衡算方程要点

流进速率−流出速率＋生成速率＝累积速率

每一项单位：$\dfrac{mol}{s}$

多股进料

多股出料

多反应途径

总摩尔量的积累
非浓度的积累！！

速率方程要点

单一反应 (single reaction)，简单反应

$$v_A A + v_B B + v_C C + \cdots \rightarrow v_I I + v_J J + v_K K + \cdots$$

必须说明反应速率针对的组分（一般为这个反应中的反应物）

必须有而且只能有一个速率方程

$$(-r_A) = \ldots$$

反应速率统一为生成速率；
反应物是消失的，写成负生成速率

这个反应中的其他组分的生成速率通过反应计量关系确定

$$r_i = \frac{v_i}{v_A} r_A$$

反应物计量系数**负**，产物计量系数**正**

$$\frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_s}{s}$$

$$aA + bB \rightarrow rR + sS$$

速率方程要点

多重反应（multiple reactions），复杂反应

$$v_{A1}A + v_{B1}B + v_{C1}C + \cdots \rightarrow v_{I1}I + v_{J1}J + v_{K1}K + \cdots$$
$$v_{A2}A + v_{B2}B + v_{C2}C + \cdots \rightarrow v_{I2}I + v_{J2}J + v_{K2}K + \cdots$$
$$\vdots$$
$$v_{AN}A + v_{BN}B + v_{CN}C + \cdots \rightarrow v_{IN}I + v_{JN}J + v_{KN}K + \cdots$$

- **对任一反应必须有而且只能有一个速率方程；**
- **这个反应中的其他组分的净生成速率通过反应计量关系确定；**
- **系统（控制体）中，某组分的净生成速率为所有反应（途径）生成速率之和；**

控制体中某一组分（如A）的总反应速率（mol/s）

$$V_R \sum_{i=1}^{N} r_{Ai}$$ ← **N为反应个数**

$$\sum_{i=1}^{N} r_{Ai}$$ → **A的净生成速率**

多重反应净生成速率例子

R1: $4NH_3 + 6NO \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$ $\quad -r_{1NO} = k_{1NO} C_{NH_3} C_{NO}^{1.5}$

R2: $2NO \rightarrow N_2 + O_2$ $\quad r_{2N_2} = k_{2N_2} C_{NO}^2$

R3: $N_2 + 2O_2 \rightarrow 2NO_2$ $\quad -r_{2O_2} = k_{3O_2} C_{O_2}^2 C_{N_2}$

$$\boxed{r_i = \frac{v_i}{v_A} r_A}$$

R1:

$$\frac{-r_{1NO}}{1} = \frac{-r_{1NH_3}}{2/3} = \frac{r_{1N_2}}{5/6} = \frac{r_{1H_2O}}{1}$$

$$-r_{1NH_3} = \frac{2}{3}(-r_{1NO})$$

$$-r_{1N_2} = \frac{5}{6}(-r_{1NO})$$

$$-r_{1H_2O} = -r_{1NO}$$

R2:

$$-r_{2NO} = 2r_{2N_2}$$

$$r_{2O_2} = r_{2N_2}$$

R3:

$$-r_{3N_2} = \frac{1}{2}(-r_{3O_2})$$

$$r_{2NO_2} = -r_{3O_2}$$

多重反应净生成速率例子

R1:

$$\frac{-r_{1NO}}{1} = \frac{-r_{1NH_3}}{2/3} = \frac{r_{1N_2}}{5/6} = \frac{r_{1H_2O}}{1}$$

$$-r_{1NH_3} = \frac{2}{3}(-r_{1NO})$$

$$-r_{1N_2} = \frac{5}{6}(-r_{1NO})$$

$$-r_{1H_2O} = -r_{1NO}$$

R2:

$$-r_{2NO} = 2r_{2N_2}$$

$$r_{2O_2} = r_{2N_2}$$

R3:

$$-r_{3N_2} = \frac{1}{2}(-r_{3O_2})$$

$$r_{2NO_2} = -r_{3O_2}$$

净生成速率:

$$r_{N_2} = \sum_{i=1}^{3} r_{iN_2} = r_{1N_2} + r_{2N_2} + r_{3N_2}$$

$$r_{NO} = \sum_{i=1}^{3} r_{iNO} = r_{1NO} + r_{2NO} + 0$$

$$r_{O_2} = \sum_{i=1}^{3} r_{iO_2} = r_{2O_2} + r_{3O_2}$$

$$-r_{1NO} = k_{1NO} C_{NH_3} C_{NO}^{1.5}$$

$$r_{2N_2} = k_{2N_2} C_{NO}^{2}$$

$$-r_{2O_2} = k_{3O_2} C_{O_2}^{2} C_{N_2}$$

独立反应与独立反应数

$$
\begin{aligned}
&v_{A1}A+v_{B1}B+v_{C1}C+\cdots\rightarrow v_{I1}I+v_{J1}J+v_{K1}K+\cdots\\
&v_{A2}A+v_{B2}B+v_{C2}C+\cdots\rightarrow v_{I2}I+v_{J2}J+v_{K2}K+\cdots\\
&\qquad\qquad\vdots\\
&v_{AN}A+v_{BN}B+v_{CN}C+\cdots\rightarrow v_{IN}I+v_{JN}J+v_{KN}K+\cdots
\end{aligned}
$$

$\Downarrow$

$$
\begin{aligned}
&v_{11}A_1+v_{11}A_2+\cdots+v_{1n-1}A_{n-1}+v_{1n}A_n=0\\
&v_{21}A_1+v_{21}A_2+\cdots+v_{2n-1}A_{n-1}+v_{2n}A_n=0\\
&\cdots\\
&v_{m-11}A_1+v_{m-11}A_2+\cdots+v_{m-1n-1}A_{n-1}+v_{m-1n}A_n=0\\
&v_{m1}A_1+v_{m1}A_2+\cdots+v_{mn-1}A_{n-1}+v_{mn}A_n=0
\end{aligned}
$$

