

Министерство образования и науки Республики Казахстан  
Карагандинский Государственный Технический университет

Пэ иХ

**По дисциплине: Общая химическая  
технология**

---

**Тема: Химическая кинетика**

**Выполнила: Мендаулетова А. ХТОВ-12-2**

**Проверила: Рахимберлинова Ж.Б**

Караганда 2015

# План

- Основные типы процессов протекания химических реакций в реакторе
- Порядок и молекулярность реакции
- Элементы формальной кинетики
- Простая реакция первого порядка
- Простая реакция второго порядка

# План

- Две параллельные реакции простого порядка
- Последовательные реакции
- Обратимые реакции первого порядка
- Зависимость скорости от температуры
- Энергия активации

# Основные типы процессов протекания химических реакций в реакторе

Химическая кинетика — наука о скоростях химических реакций. Химическая кинетика изучает законы протекания химических реакций во времени, механизмы протекания химических реакций, влияние различных условий на скорость химических реакций.

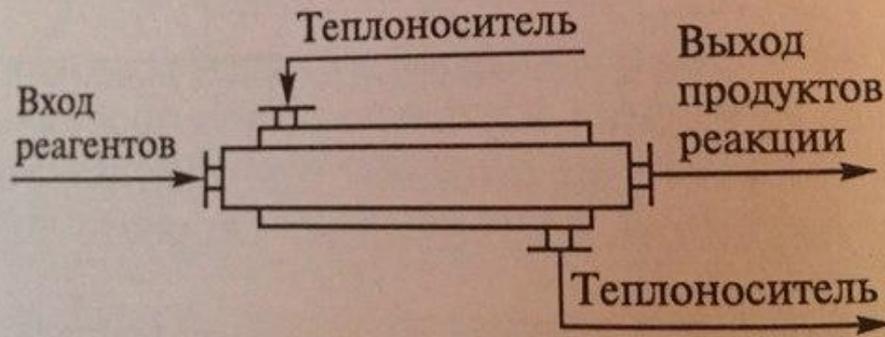
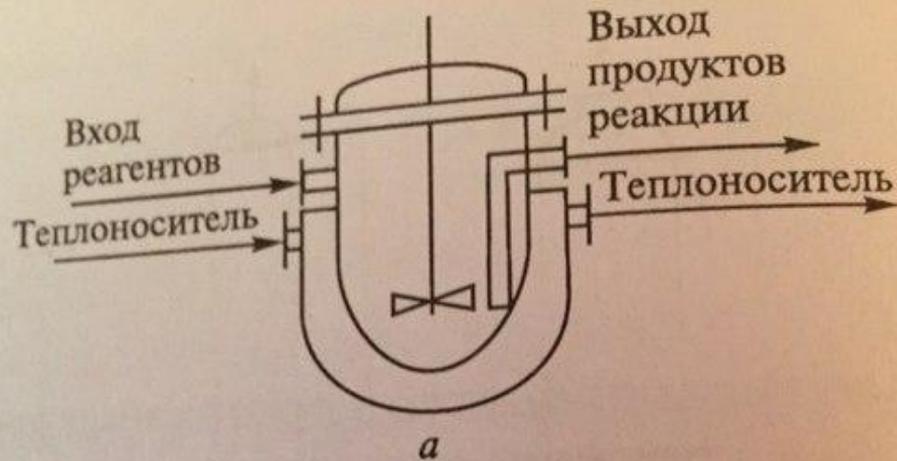
# Основные типы процессов протекания химических реакций в реакторе

На скорость химической реакции оказывают влияние все условия ее протекания: природа реагирующих веществ, их фазовое состояние, текущие концентрации исходных веществ и продуктов реакции, присутствие и концентрации посторонних веществ, температура, давление, радиация, длительность предшествующего протекания процесса и др.

