

化学工程与技术丛书  
《高等反应工程教程》配套学习参考书

# 高等反应工程教程 例题与习题

(附MATLAB算例)

朱开宏 程振民 编著



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

化学工程与技术丛书

《高等反应工程教程》配套学习参考书

# 高等反应工程教程 例题与习题 (附 MATLAB 算例)

朱开宏 程振民 编著

 华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

## 图书在版编目(CIP)数据

高等反应工程教程例题与习题(附 MATLAB 算例)/朱开宏,程振民编著.  
—上海:华东理工大学出版社,2012.10

ISBN 978-7-5628-3383-3

I. ①高… II. ①朱… ②程… III. ①化学反应工程-高等学校-习题集  
IV. ①TQ03-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 236227 号

化学工程与技术丛书

## 高等反应工程教程例题与习题(附 MATLAB 算例)

---

编 著 / 朱开宏 程振民

责任编辑 / 马夫娇

责任校对 / 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

(021)64251137(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 11.5

字 数 / 278 千字

版 次 / 2012 年 10 月第 1 版

印 次 / 2012 年 10 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-3383-3

定 价 / 35.00 元

联系我们:电子邮箱 [press@ecust.edu.cn](mailto:press@ecust.edu.cn)

官方微博 [e.weibo.com/ecustpress](http://e.weibo.com/ecustpress)

# 前 言

同本科生教学目标相比,研究生教学重在培养学术研究能力、分析及解决问题的能力,要做到这一点必须遵循认识发展规律,对研究生进行从理论到实践,再从实践到理论的螺旋上升式能力培养。

如果将教材的内容看作理论来源,那么习题计算可看作是对理论掌握的一种检验,并且可通过对习题的练习激发学生对理论学习和理论研究的兴趣。本书即是针对化学工程专业研究生教材——《高等反应工程教程》(程振民等,编著,华东理工大学出版社,2010)配套编写的。本书特色有以下三点。

(1) 注重对学生进行解题思路的培养。书中每一道题都不是一下子就能找到解题思路的,本书通过实例讲解如何先将这些不规范的实际问题转化为标准的、定义规范的科学问题(如内扩散、外扩散),再根据科学问题的理论模式将问题解决,达到举一反三的效果。

(2) 例题和习题均具代表性,每道题都各具特色,是对不同类型工程实际问题的反映,可增强读者面向实际解决问题的能力。

(3) 部分例题提供了 MATLAB 语言源程序。为便于尚不熟悉 MATLAB 语言的读者阅读这些程序,特编写了“MATLAB 语言简介”作为本书的附录。

本书以《化学反应工程分析例题与习题(MATLAB 版)》(朱开宏编著,华东理工大学出版社,2005)为基础,该书起到很好的教学辅导作用。然而在使用过程中发现因大学阶段学习背景不同,研究生反应工程基础知识相差很大,即使借助该书,部分同学仍然对许多问题感到困惑。根据这种情况我们对原书进行了补充修订,说明如下。

(1) 对每章均补充了内容简介和学习要求,这不仅增强了本书的可独立阅读性,读者也可通过阅读简介快速把握重点,有利于加深理解教材内容。

(2) 对原书某些习题进行了修正,使其更加严谨。例如原书习题 6-6 的液相体积与液膜体积之比采用的是假定值 400,而本书习题 8-5 则是经计算得出该值为 60,并给出了计算过程。

(3) 增加了解题思路分析和中间过程,力图更加便于读者理解。例如,第一章增加



了化学计量矩阵的中间演算,列出了复杂反应体系的物料衡算式;对若干习题给出了不同的解题方法,如习题 1-3、习题 5-9 等;对一些不易看懂的图给出了解释,如习题 2-13 等。

(4) 增加了各章例题,使关键知识点的覆盖更加全面。

本书前言和内容修订由程振民完成,博士研究生岳志帮助完成了书稿编录。

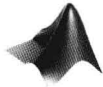
由于作者水平所限,本书存在的不足或疏漏难以避免,恳请从事化学反应工程教学的同行和广大读者不吝指正。

