

# 热 动 力 学 的 研 究

## XV. 分数级反应的热动力学法

王瑞林\* 秦自明 邓 郁

(四川大学化学系, 成都, 610064)

根据热力学基础理论和  $n$  级反应通用的热动力学方程, 本文建立了各种分数级反应的热动力学研究法。应用 M-340 计算机编制了研究法基本公式中有关无量纲参数的各种函数表, 并深入讨论了有关函数的基本性质及其图象。同时将本文建立的分数级反应研究法应用于整数级反应的热动力学研究, 所得结果与文献报道的一、二级反应的无量纲参数法基本公式完全相同, 该研究法还可用于判断化学反应的级数。

**关键词:** 分数级反应 无量纲参数法 热动力学。

在化学动力学的研究中, 我们已提出了一级反应和二级等浓度反应的热动力学研究法<sup>[1]</sup>、二级不等浓度的热动力学研究法<sup>[2]</sup>, 这些热动力学研究法的正确性已被大量的实验结果所证明<sup>[3-7]</sup>。对于其它级数, 如 0、1/2、3/2 等类型的反应在有机反应中比较常见, 其动力学研究具有很广阔的应用前景。本文根据热动力学的基本理论方程和  $n$  级反应通用的热动力学方程, 建立了分数级反应的热动力学研究法, 推论证实了分数级反应无量纲参数法的基本公式, 用 M-340 计算机编制了研究法基本公式中有关无量纲参数的各种函数表, 深入讨论了有关函数的基本性质及图象, 并将该法应用于一级、二级反应的热动力学研究, 所得结果与文献[1]完全相同, 证明了分数级反应热动力学研究法基本公式的正确性。

## 基本理论方程和研究方法

### 分数级反应的热动力学方程

在恒温恒压下, 设想在热导量热计中有一个体积为  $V$  的均相的封闭体系, 有  $C$  种组分 ( $A_1, A_2, \dots, A_C$ ) 进行化学反应, 反应的计量方程式为:

$$0 = \sum_{i=1}^C \nu_i A_i \quad (1)$$

其化学反应的热谱曲线如图 1 所示。

根据 Tian's 方程, 可以得出化学反应体系的放热速率  $\Omega$ :

$$\Omega = K\Delta + \Delta\dot{I} \quad (2)$$

令  $k = K/\Delta$ , 式(2)经积分变换可得:

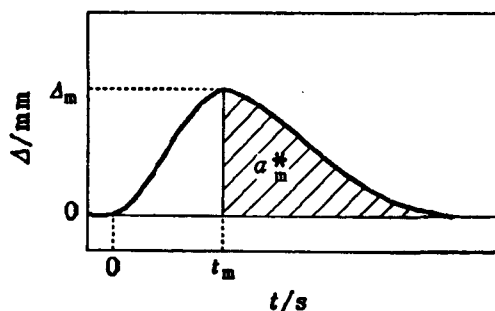


图 1 热谱曲线

$$Q = Ka + A\dot{A} \quad (3)$$

或为

$$K\Delta e^{kt} = \int_0^t \Omega e^{kt} d(e^{kt}) \quad (3')$$

且:

$$Q_\infty = \int_0^{+\infty} \Omega dt, \quad a + a^* = A \quad (4)$$

式(3')为热谱曲线方程.

式中  $k$  是量热计的冷却常数;  $K$ 、 $A$  是量热计的仪器常数;  $\Delta$  是热谱曲线的“ $t$  时峰高”;  $\dot{A}$  是  $A$  在  $t$  时刻的导数;  $a$  是热谱曲线下的“ $t$  前面积”;  $A$  是热谱曲线下的总面积;  $Q$  是化学反应的“ $t$  前热效应”;  $Q_\infty$  是反应的总热效应;  $\nu_i$  是组分  $A_i$  的计量系数, 并规定反应物的  $\nu_i$  为负, 产物的  $\nu_i$  为正.

