

Principes Fondamenteaux de la Chimie  
Universaire  
大学化学基础  
(ET1-CC4)

J. JOUBERT,Z.CHEN

Pris par F.YANG

如有问题联系作者

**Email: 2023100038@buct.edu.cn**

# ETI DESCRIPTION DES SYSTÈMES PHYSICO-CHIMIQUES 物理化学系统的描述

## I. 概念定义与性质

### 1. 相(Phase)和物态(États de la matière)

**Def.<sup>1</sup>(de Phase):** 指的是所有物理量连续的体积被占空间。

#### 1.1 气体(Gaz)

**Def.(du Gaz):** 气体（或者蒸汽 Gaz/Vapeur）是一群混乱、无序运动的粒子集合，粒子之间的相互作用很弱。

**Def.(de la Particule):** 粒子指的是那些微观物质的组成的小团(morceau)。

**Def.(du Plasma):** 等离子体指的是那些由离子组成的气体。

**Pro.<sup>2</sup>(du Gaz)气体的性质**

- (1) 粒子尺寸(a)远远小于粒子距离(d)( $d \gg a$ );
- (2) 由于相互作用力(I)于粒子距离(d) $n$  次方反比, 故  $I \propto \frac{1}{d^n}$ ;
- (3) 气体可以占据容器可到达的任何地方;
- (4) 气体是可压缩的。
- (5) 其密度  $\rho \sim 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

#### 1.2 液体(Liquide)

**Def.(du Lilquide):** 液体是一群混乱、无序运动的粒子集合，粒子之间的相互作用相对大。

**Def.(du Fluide):** 可以流动的物种被称为流体，它包括液体和气体。

**Pro.(du Liquide)液体的性质**

- (1) 粒子尺寸(a)与粒子距离(d)几乎一样( $d \sim a$ );
- (2) 液体可以流动;

---

<sup>1</sup> Def.=Definition, 定义。

<sup>2</sup> Pro.=Propriété, 性质。

- (3) 液体只可以被轻微压缩;
- (4) 其密度 $\rho \sim 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

### 1.3 固体(Solide)

**Def.(du Solide):** 固体是一群无法运动的 (或者说可振动)、有序或无序的粒子集合, 粒子紧密作用。

**Def.(du État amorphe):** 非晶态指的是无序的固体。

**Def.(du État cristallin):** 晶体 (晶态) 指的是有序的、理想结构周期性排布的固体。

**Def.(du État condensé):** 凝聚态指的是由大量粒子组成, 并且粒子间有很强的相互作用的系统, 宏观上一般包括液体和固体。

**Pro.(du Solide)固体的性质**

- (1) 固体具有特定的形状且不会流动;
- (2) 固体几乎不能被压缩;
- (3) 其密度 $\rho \sim 10^3 - 10^4 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

## 2. 物质变化(Transformation de la Matière)

### 2.1 核(Noyaux)与核变(Transformations nucléaires)

**Def.(des Transformations nucléaires):** 核变化指的是那些改变原子核的变化。

**Def.(des Noyaux/Nucléons):** 原子核由质子(protons; $m_p \cong 1,67 \cdot 10^{-27} \text{kg}$ ;  $q_p \cong 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} = +e$ )和中子(neutrons; $m_n \cong 1,67 \cdot 10^{-27} \text{kg}$ ;  $q_n \cong 0$ )组成。

**Def.(des Atomes):** 原子指的是由原子核和电子(électrons;  $m_e \cong 9,1 \cdot 10^{-31} \text{kg}$ ;  $q_e \cong -1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} = -e$ )构成的结构。

**Def.(des Isotopes):** 同位素指的是那些具有相同质子数的核素。

**Def.(des Types de transformations nucléaires):** 核变化有三种, 分别是聚变(Fusion)、裂变(Fission)和衰变(Désintégration), 情况如下表描述:

核变化类型	质量数 Z 的变化	质子数 A 的变化	通式	碎片离子
聚变(Fusion)	增大	前后质子数	-	中子, 其他核

裂变(Fission)	减小	守恒	-	中子，其他核
$\alpha$ 衰变 (Désintégration $\alpha$ )	减小		${}^A_ZX \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}X + {}^4_2He$	氦核( $\alpha$ )，同时给出能量
$\beta^-$ 衰变 (Désintégration $\beta^-$ )	不变		${}^A_ZX \rightarrow {}^A_{Z+1}X + e^- + \bar{\nu}_e$	电子( $\beta^-$ )，伴随 $\gamma$ 射线，反中微子
$\beta^+$ 衰变 (Désintégration $\beta^+$ )	不变		${}^A_ZX \rightarrow {}^A_{Z-1}X + e^+ + \nu_e$	正电子( $\beta^+$ )，伴随 $\gamma$ 射线，中微子

### 2.1.1 核反应中的碎片粒子/射线(Particule émise/Rayons)

Rayonnement(射线)	Particule émise(碎片粒子)
$\alpha$	氦核( ${}^4_2He$ )
$\beta^-$	电子( ${}^0_{-1}e^-$ )
$\beta^+$	正电子( ${}^0_1e^+$ )
$\gamma$	高能光子

## 2.2 化学变化(Transformations chimiques)

**Def.(des Transformations chimiques):** 化学变化（化学反应）指的是化学键的重构或者原子间的电子重排。

**Pro.(des Transformations chimiques)** 化学反应的性质

- (1) 化学变化不改变原子核
- (2) 化学变化改变化学式

## 2.3 物理变化(Transformations physiques)

**Def.(des Transformations physiques/transformations des phases):** 物理变化指的是改变物质状态的变化，也被称为相变。

### ***Pro.(des Transformations physiques)*物理变化的性质**

(1) 物理变化改变粒子的状态，它改变粒子的位置与有序性，也改变粒子相互作用的大小。

(2) 物理变化不改变物质的化学性质

(3) 物理变化不改变核的性质

#### **2.3.1 相变词汇**

升华	Sublimation	凝华	Condensation
凝固	Solidification	熔化	Fusion
气化	Vaporisation	液化	Liquéfaction
(蒸发)	Évaporisation	(沸腾)	Ébullition

### **3. 物化组分(Constituants physico-chimiques)**

#### **3.1 组分(Constituants)**

***Def.(du Constituant chimique):*** 化学组分是一个可以被它的化学式所定义(示性)的一个微观物种。

***Def.(du Constituant physico-chimique):*** 物化组分是一个同相的化学组分。

#### **3.2 纯净物(Corps purs)**

***Def.(du Corps purs):*** 纯净物指只由同种化学组成占据的宏观区域，即由单一化学组分组成的宏观粒子聚集体。

***Def.(du Corps purs simple):*** 单质指由同种原子组成的纯净物。

***Def.(du Corps purs composé):*** 化合物指由不同原子组成的纯净物。

#### **3.3 混合物(Mélanges)**

***Def.(du Mmélanges):*** 混合物指由不同种化学组成占据的宏观区域，即由不同化学组分组成的宏观粒子聚集体。

**注意：**描述混合物时应当给定描述的混合物组分。

##### **3.3.1 强度量(Intensives)和广度量(Extensives)**

***Def.(du Intensives):*** 强度量指不随着体系大小而变化的物理量，比如浓度，

摩尔分数，压强和温度等。

**Def.(du Extensives):** 广度量指随着体系大小而变化的物理量，比如长度，电荷量，化学势（一类偏摩尔量都是）等。

## II. 记号

**Not.<sup>3</sup>(des Noyaux)**核素的记号：

$${}^A_ZX$$

其中：A 为质量数，Z 为质子数，X 为元素符号。

**Not.(du Constituant chimique&du constituant physico-chimique)** 化学组分与物化组分的记号：

$$\begin{cases} \text{化学组分 A: } A \\ \text{物化组分 A(b 相): } A_{(b)} \end{cases}$$

## III. 物理量定义、方程、公式、结论与解题参考

### ET-1.1 理想气体状态方程(Modèle du gaz parfait)

$$PV = nRT$$

其中的物理量和标准单位：

$$\begin{cases} P: \text{压强, (en Pa/kPa)} \\ V: \text{体积, (en m}^3\text{/L)} \\ n: \text{物质的量, (en mol)} \\ R = 8.314 \text{ 理想气体常数, (en J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\ T: \text{温度, (en K)} \end{cases}$$

