

7B 积分速率方程

如我们前面所述,速率方程事实上是一个关于物质浓度的微分方程,因而可以通过数学方法求解各物质浓度与时间的关系,称为**积分速率方程**.在大多数情形下,这些微分方程都有精确的解析解¹.我们将在本节讨论常见速率方程及其解,并由此介绍其应用.

7B.1 简单整数级反应的积分速率方程

零级反应

我们从最简单的零级反应入手.零级反应的积分速率方程的推导如下.

Derivation.

考虑零级反应 $A \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k$$

这是一个再简单不过的微分方程,我们移项可得

$$d[A] = -k dt$$

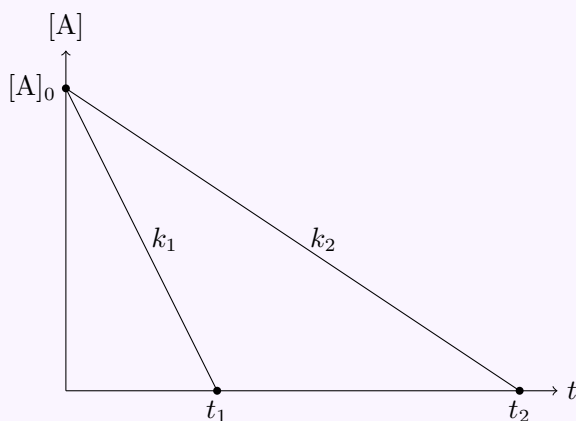
考虑起始时间为0, A的起始浓度为 $[A]_0$, 对上式两边积分可得

$$[A] - [A]_0 = -kt$$

即

$$[A] = [A]_0 - kt$$

这表明 $[A]$ 与时间 t 成一次函数关系. 我们在下图中给出了 A 的浓度随时间变化的图像.



在 A 反应完全后, 反应便不再进行, 保持 $[A] = 0$.

¹ 即有明确函数表达式的解.

Theorem 7B.1.1 零级反应的积分速率方程

对于零级反应 $A \longrightarrow P$, 其积分速率方程为

$$[A] = [A]_0 - kt$$

其中 k 为速率常数, $[A]_0$ 为 A 的起始浓度.

一级反应

一级反应的积分速率方程的推导如下.

Derivation.

考虑一级反应 $A \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

同样移项可得

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

考虑起始时间为 0, A 的起始浓度为 $[A]_0$, 对上式两边积分可得

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]} d[A] = -\int_0^t k dt$$

注意到 $\int \frac{1}{x} dx = \ln x$, 于是上式即

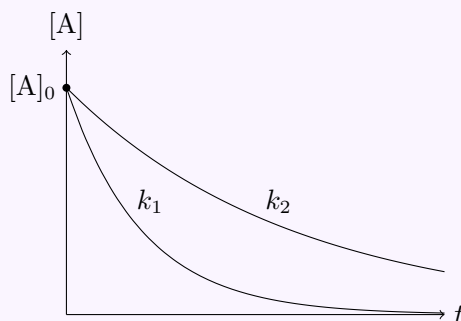
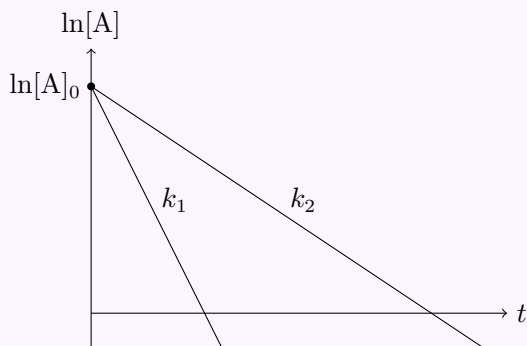
$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

即

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

如果将 $\ln[A]$ 对 t 作图, 将得到一条斜率为 $-k$, 截距为 $\ln[A]_0$ 的直线.

从上面的表达式可以看出, $[A]$ 的浓度随时间呈现负指数衰减. 我们也在下图中给出了 A 的浓度随时间变化的图像.



可以看到,A被消耗的速率随着时间而减缓.

Theorem 7B.1.2 一级反应的积分速率方程

对于一级反应 $A \longrightarrow P$,其积分速率方程为

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

其中 k 为速率常数, $[A]_0$ 为A的起始浓度.

一级反应的速率的一个重要的指示是半衰期.

Definition 7B.1.3 半衰期

对于某个反应,某反应物浓度降低至原来的一半所用的时间为反应的半衰期,记作 $t_{1/2}$ 或 $t_{\frac{1}{2}}$.

一级反应的半衰期是特殊的.

Derivation.

在7B.1.2的推导中有

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

令 $\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{2}$,就可以得到

$$kt_{1/2} = \ln 2$$

即 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.这表明一级反应的半衰期与反应物的起始浓度无关,仅与速率常数有关.

Theorem 7B.1.4 一级反应的半衰期

一级反应的半衰期 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$,是仅与速率常数有关的值.因此,在相同的条件下,反应物浓度每降低一半所用的时间是定值.

我们将在后面看到,除了一级反应外,其余反应的半衰期都是与起始浓度有关的值.因此,有固定的半衰期这一点可以作为判断反应是否是一级的依据.

二级反应

相对而言,二级反应就比较复杂了.我们先讨论由一种反应物生成产物的二级反应.

Derivation.