假设反应体系中各反应物的起始浓度 ( $A_0, B_0, \dots, c_0$ ) 彼此相等 ( $A_0 = B_0 = \dots = c_0$ ), 且  $|\nu_i| = 1$ , 根据前文<sup>[1]</sup>定义的反应进度和进度的变换方程组, 不难导出分数级反应的动力学方程式和热动力学方程式:

$$\frac{c_0 - x}{c_0} = \frac{1}{[1 + (n-1)K_n t]^{1/(n-1)}} \quad (5)$$

$$\frac{\dot{x}}{c_0} = \frac{K_n}{[1 + (n-1)K_n t]^{n/(n-1)}} \quad (6)$$

$$\frac{Ka^* - A\dot{A}}{KA} = \frac{1}{[1 + (n-1)K_n t]^{1/(n-1)}} \quad (7)$$

$$\frac{K\Delta + A\dot{A}}{KA} = \frac{K_n}{[1 + (n-1)K_n t]^{n/(n-1)}} \quad (8)$$

把式(8)代入式(3')中可得:

$$\Delta = e^{-kt} \int_0^t \frac{AK_n}{[1 + (n-1)K_n t]^{n/(n-1)}} \cdot d(e^{kt}) \quad (9)$$

$$K_n = k_n c_0^{n-1}$$

$n$  为不小于零的任意分数, 如  $0, 1/2, 2/2, 3/2, 4/2, \dots$ .  $k_n$  为  $n$  级反应的速率常数.

#### 分数级反应的热动力学研究法

无量纲参数法的基本公式 当  $\dot{A} = 0$  时,  $\Delta = \Delta_m$ ,  $t = t_m$ ,  $a^* = a_m^*$ , (下标  $m$  表示在最大峰高时的数值) 则式(7)–(9)可变形为:

$$\frac{\Delta_m}{A} = \frac{K_n}{[1 + (n-1)K_n t_m]^{n/(n-1)}} \quad (11)$$

$$\frac{Ka_m^* - A\dot{A}}{KA} = \frac{1}{[1 + (n-1)K_n t_m]^{1/(n-1)}} \quad (12)$$

$$\Delta_m = e^{-kt_m} \int_0^{t_m} \frac{AK_n}{[1 + (n-1)K_n t]^{n/(n-1)}} \cdot d(e^{kt}) \quad (13)$$

定义  $S = k/K_n$ ,  $\Sigma = S + (n-1)kt_m$

式中  $\Delta_m$ 、 $a_m^*$ 、 $t_m$  和  $A$  称之为热谱曲线的特征数据,  $S$ 、 $\Sigma$  称为分数级反应的无量纲参数.

式(11)、(12)可整理为:

$$\frac{a_m^*}{A} = \frac{1 + \Sigma}{\Sigma} \left( \frac{S}{\Sigma} \right)^{1/(n-1)} \quad (14)$$

$$K_n = \frac{\Delta_m}{a_m^*} \cdot \frac{1 + \Sigma}{S} = \frac{\Delta_m}{a_m^*} \cdot f(S, \Sigma) \quad (15)$$

定义:

$$F(n, S, \Sigma) = \frac{a_m^*}{A} \quad (16)$$

$$f(S, \Sigma) = \frac{1 + \Sigma}{S} \quad (17)$$

从定义式可知,  $f(S, \Sigma)$  与  $n$  无直接关系. 式(13)–(17)是分数级反应的无量纲参数法的基本公式.

无量纲参数  $S$  和  $\Sigma$  的对应关系 由热谱曲线的特征数据  $\Delta_m, a_m^*, A$  只能得到  $F(n, S, \Sigma)$  的值, 得不到  $K_n$  的值, 为此必须在  $n$  一定的条件下, 寻找  $S, \Sigma$  的对应关系.