# Основные типы процессов протекания химических реакций в реакторе

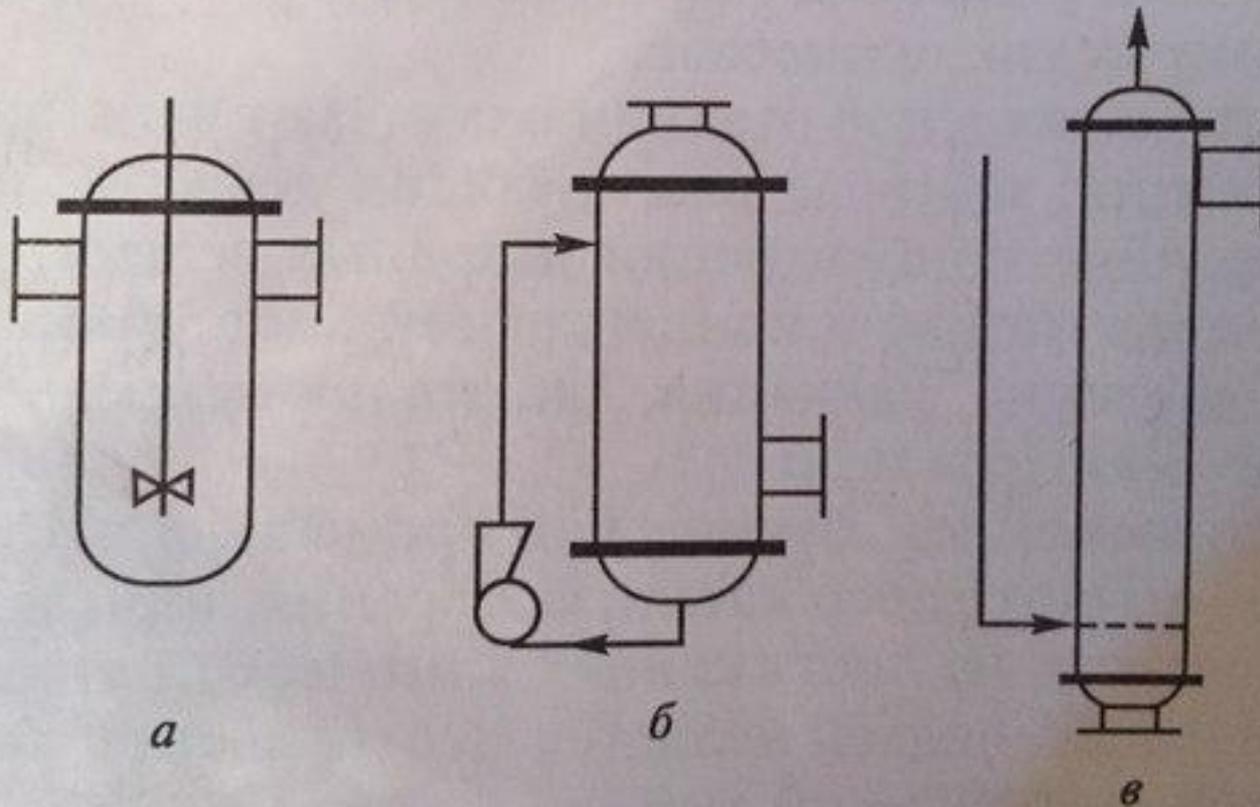
Химические процессы обычно осуществляются двумя способами: , 1) статическим — в замкнутых закрытых реакторах при постоянном объеме (рис. 6.1, а). При проведении реакции в этих условиях основными параметрами, влияющими на ход реакции, являются температура, начальные концентрации реагентов, константа скорости химической реакции  $k$  и продолжительность процесса;

2) динамическим — в проточных или так называемых открытых реакторах, когда поток реагирующих веществ протекает при постоянном давлении через реакционное пространство (рис. 6.1, б).