### ET-1.2 分子动能与分子势能

#### ET-1.2.1 摩尔分子动能(E<sub>c,m</sub>)

分子动能和温度相关，温度升高时分子动能也升高

$$E_{c,m} = \frac{1}{2}mv^2$$

对于气体：

---

<sup>3</sup> Not.=Notation, 记号

$$E_{c,m} = \frac{3}{2}RT$$

对于凝聚态:

$$E_{c,m} \cong 0$$

### ET-1.2.2 摩尔分子势能( $E_{p,m}$ )

分子势能和粒子距离相关, 其与相互作用力成正比:

$$E_{p,m} \propto l \propto \frac{1}{d^n}$$

其值如下:

$$\begin{cases} E_{p,m} \sim 10^{-2} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{真实气体}) \\ E_{p,m} = 0 (\text{理想气体}) \\ E_{p,m} \sim 10 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{液体}) \\ E_{p,m} \sim 10^2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{固体}) \end{cases}$$

### ET-1.2.3 物质在某温度下相的确定

$$\begin{cases} E_{p,m}(X_l) > E_{c,m}(X_g) \text{ 则在该温度下 } X \text{ 为液体} \\ E_{p,m}(X_l) < E_{c,m}(X_g) \text{ 则在该温度下 } X \text{ 为气体} \end{cases}$$

## ET-1.3 化学反应方程式与化学计量数

**Def.(du Équation de réaction):** 化学反应方程式是用来精确描述在一个物化系统中每一个物种的变化的表示, 在书写方程式的时候注意每个物种都应当使用物化系统记号表述。

下面是化学反应方程式的一般形式:

$$0 = \sum_k v_k A_k$$

其中 $v_k$ 指的是**化学计量数**(les nombres stœchiométriques),  $A_k$ 指的是这个物种本身。

同时, 对此有如下结论:

$$\begin{cases} v_k < 0, A_k \in \{\text{réactifs}\} \\ v_k > 0, A_k \in \{\text{produits}\} \end{cases}$$

## ET-1.4 T-t 相变曲线(Diagramme T-t)

**Def.(de Diagramme T-t):**T-t相变曲线描述的是物种相变时温度随着时间变化的情况,

(1) 对于纯净物, T-t 相变曲线应该是三条直线组成, 其中的一条直线是水平的 (确定的熔点或者沸点)。

(2) 对于混合物, T-t 相变曲线将不会出现恒定熔点或者恒定沸点的水平线。

**注意:** 作图时需要标明温度 (单位), 时间 (单位), 描点 (注意给出的点应当有坐标), 恒定的物理量 ( $P=\text{«valeur» Pa}$ )。

### ET-1.5 相图(Diagramme de phase)

**Def.(de Diagramme de phase):**相图描述的是物种相随着温度、压强变化的情况。

#### ET-1.5.1 相图的两点三线

两点:

(1) 三相点(Point triple(T)): 指的是同时存在三个相的位置 (固液气)

(2) 临界点(Point critique(C)): 指的是蒸发曲线的另一个端点, 在这个点后该物质进入超临界态, 称为超临界流体。即不能区分液体和气体 (液-气相界限消失)。

三线:

(1) 凝固曲线(Courbe sublimation(S)): 穿过这条线对应的相变是升华/凝华。

(2) 融化曲线(Courbe Fusion(F)): 穿过这条线对应的相变是熔化/凝固。

(3) 蒸发/气化曲线(Courbe Vaporisation(V)): 穿过这条线对应的相变是气化/液化。

**注意 1:** 作图时需要标明温度 (单位, 一般用线性尺), 压力 (单位, 一般用对数尺), 注明区域, 注明三线两点和重要点的坐标。

**注意 2:** 一般的融化曲线斜率都大于零, 除了两个特殊物质: 水和铋。

### ET-1.6 摩尔分数(Fraction molaire, $x$ )

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_i n_i} = \frac{n_k}{n_{tot}}$$



# ET2 TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

## 化学变化

### I. 概念定义与性质

#### 1. 变化(Transformation)与反应(Réactions)

**Def.(du Transformation):** 变化指的是任意一个初始状态到任意一个最终状态的条件。在化学中, 这个术语描述的是宏观的过程。

##### 1.1 反应方程式(Équation de réaction)

**Def.(du Équation de réaction):** 一个变化过程可以被化学反应方程式所描述, 反应方程式是用来精确描述在一个物化系统中每一个物种的变化的表示, 在书写方程式的时候注意每个物种都应当使用物化系统记号表述。

**Def.(des Nombres stœchiométriques):** 化学反应方程式描述了该反应的比例, 这个比例被称为化学计量数。

**Pro.(des Nombres stœchiométriques)**化学计量数与化学方程式的关系

- (1) 反应物的化学计量数应当是负的而生成物的则应当是正的。
- (2) 对任何一个确定地方程式我们可以对计量数进行扩倍或者缩小。
- (3) 反应方程式允许我们预测产物和底物生成和消耗的比例。

#### 2. 反应平衡与平衡状态(État d'équilibre)

**Def.(du État d'équilibre):** 平衡态指的是一种体系不会自发改变它们强度量大小的状态。

**Pro.(du État d'équilibre)**平衡态的特点

系统处于平衡状态时, 其反应进度 $\xi_{eq}$ 将会处于 0 与最大进度之间, 即:

$$0 \leq \xi_{eq} \leq \xi_{max}$$

平衡的情况反应自平衡常数 (见 ET-2.5)

#### 3. 平衡的移动(Évaluation vers l'équilibre)

反应的平衡会随着体系的状态而改变, 这是因为化学反应一般是可逆的

(Réversible(原路径可逆)/Renversable (非原路径可逆))。

**Def.(du Sans direct):** 平衡的正向移动(右移)指的是平衡向生成产物的方向移动。

**Def.(du Sans indirect):** 平衡的逆向移动(左移)指的是平衡向生成底物的方向移动。

平衡移动的标准是反应商 (见 ET-2.7)。

## II. 物理量定义、方程、公式、结论与解题参考

### ET-2.1 反应进度(L'avancement de la réaction, $\xi$ )

**Def.: (des L'avancement de la réaction)** 反应进度实际上描述的是进行了多少个所述的反应。

$$\xi = \frac{n_k - n_{k,0}}{\nu_k}$$
$$\left\{ \begin{array}{l} \xi: \text{反应进度, (en mol)} \\ n_k: \text{任意时刻物质A}_k\text{的物质的量, (en mol)} \\ n_{k,0}: \text{初始时物质A}_k\text{的物质的量, (en mol)} \\ \nu_k: \text{物质A}_k\text{的化学计量数, (en 1)} \end{array} \right.$$