联立式(11)和(13)得:

$$\frac{e^{kt_m}}{[1 + (n-1)K_n t_m]^{n/(n-1)}} = \int_0^{t_m} \frac{d(e^{kt})}{[1 + (n-1)K_n t]^{n/(n-1)}} \quad (18)$$

令:  $y = S + (n-1)kt$

式(18)简化为:

$$\left(\frac{e^{\Sigma}}{\Sigma^n}\right)^{1/(n-1)} = \frac{1}{n-1} \int_S^{\Sigma} \left(\frac{e^y}{y^n}\right)^{1/(n-1)} \cdot dy \quad (19)$$

式(19)是分数级反应的无量纲参数  $S$  和  $\Sigma$  的对应关系式. 由于被积函数在多数情况下找不到原函数, 因而不能直接进行积分, 但由于指数函数在  $(-\infty, +\infty)$  上可以展开为幂级数, 且收敛半径为  $+\infty$ , 结合  $S$  和  $\Sigma$  的定义域, 因此可在  $(0, +\infty)$  上将被积函数利用泰勒展开式, 进行积分化简得:

$$\left(\frac{e^{\Sigma}}{\Sigma^n}\right)^{1/(n-1)} + \left(\frac{e^{\Sigma}}{\Sigma^n}\right)^{1/(n-1)} - G_{(\Sigma)} = \left(\frac{e^S}{S^n}\right)^{1/(n-1)} - G_{(S)} \quad (20)$$

$G(x)$  是我们定义的函数, 并令:  $W = \frac{2-n}{n-1}$ .

当  $W$  为不小于 0 的任意整数时:

$$G_{(x)} = \sum_{I=0}^{+\infty} \frac{x^{[(n-1)I + (n-2)]/(n-1)}}{[(n-1)I + (n-2)](n-1)^I \cdot I!} + \frac{\ln x}{(n-1)^{1/(n-1)} \cdot \left(\frac{2-n}{n-1}\right)!}$$

当  $W$  为其它任意数时:

$$G_{(x)} = \sum_{I=0}^{+\infty} \frac{x^{[(n-1)I + (n-2)]/(n-1)}}{[(n-1)I + (n-2)](n-1)^I \cdot I!}$$

式中,  $I$  为整数.  $n$  为已知值时, 对式(20)用计算机进行处理, 可求出  $S$  和  $\Sigma$  的对应值, 从而得到  $F(n, S, \Sigma)$  和  $f(S, \Sigma)$  的函数表.

函数  $F(n, S, \Sigma)$  的基本性质 使用热谱曲线的特征数据计算反应的速率常数,  $F(n, S, \Sigma)$  起着桥梁作用, 为此有必要对  $F(n, S, \Sigma)$  的基本性质进行讨论.

### 1. $F(n, S, \Sigma)$ 的定义域和值域

按照无量纲参数  $S$  和  $\Sigma$  的对应关系式(19)和(20)可知,  $S$  和  $\Sigma$  中只有一个独立变量, 我们不妨定义  $S$  为独立变量, 其定义域:

$$0 \leq S < +\infty$$

1° 当  $S \rightarrow 0$  时,  $\Sigma = S \cdot [1 + (n-1)K_n t_m] \rightarrow 0$ , 式(20)整理后两边同时取极限, 得

$$\lim_{\substack{S \rightarrow 0 \\ \Sigma \rightarrow 0}} \left[ \left(\frac{e^{\Sigma}}{\Sigma^n}\right)^{1/(n-1)} + \left(\frac{e^{\Sigma}}{\Sigma^n}\right)^{1/(n-1)} - \left(\frac{e^S}{S^n}\right)^{1/(n-1)} \right] = \lim_{\substack{S \rightarrow 0 \\ \Sigma \rightarrow 0}} [G_{(\Sigma)} - G_{(S)}] = 0$$

经变形整理得:

$$\lim_{\substack{S \rightarrow 0 \\ \Sigma \rightarrow 0}} F(n, S, \Sigma) = \lim_{\substack{S \rightarrow 0 \\ \Sigma \rightarrow 0}} \frac{1+\Sigma}{\Sigma} \cdot \left(\frac{S}{\Sigma}\right)^{1/(n-1)} = \lim_{\substack{S \rightarrow 0 \\ \Sigma \rightarrow 0}} \left(\frac{e^S}{e^\Sigma}\right)^{1/(n-1)} = 1$$

2° 当  $\Sigma \rightarrow +\infty$  时,

$$\lim_{\Sigma \rightarrow +\infty} \left[ \left(\frac{e^\Sigma}{\Sigma^n}\right)^{1/(n-1)} / \left(\frac{e^\Sigma}{\Sigma}\right)^{1/(n-1)} \right] = \lim_{\Sigma \rightarrow +\infty} \frac{1}{\Sigma} = 0 \quad (21)$$