编 者

2012 年 7 月

# 目 录

<b>第 1 章</b>	<b>复杂化学反应体系的定量表征</b> .....	1
1.1	学习目标 .....	1
1.2	知识点归纳 .....	1
1.3	算例解析 .....	3
1.4	习题解答 .....	8
<b>第 2 章</b>	<b>理想均相反应器分析</b> .....	20
2.1	学习目标 .....	20
2.2	知识点归纳 .....	20
2.3	算例解析 .....	22
2.4	习题解答 .....	28
<b>第 3 章</b>	<b>化学反应器中的混合现象</b> .....	41
3.1	学习目标 .....	41
3.2	知识点归纳 .....	41
3.3	算例解析 .....	43
3.4	习题解答 .....	49
<b>第 4 章</b>	<b>外部传递过程对非均相催化反应的影响</b> .....	56
4.1	学习目标 .....	56
4.2	知识点归纳 .....	56
4.3	算例解析 .....	57
4.4	习题解答 .....	63
<b>第 5 章</b>	<b>内部传递对气固相催化反应过程的影响</b> .....	66
5.1	学习目标 .....	66
5.2	知识点归纳 .....	66
5.3	算例解析 .....	68
5.4	习题解答 .....	71



<b>第 6 章 固定床反应器</b> .....	81
6.1 学习目标 .....	81
6.2 知识点归纳 .....	81
6.3 算例解析 .....	83
6.4 习题解答 .....	106
<b>第 7 章 流化床反应器</b> .....	117
7.1 学习目标 .....	117
7.2 知识点归纳 .....	117
7.3 算例解析 .....	120
7.4 习题解答 .....	122
<b>第 8 章 气液反应和反应器</b> .....	126
8.1 学习目标 .....	126
8.2 知识点归纳 .....	126
8.3 算例解析 .....	128
8.4 习题解答 .....	133
<b>第 9 章 气液固三相反应器</b> .....	138
9.1 学习目标 .....	138
9.2 知识点归纳 .....	138
9.3 算例解析 .....	140
9.4 习题解答 .....	147
<b>附录 MATLAB 语言简介</b> .....	154
<b>参考文献</b> .....	176

# 复杂化学反应体系的定量表征

## 1.1 学习目标

(1) 根据反应方程式写出化学计量系数矩阵,计算独立反应数并写出独立反应;掌握原子矩阵法的原理并对计算结果进行分析。

(2) 采用化学进程法写出复杂反应体系的物料组成,采用自由能最小法计算复杂反应的平衡组成。

(3) 能够根据不同反应控制步骤和反应类型写出表面催化反应动力学方程,并能根据实验数据推测反应机理和估计动力学参数。

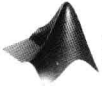
(4) 重点习题:1-1, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-8, 1-9。

## 1.2 知识点归纳

### 1. 反应体系的化学计量学分析

在一个存在多个反应的复杂反应体系中,常常可以发现其中某些反应的化学计量方程可以由其他反应的化学计量方程的线性组合得到,即这些反应在化学计量学上并不都是独立的。在一个反应体系中,互相独立的反应的最大个数称为该反应体系的独立反应数。当仅关心反应体系的初始状态(如反应器进口状态)和终了状态(如反应器出口状态),而不关心过程进行的具体历程和速率时,利用独立反应和独立反应数的概念,往往可使反应体系的物料衡算和能量衡算大为简化。但独立反应概念的意义仅限于化学计量学上,未选作独立反应的反应并不是不存在的。当考察反应过程进行的速率时,必须计及所有实际发生的反应,而不仅仅是独立反应。对反应组分和化学反应数目均较多的复杂体系,很难凭直觉确定独立反应数,而必须借助数学方法。





