

高等学校教学用书

冶金过程动力学

北京钢铁学院 韩其勇 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

冶金过程动力学

北京钢铁学院 韩其勇 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 16 1/2 字数 392 千字

1983年 11 月第一版 1983年 11 月第一次印刷

印数00,001~3,500册

统一书号:15062·4071 定价1.70元

前 言

冶金过程动力学是冶金过程物理化学的一个重要组成部分。热力学是研究宏观体系变化过程（包括化学反应）的可能性、方向性的，它只从过程的始末态系统的热力学性质（如自由焓或称吉布氏自由能）来判断过程进行的方向，不能解决体系变化所经历的途径和反应速度等问题。而动力学则是研究体系变化过程的速度以及反应机理的。

化学反应速度与外界条件（如温度、压力、浓度、催化剂等）有关，也与参与反应的分子或原子性质有关。根据分子、原子的性质可以用统计力学、量子力学等知识来研究反应机理和反应速度（目前仅能预测简单反应的反应速度）。因此，根据与反应有关的物质的性质，研究反应机理和速度的即称为化学动力学或微观动力学。另一方面，化学反应速度还与传质速度（反应物向反应区域的传输速度以及反应产物离开反应区域的速度）有关，传热以及反应器的形状、尺寸等因素也对化学反应速度有不可忽视的影响。因此，在实际生产中，在微观动力学的基础上，结合流体的流动形式，研究传质、传热以及反应器形状、尺寸等因素对反应速度的影响则可称为宏观动力学或工业反应动力学。不言而喻，冶金动力学的研究，对于阐明反应机理，强化冶炼过程，达到优质高产，都具有重要的意义。

火法冶金过程多为高温多相反应，在绝大多数情况下，化学反应速度很快。与化学反应速度相比，传质速度较慢，它常是过程的限制性环节。因此，宏观动力学的论述在本教材中占有较大的篇幅。在冶金过程中，传热及动量传输常与传质过程密切相关，但鉴于传热及动量传输均有专著，并在其它课程中讲述，又因限于篇幅，故本书涉及较少。

高温冶金反应十分复杂，高温实验的难度较大，影响因素也较多。与冶金热力学相比，冶金动力学实验的影响因素更多，外界因素的少许改变，常导致实验结果的较大差异，因而较难准确地用数学公式描述实验结果。多相反应体系中有些过程的速度限制性环节常不只一个，即过程处于混合控制区域，这也增加了对过程进行定量描述的困难。近年来电子计算机的应用，在解决繁难的动力学数学问题、建立数学模型方面起了很大的作用，大大地推动了冶金动力学的研究。尽管如此，目前冶金动力学的研究仍不成熟。鉴于此，本教材并不打算全面地论述各家的学说及其实验结果，而是想在重点介绍一些最必要的基本知识的基础上，通过对一些典型实例的分析，介绍前人分析问题和处理问题的基本思路。限于编者学习和实践的领域以及本专业的特点，讨论的实例侧重于黑色冶金方面。

本书前三章以阐述冶金过程动力学的基础知识为主，后四章是按不同的反应相分为气—固、气—液、液—液、液—固反应动力学来进行讨论的。

参加本书编写的有：王旷（第一章）、韩其勇（第二、三章）、刘庆国（第四、五章）、周国治（第六、七章）。全书由韩其勇任主编。

编 者

一九八三年二月

目 录

第一章 化学反应动力学基础	1
第一节 化学反应动力学与热力学的区别及关系.....	1
第二节 化学反应速率.....	2
第三节 基元反应与非基元反应.....	3
第四节 化学反应速率与浓度的关系——经验速率定律.....	4
第五节 基本反应的速率方程.....	5
第六节 基本反应实例.....	10
第七节 测定反应级数的一般方法.....	12
第八节 应用电子计算机求反应级数.....	14
第九节 几种典型的复杂反应分析.....	18
第十节 稳态或准稳态近似原理.....	24
第十一节 固体表面与吸附气体的反应速率.....	28
第十二节 反应速率与温度关系的实验定律——阿累尼乌斯公式.....	29
第十三节 有效碰撞理论.....	33
第十四节 活化络合物理论.....	37
第十五节 相变过程中成核的热力学与动力学.....	42
第十六节 区域反应速率.....	49
第二章 扩散	55
第一节 菲克第一定律.....	55
第二节 菲克第二定律.....	56
第三节 科肯道尔效应与达肯公式.....	69
第四节 扩散的热力学解释——二元系中扩散系数、淌度与活度的关系.....	72
第五节 固态扩散机理.....	78
第六节 液体中的扩散.....	81
第七节 气体中的扩散.....	89
第三章 传质理论	95
第一节 流体流动特性简介.....	95
第二节 相似准数.....	99
第三节 因次分析方法.....	101
第四节 边界层理论与传质系数.....	105
第五节 传质过程中无因次数群间的相互关系.....	114
第六节 应用无因次准数关系式测定动力学参数.....	122
第七节 双膜传质理论.....	127
第八节 溶质渗透理论和表面更新理论.....	131
第九节 液体中的对流扩散.....	134