式(20)两边同时取极限并结合式(21)得:

$$\lim_{\Sigma \rightarrow +\infty} \left[ \left(\frac{e^\Sigma}{\Sigma}\right)^{1/(n-1)} - G_{(\Sigma)} \right] = \lim_{\Sigma \rightarrow +\infty} \left[ \left(\frac{e^S}{S}\right)^{1/(n-1)} - G_{(S)} \right]$$

$$\therefore \lim_{\Sigma \rightarrow +\infty} \frac{S}{\Sigma} = 1$$

$$\lim_{\substack{\Sigma \rightarrow +\infty \\ S \rightarrow +\infty}} F(n, S, \Sigma) = \lim_{\substack{\Sigma \rightarrow +\infty \\ S \rightarrow +\infty}} \left(\frac{S}{\Sigma}\right)^{1/(n-1)} \cdot \lim_{\substack{\Sigma \rightarrow +\infty \\ S \rightarrow +\infty}} \left(1 + \frac{1}{\Sigma}\right) = 1$$

3°  $F(n, S, \Sigma)$  的极值

$$\text{令: } \phi(n, S, \Sigma) = \left(\frac{e^\Sigma}{\Sigma^n}\right)^{1/(n-1)} - \frac{1}{n-1} \int_S^\Sigma \left(\frac{e^y}{y^n}\right)^{1/(n-1)} dy = 0$$

$$M(n, S, \Sigma) = F(n, S, \Sigma) + \lambda \phi(n, S, \Sigma)$$

$\lambda$  为待定常数, 运用拉格朗日乘数法则可得:

$$\frac{\partial M}{\partial S} = S^{1/(n-1)} \cdot (\Sigma^{n/(1-n)} + \Sigma^{1/(1-n)}) + \lambda e^{S/(n-1)} = 0$$

$$\frac{\partial M}{\partial \Sigma} = n \cdot S^{1/(n-1)} + \Sigma \cdot S^{1/(n-1)} + \lambda n e^{\Sigma/(n-1)} = 0$$

消去  $\lambda$  整理得到

$$\frac{n(\Sigma^{1/(1-n)} + \Sigma^{n/(n-1)})}{n + \Sigma} \cdot e^{\Sigma/n-1} = \left(\frac{e^S}{S}\right)^{1/(n-1)} \quad (22)$$

由式(20)和(22)所确定的  $S$ 、 $\Sigma$  记为  $S^*$ 、 $\Sigma^*$ ,  $F(n, S^*, \Sigma^*)$  记为  $F^*(n, S, \Sigma)$ . 从  $F(n, S, \Sigma)$  和性质 1° 和 2° 可知,  $F^*(n, S, \Sigma)$  必为最小值. 即:

$$F^*(n, S, \Sigma) \leq F(n, S, \Sigma) \leq 1$$

2.  $F(n, S, \Sigma)$  的增减性及图形

$S \in [0, S^*]$ ,  $F(n, S, \Sigma)$  为单调减函数;

$S \in (S^*, +\infty)$ ,  $F(n, S, \Sigma)$  为单调增函数.

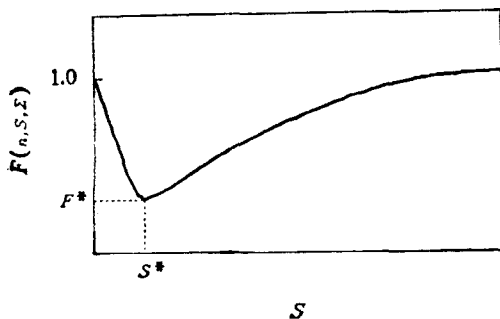


图2  $F(n, S, \Sigma)$  的图形

由  $F(n, S, \Sigma)$  的定义域和值域可知, 不论  $n$  为何值, 总有:

$$F(n, 0, 0) = F(n, +\infty, +\infty) = 1$$

这足以说明  $F(n, S, \Sigma)$  图形的形状相似, 所不同的只是最小值的大小和位置不同, 且计算结果表明  $n$  愈小,  $F^*(n, S, \Sigma)$  愈小; 反之,  $F^*(n, S, \Sigma)$  则愈大, 函数  $F(n, S, \Sigma)$  的图形如图 2 所示.

