第三次课复习

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

在反应过程中任一时刻，正反应（A 的消耗）速率 $r_1 = k_1c_A$ 逆反应生成 A 的速率为 $r_2 = k_2c_P$，如果 c_{p0}=0，则 $c_P = c_{A0} - c_A$

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k_1c_A - k_2c_P = k_1c_A - k_2(c_{A0} - c_A)$$

推出 $c_A = \frac{k_2c_{A0}}{k_1 + k_2} + \frac{k_1c_{A0}}{k_1 + k_2}e^{-(k_1+k_2)t}$

平衡时正逆反应速率相等：$k_1c_{Ae} = k_2\left(c_{A0} - c_{Ae}\right)$解得 $c_{Ae} = \frac{k_2c_{A0}}{k_1 + k_2}$

实际上也可以通过 $c_A = \frac{k_2c_{A0}}{k_1 + k_2} + \frac{k_1c_{A0}}{k_1 + k_2}e^{-(k_1+k_2)t}$，t 趋向于正无穷，得到 c_{Ae}

平行反应：

$$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} P \\ \xrightarrow{k_2} S \end{cases}$$

三组分变化规律为：

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1c_A + k_2c_A = (k_1 + k_2)c_A$$

$$r_P = \frac{dc_P}{dt} = k_1c_A$$

$$r_S = \frac{dc_S}{dt} = k_2c_A$$

解得

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

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

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

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

串联反应：

$$\mathrm{A}\xrightarrow{k_1}\mathrm{P}\xrightarrow{k_2}\mathrm{S}$$

三组分变化方程：

$$-r_{\mathrm{A}}=-\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t}=k_1c_{\mathrm{A}}$$

$$r_{\mathrm{P}}=\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{P}}}{\mathrm{d}t}=k_1c_{\mathrm{A}}-k_2c_{\mathrm{P}}$$

$$r_{\mathrm{S}}=\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{S}}}{\mathrm{d}t}=k_2c_{\mathrm{P}}$$

若开始时 c_{A0}， $c_{\mathrm{P0}}=c_{\mathrm{S0}}=0$

$$c_{\mathrm{A}}=c_{\mathrm{A0}}\mathrm{e}^{-k_1t}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{P}}}{\mathrm{d}t}+k_2c_{\mathrm{P}}=k_1c_{\mathrm{A0}}\mathrm{e}^{-k_1t}$$

$$c_{\mathrm{P}}=\left(\frac{k_1}{k_1-k_2}\right)c_{\mathrm{A0}}(\mathrm{e}^{-k_2t}-\mathrm{e}^{-k_1t})$$

$$c_{\mathrm{S}}=c_{\mathrm{A0}}\left[1+\frac{1}{k_1-k_2}(k_2\mathrm{e}^{-k_1t}-k_1\mathrm{e}^{-k_2t})\right]$$

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：$\delta_A = \dfrac{\sum \alpha_I}{(-\alpha_A)}$，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：$V = V_0(1+\varepsilon_A x_A)$

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

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

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

$$(-r_A) = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{V_0(1+\varepsilon_A x_A)}\frac{n_{A0}d(1-x_A)}{dt}$$
$$= \frac{c_{A0}}{(1+\varepsilon_A x_A)}\frac{dx_A}{dt}$$

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

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

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	$-r_A=kc_A$	$kt=-\ln(1-x_A)$
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	$-r_A=k$	$kt=\left(\frac{c_{A0}}{\varepsilon_A}\right)\ln(1+\varepsilon_A x_A)$
一级	$-r_A=kc_A$	$kt=-\ln(1-x_A)$
二级	$-r_A=kc_A^2$	$c_{A0}kt=\frac{(1+\varepsilon_A)x_A}{1-x_A}+\varepsilon_A\ln(1-x_A)$
n 级	$-r_A=kc_A^n$	$c_{A0}^{n-1}kt=\int_0^{x_A}\frac{(1+\varepsilon_A x_A)^{n-1}}{(1-x_A)^n}dx_A$