(1) 化学计量系数矩阵法。这种方法适用于根据化学知识能够写出各反应组分间可能存在的反应的化学计量式,即化学计量系数矩阵已知的情况。独立反应数也就是化学计量系数矩阵中独立的行向量数。由线性代数知识可知,矩阵中独立行向量(或列向量)数即为矩阵的秩。对反应体系的化学计量系数矩阵进行初等变换,确定其秩,即可确定该反应体系的独立反应数,并选择一组独立反应。

(2) 原子矩阵法。这种方法可用于反应体系中存在的反应以及这些反应的化学计量方程是什么均不清楚,而只知道反应体系中所存在哪些组分的场合。原子矩阵法的理论基础是:在反应过程中,虽然各元素的原子可以重新组合,但每一种元素的原子数目在反应前后是不变的。

## 2. 复杂反应体系的化学平衡计算

(1) 平衡常数法。在对复杂反应体系进行物料衡算时,已知一组独立反应中各关键组分的反应量后,即可根据化学计量关系求得其余组分的反应量。因此,在求解复杂反应体系的化学平衡问题时,首先应该通过化学计量学分析确定一组独立反应和相应的关键组分,然后利用体系的最终状态是化学平衡状态这一约束条件确定关键组分的反应量和体系的化学平衡组成。

(2) 自由能最小法。当独立反应数目很大时,平衡常数法需联立求解多个非线性方程,计算工作量很大,这时以采用自由能最小法为宜。自由能最小法即在满足各元素原子衡算的前提下,求体系自由能为最小的组成。最常用的最优化算法是拉格朗日乘子法,通过计算拉格朗日函数对各组分物质的量的导数,并令其为 0 得到多个未知变量的方程组,联立求解得到各组分的物质的量和拉格朗日乘子。教材例 1-5 采用自由能最小法在 1 000K 和 0.1 MPa 下甲烷、水蒸气进料物质的量之比为 2 : 3 条件下甲烷水蒸气转化制合成气的反应平衡组成。

## 3. 催化反应动力学

双曲线型方程是表面催化反应动力学方程的特征,它是由 Hinshelwood 研究气固相催化反应动力学时,根据 Langmuir 的均匀表面吸附理论导出的,其后 Hougen 和 Watson 用此模型成功地处理了许多气固相催化反应,使它成为一种广泛应用的方法。因此,双曲线型动力学方程又被称为 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(L-H-H-W)方程。双曲线型反应动力学模型的基本假定是:①催化剂的所有活性中心的动力学性质和热力学性质都是均一的,吸附分子间除了对活性中心的竞争外,不存在其他相互作用;②吸附、反应、脱附三步骤中有一个步骤是速率控制步骤,其余步骤被认为处于平衡状态;③方程中的所有参数都根据反应的实验数据确定,不独立进行吸附常数的测定;④对表面反应的详细机理不作任何假设。

## 4. 反应动力学的实验研究方法

动力学研究采用的实验反应器主要类型有:积分反应器、微分反应器、无梯度循环反应器、脉冲反应器、瞬态响应反应器。在选择实验室反应器时,通常需要考虑以下因素:①取样和分析简便;②等温性(或绝热性)好;③流型接近活塞流或全混流;④停留时间能精确确定;⑤实验数据容易处理;⑥结构简单、造价低。一种实验反应器很难同时满足这六个条件,所以需要根据研究目的和反应过程的特征进行权衡和选择。动力学数据获得后建立反应动力