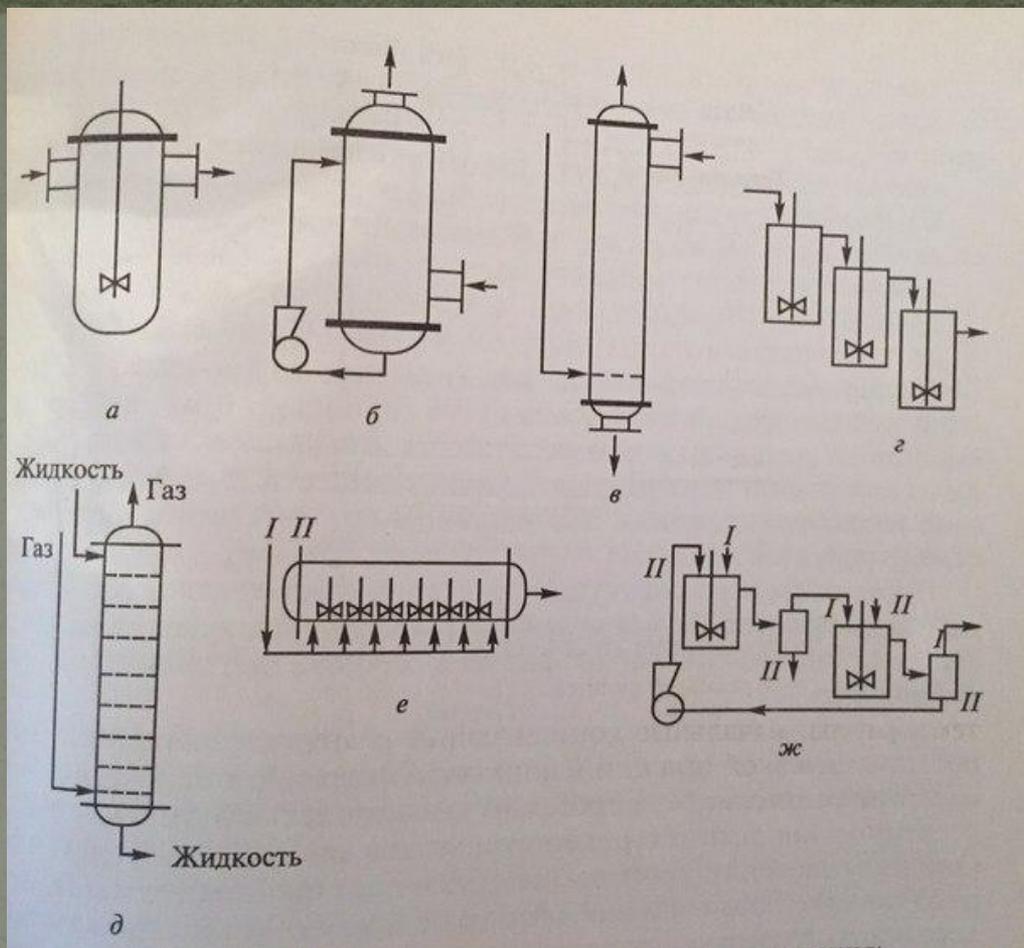
Осуществление химических реакций в открытых условиях

а – в реакторе смешения; б – в реакторе вытеснения



Основные типы реакторов для проведения процессов в замкнутом объеме:

а – реактор с мешалкой; б – проточно-циркуляционный аппарат; в – барботажная колонна



Основные типы проточных аппаратов смешения:

*а* — реактор смешения; *б* — проточно-циркуляционный аппарат; *в* — барботажная колонна; *г* — каскад реакторов смешения (прямоточный); *д* — тарельчатая противоточная колонна; *е* — горизонтальный секционированный аппарат с мешалками; *ж* — каскад реакторов смешения (противоточный); *I*, *II* — потоки

# Основные типы процессов протекания химических реакций в реакторе

Закономерности кинетики химических процессов существенно зависят от фазового состава системы. Поэтому различают:

- ✓ химические процессы, протекающие в однородной среде, т.е. в пределах одной (жидкой, газообразной) фазы. Они называются гомогенными. Здесь сферой реакции является весь объем системы;
- ✓ химические процессы, протекающие в многофазных системах. Они называются гетерогенными (реже применяется термин «гетерофазные»), В этих случаях сферой реакции обычно является поверхность (граница) раздела фаз.

