



§ 11.3 速率方程的确定

化学反应 $aA + bB \rightarrow \text{产物}$

速率方程

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{n_A} c_B^{n_B}$$

当 $\frac{c_{A,0}}{a} = \frac{c_{B,0}}{b}$ 时，因为也总有 $\frac{c_A}{a} = \frac{c_B}{b}$ ，所以 $c_B = \left(\frac{b}{a}\right) c_A$

代入上式得：

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{n_A} \left(\frac{b}{a} c_A\right)^{n_B} = \left(\frac{b}{a}\right)^{n_B} k_A c_A^{n_A + n_B} = k' c_A^n$$

$\left\{ \begin{array}{l} k' = \left(\frac{b}{a}\right)^{n_B} k_A ; \\ n = n_A + n_B \end{array} \right.$

所以确定速率方程的关键是确定**级数**



1. 尝试法 (试差法)

将各组数据代入 n 级反应积分式中, 若算的 k 均相同, 则该反应即是 n 级

可用作图试差法:

速率方程具有通式

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$$

积分得

$$\frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right) = k_A t$$

$\frac{1}{c_A^{n-1}} \sim t$ 作图为一一直线, 则为 n 级反应 ($n > 1$) ($n = 1, \ln c_A \sim t$)

尝试法的优点: 若选准级数, 直线关系较好, 直接可求出 k 值

缺点: 若试不准, 则需要多次试, 方法繁杂, 数据范围不大时, 不同级数难以区分。

试差法一般适用于整数级。

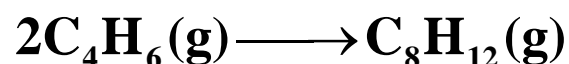
例 气体1,3-丁二烯在较高温度下能进行二聚反应： $2\text{C}_4\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{g})$

将1,3-丁二烯放在326 的容器中，不同时间测得系统的总压 p 如下：

t/min	8.02	12.18	17.30	24.55	33.00	42.50	55.08	68.05	90.05	119.00
p/kPa	79.90	77.88	75.63	72.89	70.36	67.90	65.35	63.27	60.43	57.69

试验开始时($t = 0$)，1,3-丁二烯在容器中的压力是 84.25 kPa。试求反应级数及速率常数。

解：求反应级数



$$t = 0 \quad p_{A,0} \quad 0 \quad p_0(\text{总}) = p_{A,0}$$

$$t = t \quad p_A \quad (p_{A,0} - p_A) / 2 \quad p(\text{总}) = (p_{A,0} + p_A) / 2$$

$$\text{故：} p_A = 2p(\text{总}) - p_{A,0} = 2p(\text{总}) - 84.25\text{kPa}$$

由此求得不同时刻 t 时 1,3-丁二烯的分压，列于下表：

t/min	0	8.02	12.18	17.30	24.55	33.00	42.50	55.08	68.05	90.05	119.00
p_A/kPa	84.25	75.55	71.51	67.01	61.53	56.47	51.55	46.45	42.29	36.61	31.13

计算法：按照一、二、三级反应积分式，求出 $k_{p,1}$ 、 $k_{p,2}$ 、 $k_{p,3}$ 列于表

$$k_{p,1} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A} \quad k_{p,2} = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}} \right) \quad k_{p,3} = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{p_A^2} - \frac{1}{p_{A,0}^2} \right)$$

