

反应级数的辨析及计算

张玉华

(曲阜师范大学成教院, 山东曲阜, 273165)

在《化学动力学》的教学和科研工作中,“反应级数”是一个很重要的概念,它是确定动力学方程的关键。由实验确立的动力学方程虽是经验性的,但却有着极为重要的作用,一方面可以由此而知在指定条件下哪些组分以怎样的关系影响反应速率,为化学工程设计合理的反应器提供重要的依据;另一方面也可以为研究反应机理提供线索,是确定反应历程的重要依据。因此,在教学和科研工作中,必须正确地使用“反应级数”、“反应分子数”、“计量系数”等这几个有联系而且又有区别的基本概念。而在多年的函授教学工作中,发现有相当一部分学员对这几个概念搞不清楚,直接影响了《化学动力学》这一章内容的学习掌握。为此对“反应级数”这一概念加以剖析。

一、反应级数的辨析

在化学反应的速率方程中,各物质浓度项的指数之代数和就称为该反应的反应级数。

1. 反应级数与反应方程式中的计量系数不一定一致

对于反应

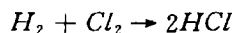


其速率方程为

$$r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

但 a 并不一定为 α , β 也不一定为 b 。这是由于除极少数反应外,许多反应都存在一系列中间步骤,其中最慢一步的速率决定了反应的总速率,总计量方程并不能确定速率与浓度的关系,从而出现了反应级数与计量系数不一致的结果。

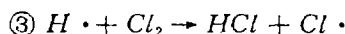
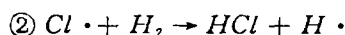
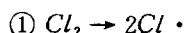
例如反应



其速率方程为

$$r = k[H_2][Cl_2]^{1/2}$$

该总包反应的具体步骤包括下列四个基元反应:



而对于其中的每一个基元反应则有如下关系,例如,对于反应 $\textcircled{1}$ 其速率方程为

$$r_1 = k_1[Cl_2]$$

对于反应 $\textcircled{2}$ 其速率方程为

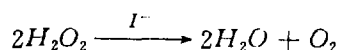
$$r_2 = k_2[Cl \cdot][H_2]$$

等等。

由此可见,基元反应的反应级数等于反应方程中各反应物前的计量系数之和,而复杂反应却不一定相等。

2. 反应级数与反应分子数不一定相等

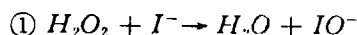
反应分子数只是对基元反应而言,表示反应微观过程的特征。是指每个基元反应中直接参加反应的反应物微粒(分子、原子、离子或自由基)数目。例如反应



速率方程为

$$r = k[H_2O_2][I^-]$$

该反应在含 I^- 的中性溶液中反应速度大大加快。若按此方程一步完成,则应为三分子反应,而实际反应却是按下列机理进行的:

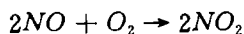


[收稿日期]2000-02-13

[作者简介]张玉华(1953—),女,山东曲阜师范大学成教院副教授。

可见该反应包含了两个双分子反应,在每一个基元反应中,其反应级数与反应分子数相等。最常见的基元反应是双分子反应,其次是单分子反应,三分子反应为数不多。一般来说,反应分子数最大不超过三。

再如反应



其速率方程为

$$r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

虽然总包反应为三级反应,但并不意味着反应是由 2 个 NO 分子和 1 个 O₂ 分子一步反应而成的。该反应实际上由三个基元步骤组成。

由上述可见,反应分子数是一个理论概念,只对基元反应而言,讨论一个复杂反应的分子数是没有意义的。而反应级数是一个经验数据。两者不可混为一谈。

综上所述,在基元反应中反应级数与反应分子数相等,在复杂反应或总包反应中无反应分子数而言。

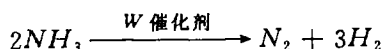
3. 反应级数不只是简单的正整数,还可以是零、分数、负数

从上一问题的讨论可知,作为反应分子数这一概念,在一个基元反应中,至少有两个分子或三个分子参加碰撞,或一个分子受到不同形态能量方式的激励而发生分子的重排或分解,因而反应的分子数只能为简单的正整数。

对于反应级数来说,它是实验测定的总结果,体现了总反应中所有基元反应的各种浓度关系,而在反应历程中,其中某些个别的基元反应(如连串反应中的最慢一步、平行反应中较快一步)往往起着决定性作用,致使反应级数不仅可以是正整数,还可以是零、分数或负数等。

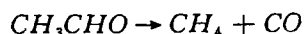
例如

① 零级反应



该反应速率与 NH₃ 的浓度无关,只与催化剂的表面状态有关。

② 分数级反应

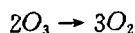


速率方程为

$$r = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

该反应的级数为 3/2 级。

③ 负级数反应



速率方程为

$$r = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$$

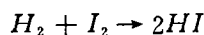
说明氧气的存在,会阻碍臭氧的分解。

由此可见,对于基元反应的反应级数可由质量作用定律确定,即等于反应方程式中反应物前的计量系数之和;而对于复杂反应的反应级数则一定由实验确定。

4. 反应级数不一定等于所有反应步骤中最慢一步反应的反应分子数

一般来说,对于连串步骤的化学反应,如果存在一合格的慢步骤(与其它所有步骤活化能的差值在 8kJ 左右),则总反应速率将取决于最慢一步的速率。那么,反应的级数是否就等于这最慢一步的分子数呢?

