第二次课复习

对于一个如下反应

$(-a)\mathrm{A} + (-b)\mathrm{B} + p\mathrm{P} + s\mathrm{S} + ... = 0$

定义反应进度（程度）：$\xi = \dfrac{n_{\mathrm{I}} - n_{\mathrm{I0}}}{\alpha_{\mathrm{I}}}$

n_I 为体系中参与反应的任意组分 I 的摩尔数，α_I 为其计量系数，n_{I0} 为起始时刻组分 I 的摩尔数。

任意时刻 $n_{\mathrm{I}} = n_{\mathrm{I0}} + \alpha_{\mathrm{I}}\xi$

定义转化率：$x_{\mathrm{A}} = \dfrac{\text{转化了的A组分量}}{\text{A组分的起始量}} = \dfrac{n_{\mathrm{A0}} - n_{\mathrm{A}}}{n_{\mathrm{A0}}} = \dfrac{c_{\mathrm{A0}} - c_{\mathrm{A}}}{c_{\mathrm{A0}}}$ （若定容）

A 必须是反应物，它在原料中的量按照化学计量方程计算应当可以完全反应掉（与化学平衡无关），即转化率的最大值应当可以达到 100%，如果体系中有多于一个组份满足上述要求，通常选取重点关注的、经济价值相对高的组分定义转化率。

通过以上两式，可以得到转化率和反应程度的关系：$x_{\mathrm{A}} = \dfrac{-\alpha_{\mathrm{A}}}{n_{\mathrm{A0}}}\xi$ 以及：$n_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{A0}}(1 - x_{\mathrm{A}})$

化学反应速率定义：为单位反应体积内反应程度随时间的变化率。

$$r = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \qquad \mathrm{mol\cdot m^{-3}s^{-1}}$$

对于反应物来讲：$-r_{\mathrm{A}} = -\dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}$ $\quad \mathrm{mol\cdot m^{-3}s^{-1}}$ 如果定容的话 $-r_{\mathrm{A}} = -\dfrac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}$

这是它的定义，那它和什么有关系呢？和反应物浓度的幂函数有关系，这个关系我们通过引入反应速率常数 k 把它们关联在一起，写成：

$$-r_{\mathrm{A}} = k_c c_{\mathrm{A}}^m c_{\mathrm{B}}^n \qquad \mathrm{mol\cdot m^{-3}s^{-1}}$$

m，n：A，B 组分的反应级数，$m+n$ 为此反应的总级数

动力学方程：$-r_{\mathrm{A}} = -\dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = kc_{\mathrm{A}}^m c_{\mathrm{B}}^n$

等温定容条件下：

如果是零级反应：$-r_{\mathrm{A}} = -\dfrac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = kc_{\mathrm{A}}^0 = k \quad \rightarrow kt = c_{\mathrm{A0}} - c_{\mathrm{A}} \quad t_{\frac{1}{2}} = \dfrac{c_{\mathrm{A0}}}{2k}$

一级反应：$-r_{\mathrm{A}} = -\dfrac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = kc_{\mathrm{A}} \rightarrow kt = \ln\dfrac{c_{\mathrm{A0}}}{c_{\mathrm{A}}} = \ln\dfrac{1}{1 - x_{\mathrm{A}}} \quad t_{\frac{1}{2}} = \dfrac{\ln 2}{k}$

二级反应：$-r_{\mathrm{A}} = -\dfrac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = kc_{\mathrm{A}}^2 \quad kt = \dfrac{1}{c_A} - \dfrac{1}{c_{A0}} = \dfrac{1}{c_{A0}}\left(\dfrac{x_A}{1 - x_A}\right) \quad t_{\frac{1}{2}} = \dfrac{1}{kc_{\mathrm{A0}}}$

阿伦尼乌斯公式：$k = k_0 \mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}$

求活化能：$k_1 = k_0 e^{-E/RT_1}$　　$k_2 = k_0 e^{-E/RT_2}$ <u>两式取对数并相减</u>

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

上次的作业：

A + B → P

已知 $c_{A0} \neq c_{B0}$ 求动力学方程的解

$$-r_A = -\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = kc_Ac_B \qquad c_B = c_{B0} - (c_{A0} - c_A)$$

$$-r_A = -\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = kc_A(c_{B0} - c_{A0} + c_A)$$

$$\frac{\mathrm{d}c_A}{c_A(c_{A0} - c_{B0} - c_A)} = k\mathrm{d}t$$

$$\frac{1}{c_{A0} - c_{B0}}\left(\frac{\mathrm{d}c_A}{c_{A0} - c_{B0} - c_A} + \frac{\mathrm{d}c_A}{c_A}\right) = k\mathrm{d}t$$

$$\mathrm{d}\ln\frac{c_A}{c_A + c_{B0} - c_{A0}} = k(c_{A0} - c_{B0})\mathrm{d}t$$

$$\frac{1}{c_{A0} - c_{B0}}\ln\frac{c_Ac_{B0}}{c_Bc_{A0}} = kt$$

这次课的新内容：

可逆反应：$\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{P}$

在反应过程中任一时刻，正反应（A 的消耗）速率 $r_1 = k_1c_A$