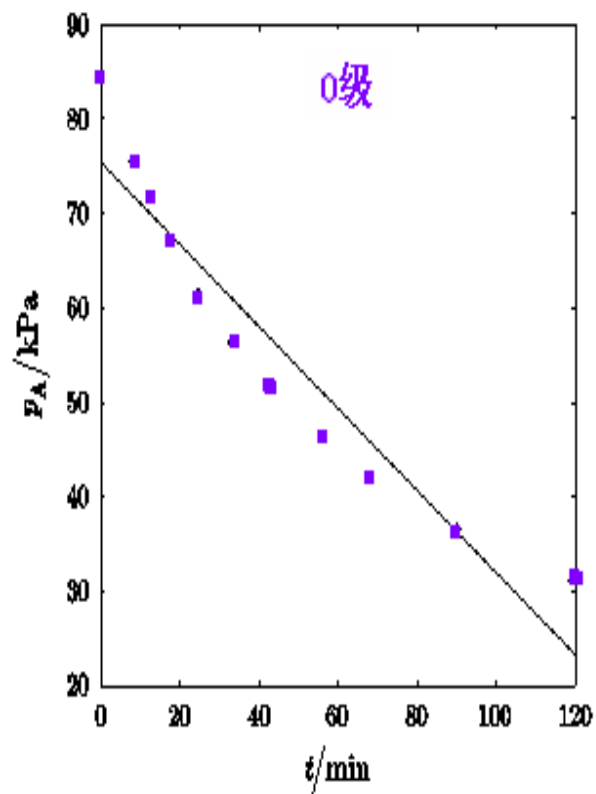
表 11.3.2 尝试法确定气相 1,3-丁二烯二聚反应级数

t/min	0	8.02	12.18	17.30	24.55	33.00	42.50	55.08	68.05	90.05	119.00
p_A/kPa	84.25	75.55	71.51	67.01	61.53	56.47	51.55	46.45	42.29	36.61	31.13
$k_{p,1}/10^{-2}\text{s}^{-1}$		1.359	1.326	1.323	1.280	1.212	1.156	1.081	1.013	0.926	0.837
$k_{p,2}/10^{-4}\text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$		1.704	1.736	1.765	1.785	1.769	1.772	1.754	1.731	1.715	1.702
$k_{p,3}/10^{-6}\text{kPa}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$		2.139	2.244	2.365	2.510	2.617	2.770	2.928	3.073	3.360	3.744

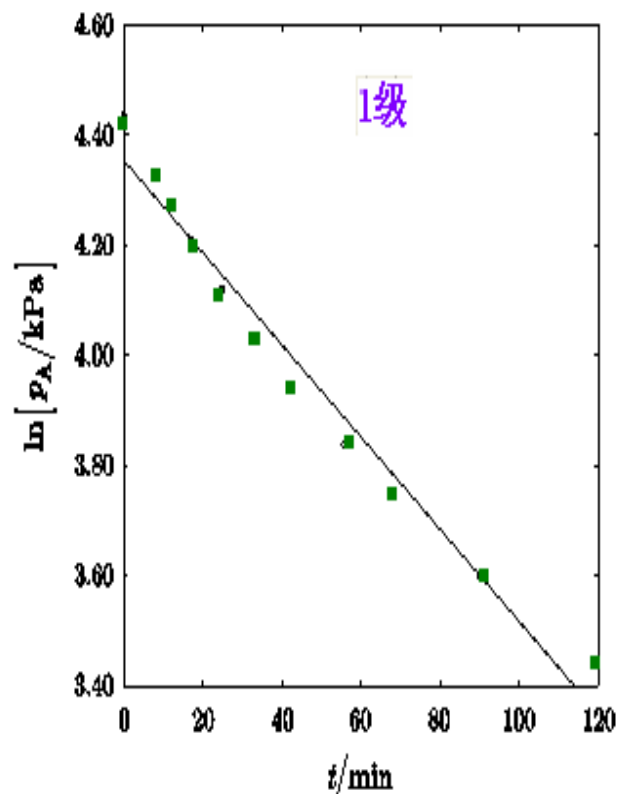
随着时间增加， $k_{p,1}$ 逐渐变小， $k_{p,3}$ 逐渐变大，只有 $k_{p,2}$ 基本不变，故反应为二级。