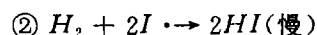
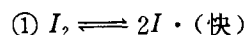
例如反应



其速率方程为

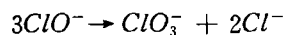
$$r = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

反应机理为



其中最慢一步为三分子反应,若由此而确定总包反应速率时,则应为三级反应,而实际上该反应是二级反应。

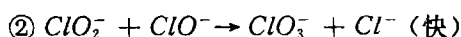
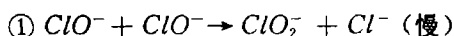
再如反应



其速率方程为

$$r = k[\text{ClO}^-]^2$$

反应机理为



其中最慢一步是双分子反应,而实际上总包反应也是二级反应,最慢一步的反应分子数与反应级数一样。

由以上说明,在后一例中,第一步即为慢反应,反应物通过该步后,随后的步骤很快,因此不受慢反应随后基元反应浓度关系的影响,总反应级数即为最慢一步的反应分子数。而在前一例中,慢反应步骤前还有一些不同速率的快步骤,所以总包反应速率不仅取决于最慢一步,还要受前置快步骤浓度关系的影响。故最慢一步反应的反应分子数与总包反应级数二者不一致。

因此,若速控步是机理中的第一步,它的反应分子数就是总包反应的反应级数,由此即可直接写出其速率方程。否则,反应级数需由实验确定。

二、反应级数的确定

动力学的研究目的之一是要建立反应的速率公式,即要找出反应速率与反应物浓度(有时还包括产物及催化剂浓度)的关系。如何根据不同时刻的浓度求算反应级数,对建立速率公式是至关重要的一步。即确定动力学方程的关键是确定反应级数。只要测出反应的级数,就可建立速率公式;根据速率公式,则可进一步推断反应机理。

确定反应级数的方法有以下几种:

1. 积分法

所谓积分法就是利用速率公式的积分形式来确定反应级数的方法。

① 尝试法

将不同时间测出的反应物浓度的数据(即:实验测得的 $c-t$ 数据)代入各反应级数的积分公式,求算其速率常数 K 的数值,如果按某个公式计算的 K 为一常数,则该公式的级数即为反应的级数。

② 作图法

对一级反应,以 $\ln C$ 对 t 作图应得直线;

对二级反应,以 $1/C$ 对 t 作图应得直线;

对三级反应,以 $1/C^2$ 对 t 作图应得直线;

对零级反应,以 C 对 t 作图应得直线;

将动力学方程中的浓度项代入实验值后按上述不同形式作图,能作出直线的那种形式的级数即为反应的级数。

用这种方法求算反应级数,计算烦杂,不够精确,而且只能运用于简单级数反应。

2. 微分法

所谓微分法就是用速率公式的微分形式来确定反应级数的方法。

① 速率方程具有 $r = -\frac{dc}{dt} = kc^n$ 形式的反应。

测定不同时刻反应物的浓度,作 $C-t$ 曲线。则曲线上任何一点切线的斜率即为该浓度下的瞬时速率 r 。若在 $C-t$ 曲线上任取两个点, C_1 与 C_2 , 则这两点上的瞬时速率分别为

$$r_1 = kc_1^n$$

$$r_2 = kc_2^n$$

将此两式取对数后相减,就可得反应级数 n 的表示式。即

$$n = \ln \frac{r_1}{r_2} / \ln \frac{c_1}{c_2}$$

由该式即可求算反应级数 n 。

或者直接将 $r = kc^n$ 两边取对数,得

$$\ln r = \ln k + n \ln c$$

依据该式,以 $\ln r$ 对 $\ln c$ 作图应得一直线,该直线斜率就是反应级数 n ,截距即为 $\ln k$ 。

在使用此法求反应级数时,以采用起始浓度和起始反应速率为好。

② 速率方程具有 $r = kc^a_A c^b_B \dots$ 形式的反应。

欲求 A 物质的级数,实验时可保持其它物质的起始浓度不变或大大过量,则起始速率方程可改写为

$$r = k' C^a_A \quad (k' = k C_B^b \dots)$$

只改变 A 物质的起始浓度,用①所述方法即可求出 a 。

同样,亦可求出 $b \dots$ 等。

用微分法求反应级数,不仅可处理级数为整数的反应,而且也可以处理级数为分数的反应。缺点是 $C-t$ 曲线的切线斜率不易准确求得。

3. 半衰期法

不同级数的反应,其半衰期与反应物起始浓度的关系不同。若各反应物的起始浓度都相同,或各反应物的浓度之比符合于它们的计量系数之比,则相应的动力学方程式可表示为

$$r = k(C_0 - x)^n$$

将上式积分得

$$kt = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(C_0-x)^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right] \quad (n \neq 1)$$