### ET-2.2 最大反应进度(L'avancement maximum, $\xi_{max}$ )

**Def.: (des L'avancement maximum)** 最大反应进度实际上描述的是最多可以进行多少个该反应。

最大反应进度由不足量反应物(le réactif défaut)决定。

$$\xi_{max} = \min_{k \in \{\text{réactifs}\}} \left| \frac{n_{k,0}}{\nu_k} \right|$$
$$\left\{ \begin{array}{l} \xi_{max}: \text{最大反应进度, (en mol)} \\ n_{k,0}: \text{初始时物A}_k\text{的物质的量, (en mol)} \\ \nu_k: \text{物质A}_k\text{的化学计量数, (en 1)} \end{array} \right.$$

### ET-2.3 体积反应进度(L'avancement volumique, $x$ )

体积反应进度一般在等容反应中用来表述浓度的变化。

$$x = \frac{\xi}{V}$$

$$\begin{cases} x: \text{体积反应进度, (en mol. L}^{-1}\text{)} \\ \xi: \text{反应进度, (en mol)} \\ V: \text{体系占据的体积, (en L)} \end{cases}$$

#### ET-2.4 转化率(Taux d'avancement, $\tau$ )

转化率一般用于表述体系转化的完全程度。

$$\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = \frac{x}{x_{\max}}$$

$$\begin{cases} \tau: \text{转化率, (en 1)} \\ \xi: \text{反应进度, (en mol)} \\ x: \text{体积反应进度, (en mol. L}^{-1}\text{)} \\ \xi_{\max}: \text{最大反应进度, (en mol)} \\ x_{\max}: \text{最大体积反应进度, (en mol. L}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

#### ET-2.5 (标准)平衡常数(Constante d'équilibre, $K^\circ$ )

**Def.(des Constante d'équilibre):** 在给定的温度下, 一个反应与一个无量纲数相关, 这个无量纲数我们称为标准(热力学)平衡常数, 用 $K^\circ$ 表示。

注意: 平衡常数只是温度(T)的函数。

对于反应:  $0 = \sum_k \nu_k A_k$

$$K^\circ = \prod_k a_{k,eq}^{\nu_k}$$

$$\begin{cases} K^\circ: \text{标准平衡常数, (en 1)} \\ a_{k,eq}: \text{物质} A_k \text{的平衡活度, (en 1)} \\ \nu_k: \text{物质} A_k \text{的化学计量数, (en 1)} \end{cases}$$

#### Pro.1(des Constante d'équilibre)平衡常数与温度的关系

(1) 当一个反应是放热反应(Exothermique)的时候:  $K^\circ$ 随温度升高而下降。

(2) 当一个反应是吸热反应(Endothermique)的时候:  $K^\circ$ 随温度升高而升高。

#### Pro.2(des Constante d'équilibre)反应的线性组合与平衡常数的关系(Hess 定

## 律推论)

对于下面的反应的线性组合结果：

$$(R) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \cdot (i)$$

$$\begin{cases} (R): \text{线性组合后的反应式} \\ (i): \text{线性组合前的第} i \text{个反应式} \\ \alpha_i: \text{线性系数(en 1)} \end{cases}$$

其平衡常数为：

$$K^\circ_{(R)} = \prod_{i=1}^n (K^\circ_i)^{\alpha_i}$$

$$\begin{cases} K^\circ_{(R)}: \text{线性组合后的平衡常数, (en 1)} \\ K^\circ_i: \text{线性组合前的第} i \text{个反应式的平衡常数, (en 1)} \\ \alpha_i: \text{线性系数(en 1)} \end{cases}$$

### Pro.3(des Constante d'équilibre)平衡常数反应进行程度的关系

- (1) 如果 $K^\circ$ 极大 ( $>10^4$ )，我们认为反应是完全的 (即化学计量的)
- (2) 如果 $K^\circ$ 太小 ( $<10^4$ )，我们认为反应是不完全的 (即需要考虑平衡的)

## ET-2.6 活度(Activité, $a_k$ )

需要注意的是，这里的活度定义与国内不同，国内的活度同时包含活度系数。

即对于国内教材：

$$a_{k,\text{réel}} = a_{k,\text{idéal}} \cdot \gamma_k$$

这里的活度仅仅指代对于该物化组分在这个反应中的理想活度。

$$a_k = \begin{cases} \frac{p}{p^\circ}: \text{对于理想纯净气体} \\ \frac{p_k}{p^\circ}: \text{对于理想混合气体} \\ \frac{C_k}{C^\circ}: \text{对于理想混合溶液的溶质} \\ 1: \text{对于理想混合溶液的溶剂} \\ 1: \text{对于理想单一凝聚态} \\ x_k: \text{理想混合凝聚态} \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} p: \text{压力, (en bar)} \\ p^\circ = 1: \text{标准压力, (en bar)} \\ p_k: \text{气态物质A}_k\text{的分压, (en bar)} \\ C_k: \text{混合溶液的溶质摩尔浓度, (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ x_k: \text{物质A}_k\text{的摩尔分数, (en 1)} \end{array} \right.$$

## ET-2.7 反应商(Produit de réaction, $Q_r$ )

**Def.(de Produit de réaction):** 在任何的一个情况下, 反应的幂积被定义为反应商。

注意: 反应商是任何时候的幂积数, 而平衡常数只是其平衡时的幂积数。

对于反应:  $0 = \sum_k \nu_k A_k$

$$Q_r = \prod_k a_k^{\nu_k}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_r: \text{反应商, (en 1)} \\ a_k: \text{物质A}_k\text{的活度, (en 1)} \\ \nu_k: \text{物质A}_k\text{的化学计量数, (en 1)} \end{array} \right.$$

**Pro.(de Produit de réaction)反应移动的判定**

- (1)  $Q_r < K^\circ$ , 反应正向移动
- (2)  $Q_r > K^\circ$ , 反应逆向移动
- (3)  $Q_r = K^\circ$ , 反应平衡不动

## ET-2.8 反应进程表(Tableau d'avancement)

**Def.(de Tableau d'avancement):** 反应进程表的作用是描述一个反应进行的状态并便于给出方程, 一个反应进程表应当有单位、起始量、终止量(或许也有任意时刻的量)与方程式。下面是一个例子:

mol	$A_{(g)} + 2B_{(g)} = 3C_{(g)} + 4D_{(g)}$			
EI	$a$	$b$	0	0
EC	$a - \xi$	$b - 2\xi$	$3\xi$	$4\xi$
EF	$a - \xi_{eq}$	$b - 2\xi_{eq}$	$3\xi_{eq}$	$4\xi_{eq}$

# CC1, CC2 VITESSE DE RÉACTION & CINÉTIQUE

## FORMELLE

### 反应速率与其形式动力学

#### I. 物理量定义、方程、公式、结论与解题参考

##### CC-1/2.1 生成速率/消耗速率(La vitesse de formation/disparition, $v_f/v_d$ )

**Def. (de La vitesse de formation/disparition):** 生成或者消耗速率指的是一个反应物或者生成物消耗或者产生的浓度与时间的微商，即浓度的变化率：

$$\begin{cases} v_f = \frac{d[P]}{dt} = \frac{dn_p}{Vdt} (\text{isochore}) \\ v_d = \frac{d[R]}{dt} = \frac{dn_r}{Vdt} (\text{isochore}) \end{cases}$$