学模型一般要经过模型筛选、实验数据拟合和模型的显著性检验三个步骤,这三个步骤并不是截然分开的,而往往是交叉进行的。

### 1.3 算例解析

#### 例 1-1(教材例 1-4)

用平衡常数法计算甲烷水蒸气转化反应的化学平衡组成

甲烷水蒸气转化制合成气可用下列两个独立反应描述反应过程中组成的变化



计算在 1 000 K、1.2 MPa、蒸汽/甲烷进料物质的量之比为 6 的条件下该反应体系的化学平衡组成。

已知 1 000 K 时,上述两个反应的化学平衡常数分别为 0.267 22 和 1.368。

**解:**以 1 mol 甲烷为基准,设达到化学平衡时反应(1)的反应程度为获得  $\xi_1$  (mol) 甲烷,反应(2)的反应程度为消耗  $\xi_2$  (mol) 水蒸气,根据化学计量方程可写出化学平衡时各组分的物质的量:

CH <sub>4</sub> (M)	1 - $\xi_1$
H <sub>2</sub> O(W)	6 - $\xi_1$ - $\xi_2$
H <sub>2</sub> (H)	3 $\xi_1$ + $\xi_2$
CO	$\xi_1$ - $\xi_2$
CO <sub>2</sub>	$\xi_2$
总物质的量( $n_t$ )	7 + 2 $\xi_1$

于是,可得化学平衡方程为

$$\frac{n_{\text{H}}^3 n_{\text{CO}} p_t^2}{n_{\text{M}} n_{\text{W}} n_t^2} = \frac{(3\xi_1 + \xi_2)^3 (\xi_1 - \xi_2) 1.2^2}{(1 - \xi_1)(6 - \xi_1 - \xi_2)(7 + 2\xi_1)^2} = 0.267 22$$

$$\frac{n_{\text{H}} n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}} n_{\text{W}}} = \frac{(3\xi_1 + \xi_2) \xi_2}{(\xi_1 - \xi_2)(6 - \xi_1 - \xi_2)} = 1.368$$

用 MATLAB 语言的 fsolve 解算子求解上述非线性代数方程组,设反应程度  $\xi_1$  和  $\xi_2$  的初值分别为 0.8 和 0.3,求解程序如下。

```
function ChemEqui
% 平衡常数法计算甲烷水蒸气转化反应的化学平衡组成
x0 = [0.8, 0.3]
x = fsolve(@equi, x0)

function f = equi(x)
```

```
f1 = (3 * x(1) + x(2)) ^ 3 * (x(1) - x(2)) * 144 - 26.722 * (1 - x(1)) *
(6 - x(1) - x(2)) * (7 + 2 * x(1)) ^ 2
f2 = (3 * x(1) + x(2)) * x(2) - 1.368 * (x(1) - x(2)) * (6 - x(1) - x(2))
f = [f1, f2]
```

运行上述程序得

$$\xi_1 = 0.8600, \xi_2 = 0.5717$$

化学平衡时各组分的摩尔分数为

CH <sub>4</sub>	1.61%	CO	3.31%
H <sub>2</sub> O	52.39%	CO <sub>2</sub>	6.56%
H <sub>2</sub>	36.14%		



### 例 1-2(教材例 1-5)

采用自由能最小法计算甲烷水蒸气转化反应的化学平衡组成

在 1 000 K、0.1 MPa 条件下进行甲烷水蒸气转化合成气的反应,甲烷、水蒸气进料物质的量之比为 2 : 3,用自由能最小法计算此反应条件下体系的平衡组成。

在此反应条件下各组分的标准自由能分别为

$$\begin{aligned} G_{\text{CH}_4}^\ominus &= 19.3 \text{ kJ/mol} \\ G_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus &= -192.6 \text{ kJ/mol} \\ G_{\text{CO}}^\ominus &= -200.6 \text{ kJ/mol} \\ G_{\text{CO}_2}^\ominus &= -395.9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

单质 H<sub>2</sub> 标准自由能为零。

解:令组分 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 编号分别为 1、2、3、4、5,参照教材第 13 页的式(1-33)写出下列 5 个方程

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 \quad & 19.3 \times 1000 + RT \ln \left[ \frac{N_1}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right] + \lambda_C + 4\lambda_H = 0 \\ \text{H}_2\text{O} \quad & -192.6 \times 1000 + RT \ln \left[ \frac{N_2}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right] + 2\lambda_H + \lambda_O = 0 \\ \text{CO} \quad & -200.6 \times 1000 + RT \ln \left[ \frac{N_3}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right] + \lambda_C + \lambda_O = 0 \\ \text{CO}_2 \quad & -395.9 \times 1000 + RT \ln \left[ \frac{N_4}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right] + \lambda_C + 2\lambda_O = 0 \end{aligned}$$



$$H_2 \quad RT \ln \left[ \frac{N_5}{\sum_{i=1}^5 N_i} \right] + 2\lambda_H = 0$$