注意：要成功应用尝试法确定反应的速率方程，反应至少要进行60%。

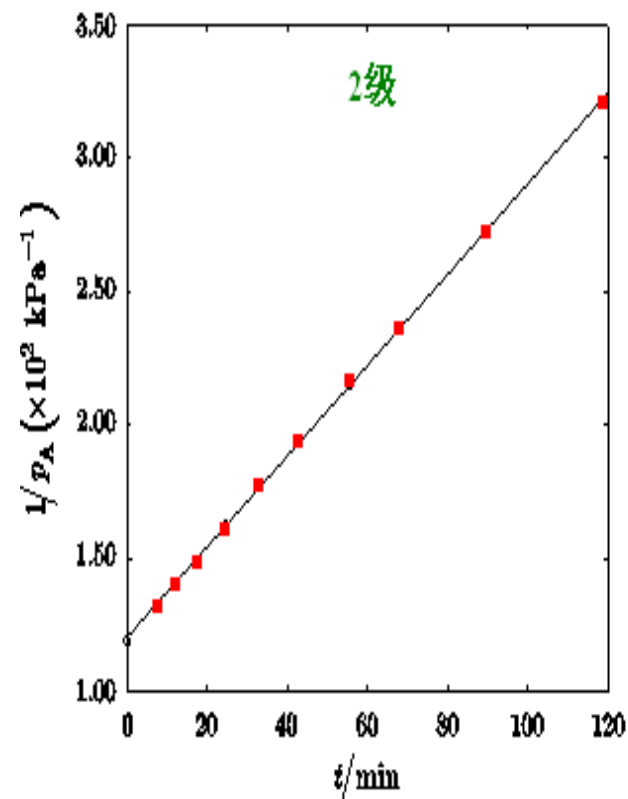
作图法



$p_A \sim t$ 作图



$\ln p_A \sim t$ 作图



$1/p_A \sim t$ 作图

该反应为二级反应, 由直线的斜率得出

$$k_{p,A} = 1.704 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$



2. 半衰期法

n ($n \neq 1$) 级反应的半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}}$$

计算法：若两个不同初始浓度 $c'_{A,0}$ 、 $c''_{A,0}$ 的半衰期各为

$t'_{1/2}$ 、 $t''_{1/2}$ 则：

$$\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \left(\frac{c''_{A,0}}{c'_{A,0}} \right)^{n-1}$$