$v_f$ : 生成速率, (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
 $v_d$ : 消耗速率, (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
[P]: 产物的浓度, (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )  
[R]: 底物的浓度, (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )  
 $n_p$ : 产物的物质的量, (en  $\text{mol}$ )  
 $n_r$ : 底物的物质的量, (en  $\text{mol}$ )  
V: 体系体积, (en L)  
t: 时间, (en s)

##### CC-1/2.2 整体速率(La vitesse globale, $v$ )

**Def. (de La vitesse globale):** 整体速率被定义为单位时间单位体积内发生的反应数，即体积反应进度的变化率：

$$\begin{aligned} v &= \frac{dx}{dt} \\ &= \frac{d\xi}{Vdt} (\text{isochore}) \\ &= \frac{d[A_k]}{v_k dt} \end{aligned}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v: \text{整体速率, (en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) \\ x: \text{体积反应进度, (en mol.L}^{-1}) \\ \xi: \text{反应进度, (en mol)} \\ [A_k]: \text{任意方程式中物种的浓度, (en mol.L}^{-1}) \\ \nu_k: \text{上述选定物种的化学计量数, (en 1)} \\ V: \text{体系体积, (en L)} \\ t: \text{时间, (en s)} \end{array} \right.$$

**Pro.1(de La vitesse globale)**生成速率、消耗速率与整体速率的关系

$$v = \frac{v_f(\text{produit}_k)}{\nu_k} = - \frac{v_d(\text{réactif}_k)}{\nu_k}$$

**Pro.2(de La vitesse globale)**整体速率的唯一性

对于任何一个方程式，其整体速率应当是唯一的。

### CC-1/2.3 速率方程(Loi de vitesse)与整体级数(L'ordre global)

**Def.(du Loi de vitesse):** 速率方程指的是一个反应的速度与其包含的试剂浓度的关系。

其的一种情况是（级数存在的反应）：

$$v = k \prod_j [A_j]^{\beta_j}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v: \text{整体速率, (en mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}) \\ k: \text{速率常数, (en «variable»)} \\ [A_j]: \text{方程式中某物种的浓度, (en mol.L}^{-1}) \\ \beta_j: \text{物质A}_j\text{的分级数, (en 1)} \end{array} \right.$$

**Def.(du L'ordre global):** 整体级数/总级数指的是所有分级数的和。

$$\beta = \sum_j \beta_j$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta: \text{反应的总级数, (en 1)} \\ \beta_j: \text{物质A}_j\text{的分级数, (en 1)} \end{array} \right.$$

注意，并不是所有的反应都具有级数，但这些反应或许具有初始总级数。

## CC-1/2.4 van't Hoff 速率方程(Loi de van't Hoff)

**Def.(du Loi de van't Hoff):** 如果对于反应  $0 = \sum_k \nu_k A_k$ , 如果对于式子反应物中的所有项都满足分级数等于其化学计量数, 这种速率方程被称为 **van't Hoff 速率方程**。即:

$$v = k \prod_k [A_k]^{\nu_k}$$
$$\left\{ \begin{array}{l} v: \text{整体速率, (en mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \\ k: \text{速率常数, (en «variable»)} \\ [A_k]: \text{方程式中某反应物的浓度, (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ \nu_k: \text{物质 } A_k \text{ 的计量数, (en 1)} \end{array} \right.$$

### **Pro.(de Loi de van't Hoff)van't Hoff 速率方程与基元反应的关系**

(1) 如果一个反应的速率满足 van't Hoff 速率方程, 这说明这个反应可能是基元反应。

(2) 对于一个基元反应, 则其速率方程必定满足 van't Hoff 速率方程。

## CC-1/2.5 速率方程的降级(Dégénérescence de l'ordre)

**Def.(du Dégénérescence de l'ordre):** 如果一个反应中存在多种反应物, 那么在测定某物质 A 的时候, 可以制造一些条件, 使得可以将其他的所有物种浓度都并入速率常数中, 这个简化过程被称为速率方程的降级:

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \sim k_{app}[A]^\alpha$$
$$\left\{ \begin{array}{l} v: \text{整体速率, (en mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \\ k: \text{速率常数, (en «variable»)} \\ [A]: \text{方程式中某反应物[A]的浓度, (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ \alpha: \text{物质 A 的分级数, (en 1)} \\ [B]: \text{方程式中某反应物[V]的浓度, (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ \beta: \text{物质 B 的分级数, (en 1)} \\ k_{app}: \text{表观速率常数, (en «variable»)} \end{array} \right.$$

### **Pro.(de Dégénérescence de l'ordre)反应降级的条件**



- (1)  $[B] \sim [B]_0$  (得到浓度并入表观速率常数的结果)。
- (2) 研究的反应中可以保证  $[A]=[B]$  (得到级数并入 A 的级数的结果)。

## CC-1/2.6 速率方程确定的方法

### CC-1/2.6.1 *van't Hoff* 微分方法(Méthode différentielle de *van't Hoff*)

**Def.**(de Méthode différentielle de *van't Hoff*): 对于任何一个存在级数的反应, 我们可以假定该反应写成这样的形式:

$$v = k[A]^\alpha$$

然后对于这个式子我们进行下面操作:

- (1) 我们测定  $[A]=f(t)$  的值, 我们先将上述结果表示为  $[A]=f(t)$ 。
- (2) 对时间  $t$  取微分:  $\frac{d[A]}{dt} = f'(t)$
- (3) 由定义可知:  $v = \frac{d[A_k]}{v_k dt}$
- (4) 联立可得:  $v = \frac{f'(t)}{v_k}$

由此解的所有值。

**Mét<sup>4</sup>.**(de Méthode différentielle de *van't Hoff*) 实际方法:

- (1) On fait l'hypothèse:  $v = k[A]^\alpha$
- (2) On a:  $\ln v = \ln k + \alpha \ln [A]$
- (3) On peut tracer la courbe  $\ln v = f([A])$
- (4) Si la régression linéaire:  $y=ax+b; R^2$
- (5)  $\begin{cases} a = \alpha \\ b = \ln k \end{cases}$

**Pro.**(de Méthode différentielle de *van't Hoff*) 微分方法的注意事项

- (1) 微分方法计算  $k$  并不准确, 且偏差非常大。

### CC-1/2.6.2 积分方法(Méthode intégrable)

**Def.**(du Méthode intégrable): 对于任何一个存在级数的反应, 我们可以假定

---

<sup>4</sup> Mét. = Méthode, 实际使用方法

该反应写成这样的形式：

$$v = k[A]^\alpha$$

然后通过假设级数的值进行积分，然后做出  $f(t)$  图像，通过线性回归判断体系结果即可。

对于  $n$  级反应，其积分结果如下：

反应级数	微分式	积分式	$k_{app}$ 的单位	直线关系
0	$\frac{d[A]}{v_k dt} = k$	$[A]_0 - [A] = v_k kt$	$\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$[A] \sim t$
1	$\frac{d[A]}{v_k dt} = k[A]$	$\ln[A]_0 - \ln[A] = v_k kt$	$\text{s}^{-1}$	$\ln[A] \sim t$
2	$\frac{d[A]}{v_k dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = v_k kt$	$\text{Mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$	$\frac{1}{[A]} \sim t$
$n$	$\frac{d[A]}{v_k dt} = k[A]^n$	$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = v_k kt$	$\text{Mol}^{1-n}.\text{L}^{n-1}.\text{s}^{-1}$	$\frac{1}{[A]^{n-1}} \sim t$

**Mét.(de Méthode intégrable)** 实际方法：

- (1) On fait l'hypothèse:  $\alpha = 0$
- (2) On a:  $[A]_0 - [A] = v_k kt$
- (3) On peut tracer  $[A] \sim t$
- (4) Utiliser le méthode de régression linéaire:  $\begin{cases} a = k \\ b = [A]_0 \\ R^2 \end{cases}$
- (5) Si  $R^2 > 0.999$ : C'est une droite, l'hypothèse validée.
- (6) Si  $R^2 < 0.999$ : Ce n'est pas une droite l'hypothèse fausse.