独立反应与独立反应数

$$v_{11}A_1 + v_{12}A_2 + \cdots + v_{1n-1}A_{n-1} + v_{1n}A_n = 0$$

$$v_{21}A_1 + v_{21}A_2 + \cdots + v_{2n-1}A_{n-1} + v_{2n}A_n = 0$$

$$\cdots$$

$$v_{m-11}A_1 + v_{m-11}A_2 + \cdots + v_{m-1n-1}A_{n-1} + v_{m-1n}A_n = 0$$

$$v_{m1}A_1 + v_{m1}A_2 + \cdots + v_{mn-1}A_{n-1} + v_{mn}A_n = 0$$

$$\left\{ \begin{matrix} v_{11}, v_{12}, \cdots v_{1n-1}, v_{1n} \\ v_{21}, v_{22}, \cdots v_{2n-1}, v_{2n} \\ \cdots \\ v_{m-11}, v_{12}, \cdots v_{m-1n-1}, v_{m-1n} \\ v_{m1}, v_{m2}, \cdots v_{mn-1}, v_{mn} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} A_1 \\ A_2 \\ \cdots \\ A_{n-1} \\ A_n \end{matrix} \right\} = \mathbf{vA} = 0$$

$\mathbf{A}$ 反应组分矢量

$\mathbf{v}$ 计量系数矩阵

独立反应与独立反应数

$$\begin{Bmatrix} v_{11}, v_{12}, \cdots v_{1n-1}, v_{1n} \\ v_{21}, v_{22}, \cdots v_{2n-1}, v_{2n} \\ \cdots \\ v_{m-11}, v_{12}, \cdots v_{m-1n-1}, v_{m-1n} \\ v_{m1}, v_{m2}, \cdots v_{mn-1}, v_{mn} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \cdots \\ A_{n-1} \\ A_n \end{Bmatrix} = \mathbf{vA} = 0$$

$\mathbf{A}$ 反应组分矢量

$\mathbf{v}$ 计量系数矩阵

如果计量系数矩阵v的秩为M，则独立反应个数为M， $M \le m$

- 独立反应只有计量学上的意义，不一定是实际上发生的反应！
- 独立反应中关键组分的生成速率是所有可能反应中该组分的净生成速率！

独立反应与独立反应数例子

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$$
$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$
$$4NH_3 + 6NO \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$$
$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$
$$2NO \rightarrow N_2 + O_2$$
$$N_2 + 2O_2 = 2NO_2$$

$$\mathbf{v} = \begin{array}{cccccc} NH_3 & O_2 & NO & H_2O & N_2 & NO_2 \\ \end{array}$$
$$\mathbf{v} = \begin{bmatrix} -4 & -5 & 4 & 6 & 0 & 0 \\ -4 & -3 & 0 & 6 & 2 & 0 \\ -4 & 0 & -6 & 6 & 5 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix}$$

V的秩为3；3个独立反应：

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$
$$2NO \rightarrow N_2 + O_2$$
$$N_2 + 2O_2 = 2NO_2$$

三个关键组分：这些组分只在一个独立反应中生成（或消失）

物料衡算方程：基于独立反应和关键组分

一个反应系统涉及N个反应（多重反应）

$$
\begin{aligned}
&v_{A1}A + v_{B1}B + v_{C1}C + \cdots \rightarrow v_{I1}I + v_{J1}J + v_{K1}K + \cdots \\
&v_{A2}A + v_{B2}B + v_{C2}C + \cdots \rightarrow v_{I2}I + v_{J2}J + v_{K2}K + \cdots \\
&\vdots \\
&v_{AN}A + v_{BN}B + v_{CN}C + \cdots \rightarrow v_{IN}I + v_{JN}J + v_{KN}K + \cdots
\end{aligned}
$$

设其中的独立反应数为M，M<=N。我们可以对每个独立反应都找到一个只出现在这个反应中的关键组分。建立物料衡算方程时只要对这几个关键组分进行衡算即可。

首先，可以对某个独立反应确定关键组分(i)的膨胀因子δ_i；其次,进行物料衡算时我们有关键组分的生成速率(r_i*dV_R) mol/s。因此因这个反应产生的摩尔流率变化为δ_i*(r_i*dV_R), 把所有M个独立反应产生的摩尔流率变化加起来就是总的摩尔流率变化，由此可以确定体积变化。

此时用到膨胀因子。

物料衡算方程：基于所有组分

一个反应系统涉及多个反应（多重反应）

$$
\begin{gathered}
v_{A1}A+v_{B1}B+v_{C1}C+\cdots\rightarrow v_{I1}I+v_{J1}J+v_{K1}K+\cdots \\
v_{A2}A+v_{B2}B+v_{C2}C+\cdots\rightarrow v_{I2}I+v_{J2}J+v_{K2}K+\cdots \\
\vdots \\
v_{AN}A+v_{BN}B+v_{CN}C+\cdots\rightarrow v_{IN}I+v_{JN}J+v_{KN}K+\cdots
\end{gathered}
$$

我们可以对所有组分进行物料衡算，只要事先根据各反应的速率方程确定各组分的净生成速率r_i (i为所有组分，单位mol/s/m³，有正有负，参考前面的例子)。总的摩尔流率变化就是所有组分摩尔流率变化之和：

$$\Delta n=\Delta V_R\sum_{i=1}^{N}r_i$$

这时不用到膨胀因子！

膨胀因子其实是反应的计量系数关系。在计算某个物质的净生成速率时要用到计量系数，因此没有必要再用膨胀因子。