# Основные типы процессов протекания химических реакций в реакторе

- $u = \lim_{t \rightarrow \infty} (\Delta[A]/\Delta t) = -d[A]/dt$

Таким образом, скорость химической реакции определяется как изменение количества исходного реагента в единицу времени в единице объема

# Порядок и молекулярность реакции

Основным законом химической кинетики является закон действующих масс Гульдберга и Вааге (1867 г.): скорость элементарной химической реакции, протекающей при постоянной температуре в гомогенной среде, пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.

Для реакции, идущей в одну стадию, можно записать формулу в общем виде:

- $pA + tB \rightarrow rC + qD$ ;
- $v = k[A]^n[B]^t$ ,
- где  $n$ ,  $t$ ,  $r$  и  $q$  — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

## Порядок и молекулярность реакции

Константа скорости химической реакции  $k$  зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации, поэтому ее иногда называют *удельной скоростью*.

Число молекул, вступающих в элементарный акт химического взаимодействия, происходящего в результате их одноразового столкновения, называется *молекулярностью химической реакции*.

# Порядок и молекулярность реакции

- Для нахождения молекулярности реакции часто достаточно знать коэффициенты в уравнении процесса. Однако сам процесс может складываться из различных элементарных актов, происходящих по следовательно или параллельно. В этом случае уравнение химической реакции отражает лишь суммарный эффект этих взаимодействий.
- Например, из уравнения
- $A + 2B = AB_2$
- следует, что поскольку в реакции участвуют три молекулы реагента, она является тримолекулярной.
- В действительности же может оказаться, что образование продукта идет по стадиям, т.е. состоит из последовательных элементарных актов.
- Например:
- $A + B = AB$  стадия (1)
- и
- $A + B = AB_2$  стадия (2)
- Каждая из стадий является, очевидно, бимолекулярной, причем скорость химической реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии. Иными словами, самая медленная стадия лимитирует скорость протекания всего процесса.

## Порядок и молекулярность реакции

Таким образом, приведенная реакция  $A + 2B = AB_2$  является не тримолекулярной, а бимолекулярной.

Как бимолекулярная реакция, так и тримолекулярная могут протекать по стадиям, молекулярность которых может быть различна. В качестве примера можно привести процесс разложения оксида азота (V), описываемый уравнением



# Порядок и молекулярность реакции

Эта реакция осуществляется в две стадии:



Первая стадия — мономолекулярная, а вторая — бимолекулярная. Для подобных реакций лимитирующей стадией, как правило, является мономолекулярная:



за которой следует быстрая реакция А или В со вторым реагентом:  $\text{A} + \text{C} \rightarrow \text{AC}$  или  $\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{BC}$

# Элементы формальной кинетики

Основное уравнение химической кинетики — закон действующих масс — дает возможность математического описания кинетики различных процессов без непосредственного рассмотрения их химической природы и механизма. Раздел химической кинетики, посвященный этой задаче, называется формальной кинетикой.

Элементарные реакции бывают реакциями первого порядка, например внутримолекулярные перегруппировки или реакции разложения, а чаще всего — реакциями второго порядка, когда молекулярное взаимодействие между двумя частицами прямо приводит к образованию продукта. Большинство химических реакций можно представить как те или иные комбинации элементарных реакций. Обычно различают параллельные, последовательные и обратимые реакции. Существуют и более сложные реакции, сочетающие в себе два или все три названных типа, например последовательно-параллельная реакция.