由于甲烷、水蒸气进料物质的量之比为 2 : 3, 以 2 mol CH<sub>4</sub> 为基准时, 三种元素的原子衡算方程为

$$\begin{aligned} C \quad N_1 + N_3 + N_4 &= 2 \\ H \quad 4N_1 + 2N_2 + 2N_5 &= 14 \\ O \quad N_3 + 2N_4 + N_2 &= 3 \end{aligned}$$

$RT=8\,314$  J/mol。用 MATLAB 语言的 fsolve 求解上述 8 个方程, 程序如下所列。

```
function ChemEqui2
% 最小自由能法计算甲烷水蒸气转化反应的化学平衡组成
Format long
% x(1):CH4 物质的量;x(2):H2O 物质的量;x(3):CO 物质的量;x(4):CO2 物质的量;
% x(5):H2 物质的量;x(6):拉格朗日乘子 1;x(7):拉格朗日乘子 2;
% x(8):拉格朗日乘子 3;
x0 = [0.10,0.70,1.2,0.3,6,5000,1500,180000];
x = fsolve(@equi2,x0)

function f = equi2(x)
f1 = 19.3 * 1000 + 8314 * log(x(1)/(x(1) + x(2) + x(3) + x(4) + x(5))) + x(6)
    + 4 * x(7);
f2 = -192.6 * 1000 + 8314 * log(x(2)/(x(1) + x(2) + x(3) + x(4) + x(5))) +
    2 * x(7) + x(8);
f3 = -200.6 * 1000 + 8314 * log(x(3)/(x(1) + x(2) + x(3) + x(4) + x(5))) +
    x(6) + x(8);
f4 = -395.9 * 1000 + 8314 * log(x(4)/(x(1) + x(2) + x(3) + x(4) + x(5))) +
    x(6) + 2 * x(8);
f5 = 8314 * log(x(5)/(x(1) + x(2) + x(3) + x(4) + x(5))) + 2 * x(7);
f6 = x(1) + x(3) + x(4) - 2;
f7 = 4 * x(1) + 2 * x(2) + 2 * x(5) - 14;
f8 = x(3) + 2 * x(4) + x(2) - 3;
f = [f1,f2,f3,f4,f5,f6,f7,f8];
```

运行上述程序得到各组分物质的量:

$$N_1 = 0.1707 \text{ mol}$$

$$N_2 = 0.8686 \text{ mol}$$

$$N_3 = 1.5272 \text{ mol}$$

$$N_4 = 0.3021 \text{ mol}$$

$$N_5 = 5.7901 \text{ mol}$$

$$\sum_{i=1}^5 N_i = 8.6587 \text{ mol}$$

以及  $\lambda_C = 6.654, \lambda_H = 1.673, \lambda_O = 208.372$ 。

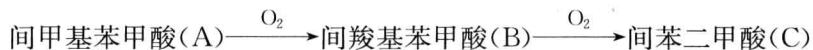
于是,平衡组成为

$$y_1 = 1.97\%, y_2 = 1.00\%, y_3 = 17.64\%, y_4 = 3.49\%, y_5 = 66.87\%。$$

### 例 1-3

#### 间甲基苯甲酸液相催化氧化反应动力学研究

在一间歇反应器中进行间甲基苯甲酸液相催化氧化为间苯二甲酸的反应动力学研究。该反应为一串联反应过程



当反应温度为  $180^\circ\text{C}$ , 催化剂浓度为  $\text{Co}^{2+} \quad 200 \text{ ppm}$  [ $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$  (体积分数), 全书同],  $\text{Mn}^{2+} \quad 400 \text{ ppm}$ ,  $\text{Br}^- \quad 600 \text{ ppm}$  时, 实验测得不同反应时间的间甲基苯甲酸和间羧基苯甲酸浓度如表 1-1 所列。