### CC-1/2.6.3 部分时间确定法 (*Méthode des temps partiels*) 和半衰期 (*Demi-vie/Temp de demi-réaction*)

**Def.(du Demi-vie/Temp de demi-réaction):** 任何反应，反应物减少到一半的时间被称为半衰期或者半反应时间（国内教材采用前者反应，法文教材前者特指放射反应的）。

得到该值的方法非常简单，将积分方法中  $[A]$  代为  $\frac{[A]}{2}$  解  $t$  即可。

**Pro1.(de Demi-vie/Temp de demi-réaction)衰变的情况**

衰变是一级反应。

$$\begin{cases} \frac{dN}{dt} = -\lambda N_0 \\ N = N_0 \exp(-\lambda t) \end{cases}$$

$\begin{cases} N: \text{衰变后的原子数, (en mol)} \\ N_0: \text{衰变前的原子数(en mol)} \\ \lambda: \text{速率常数, (en s}^{-1}\text{)} \end{cases}$

**Pro2.(de Demi-vie/Temp de demi-réaction)半衰期与反应级数**

反应级数	微分式	积分式	半衰期( $t_{1/2}$ )
0	$\frac{d[A]}{v_k dt} = k$	$[A]_0 - [A] = v_k kt$	$\frac{[A]_0}{2v_k k}$
1	$\frac{d[A]}{v_k dt} = k[A]$	$\ln[A]_0 - \ln[A] = v_k kt$	$\frac{\ln 2}{v_k k}$
2	$\frac{d[A]}{v_k dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = v_k kt$	$\frac{1}{v_k k [A]_0}$
n	$\frac{d[A]}{v_k dt} = k[A]^n$	$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = v_k kt$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$

**Def.(du Méthode des temps partiels):** 对于任何一个存在级数的反应，我们可以假定该反应写成这样的形式：

$$v = k[A]^\alpha$$

然后通过假设级数的值进行积分，然后做出 f(t)图像，紧接着通过求其半反应时间与其浓度的关系就可以得到我们需要的结果，通过线性回归判断体系结果即可。

**Mét.(de Méthode des temps partiels)实际方法（设级数为 n）:**

(1) Si  $n = 1$ :  $t_{1/2}$  est independent de  $[A]_0$ .

(2) Si  $n \neq 1$ : On a:

$$\frac{d[A]}{[A]^n} = v_k k dt \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^n} = \int_0^t v_k k dt$$

On a  $t=t_{1/2}: [A]_t = [A]_0/2$

Soit:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$$

(4) On trace le graphe  $\ln t_{1/2} = f(\ln[A]_0)$

(5) On peut obtenir: 
$$\begin{cases} a = 1 - n \\ b = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{v_k(n-1)k} \end{cases}$$

### **Pro.(de Méthode des temps partiels)部分时间方法的注意事项**

(1) 如果一个反应没有级数，则通过部分时间方法将不能得到一条直线。

(2) 我们使用部分时间方法的置信数字应当只有 **a**，即级数的解，线性回归方法解截距是大偏差的。

### **CC-1/2.7 Arrhenius 方程 (Loi d'Arrhénius) 与 升温系数 (Coefficient de température)**

$$\begin{cases} k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) & \text{指数式} \\ \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} & \text{对数式} \\ \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} & \text{微分式} \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} k: \text{速率常数, (en «variable»)} \\ A: \text{碰撞频率/指前系数(en «variable»)} \\ E_a: \text{活化能, (en } J \cdot \text{mol}^{-1}) \\ R = 8.314 \text{ 理想气体常数, (en } J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}) \\ T: \text{温度, (en } K) \end{array} \right.$$

### **Pro.(de Loi d'Arrhénius)Arrhenius 方程的推论**

(1) **k** 应当随温度的升高而升高，随温度的降低而降低。

(2) 活化能的值大约是  $E_a \sim 100 kJ \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 该方程的对数式与微分式也很常用。

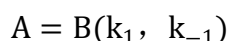
(4)  $k$  随着温度的升高其变化量是可确定的, 这个值被称为升温系数:

$$\gamma(T) = \frac{k(T+10)}{k(T)}$$

## CC-1/2.8 复杂反应情形: 单分子对峙反应(Réaction monomoléculaire opposée)

连续反应反应(Réaction successives)和平行反应(Réaction parallèle)

### CC-1/2.8.1 单分子对峙反应(Réaction monomoléculaire opposée)



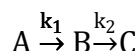
对于这个反应我们假设现在反应体系下存在  $a$  量的  $A$  和  $b$  量的  $B$  描述其转化量  $y(y = \xi/x)$  随时间的关系 ( $y(t)$ ):

$$\begin{cases} y(t) = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} (2 - \exp(-(k_1 + k_{-1})t)) \\ y_{\max} = \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 + k_{-1}} \\ K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (l' \text{équilibre rapide}) \end{cases}$$

上述的平衡常数部分是在快平衡中才能产生的, 这在国内教材中也被称为平衡假设。

这其实是后文 CC3 中的快平衡(平衡近似)引入。

### CC-1/2.8.1 连续反应(Réaction successives)



给出两个假设:

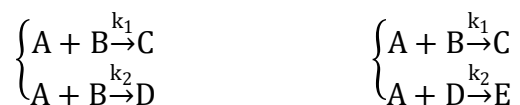
- (1) 反应按照 van't Hoff 速率方程进行
- (2) 反应初始只有  $A$  一个物质, 且浓度为  $a$

$$\begin{cases} [A] = a \exp(-k_1 t) \\ [B] = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \\ [C] = a - a \exp(-k_1 t) - \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \end{cases}$$

这其实是后文 CC3 中的 AEQS 近似引入。

### CC-1/2.8.1 平行反应(Réaction parallèle)

平行反应有两种，被称为产物竞争反应(Réaction jumelle)和底物竞争反应(Réaction concurrentes):



研究产物竞争反应并给出两个假设:

- (1) 反应按照 van't Hoff 速率方程进行
- (2) 反应初始 CD 的浓度都为 0
- (3) 实验速率方程形式如下:

$$\begin{cases} v_c = k_1[A][B] \\ v_c = k_2[A][B] \end{cases}$$

**Def.(du Contrôle cinétique et thermodynamique):**

(1) 在一个平行反应(产物竞争反应)中，如果  $\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}$ ，则这个反应是动力学控制的;