两边取对数，整理得

$$n = 1 - \frac{\ln(t''_{1/2} / t'_{1/2})}{\ln(c''_{A,0} / c'_{A,0})}$$

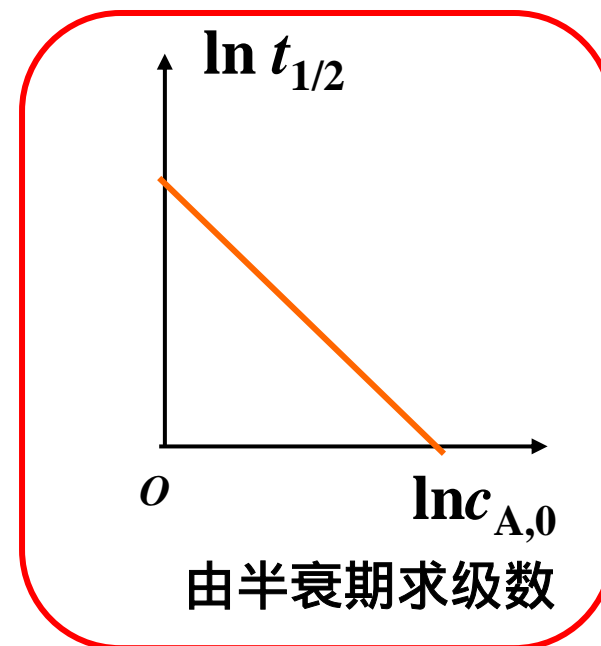


2. 半衰期法

作图法

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}}$$

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A} + (1-n) \ln c_{A,0}$$



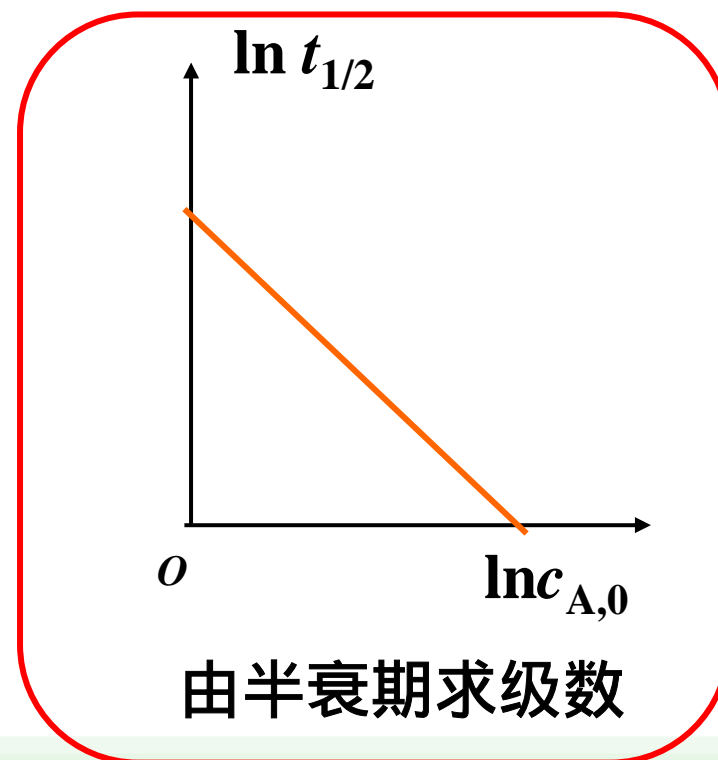
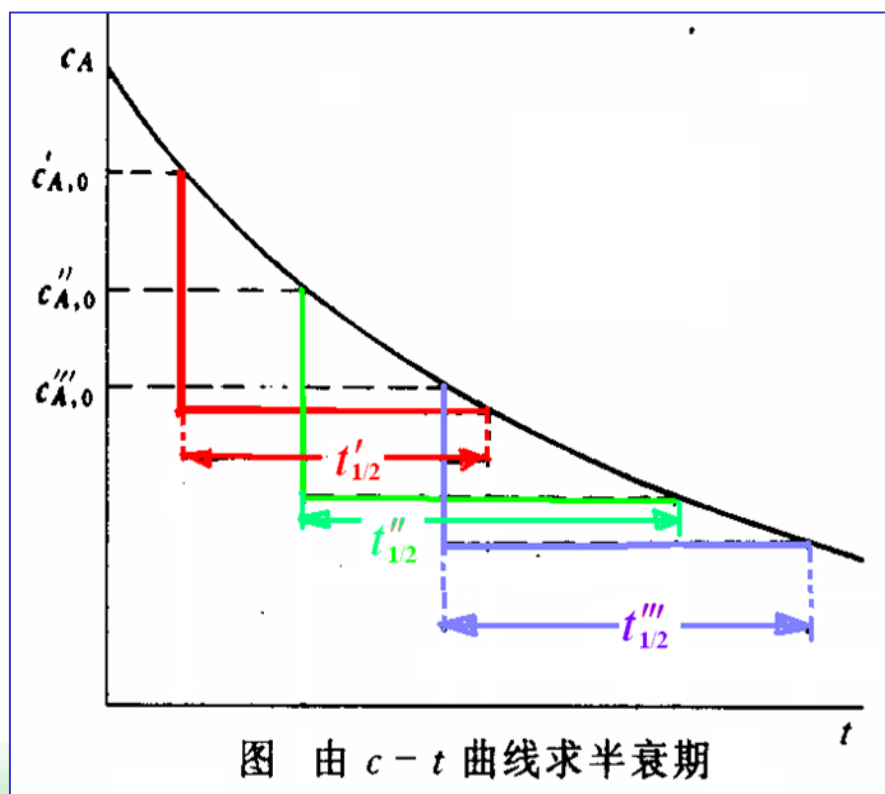
$\ln t_{1/2} \sim \ln c_{A,0}$ 作图，由直线斜率可求 n 。



2. 半衰期法

作图法

具体作法：在 $c-t$ 曲线上取一系列不同 $c_{A,0}$ ，依次读出相应的 $t_{1/2}$
以 $\ln t_{1/2}$ 对 $\ln c_{A,0}$ 作图。由该直线斜率即可求出级数 n 。





3. 初始速率法

速率方程 $v = kc_A^{n_A}c_B^{n_B}c_C^{n_C} \dots$

初始速率: $v_0 = kc_{A,0}^{n_A}c_{B,0}^{n_B}c_{C,0}^{n_C} \dots$

取对数 $\ln v_0 = \ln k + n_A \ln c_{A,0} + n_B \ln c_{B,0} + n_C \ln c_{C,0} \dots$