常用反应的函数表和反应级数的判据 在  $n$

为已知的任意值时, 我们都可用式(20)进行计算

机处理得到  $S$ 、 $\Sigma$  的对应关系, 再造相应的  $F(n, S, \Sigma)$  和  $f(S, \Sigma)$  的函数表. 实际使用时, 用从热谱曲线上得到的  $a_m^*/A$  的值, 查  $F(n, S, \Sigma)$  和相应的  $f(S, \Sigma)$  表, 得出  $f(S, \Sigma)$  的值, 代入式(15)就可计算出反应的速率常数. 考虑到文章篇幅和实际使用本文只列出常用反应的函数表.

## 1. 常用反应的函数表

1° 零级反应 ( $n=0$ )

由式(11)可知:  $K_0 = \Delta_m/A$ ,  $k_0 = K_0 c_0$

此类反应的速率常数等于稳态峰高除以曲线下的峰面积, 不需要函数表, 故十分方便。

2° 二分之一级 ( $n=0.5$ )

$$F(1/2, S, \Sigma) = \frac{\Sigma}{S} \cdot f(S, \Sigma) f(S, \Sigma) = \frac{1+\Sigma}{S}, \quad K_{1/2} = \frac{\Delta_m}{a_m^*} \cdot f(S, \Sigma)$$

$$k_{1/2} = K_{1/2} c_0^{-1/2}, \quad \Sigma = S - \frac{1}{2} \ln(2S+1), \quad F^*(1/2, 1.374, 0.713) = 0.6475$$

表1  $F(1/2, S, \Sigma)$  与  $f(S, \Sigma)$  的对应关系

$S$	$\Sigma$	$F(1/2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$	$S$	$\Sigma$	$F(1/2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$	$S$	$\Sigma$	$F(1/2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$
3.700	2.636	0.70	0.982	7.300	5.926	0.77	0.948	14.50	12.80	0.84	0.951
4.110	2.999	0.71	0.973	8.000	6.583	0.78	0.947	16.20	14.44	0.85	0.953
4.550	3.394	0.72	0.965	8.800	7.338	0.79	0.947	18.12	16.31	0.86	0.955
5.000	3.801	0.73	0.960	9.680	8.173	0.80	0.947	20.40	18.53	0.87	0.957
5.510	4.267	0.74	0.955	10.67	9.117	0.81	0.948	23.16	21.23	0.88	0.959
6.100	4.810	0.75	0.952	11.78	10.18	0.82	0.949	26.50	24.51	0.89	0.962
6.650	5.320	0.76	0.950	13.06	11.41	0.83	0.950	30.55	28.49	0.90	0.965
								35.66	33.52	0.91	0.968

3° 二分之二级 ( $n=1$ )

$$\text{令 } R = \Sigma = S + (n-1)kt_m = S$$

利用罗必塔法则, 式(18)可化为:

$$e^{-K_1 t_m} = R^{1/1-R}, \quad F(R) = \lim_{n \rightarrow 1} F(n, S, \Sigma) = (1+R)R^{R/1-R}$$

$$K_1 = k_1 = \frac{\Delta_m}{a_m^*} \cdot f(R), \quad f(R) = \frac{1+R}{R}, \quad F^*(1) = \frac{2}{e}.$$

以上基本公式及最小值均和文献[1]相同。

表2  $F(R)$  与  $f(R)$  的对应关系

$R$	$F(R)$	$f(R)$	$R$	$F(R)$	$f(R)$	$R$	$F(R)$	$f(R)$	$R$	$F(R)$	$f(R)$
2.000	0.75	1.500	4.820	0.80	1.210	9.760	0.85	1.100	21.12	0.90	1.050
2.500	0.76	1.420	5.570	0.81	1.180	11.27	0.86	1.090	25.25	0.91	1.040
3.010	0.77	1.330	6.410	0.82	1.160	13.06	0.87	1.080	30.62	0.92	1.030
3.560	0.78	1.280	7.370	0.83	1.140	15.22	0.88	1.070			
4.160	0.79	1.240	8.480	0.84	1.120	17.86	0.89	1.060			