当 $x = \frac{C_0}{2}$ 时,则

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{C_0^{n-1} k (n-1)}$$

两边取对数得

$$\lg t_{1/2} = (1-n) \lg C_0 + \lg \left[\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right]$$

若以 $\lg t_{1/2}$ 对 $\lg C_0$ 做图,应得一条直线,从直线的斜率即可求出反应级数 n 。当用两种不同的初始浓度 $C_{0.1}$ 和 $C_{0.2}$ 做实验,分别得

$$(t_{1/2})_1 = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_{0.1}^{n-1}}$$

$$(t_{1/2})_2 = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kC_{0.2}^{n-1}}$$

两式相除后取对数得

$$n = \frac{\lg \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}}{\lg \frac{C_{0.2}}{C_{0.1}}} + 1$$

根据该式亦可求得反应级数 n 。

利用半衰期法求反应级数不仅限于半衰期 $t_{1/2}$, 也可用于反应物的其它分数寿命期如 $t_{1/3}$ 、 $t_{1/4}$ 、……及 $t_{2/3}$ 、 $t_{3/4}$ 、……等。因此只要推导出不同分数寿命期的计算公式, 就可以很方便地求出各种分数寿命期, 进而求出反应级数。

三、由反应的分数寿命期求反应级数

1. 反应物各分数寿命期的通式

设 t 为反应时间; C_0 为反应物初始浓度; x 为经过 t 时间后反应物浓度的减少。

由前已推得的积分式

$$kt = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(C_0-x)^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right] \quad (1)$$

当 $t=t_{1/2}$ 时, $x=\frac{1}{2}C_0$, 代入①式, 得

$$kt_{1/2} = \frac{1}{n-1} \frac{(1 - \frac{1}{2})^{1-n} - 1}{C_0^{n-1}}$$

或

$$t_{1/2} = \frac{(1 - \frac{1}{2})^{1-n} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}} \quad (2)$$

同样地

$$t_{1/3} = \frac{(1 - \frac{1}{3})^{1-n} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}} \quad (3)$$

$$t_{2/3} = \frac{(1 - \frac{2}{3})^{1-n} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}} \quad (4)$$

$$t_{3/4} = \frac{(1 - \frac{3}{4})^{1-n} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}} \quad (5)$$

$$t_{2/5} = \frac{(1 - \frac{2}{5})^{1-n} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}} \quad (6)$$

由②、③、④、⑤、⑥式可以看出, 当 $t=t_{b/a}$ 时, $x=\frac{b}{a}C_0$ 。 ($a>b\geq 1$), 则

$$t_{b/a} = \frac{(1 - \frac{b}{a})^{1-n} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}} \quad (n \neq 1)$$

2. 由同一反应的任意分数寿命期求反应级数

取同一反应两种不同的初始浓度 $C_{0.1}$ 和 $C_{0.2}$, 可得

$$(t_{b/a})_1 = \frac{(1 - \frac{b}{a})^{1-n} - 1}{(n-1)kC_{0.1}^{n-1}}$$

$$(t_{b/a})_2 = \frac{(1 - \frac{b}{a})^{1-n} - 1}{(n-1)kC_{0.2}^{n-1}}$$

两式相除后取对数, 得

$$\lg \frac{(t_{b/a})_1}{(t_{b/a})_2} = (n-1) \lg \frac{C_{0.2}}{C_{0.1}}$$

$$n = \frac{\lg \frac{(t_{b/a})_1}{(t_{b/a})_2}}{\lg \frac{C_{0.2}}{C_{0.1}}} + 1$$

3. 由同一反应两个不同分数寿命期求反应级数

对于同一反应, 设两个不同分数寿命期分别为 t_{b_1/a_1} 和 t_{b_2/a_2} 则

$$t_{b_1/a_1} = \frac{(1 - \frac{b_1}{a_1})^{1-n} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}}$$

$$t_{b_2/a_2} = \frac{(1 - \frac{b_2}{a_2})^{1-n} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}}$$

两式相除得

$$\frac{t_{b_1/a_1}}{t_{b_2/a_2}} = \frac{(1 - \frac{b_1}{a_1})^{1-n} - 1}{(1 - \frac{b_2}{a_2})^{1-n} - 1}$$

该式即为同一反应的两个不同分数寿命期之间的关系式。若已知 b_1/a_1 、 b_2/a_2 , 代入上式即可求得反应级数 n 。

参考文献

1. 印永嘉, 李大珍等:《物理化学简明教程》, 高等教育出版社, 1992, 第九章。
2. 傅献彩, 沈文霞等:《物理化学》, 高等教育出版社, 1990, 第十章。
3. 刁兆玉, 姜云生等:《物理化学》, 山东教育出版社, 1995, 第十章。
4. 孔繁蛟, 石成法等:《物理化学学习辅导》, 南海出版公司, 1996, 第十章。
5. 大连工学院物理化学教研室:《物理化学例题与习题》, 人民教育出版社, 1980, 第九章。

[责任编辑: 小禾]