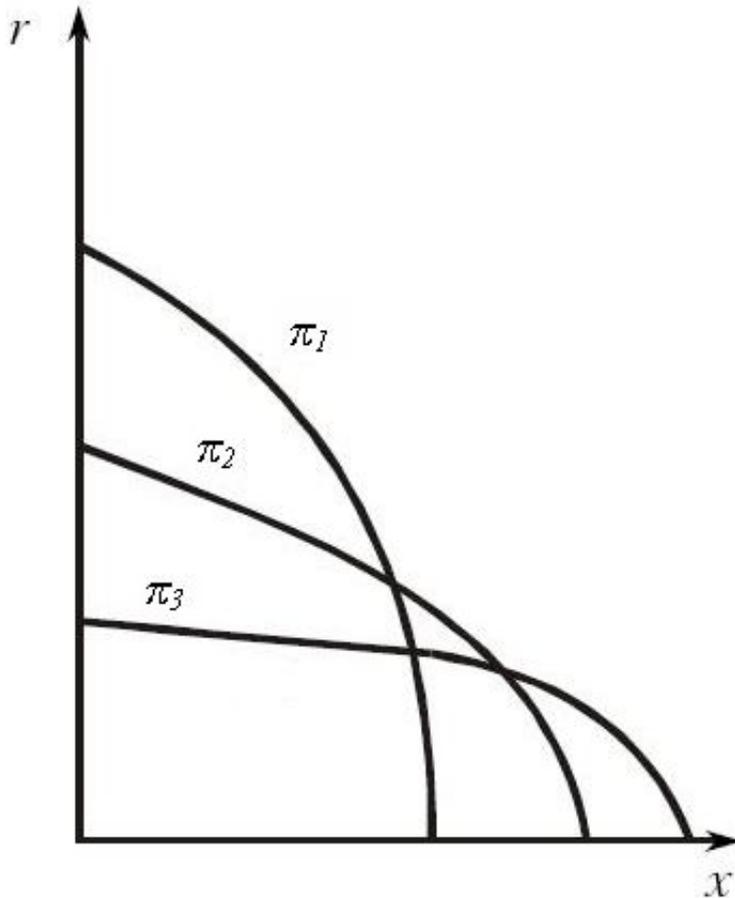
$$r = k'_1 p_{A0} (1 - x) \left[1 - \frac{1}{K_p} \frac{p_{A0} x^2}{(1 - x)} \right].$$

Анализ кинетической модели химических превращений

Влияние общего давления π на параметры газофазной обратимой реакции, протекающей с увеличением числа молекул



Анализ кинетической модели химических превращений



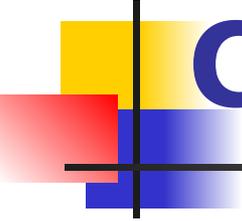
Зависимость скорости обратимой реакции, протекающей с увеличением числа молекул, от степени превращения

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

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

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