4° 二分之三级 ( $n=1.5$ )

$$F(3/2, S, \Sigma) = \frac{(1+\Sigma) \cdot S^2}{\Sigma^3}, \quad K_{3/2} = \frac{\Delta_m}{a_m^*} \cdot f(S, \Sigma),$$

$$f(S, \Sigma) = \frac{1+\Sigma}{S}, \quad F^*(3/2, 0.919, 1.366) = 0.7842$$

表 3  $F(3/2, S, \Sigma)$  与  $f(S, \Sigma)$  的对应关系

$S$	$\Sigma$	$F(3/2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$	$S$	$\Sigma$	$F(3/2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$	$S$	$\Sigma$	$F(3/2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$
1.442	1.989	0.79	2.073	6.094	7.062	0.85	1.323	19.043	20.450	0.91	1.126
2.063	2.700	0.80	1.794	7.326	8.359	0.86	1.278	23.654	25.146	0.92	1.105
2.692	3.402	0.81	1.635	8.789	9.898	0.87	1.239	29.981	31.473	0.93	1.086
3.380	4.175	0.82	1.526	10.584	11.753	0.88	1.205	38.644	40.348	0.94	1.070
4.157	4.999	0.83	1.443	12.781	14.023	0.89	1.175				
5.051	5.956	0.84	1.377	15.532	16.851	0.90	1.149				

5° 二分之四级 ( $n=2$ )

$$F(2, S, \Sigma) = \frac{(1+\Sigma)S}{\Sigma^2}, \quad f(S, \Sigma) = \frac{1+\Sigma}{S},$$

$$K_2 = k_2 c_0 = \frac{A_m}{a_m^*} \cdot f(S, \Sigma), \quad F^*(2, 0.650, 1.370) = 0.8155$$

以上基本公式及最小值和文献[1]完全相同。

表 4  $F(2, S, \Sigma)$  与  $f(S, \Sigma)$  的对应关系

$S$	$\Sigma$	$F(2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$	$S$	$\Sigma$	$F(2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$	$S$	$\Sigma$	$F(2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$
1.287	2.263	0.82	2.534	4.656	6.277	0.86	1.563	11.651	13.878	0.90	1.277
1.980	3.145	0.83	2.093	5.879	7.642	0.87	1.470	14.688	17.086	0.91	1.231
2.730	4.051	0.84	1.850	7.415	9.329	0.88	1.398	18.723	21.307	0.92	1.191
3.646	5.125	0.85	1.680	9.301	11.368	0.89	1.330	24.257	27.046	0.93	1.156

6° 二分之五级 ( $n=2.5$ )

$$F(5/2, S, \Sigma) = \frac{1+\Sigma}{\Sigma} \cdot \left(\frac{S}{\Sigma}\right)^{2/3}, \quad K_{5/2} = \frac{A_m}{a_m^*} \cdot f(S, \Sigma),$$

$$f(S, \Sigma) = \frac{1+\Sigma}{S}, \quad F^*(5/2, 0.644, 1.689) = 0.8373$$

表 5  $F(5/2, S, \Sigma)$  与  $f(S, \Sigma)$  的对应关系

$S$	$\Sigma$	$F(5/2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$	$S$	$\Sigma$	$F(5/2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$	$S$	$\Sigma$	$F(5/2, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$
1.000	2.253	0.84	3.253	5.050	7.400	0.88	1.663	15.100	18.505	0.92	1.291
1.838	3.425	0.85	2.418	6.650	9.241	0.89	1.540	20.000	23.719	0.93	1.236
2.272	4.559	0.86	2.058	8.800	11.654	0.90	1.437				
3.750	5.857	0.87	1.828	11.350	14.472	0.91	1.363				