# Простая реакция первого порядка

Реакция первого порядка может быть записана в общем виде:



Примером такой реакции может служить реакция разложения диметилового эфира:



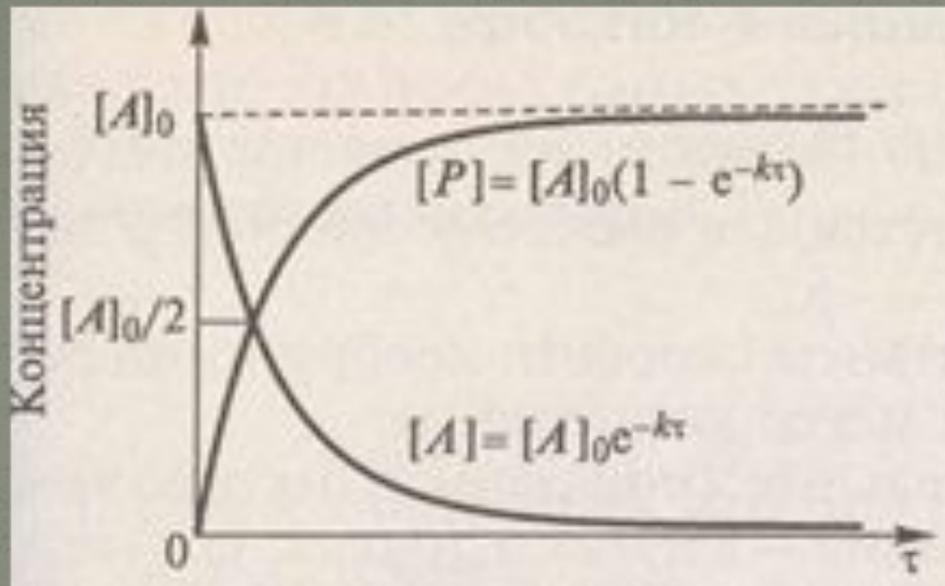


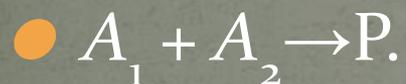
Рис. 6.6. Изменение во времени концентрации А и Р в реакции первого порядка  $A \rightarrow P$

# Простая реакция второго порядка

Простая реакция второго порядка может протекать по двум кинетическим схемам:



и



В случае протекания реакции по первой схеме  $2A \rightarrow P$  уравнение скорости имеет вид:

- $d[A]/dt = -k[A]_2$

# Простая реакция второго порядка

- $d[A]/dt = -k[A]_2$

Интегрирование этого уравнения приводит к выражению:

- $1/[A] - 1/[A]_0 = 2kt. \quad (6.3)$

Это уравнение является линейным в координатах  $1/[A] \sim t$ . По тангенсу угла  $\alpha$  наклона соответствующих прямых можно определить величину  $k$ .

# Простая реакция второго порядка

Константу скорости можно вычислить, подставляя экспериментальные значения  $[A]$  при разных значениях времени  $t$  в преобразованное уравнение:

- $k = ([A]_0 - [A]) / (2[A]_0[A]_x)$ ,

имея в виду, что  $k$  постоянна.

# Две параллельные реакции первого порядка

- Дифференциальные уравнения для реагентов и продуктов имеют вид:

- $d[A]/dt = -(k_1 + k_2)[A]$  (6.9)

- $d[P_1]/dt = -k_1[A]$  (6.10)

- и

- $d[P_2]/dt = k_2[A]$ . (6.11)

- Первое уравнение можно прямо записать в интегральной форме по аналогии с уравнениями, полученными для простой реакции первого порядка:

- $[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$ .

- Деление уравнения (6.10) на (6.11) дает:

- $d[P_1]/d[P_2] = k_1/k_2$ .

# Последовательные реакции

Реагент А превращается в Р через промежуточный продукт В. Кинетический анализ зависит от соотношения реакционной способности А и В. Различают следующие три случая.

- ✓ 1.  $k_1 > k_2$  т.е. промежуточный продукт гораздо менее реакционноспособен, чем исходный реагент. Первая стадия практически завершается до того, как начнется вторая стадия (рис. 6.11), поэтому каждую фазу процесса можно рассматривать как простую реакцию первого порядка. Тогда из зависимостей  $\ln[A]$  и  $\ln([P]_\infty - [P])$  от  $t$  получают соответственно  $k_1$  и  $k_2$ .