(2) 在一个平行反应(产物竞争反应)中，如果  $\frac{[C]}{[D]} = \frac{1}{K^\circ}$ ，则这个反应是热力学控制的

**Pro.(de Réaction parallèle)平行反应的推论**

(1) 一般情况下  $\frac{[C]}{[D]} \neq \frac{1}{K^\circ}$

(2) 对于存在两个平衡的情况:

(1)如果时间为无穷，则反应其实可以认为等价于  $C \rightleftharpoons D$ 。

(2)如果是快速平衡，则速率常数极大。

这时候:

$$K^\circ = \frac{[D]_{eq}}{[C]_{eq}}$$

# CC3 MÉCANISMES RÉACTIONNELS

## 反应机理

### I. 概念定义与性质

#### 1. 基元反应(Actes élémentaires)

**Def.(du Actes élémentaires):** 基元反应指的是那些粒子之间碰撞并交换电子的过程（也被描述为电子或者化学键的重排），这是一种微观的行为。

注意：

- (1) 一个反应方程式并不代表微观过程。
- (2) 对于一个基元反应，我们用箭头连接反应物和生成物（→）

**Pro.(de Loi d'Arrhénius)基元反应的特征（必要不充分条件）：**

- (1) 对于任何的基元反应，其速率方程应当符合 van't Hoff 速率方程。
- (2) 对于任何基元反应，其参与分子数(Molécularité) $m$  应当 $\leq 3$ 。这是因为三个分子或者原子同时相撞的概率 $P$ 几乎为 0。

#### 2. 反应机理(Mécanisme réactionnel)

**Def.(du Mécanisme réactionnel):** 反应机理是用于描述复杂反应过程的基元反应集合。

### II. 物理量定义、方程、公式、结论与解题参考

#### CC-3.1 反应分子数(Molécularité, $m$ )

**Def.(de Molécularité):** 反应分子数指的是在一个反应中其反应物分子数的和，这是判定一个反应是否是基元反应的标准之一。

$$m = \sum v_{\text{réactifs}}$$
$$\begin{cases} m: \text{反应分子数, (en 1)} \\ v_{\text{réactifs}}: \text{反应物计量数, (en 1)} \end{cases}$$

#### CC-3.2 描述反应机理的热力学描述

**Def.(de Coordonnée de réaction,C.R.):** 反应坐标指的是对于描述一个反应的度量,在任何时候其可以表示在这个反应中的任何一个参数,包括间距、键角等等,其最小路径对应的 C.R.被称为 C.R.I(内禀反应坐标),注意反应坐标与真实的反应时间无关。

### CC-3.2.1 反应势能面图 /C.R.-C.R.-E<sub>p</sub> 图 (Diagramme de surface d'énergie potentielle,SEP)

**Def.(de Diagramme de surface d'énergie potentielle,SEP):** 反应的势能面图是描述两个 C.R.和势能的曲线,当然也可能存在其他的键参数(键长、键能、键角)作为参量的形式。

**Pro.(de Diagramme de surface d'énergie potentielle,SEP):** 反应的势能面图的驻点

(1) **局域最低点,极小值点(亚稳态/惰态点(État inerte)):** 这是在一个区域中的局域最低点(极小值),这些地方是潜在的底物点、产物点与中间体点。

(2) **全局最低点,最小值点(稳态(État stable)):** 这是整个曲面的最低点(最小值),这些地方是潜在的产物点,这也是整个体系能够达到的最稳定状态。

(3) **鞍点(过渡态(État de transition,E.T.)):** 这是整个曲面的鞍点,这些地方是反应的过渡态。

(4) **局域最高点,极大值点:** 这是在一个区域中的局域最高点(极大值),这些地方是潜在的过渡态存在点。

(5) **全局最高点,最大值点:** 这是整个曲面的最大点(最大值),这些地方是整个体系能够达到最高能量的位置。

### CC-3.2.2 反应等势能图/C.R.-C.R.图(Diagramme de carte de courbes de niveau d'énergie potentielle)

**Def.(de Diagramme de carte de courbes de niveau d'énergie potentielle):** 反应的等势能图是描述两个不同 C.R.位置的势能曲线,当然也可能存在其他的键参数(键长、键能)作为参量的形式,其势能相等的地方在同一条势能线上,可以简单地理解为这种线应当是一个 SEP 的横截面图。

**Pro.(de Diagramme de carte de courbes de niveau d'énergie potentielle):** 等势



## 能图常见问题

(1) 如何寻找底物和产物：题目有两种情况，给出 C.R.值进行读图或者给出反应的吸放热情况。

(2) 过渡态处于鞍点，反应和生成物的状态一般在极小值点处。

### CC-3.2.3 反应势能图/C.R.-E<sub>p</sub> 图(Profil réactionnel)

**Def.(de Profil réactionnel):** 反应的势能图是描述 C.R.和能量关系的图示，可以简单地理解为这种线应当是一个 SEP 的横截面图。

**Pro.(de Diagramme de carte de courbes de niveau d'énergie potentielle):** 反应势能图的绘制与标注

- (1) 反应物(R): 曲线的起点应当给出反应物的坐标。
- (2) 生成物(P): 曲线的终点应当是生成物的坐标。
- (3) 中间体(IR): 曲线的其他谷值分布中间体。
- (4) 过渡态(E.T.): 曲线的极大值对应着过渡态，注意标注。
- (5) 活化能(E<sub>a</sub>): 正负反应的活化能都应当注明
- (6) 横纵坐标(C.R.-E<sub>p</sub>): 注意注明反应的坐标。

## CC-3.3 复杂反应机理的类型

### CC-3.3.1 分步机理(Mécanisme par stade)

**Def.(de Mécanisme par stade):** 分步机理指的是对于一个复杂过程，构成其的所有基元反应中的中间体无法进行再生(Régénéré)的机理。

### CC-3.3.2 链式机理(Mécanisme en chaîne)

**Def.(de Mécanisme en chaîne):** 链式机理指的是对于一个复杂过程，构成其的所有基元反应中的中间体可以进行再生的机理。

**Pro1.(de Mécanisme en chaîne):** 链式反应的循环再生图的画法

- (1) 中间体必须在中间
- (2) 中间链以外不能出现中间体
- (3) 除了中间链其他反应都是副反应

- (4) 注意标注速率常数
- (5) 主反应是中心链的加和

**Pro2.(de Mécanisme en chaîne):** 链式反应的过程:

- (1) 链引发 (Initiation): 由非活性产物 (一般是底物) 生成活性中间体的过程, 副反应, 且反应极少。
- (2) 链增长 (Propagation): 由活性中间体生成活性中间体的过程, 属于主反应, 这里不辨析链增长(Propagation)和链转移(Transfert)的过程区别。
- (3) 链终止 (Terminaison): 由活性中间体生成产物的过程, 副反应, 且反应极少。

