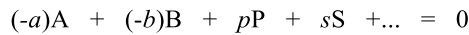


第二次课复习

对于一个如下反应



定义反应进度 (程度) : $\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\alpha_i}$

n 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 $n_i = n_{i0} + \alpha_i \xi$

定义转化率 : $x_A = \frac{\text{转化了的A组分量}}{\text{A组分的起始量}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}}$ (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份定义转化率。**

通过以上两式, 可以得到转化率和反应程度的关系 : $x_A = \frac{-\alpha_A}{n_{A0}} \xi$ 以及 : $n_A = n_{A0}(1 - x_A)$

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。

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

对于反应物来讲 : $-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 如果定容的话 $-r_A = -\frac{dc_A}{dt}$

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 :

$$-r_A = k_c c_A^m c_B^n \quad \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

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 : $-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = k c_A^m c_B^n$

等温定容条件下 :

如果是零级反应 : $-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^0 = k \rightarrow kt = c_{A0} - c_A \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{c_{A0}}{2k}$

一级反应 : $-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A \rightarrow kt = \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \ln \frac{1}{1 - x_A} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$

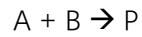
二级反应 : $-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^2 \quad kt = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = \frac{1}{c_{A0}} \left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k c_{A0}}$

阿伦尼乌斯公式： $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$

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

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

上次的作业：



已知 $c_{A0} \neq c_{B0}$ 求动力学方程的解

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B \quad c_B = c_{B0} - (c_{A0} - c_A)$$

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A (c_{B0} - c_{A0} + c_A)$$

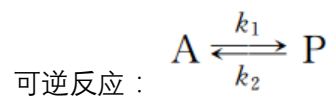
$$\frac{dc_A}{c_A (c_{A0} - c_{B0} - c_A)} = k dt$$

$$\frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \left(\frac{dc_A}{c_{A0} - c_{B0} - c_A} + \frac{dc_A}{c_A} \right) = k dt$$

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

$$\frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \ln \frac{c_A c_{B0}}{c_B c_{A0}} = kt$$

这次课的新内容：



在反应过程中任一时刻，正反应（A的消耗）速率 $r_1 = k_1 c_A$