表 1-1 不同反应时间的间甲基苯甲酸和间羧基苯甲酸浓度

时间/min	0	3	5	7	9	11	13	14
间甲基苯甲酸 浓度/(mol/L)	0.0493	0.0411	0.0303	0.0151	0.0100	0.0056	0.0020	0.0003
间羧基苯甲酸 浓度/(mol/L)	0	0.0041	0.0049	0.0043	0.0026	0.0016	0.0008	0.0003

已知上述两反应的动力学方程为如下形式

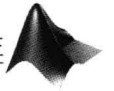
$$-r_1 = -\frac{k_1 c_A}{1 + K_1 c_A}$$

$$-r_2 = -\frac{k_2 c_B}{1 + K_2 c_B}$$

试用非线性最小二乘拟合确定各动力学参数。

解: 间甲基苯甲酸和间羧基苯甲酸的物料衡算方程分别为

$$\frac{dc_A}{dt} = -\frac{k_1 c_A}{1 + K_1 c_A}$$



$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 c_A}{1 + K_1 c_A} - \frac{k_2 c_B}{1 + K_2 c_B}$$

初始条件为  $t=0$  时,  $c_{A0}=0.0493$   $c_{B0}=0$

假定物料衡算方程中各参数的数值后,可用 MATLAB 语言的 ode45 解算子求解上述微分方程组,得到不同反应时间的间甲基苯甲酸和间羧基苯甲酸浓度的计算值;以间甲基苯甲酸和间羧基苯甲酸浓度计算值和实验值的残差平方和为目标函数

$$f(\text{OBJ}) = \min \left[ \sum_{j=1}^8 (c_{\text{Acal},j} - c_{\text{Aexp},j})^2 + \sum_{j=1}^8 (c_{\text{Bcal},j} - c_{\text{Bexp},j})^2 \right]$$

用 MATLAB 语言的 lsqnonlin 解算子求解上述最优化问题即可确定动力学方程中的各参数。完整的计算程序如下所列。

```
function piadatfit
% 间甲基苯甲酸液相催化氧化动力学数据拟合
% 输入实验数据
tspan = [0 3 5 7 9 11 13 14];
cexp = [0.04930;0.0411 0.0041;
        0.0303 0.0049;0.0151 0.0043;0.0100 0.0026;
        0.0056 0.0016;0.0020 0.0008;0.0003 0.0003];
c0 = [0.0493 0];
% 输入参数初值及范围
k0 = [0.3280 1.6360];
LB = [0 0 0 0];
UB = [+ inf + inf + inf + inf];
% 非线性最小二乘拟合
[k,resnorm,residual] = lsqnonlin(@objpia,k0,LB,UB,[],cexp,tspan,c0)
% 拟合结果标绘
[tplot cplot] = ode45(@piakin,tspan,c0,[],k);
plot(tspan,cexp(:,1),'bx',tplot,cplot(:,1),'b-',tspan,cexp(:,2),
'ko',tplot,cplot(:,2),'k-')
xlabel('time(min)')
ylabel('concentration(mol/L)')
legend('cAexp','cAcal','cBexp','cBcal')

function f = objpia(k0,cexp,tspan,c0)
% 最小二乘拟合目标函数
[t c] = ode45(@piakin,tspan,c0,[],k0);
f1 = c(:,1) - cexp(:,1);
f2 = c(:,2) - cexp(:,2);
```



```
f = [f1;f2];
```

```
function dcdt = piakin(t,c,k)
% 反应动力学方程
r1 = k(1) * c(1)/(1 + k(2) * c(1));
r2 = k(3) * c(2)/(1 + k(4) * c(2));
dcdt(1) = - r1;
dcdt(2) = r1 - r2;
dcdt = dcdt';
```

