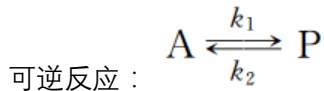


第三次课复习



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

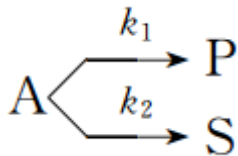
$$r_2 = k_2 c_P, \text{ 如果 } c_{P0}=0, \text{ 则 } c_P = c_{A0} - c_A$$

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_P = k_1 c_A - k_2 (c_{A0} - c_A)$$

$$\text{推出 } c_A = \frac{k_2 c_{A0}}{k_1 + k_2} + \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$\text{平衡时正逆反应速率相等：} k_1 c_{Ae} = k_2 (c_{A0} - c_{Ae}) \text{ 解得 } c_{Ae} = \frac{k_2 c_{A0}}{k_1 + k_2}$$

$$\text{实际上也可以通过 } c_A = \frac{k_2 c_{A0}}{k_1 + k_2} + \frac{k_1 c_{A0}}{k_1 + k_2} e^{-(k_1 + k_2)t}, \text{ t 趋向于正无穷, 得到 } c_{Ae}$$



平行反应：

三组分变化规律为：

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A$$

$$r_P = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A$$

$$r_S = \frac{dc_S}{dt} = k_2 c_A$$

$$-\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = (k_1 + k_2) t$$

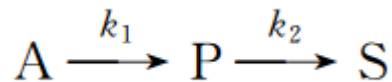
解得

$$\frac{c_P - c_{P0}}{c_S - c_{S0}} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$c_P = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c_{A0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

$$c_S = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A0} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

串联反应：



三组分变化方程：

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

$$r_P = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_P$$

$$r_S = \frac{dc_S}{dt} = k_2 c_P$$

若开始时 c_{A0} ， $c_{P0} = c_{S0} = 0$

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$\frac{dc_P}{dt} + k_2 c_P = k_1 c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$c_P = \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) c_{A0} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

$$c_S = c_{A0} \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

若 $k_2 \gg k_1$, 则 $c_S = c_{A0} (1 - e^{-k_1 t})$

若 $k_1 \gg k_2$, 则 $c_S = c_{A0} (1 - e^{-k_2 t})$

以上都是恒容条件下, 若变容, 则我们引入了两个物理量
膨胀因子和膨胀率

膨胀因子定义: $\delta_A = \frac{\sum \alpha_i}{(-\alpha_A)}$, 关键组份 A 的膨胀因子等于反应计量系数的代数和除以 A

组分计量系数的相反数。膨胀因子是由反应式决定的, 一旦反应式确定, 膨胀因子就是一个定值, 与其它因素一概无关。

膨胀因子的物理意义: 关键组分 A 消耗 1mol 时, 引起反应物系摩尔数的变化量。对于恒压的气相反应, 摩尔数的变化导致反应体积变化。 $\delta_A > 0$ 是摩尔数增加的反应, 反应体积增加。 $\delta_A < 0$ 是摩尔数减少的反应, 反应体积减小。 $\delta_A = 0$ 是摩尔数不变的反应, 反应体积不变。

物系体积随转化率的变化不仅仅是膨胀因子的函数, 而且与其它因素, 如惰性物的存在等有关, 因此引入第二个参数膨胀率。

定义膨胀率: $V = V_0 (1 + \epsilon_A x_A)$

和膨胀因子一样, 考虑膨胀率后, 由于 $n_A = n_{A0} (1 - x_A)$, 可得:

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A0} (1 - x_A)}{V_0 (1 + \epsilon_A x_A)} = c_{A0} \frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{c_A}{c_{A0}} &= \frac{1 - x_A}{1 + \epsilon_A x_A} \\ x_A &= \frac{1 - \frac{c_A}{c_{A0}}}{1 + \epsilon_A \frac{c_A}{c_{A0}}} \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} (-r_A) &= -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V_0 (1 + \epsilon_A x_A)} \frac{dn_{A0} d(1 - x_A)}{dt} \\ &= \frac{c_{A0}}{(1 + \epsilon_A x_A)} \frac{dx_A}{dt} \end{aligned}$$

$$t = c_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1 + \epsilon_A x_A)(-r_A)}$$

膨胀率和膨胀因子的关系 $\epsilon_A = y_{A0} \delta_A$

y_{A0} 为组分 A 的初态摩尔分数。

等温定压变容过程的动力学方程 (用 δ_A 表示)

反应	动力学方程	动力学方程的积分式
0 级	$-r_A = k$	$kt = \frac{c_{A0}}{\delta_A y_{A0}} \ln(1 + \delta_A y_{A0} x_A)$
一级	$-r_A = kc_A$	$kt = -\ln(1 - x_A)$

反应	动力学方程	动力学方程的积分式
二级	$-r_A = kc_A^2$	$c_{A0} kt = \frac{(1 + \delta_A y_{A0}) x_A}{1 - x_A} + \delta_A y_{A0} \ln(1 - x_A)$
n 级	$-r_A = kc_A^n$	$c_{A0}^{n-1} kt = \int_0^{x_A} \frac{(1 + \delta_A y_{A0} x_A)^{n-1}}{(1 - x_A)^n} dx_A$

等温定压变容过程的动力学方程 (用 ϵ_A 表示)

反应	动力学方程	动力学方程的积分式
零级	$-r_A = k$	$kt = \left(\frac{c_{A0}}{\epsilon_A} \right) \ln(1 + \epsilon_A x_A)$
一级	$-r_A = kc_A$	$kt = -\ln(1 - x_A)$

反应	动力学方程	动力学方程的积分式
二级	$-r_A = kc_A^2$	$c_{A0} kt = \frac{(1 + \epsilon_A) x_A}{1 - x_A} + \epsilon_A \ln(1 - x_A)$
n 级	$-r_A = kc_A^n$	$c_{A0}^{n-1} kt = \int_0^{x_A} \frac{(1 + \epsilon_A x_A)^{n-1}}{(1 - x_A)^n} dx_A$