第四章 气固相反应动力学	150
第一节 冶金反应动力学的处理方法及特点.....	150
第二节 铁矿石还原反应速度.....	153
第三节 铁矿石还原速度方程.....	156
第四节 还原速度方程式的讨论.....	160
第五节 各种因素对还原速度的影响.....	164
第五章 气液相反应动力学	167
第一节 碳氧反应动力学.....	167
第二节 氧气顶吹转炉碳含量控制的数学模型.....	174
第三节 气泡和钢液的作用及钢液净化.....	180
第四节 真空冶金过程动力学.....	187
第五节 真空条件下元素的挥发.....	195
第六章 液液相反应动力学	203
第一节 引言.....	203
第二节 钢中锰的氧化.....	204
第三节 氧化锰被硅还原的动力学.....	208
第四节 数个扩散环节控制时速度的计算.....	218
第五节 界面化学反应为限制性环节时速度的计算.....	220
第七章 固液相反应动力学	231
第一节 金属和合金凝固速度的计算.....	231
第二节 合金凝固时的偏析.....	236
第三节 区域熔炼.....	238
第四节 有效分配系数和Burton方程	239
第五节 凝固过程中界面的化学反应.....	242
第六节 合金的溶解速度.....	245
附录	248
参考文献	254

第一章 化学反应动力学基础

本章在一般物理化学的基础上进一步阐述了化学反应动力学的基本概念及规律。其中主要内容包括：各级反应速率的基本规律；应用电子计算机求反应级数的普遍方法；典型复杂反应分析；稳态及准稳态法分析；有效碰撞理论及活化络合物理论对反应速率的预测；固相与表面吸附气体的反应速率；相变成核过程的速率及区域反应速率等。

第一节 化学反应动力学与热力学的区别及关系

化学反应动力学是冶金过程动力学的基础。它是研究反应速率和反应机理的一门科学。动力学与热力学研究问题的方法有很大差别。热力学只从体系开始变化的状态(始态)和变化到最后可能达到的状态(末态)的热力学性质(例如自由焓的差别)来判断过程进行的可能性，而不考虑体系变化所经历程(即过程的机理)和速率。动力学则不但要考虑体系的始态和末态，还必须研究过程的速率，着重研究影响反应速率的因素，探讨物质变化的机理。从热力学判断不能进行的反应，则不必进行动力学研究。对热力学认为可能进行的反应则必须进行动力学研究，因为热力学不能预见反应的速率。如果反应速率很小，则这种反应只有热力学的“可能性”而没有动力学的“现实性”。例如按热力学计算在室温常压下金刚石将会转变为石墨态的碳，这个反应的自由焓变化为负值，而动力学认为在这种情况下反应的速率极小，因此实际上不能实现。又如在室温常压下Al与氧气作用形成 Al_2O_3 的自由焓变化 $\Delta G \ll 0$ ，故从热力学观点看，反应的可能性很大。但从反应的机理来看，刚开始形成的 Al_2O_3 薄膜非常致密和牢固，起到阻碍金属铝与大气中的氧进一步接触的作用。 O_2 要扩散通过 Al_2O_3 薄膜的速率很小，因此，Al进一步氧化成 Al_2O_3 的反应速率因受到 O_2 扩散速率的控制也变得很慢。又如转炉炼钢、平炉炼钢和电炉炼钢中，由于它们的脱碳反应的机理及限制性环节不完全相同，则冶炼时间也显著不同。冶金工作者不但要非常重视探求冶炼新工艺中反应的热力学可能性，而且也必须十分重视对反应的机理及限制性环节的研究，以加快限制性环节的速率，提高冶炼的生产率。

动力学要考虑反应的机理。反应机理及限制性环节往往受外界条件的影响而发生变化。例如改变压力、温度，加入催化剂或表面活性物，改变体系中流动的速度，受光的辐射和超声波、电场、磁场等的作用都可能对反应机理产生影响。化学动力学或冶金过程动力学最困难的任务是阐明反应的机理，定量地描述不同机理与速率的关系。因此动力学比热力学的研究要复杂和困难得多。

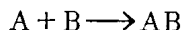
假定一个反应由数个步骤构成，如果除控制步骤以外其余各步因速率较快，很快达到平衡或接近平衡，则这种平衡称为“局部平衡”。对局部平衡的步骤可以考虑应用热力学的平衡数据来处理。研究冶金过程动力学时，常常运用这种方法，但是，将热力学数据与动力学模型相联系所得到的结果是否合理，还应由实验检验。