运行上述程序得

$$k_1=1.3103 \quad K_1=271.8319 \quad k_2=2.5268 \quad K_2=347.5588$$

不同反应时间间甲基苯甲酸和间羧基苯甲酸浓度模型计算值与实验值的比较如图 1-1 所示。

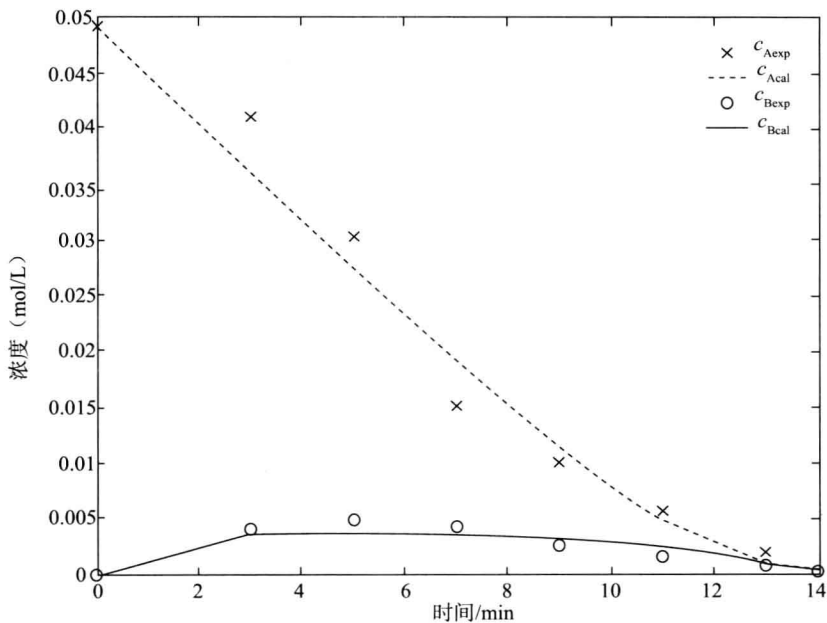


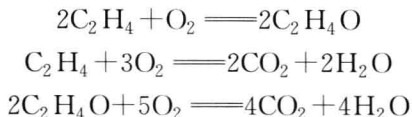
图 1-1 间甲基苯甲酸和间羧基苯甲酸浓度模型计算值与实验值的比较

## 1.4 习题解答



1-1

用化学计量系数矩阵法确定下列反应系统有多少独立反应,并写出一组独立反应。



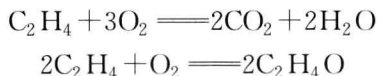
### 解题思路及答案

本题的求解与教材第3页的例1-1相似。

(1) 写出化学计量系数矩阵。将反应物与产物写在反应方程同一侧,使另一侧为0。由于反应物被消耗,产物被生成,因此,反应物系数为负号,产物系数为正号。

(2) 对上述矩阵进行线性变换。注意只能进行行变换,列变换代表不同组分相加减,没有物理意义。

(3) 根据最终变换可得其秩为2,所以独立反应数为2。第一行元素全为0,说明第一个反应不存在。根据第二行和第三行矩阵元素对应的反应组分可写出独立反应为



计算过程如下

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccc} \text{C}_2\text{H}_4 & \text{O}_2 & \text{C}_2\text{H}_4\text{O} & \text{CO}_2 & \text{H}_2\text{O} \end{array} \\
 \left[ \begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 2 & 0 & 0 \\ -1 & -3 & 0 & 2 & 2 \\ 0 & -5 & -2 & 4 & 4 \end{array} \right] \xrightarrow{(3)+(1)} \begin{array}{ccccc} \text{C}_2\text{H}_4 & \text{O}_2 & \text{C}_2\text{H}_4\text{O} & \text{CO}_2 & \text{H}_2\text{O} \\ \left[ \begin{array}{ccccc} -2 & -6 & 0 & 4 & 4 \\ -1 & -3 & 0 & 2 & 2 \\ 0 & -5 & -2 & 4 & 4 \end{array} \right] \\
 \\
 \begin{array}{ccccc} \text{C}_2\text{H}_4 & \text{O}_2 & \text{C}_2\text{H}_4\text{O} & \text{CO}_2 & \text{H}_2\text{O} \\
 \xrightarrow{-2 \times (2) + (1)} \left[ \begin{array}{ccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -3 & 0 & 2 & 2 \\ 0 & -5 & -2 & 4 & 4 \end{array} \right] \\
 \\
 \begin{array}{ccccc} \text{C}_2\text{H}_4 & \text{O}_2 & \text{C}_2\text{H}_4\text{O} & \text{CO}_2 & \text{H}_2\text{O} \\
 \xrightarrow{2 \times (2) - (3)} \left[ \begin{array}{ccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -3 & 0 & 2 & 2 \\ -2 & -1 & 2 & 0 & 0 \end{array} \right]