### CC-3.3.3 催化和催化剂(Catalyse&Catalyseur)

**Def.(de Catalyseur):** 催化剂是一种物化组分, 其改变反应路径。

**Def.(de Catalyse):** 催化指的是催化剂改变化学反应路径的现象。

**Pro.(de Catalyse):** 催化过程的特点

- (1) 催化过程改变反应的反应势能图, 特别注意过渡态的个数和形式都会改变。

### CC-3.4 动力学研究的三大近似

#### CC-3.4.1 平衡近似/快速平衡(l'Équilibre rapide)

**Def.(de l'Équilibre rapide,ER):** 平衡近似是国内教材的说法, 这个近似在我们学院是禁止引入的, 只能在题目已经给出的情况下使用。

平衡近似指的是如果对于一个动力学速度非常大的对峙反应, 我们可以简单地认定该过程是个快速平衡, 假设这个反应的反应速率为  $k_1$  和  $k_{-1}$ , 那么对于这个反应应当有:

$$k_1 \prod_i c_i = k_{-1} \prod_j c_j \Leftrightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1: \text{正反应的速率常数, (en «variable»)} \\ k_{-1}: \text{负反应的速率常数, (en «variable»)} \\ c_i: \text{正反应的反应物浓度, (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ c_j: \text{负反应的反应物浓度, (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ K: \text{正反应的实验平衡常数, (en «variable»)} \end{array} \right.$$

### CC-3.4.2 准稳态近似/Bodenstein 近似(Principe de Bodenstein/Approximation de l'état quasi-stationnaire,AEQS)

**Def.(de AEQS):** 稳态近似或者准稳态近似指的是, 对于中间体非常活跃的反应, 我们认定该反应是迅速的连续反应, 这意味着这些中间体的变化量时刻是 0。即应当有:

$$\frac{d[IR]}{dt} = 0$$

这是相当常用的近似之一。

**Def.(de Temp de l'induction):** 前置时间指的是在使用 AEQS 的过程中, 存在一段时间也影响反应速率, 这个时间段内中间体的物质的量浓度会急剧增高, 达到峰值之后缓慢下降, 这段中间体浓度升高达到峰值的过程所用的时间被定义为前置时间, 这段时间之后适用 AEQS。

#### **Pro.(de AEQS): (准)稳态近似的使用条件**

中间产物难以生成, 易于消耗即可, 下面是具体条件 (这些条件本质等价), 下面角标 f 指的是生成, d 指的是消耗。

(1) 活化能条件:  $E_{a,f} \gg E_{a,d} \text{ avec } \Delta E_a \geq 14 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(2) 速率条件:  $v_f \ll v_d$

(3) 速率常数条件:  $k_f \ll k_d \text{ avec } \frac{k_f}{k_d} < 0.01$

(4) 对于存在快速平衡的过程: 快速平衡不可以作为 AEQS 的使用标准, 但是可以看作 AEQS 的转化整体 (一个例子是平衡位于中间体中间的情况)。

### CC-3.4.2 决速近似(Étape cinétiquement déterminante,e.c.d.)

**Def.(de e.c.d.):** 决速近似是最粗略的一种近似, 这种近似主张使用活化能最大的一步所需要的速度情况来模拟整个的速度情况, 这种近似在使用时注意是否应当引用, 还是应该使用 AEQS 进行更好的近似。

### CC-3.5 动力学研究基本步骤

**Met.:** 这里给出一种动力学研究的基本步骤, 可以解决包括分步机理和链状机理动力学描述的一般模式:

- (1) 给出机理
- (2) 给出机理的速率方程
- (3) 建立物种来源去向表
- (4) 建立所需要物种的速率表示
- (5) 主反应的速率守恒式
- (6) 引入近似 (AEQS,ecd,ER)
- (7) 求解中间体浓度
- (8) 代入最终方程

# CC4 CINÉTIQUE EN RÉACTEUR OUVERT

## 开放反应器的反应动力学

### I. 概念定义与性质

#### 1. 理想反应器(Réacteurs idéal)

##### 1.1 理想连续搅拌的闭式反应器/批式反应釜(Réacteur fermé parfaitement agité/batch)

**Def.&Pro.(de Réacteur fermé parfaitement agité/batch):** 理想连续搅拌的闭式反应器指的是那些理想搅拌的, 没有物质进出的反应器, 其中的流质应当是完全混合均相的。这种反应釜适合小规模的反应(Petite échelle)。

##### 1.2 理想连续搅拌的开放(连续)反应器(Réacteur parfaitement agité continu/Réacteur ouvert parfaitement agité,RPAC/ROPA)

**Def.&Pro.(de RPAC/ROPA):** 理想连续搅拌的开放反应器指的是那些理想搅拌的, 有物质进出的反应器, 其中的流质应当是完全混合均相的。这种反应釜适合中等规模的反应(Échelle moyenne)。这种反应器是本章的重点研究内容。

##### 1.3 理想连续搅拌的半开放反应器(Réacteur semi-ouvert parfaitement agité)

**Def.&Pro.(de Réacteur semi-ouvert parfaitement agité):** 理想连续搅拌的半开放反应器指的是那些理想搅拌的, 只有物质进入没有物质输出的反应器, 其中的流质应当是完全混合均相的。这种反应釜适合需要严格控制化学计量的小规模反应(Petite échelle)。这种反应器的一个好的例子是滴定过程(Dosages)。

##### 1.4 塞流柱(Réacteur à écoulement piston,REP/RP)

**Def.&Pro.(de REP/RP):** 塞流柱可以认为是一种在任何位置都均匀混合的RPAC, 这种反应器可以认为是无穷个 RPAC 串联形成的。注意这种反应釜适合大规模反应(Petite échelle)。

注意这种反应器与层流柱(Réacteur à écoulement laminaire,REL/RL)明显不同, 后者设计的目的是为了**避免混合**, 这种反应器适合需要**精确控制条件**的反

应。其余不再赘述。

## II. 物理量定义、方程、公式、结论与解题参考

### CC-4.1 体积流量/步进体积(Débit volumique, $Q$ )

**Def.(de Débit volumique):** 体积流量指的是在一段时间内出(角标 s) (或者入(角标 e)) 反应器的体积。

$$Q = \frac{\delta V}{\delta t} = \int_0^{\delta t} \frac{dV}{dt}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q: \text{体积流量, (en } L \cdot s^{-1}) \\ \delta V: \text{一段时间内通过反应器的流质体积, (en } L) \\ \delta t: \text{这段时间, (en } s) \end{array} \right.$$

### CC-4.2 摩尔流量/步进摩尔(Débit molaire, $F$ )

**Def.(de Débit molaire):** 摩尔流量指的是在一段时间内出(角标 s) (或者入(角标 e)) 反应器所含目标物质  $A_k$  的物质的量。

$$F_k = \frac{\delta n_k}{\delta t} = \int_0^{\delta t} \frac{dn_k}{dt}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_k: \text{摩尔流量, (en } mol \cdot s^{-1}) \\ \delta n_k: \text{一段时间内通过反应器的 } A_k \text{ 的物质的量, (en } mol) \\ \delta t: \text{这段时间, (en } s) \end{array} \right.$$

**Pro.(de Débit molaire & Débit volumique):** 摩尔流量与体积流量的关系

$$F_k = Q[A_k]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_k: \text{摩尔流量, (en } mol \cdot s^{-1}) \\ Q: \text{体积流量, (en } L \cdot s^{-1}) \\ [A_k]: \text{目标物质 } A_k \text{ 的浓度, (en } mol \cdot L^{-1}) \end{array} \right.$$

### CC-4.3 保留时间(Temp de passage, $\tau$ )

**Def.(de Temp de passage):** 保留时间指的是以体积流量  $Q$  充满一个体积为  $V$  的反应器所需要的时间, 另一种说法是在反应器中体系流质完全更新所消耗的时间。

$$\tau = \frac{V_{\text{réacteur}}}{Q}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau: \text{保留时间, (en s)} \\ Q: \text{体积流量, (en L.s}^{-1}\text{)} \\ V_{\text{réacteur}}: \text{反应器体积, (en L)} \end{array} \right.$$