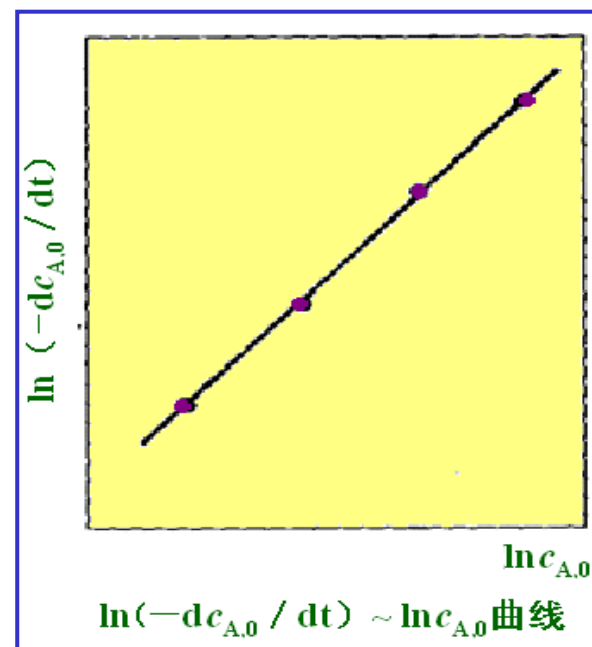
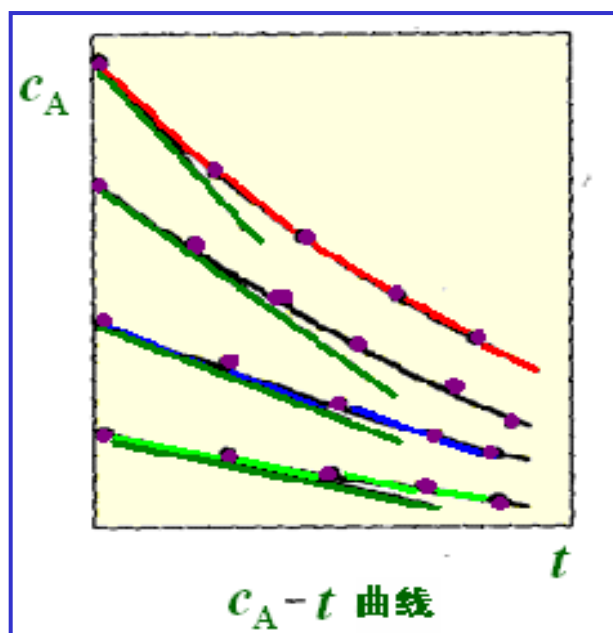
保持除 A 外其余组分的初始浓度不变, $\ln v_0 = n_A \ln c_{A,0} + K$

$\ln v_0 \sim \ln c_{A,0}$ 作图, 由直线斜率得到 A 组分的反应分级数 n_A



3. 初始速率法

取不同的初始浓度 $c_{A,0}$ ，测出若干套 $c_A \sim t$ 数据，绘 $c_A \sim t$ 曲线
在每条曲线的初始浓度 $c_{A,0}$ 处，求出相应的斜率 $dc_{A,0}/dt$ ，
求 $\ln(-dc_{A,0}/dt) \sim \ln c_{A,0}$ 直线的斜率，即为组分A的级数



优点：起始速率时的反应体系，不受其他因素干扰 求得级数最可靠。



4. 隔离法

除一种外保持其它反应物大量过剩，求反应物分级数的方法

除 A 外，使其它组分的浓度大量过量，即

$$c_{B,0} \gg c_{A,0}, c_{C,0} \gg c_{A,0} \cdots$$

反应过程可认为这些组分的浓度为常数，得到假 n 级反应：

- $$v_A = (k_A c_{B,0}^{n_B} c_{C,0}^{n_C} \cdots) c_{A,0}^{n_A} = k' c_{A,0}^{n_A}$$

反应级数可通过尝试法、半衰期法得到