 \end{array}
 \end{array}$$

### 1-2

用原子矩阵法确定下列反应系统的独立反应数,并写出一组独立反应。

- $\text{NH}_3, \text{O}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{OCH}_3$
- $\text{H}_2\text{S}, \text{O}_2, \text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{S}$

### 解题思路及答案

本题的求解与教材第5页的例1-2相似。

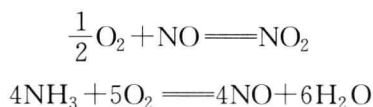
- 解题 (1) 写出反应体系的原子矩阵





$$\begin{array}{c}
 \text{NH}_3 \quad \text{O}_2 \quad \text{NO} \quad \text{NO}_2 \quad \text{H}_2\text{O} \\
 \text{N} \\
 \text{H} \\
 \text{O}
 \end{array}
 \begin{bmatrix}
 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\
 3 & 0 & 0 & 0 & 2 \\
 0 & 2 & 1 & 2 & 1
 \end{bmatrix}$$

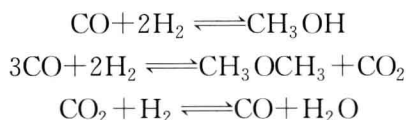
(2) 对上述矩阵进行线性变换后求得原子矩阵的秩为 3, 而组分数为 5, 所以该系统的独立反应数为 2。可供选择的一组独立反应为



2. 解题 (1) 写出反应体系的原子矩阵

$$\begin{array}{c}
 \text{CO} \quad \text{CO}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{CH}_3\text{OH} \quad \text{CH}_3\text{OCH}_3 \quad \text{H}_2\text{O} \\
 \text{C} \\
 \text{O} \\
 \text{H}
 \end{array}
 \begin{bmatrix}
 1 & 1 & 0 & 1 & 2 & 0 \\
 1 & 2 & 0 & 1 & 1 & 1 \\
 0 & 0 & 2 & 4 & 6 & 2
 \end{bmatrix}$$

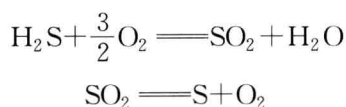
(2) 对上述矩阵进行线性变换后求得原子矩阵的秩为 3, 而组分数为 6, 所以该系统的独立反应数为 3。可供选择的一组独立反应为



3. 解题 (1) 写出反应体系的原子矩阵

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{S} \quad \text{O}_2 \quad \text{SO}_2 \quad \text{H}_2\text{O} \quad \text{S} \\
 \text{H} \\
 \text{S} \\
 \text{O}
 \end{array}
 \begin{bmatrix}
 2 & 0 & 0 & 2 & 0 \\
 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\
 0 & 2 & 2 & 1 & 0
 \end{bmatrix}$$

(2) 对上述矩阵进行线性变换后求得原子矩阵的秩为 3, 而组分数为 5, 所以该系统的独立反应数为 2。可供选择的一组独立反应为



### 1-3

苯和乙烯在分子筛催化剂上进行气相烷基化反应, 研究表明, 发生的主要反应有