7° 二分之六级 ( $n=3$ )

$$F(3, S, \Sigma) = \frac{1+\Sigma}{\Sigma} \cdot \left(\frac{S}{\Sigma}\right)^{1/2}, \quad f(S, \Sigma) = \frac{1+\Sigma}{S},$$

$$K_3 = k_3 c_0^2 = \frac{A_m}{a_m^*} \cdot f(S, \Sigma), \quad F^*(3, 0.465, 1.6455) = 0.8546$$

表 6  $F(3, S, \Sigma)$  与  $f(S, \Sigma)$  的对应关系

$S$	$\Sigma$	$F(3, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$	$S$	$\Sigma$	$F(3, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$	$S$	$\Sigma$	$F(3, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$
1.222	2.958	0.86	3.238	6.500	9.748	0.90	1.653	22.680	27.574	0.94	1.259
2.170	4.340	0.87	2.460	8.82	12.432	0.91	1.522	32.850	38.310	0.95	1.196
3.255	5.783	0.88	2.083	11.985	15.984	0.92	1.417				
4.680	7.568	0.89	1.830	16.420	20.848	0.93	1.330				

## 2. 反应级数的判断

对于一个未知级数的反应, 可使用无量纲参数法, 同时得出反应的级数和速率常数.

首先我们分别做初始浓度为  $c_1, c_2, \dots, c_N$  的一系列实验, 从热谱曲线上得到一系列  $a_m^*$  与  $A$  的比值  $F_1, F_2, \dots, F_N$ ; 然后假定所研究的化学反应体系其反应级数可能为  $1/2, 2/2, 3/2$  等中的一种, 分别查相应无量纲参数法的函数表, 求出各级数下一组速率常数  $K_n^1, K_n^2, K_n^3, \dots, K_n^N$ , 如  $n=1/2$ , 则为  $K_{1/2}^1, K_{1/2}^2, \dots, K_{1/2}^N$ . 对  $K_n = k_n c_0^{n-1}$  两边取常用对数,  $\lg K_n = \lg k_n + (n-1)\lg c_0$ , 在每一假定级数下, 均以  $\lg K_n$  对  $\lg c_0$  作图. 若某一级数下作图满足线性关系, 则该直线的斜率就是反应的级数, 且和假设值吻合, 截距就是反应速率的常用对数值; 若线性关系不太理想, 可在已得出的结果附近重新取几个值, 如  $n=1/2$ , 可再取  $n$  为:  $2/5, 3/5$  等中的一种, 重复上述过程, 即可得出结果. 否则, 该反应体系不可用本法研究.

## 讨 论

本文提出的动力学模型是在量热体系内部的搅拌热、蒸发热、混合热和稀释热完全消除的基础上, 选用 Tian's 方程作为量热体系的理论模型而建立起来的, 其正确性可由级数等于 1 和 2 得到旁证.  $n$  为分数时, 模型同样成立, 另文报道.

## 参 考 文 献

- [1] Deng Yu, Qing Ziming, Wu Xiaoping, *Thermochimica Acta*, **1988**, 123, 213.
- [2] Deng Yu, Zeng Xianchen, Chang Yuangqing, *Thermochimica Acta*, **1990**, 169, 223.
- [3] 邓 郁, 徐映宏, 高等学校化学学报, **1985**, 6, 714.
- [4] 曾宪诚, 秦自明, 物理化学学报, **1985**, 1, 258.
- [5] 秦自明, 吴小平, 邓 郁, 物理化学学报, **1987**, 3, 22.
- [6] 吴小平, 秦自明, 邓 郁, 高等学校化学学报, **1987**, 8, 55.
- [7] 王瑞林, 硕士论文, 四川大学, 成都, **1988**.

## Studies on Thermokinetics

### XV. Thermokinetics Method for Fractional Order Reactions

Wang, Rui-Lin\* Qin, Zi-Ming Deng, Yu

(*Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064*)

#### Abstract

On the theoretical basis of thermokinetics and the general thermokinetic equations of the  $n$ -th order reactions, a thermokinetic method for a variety of fractional order reactions has been established and verified by applying it to 1st order and 2nd order reactions with the resulting basic thermokinetic formulas being quite the same as that in the literature. Various functional tables for related dimensionless parameters in the basic formulas of this method have been worked out by M-340 computer. The main properties as well as the graphs of some functions have been thoroughly discussed.