#### CC-4.4 转化率(Taux de conversion, $X$ )

**Def.(de Taux de conversion):** 转化率这个物理量只对于反应物, 这里描述为 R, 其表述转化的部分占总体的百分比。

$$X = \frac{[R]_e - [R]_s}{[R]_e} = \frac{F_{R,e} - F_{R,s}}{F_{R,e}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} X: \text{转化率, (en 1)} \\ [R]_e: \text{进入浓度, (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ [R]_s: \text{输出浓度, (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ F_{R,e}: \text{进入摩尔流量, (en mol.s}^{-1}\text{)} \\ F_{R,s}: \text{输出摩尔流量, (en mol.s}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

#### CC-4.5 RPAC 的重要假定

由于本章仅描述 RPAC 与 RPAC 的串联体系, 此处给出四条重要假设:

(1) **理想搅拌假定(Parfaitement agité):** 即该体系是理想搅拌, 完全均相的

(2) **不可压缩假定<sup>5</sup>(Fluide incompressible):** 即该体系中液体不能压缩, 这代表着流质的体积不变, 进入和流出的体积应当相等:

$$Q_s = Q_e = Q$$

(3) **即刻反应假定(Réaction très vite):** 即在 RPAC 下反应所需要的时间非常小, 很快就可以完成反应:

$$[A_k]_{\text{sortante}} = [A_k]_{\text{réacteur}}$$

(4) **连续工作假定(En régime continu):** 即 RPAC 时刻处于理想连续的工作状态中, 在反应器中没有物种物质的量变化:

$$\frac{dn_k}{dt} = 0$$

---

<sup>5</sup> 对于多个出入口的 RPAC, 有:  $\begin{cases} Q_e = \sum_i Q_{e,i} \\ Q_s = \sum_i Q_{s,i} \end{cases}$ , 同时, 反应的进入浓度注意进行换算

对于组合的 RPAC:

(5) 容器全同假定(N réacteur identiques): 即对于组合反应器中的每一个反应器都是完全相同的 RPAC。

## CC-4.6 RPAC 与动力学研究方法

### CC-4.6.1 物料衡算(Bilan de matière, 基于假设 4)

**Def.(de Bilan de matière):** 物料衡算指的是一种在反应器中的物料守恒式, 对于 RPAC, 其物料衡算有三种表述: 微分式(动态物料衡算), 用浓度表述的和用摩尔流量表述的(静态物料衡算)。

动态物料衡算定义式:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{dn_k}{dt}|_{\text{entrée}} - \frac{dn_k}{dt}|_{\text{sortie}} \pm \frac{dn_k}{dt}|_{\text{réaction}}$$

注意上述定义式的数符和  $\frac{\nu_k}{|\nu_k|}$  一致。

对于 RPAC:

$$\begin{cases} \frac{dn_k}{dt}|_{\text{entrée}} - \frac{dn_k}{dt}|_{\text{sortie}} + V \cdot v \cdot \nu_k = 0 \\ F_{k,e} - F_{k,s} + V \cdot v \cdot \nu_k = 0 \\ [A_k]_0 - [A_k] + \tau \cdot v \cdot \nu_k = 0 \end{cases}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_k}{dt}|_{\text{entrée}}: \text{进入反应器的物质的量} - \text{时间微商, (en mol.s}^{-1}\text{)} \\ \frac{dn_k}{dt}|_{\text{sortie}}: \text{流出反应器的物质的量} - \text{时间微商, (en mol.s}^{-1}\text{)} \\ V: \text{反应器体积, (en L)} \\ v: \text{反应方程的总体速率, (en mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \\ \nu_k: \text{目标物种的化学计量数, (en 1)} \\ F_{k,e}: \text{进入反应器的摩尔流量, (en mol.s}^{-1}\text{)} \\ F_{k,s}: \text{流出反应器的摩尔流量, (en mol.s}^{-1}\text{)} \\ [A_k]_0: \text{进入反应器时的浓度, (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ [A_k]: \text{流出反应器时的浓度, (en mol.L}^{-1}\text{)} \\ \tau: \text{保留时间, (en s)} \end{array} \right.$$

仍然注意, 所有的速率应当是正值。

### CC-4.6.2 关于速率方程的结果(基于物料衡算)



下面的结果完全基于物料衡算，简单来说这些结果都是来源于下面方程组：

$$\begin{cases} F_{k,e} - F_{k,s} + V \cdot v \cdot \nu_k = 0 \text{ (任意一种形式的物料衡算)} \\ v = k \prod_i c_i^{\alpha_i} \text{ (一个符合结果的速率方程)} \end{cases}$$

对于那些需要反推的结果，其过程就和我们在 CC2 中描述的积分方法一样，我们下面只列出结果表格和线性结果。

反应级数	结果表述(当然这只是一种形式)	线性情况
0	$[A_k] - [A_k]_0 = \tau k_{app} \nu_k$	$[A_k] \sim \tau$
1	$\frac{1}{[A_k]_0} - \frac{1}{[A_k]} = \frac{\tau k_{app} \nu_k}{[A_k]_0}$	$\frac{1}{[A_k]} \sim \tau$
2	$\frac{1}{k_{app} \nu_k} - \frac{1}{[A_k]} \cdot \frac{[A_k]_0}{k_{app} \nu_k} = \tau [A_k]$	$\tau [A_k] \sim \frac{1}{[A_k]}$

#### CC-4.7 组合反应器/反应器阵列(Associations de réacteurs)

##### CC-4.7.1 并行 RPAC 阵列(Associations en parallèle (de RPAC))

对于单一进出口的并行 RPAC 阵列，其物理量具有下面的关系，没有角标的表述为总的，由于其他角标约定俗成，这里不再赘述：

$$\begin{cases} Q = NQ_i \\ V = NV_i \\ \tau = \tau_i \\ [A_k]_e = [A_k]_{e,i} \\ [A_k]_s = [A_k]_{s,i} \\ X_k = X_{k,i} \end{cases}$$

**Pro.(de Associations en parallèle (de RPAC)):** 并行反应器的性质

- (1) 优点在于便于检修
- (2) 缺点在于其不能提高转化率

##### CC-4.7.2 串联 RPAC 阵列(Associations en série (de RPAC))

对于单一进出口的串联 RPAC 阵列，其物理量具有下面的关系，没有角标的表述为总的，由于其他角标约定俗成，这里不再赘述：

$$\left\{ \begin{array}{l} Q = Q_i \\ V = NV_i \\ \tau = N\tau_i \\ [A_k]_i = \frac{[A_k]_{i-1}}{1 + k\tau_i} \\ [A_k]_{s,N} = \frac{[A_k]_e}{\left(1 + \frac{k\tau}{N}\right)^N} \end{array} \right.$$

***Pro.(de Associations en série (de RPAC))*: 串联反应器的性质**

- (1) 缺点在于很难以停下并且灌装时间和达到稳定工作状态耗时很长
- (2) 其转化率特点如下：

$$\left\{ \begin{array}{l} X_{k,i} > X_k (\text{级数大于 } 0) \\ X_{k,i} = X_k (\text{级数等于 } 0) \\ X_{k,i} < X_k (\text{级数小于 } 0) \end{array} \right.$$

- (3) 当 N 趋近无穷的时候这个串联 RPAC 组等价于 RP