# Последовательные реакции

- ✓  $2.k_1 < k_2$ . Вторая стадия очень быстро следует за первой, поэтому в любой момент времени  $[B] < [A]$  и

$[B] < [P]$ , Это видно из рис. 6.12 для случая, когда  $20k_1 = k_2$ .  
Следовательно, уравнение материального баланса

$$[A]_0 = [A] + [B] + [P]$$

упрощается, так как мы можем пренебречь концентрацией промежуточного продукта:

$$[A]_0 = [A] + [P].$$

Если продифференцировать по времени оба предыдущих уравнения, то можно получить:

$$0 = d[A]/dt + d[B]/dt + d[P]/dt$$

и

$$0 = d[A]/dt + d[P]/dt. \quad (6.13)$$

Следовательно,  $d[B]/dt$  равно нулю, т.е. в ходе реакции концентрация  $B$  остается постоянной по отношению к изменениям  $[A]$  и  $[P]$ .

Уравнение (6.13) свидетельствует о том, что образование конечного продукта  $P$  определяется законом скорости реакции  $A \rightarrow B$ , которая является лимитирующей или определяющей скоростью стадий.

## Последовательные реакции

3. Наибольший интерес представляет случай, когда  $k_1 = k_2$ , т.е. когда различия в реакционной способности  $A$  и  $B$  незначительны. В этом случае совокупность дифференциальных уравнений, которые определяют превращения всех участников реакции, имеет вид:

$$d[A]/dt = -k_1[A], \quad (6.14)$$

$$d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B], \quad (6.15)$$

$$d[P]/dt = k_2[B]. \quad (6.16)$$

Для концентрации  $A$  интегрированием получаем обычное выражение для реакции первого порядка:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (6.17)$$

Это выражение подставим в (6.15):

$$d[B]/dt + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} \quad (6.18)$$

В результате интегрирования этого уравнения получим:

$$[B] = (k_1 - k_2)[A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (6.19)$$

Концентрация  $P$  определяется из уравнения материального баланса:

$$[P] = [A]_0 - [A] - [B]. \quad (6.20)$$

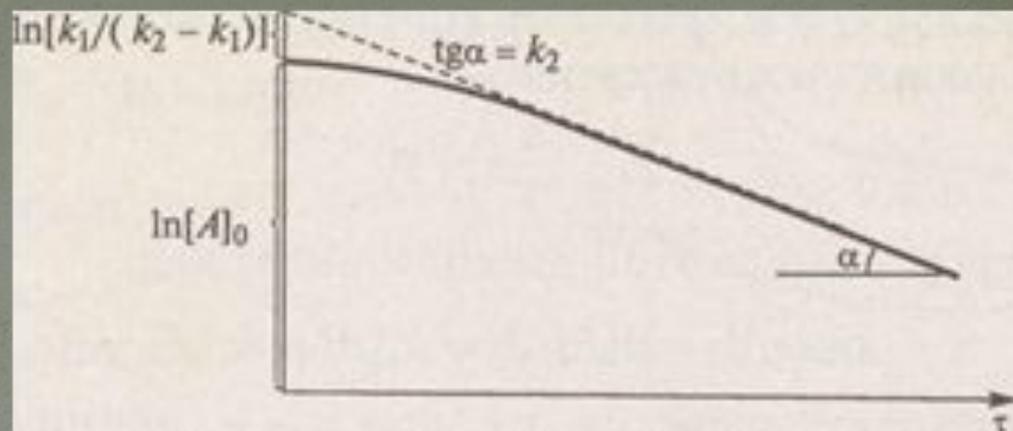
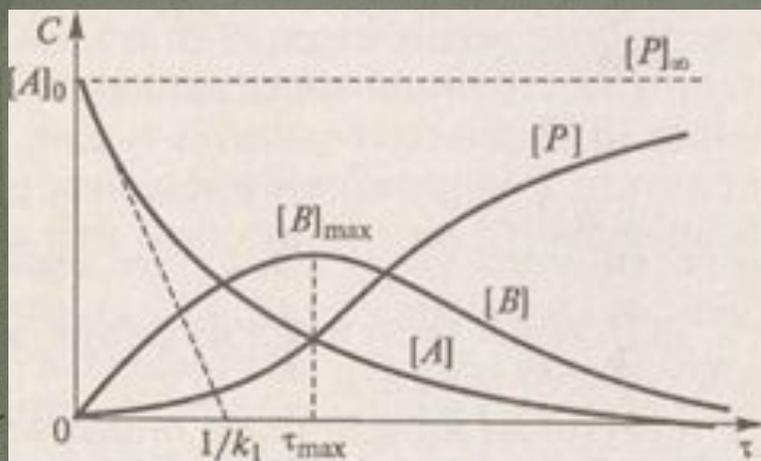