考虑二级反应 $A \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

同样移项可得

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

考虑起始时间为0, A的起始浓度为 $[A]_0$, 对上式两边积分可得

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[A]^2} d[A] = - \int_0^t k dt$$

注意到 $\int \frac{1}{x^2} dx = -\frac{1}{x}$, 于是上式即

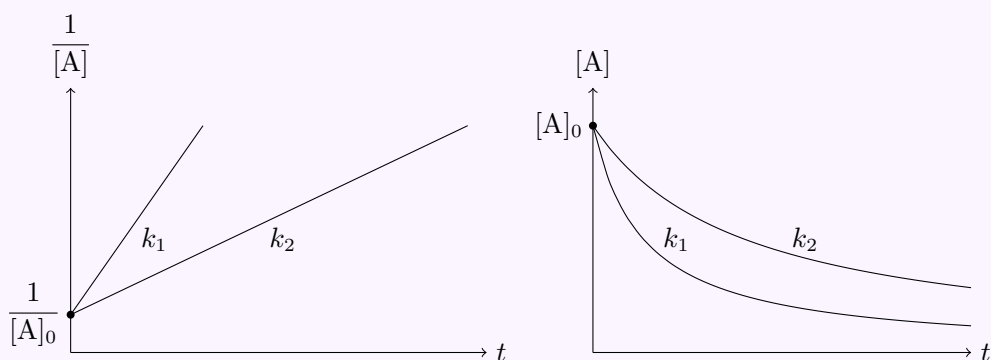
$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} = -kt$$

即

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0}$$

如果将 $\frac{1}{[A]}$ 对 t 作图, 将得到一条斜率为 k , 截距为 $\frac{1}{[A]_0}$ 的直线.

从上面的表达式可以看出, $[A]$ 的浓度随时间呈现倒数衰减. 我们也在下图中给出了 A 的浓度随时间变化的图像.



可以看到, A 被消耗的速率也随着时间而减缓, 并且减缓的速度相对一级反应更大.

如果令 $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$, 可得

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

可见二级反应的半衰期与反应物浓度成反比例关系.

Theorem 7B.1.5 二级反应的积分速率方程I

对于二级反应 $A \longrightarrow P$, 其积分速率方程为

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \text{或} \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t}$$

其中 k 为速率常数, $[A]_0$ 为 A 的起始浓度. 其半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]}$$

现在让我们考虑更复杂的情形, 即有两种反应物的二级反应.

Derivation.

考虑二级反应 $A + B \longrightarrow P$, 其速率方程为

$$v = k[A][B]$$

为了统一变量, 不妨令 $\frac{\xi}{V} = x$, 这样根据计量数就有

$$[A] = [A]_0 - x \quad [B] = [B]_0 - x$$

于是速率方程即

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x)$$

上式移项即可得

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k dt$$

当 $[A]_0 = [B]_0$ 时, 情形与一种反应物类似, 这里不再赘述. 当 $[A]_0 \neq [B]_0$ 时, 为了便于求积分, 我们对左边的式子稍作拆分即可得

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right) dx = k dt$$

$t = 0$ 时 $x = 0$, 将上式两端求定积分即可得

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\ln \frac{[A]}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) = kt$$

我们将 $[A] = [A]_0 - x$ 和 $[B] = [B]_0 - x$ 代入上式并整理, 就可得

$$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0) kt$$

因此, $\ln \frac{[B]}{[A]}$ 对时间 t 作图应当得到一条直线.

Theorem 7B.1.6 二级反应的积分速率方程I

对于二级反应 $A + B \longrightarrow P$, 当 $[A]_0 \neq [B]_0$ 时, 其积分速率方程为

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\ln \frac{[A]}{[A]_0 - x} - \ln \frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) = kt$$

其中 $x = \frac{\xi}{V}$. 上式亦可以写作

$$\ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0) kt \quad \text{或} \quad \ln \frac{[B]}{[A]} = ([B]_0 - [A]_0) kt + \ln \frac{[B]_0}{[A]_0}$$

7B.2 积分速率方程表

一些简单的整数级反应的积分速率方程, 我们已经在7B.1中介绍得比较清楚了. 对于更为复杂的反应, 不过是求解更复杂的微分方程, 这需要你掌握相当高的数学功底和技巧. 因此, 我们在这里仅给出一些反应积分速率方程, 其推导过程(不要求掌握)附在本节之后以供参考.

Theorem 7B.2.1 积分速率方程表

1. 零级反应 $A \longrightarrow P$

$$v = k \quad [A] = [A]_0 - kt$$

2. 一级反应 $A \longrightarrow P$

$$v = k[A] \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

3. 二级反应 $A \longrightarrow P$

$$v = k[A]^2 \quad [A] = \frac{[A]_0}{1 + k[A]_0 t}$$

4. 二级反应 $A + B \longrightarrow P$

$$v = k[A][B] \quad \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = ([B]_0 - [A]_0) kt$$

5. n 级反应 $A \longrightarrow P (n \geq 2)$

$$v = k[A]^n \quad \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = kt$$

6. 三级反应 $A + 2B \longrightarrow P$

$$v = k[A][B]^2 \quad \frac{2[P]}{(2[A]_0 - [B]_0)([B]_0 - 2[P])} + \frac{1}{(2[A]_0 - [B]_0)^2} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - 2[P])}{([A]_0 - [P])[B]_0}$$

一般而言, 掌握前四个就已经足够. 我们现在给出5.和6.的证明.

Proof.