Рис. 6.13. Кривые зависимости концентрации от времени для последовательности двух реакций первого порядка при  $k_1 = 1/k_2$

Рис. 6.14. Зависимость  $\ln([A] - [P])$  от времени для последовательности двух реакций первого порядка

# Обратимая реакция первого порядка

Уравнение скорости для этой реакции имеет вид:

$$-d[A]/dt = d[P]/dt = k_+[A] - k_-[P] \quad (6.26)$$

при достижении равновесия, т.е. при  $t \rightarrow \infty$ , принимает вид:

$$v_\infty = k_+[A]_\infty - k_-[P]_\infty = 0. \quad (6.27)$$

Вводя константу равновесия  $K$ , получаем:

$$k_+/k_- = [P]_\infty / [A]_\infty = K. \quad (6.28)$$

Отсюда с учетом, что  $[P]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty$  следует:

$$[A]_\infty = [k_- / (k_+ + k_-)] [A]_0 \quad (6.29)$$

$$[P]_\infty = [k_+ / (k_+ + k_-)] [A]_0. \quad (6.30)$$

График зависимости  $\ln\{([A] - [A]_\infty) / ([A]_0 - [A]_\infty)\}$  от времени дает прямую с тангенсом угла наклона равным  $-(k_+ + k_-)$  (рис. 6.15).

С использованием изложенного выше метода получается сумма констант скоростей прямого и обратного процессов. Разделение этих констант достигается с помощью константы равновесия.

Для обратимой реакции первого порядка рассмотрим начальные скорости процесса (рис. 6.16). Значение абсциссы  $t$ , для точки пересечения касательных на начальном и конечном участках кривой находят по выражению:

$$v_0 = ([A]_0 - [A]_{\infty/t_1}) = (k_+ + k_-)([A]_0 - [A]_\infty) \quad (6.31)$$

# Зависимость скорости реакции от температуры

- Важным понятием химической кинетики является *скорость химической реакции*. Эта величина определяет, как изменяется концентрация компонентов реакции с течением времени. Скорость химической реакции — величина всегда положительная, поэтому если она определяется по исходному веществу (концентрация которого убывает в процессе реакции).

# Энергия активации

- Уравнение Аррениуса устанавливает связь между энергией активации и скоростью протекания реакции:
- ,где  $k$  — константа скорости реакции,  $A$  — фактор частоты для реакции,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура в кельвинах.
- С повышением температуры растёт вероятность преодоления энергетического барьера.
- Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике для приближённых вычислений кроме уравнения Аррениуса используют правило Вант-Гоффа: повышение температуры на 10 К увеличивает для большинства реакций скорость в 2-4 раза. Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры степенным образом:
- где  $n$  — температурный коэффициент скорости (его значение лежит в интервале от 2 до 4).

# Энергия активации

Правило Вант-Гоффа является весьма грубым и применимо только в очень ограниченном интервале температур: от 10 до 400 °С, а также при энергии активации от 60 до 120 кДж/моль. Правило Вант-Гоффа не работает с крупными молекулами.