值得指出的是，从热力学看，升高温度对放热反应不利，反应的最大产量将会减少。而从动力学看，通常升高温度反应速率将增加。为了多快好省地进行生产，更有必要从热

力学及动力学两个方面的因素综合考虑。

第二节 化学反应速率

化学反应速率常以物质的浓度对时间的变化率来表示。例如设有反应



以 C_A 、 C_B 、 C_{AB} 分别表示各物质的浓度，以 t 表示时间，以 r 表示反应速率，则

$$r = \frac{-dC_A}{dt} = \frac{-dC_B}{dt} = \frac{dC_{AB}}{dt}$$

反应速率只有正值才有意义，若用反应物浓度的瞬时变化率表示反应速率时，因其变化率为负值，故前面要加一负号。

浓度的单位通常以 mol/l （摩尔/升）或 mol/cm^3 （摩尔/厘米³）表示。至今国际单位（SI）还很少应用于动力学的文献中，故我们仍按惯例不用 mol/m^3 （摩尔/米³）。时间单位用 s （秒），对于速度很慢的反应也可采用更长的时间单位如 d （天）、 y （年）等。

应注意到若反应方程式中各物质的化学计量系数不同时，则各物质浓度的瞬时变化率不同，但它们之间有一定关系。

例如 $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

因为每一摩尔 O_2 要和2摩尔 H_2 反应，显然 H_2 的变化速率是 O_2 的变化速率的两倍

$$\frac{-dC_{H_2}}{dt} = \frac{-2dC_{O_2}}{dt} \quad \text{或} \quad \frac{-dC_{H_2}}{2dt} = \frac{-dC_{O_2}}{dt}$$

同理，对反应 $aA + bB = gG + hH$

$$\text{应有} \quad \frac{1}{a} \left(\frac{-dC_A}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(\frac{-dC_B}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left(\frac{dC_G}{dt} \right) = \frac{1}{h} \left(\frac{dC_H}{dt} \right) \quad (1-1)$$

为了使化学反应方程式更方便地引入计算机程序，近来流行将化学反应方程式写成



对生成物的计量系数写成正值，对反应物的计量系数写为负值。上式也可写成

$$\sum \nu I = 0 \quad (1-3)$$

式中 I ——反应物或生成物的符号；

ν ——为反应物或生成物的化学计量系数，对生成物应为正值，对反应物应为负值。

按上面规定，则反应速率写为

$$\frac{dC_I}{\nu dt} = r \quad (1-4)$$

若反应体系的体积不变或变化极小时，上述关于反应速率的定义是满意的。例如对稀溶液反应或闭合容器中的气相反应，体积不变或近乎不变，可以应用上述定义。若反应进行时，反应体系的体积发生变化，则浓度变化率与反应速率的关系变得比较复杂。为此，有人建议重新定义反应速率以消除恒容条件的限制^[1]。

因冶金上有时用百分浓度（重量）为浓度单位，用反应物 I 的百分浓度变化率表示反应速率，故有必要熟识体积摩尔浓度变化率与百分浓度变化率的关系。

设 C_I 为 I 的体积摩尔数， n_I 为 I 的摩尔数， V 为体系的体积，则

$$C_I = \frac{n_I}{V}$$

当 V 不变时

$$-\frac{dC_I}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dn_I}{dt}$$

设 M_I 为 I 的分子量， ρ 为体系的密度， W_I 为 I 的重量， W 为体系的重量，则

$$\frac{n_I M_I}{V \rho} \times 100 = \frac{W_I}{W} \times 100 = [\%I]$$

若体系为钢水或炉渣，并可看作稀溶液， V 、 ρ 、 M_I 皆为常数，则

$$-\frac{100 M_I}{\rho} \left(\frac{dC_I}{dt} \right) = -\frac{100 M_I}{\rho V} \left(\frac{dn_I}{dt} \right) = -\frac{d[\%I]}{dt}$$

或

$$-\frac{dC_I}{dt} = -\frac{\rho}{100 M_I} \frac{d[\%I]}{dt}$$

若 I 的化学计量系数为 ν ，则反应速率为

$$-\frac{dC_I}{\nu dt} = -\frac{\rho}{100 M_I \nu} \frac{d[\%I]}{dt} \quad (1-5)$$

影响反应速率的因素有很多。例如反应物的浓度或压力、催化剂的性质及数量、多相反应中相界面的大小、反应体系中存在的介质等。从反应分子的状态及相互作用出发，探讨化学反应速率与反应物质浓度及温度的关系、讨论不同的反应机理及“活化能”的概念等等，这样建立起来的化学动力学理论称为“微观动力学”，本章将作简要介绍，以便为学习冶金动力学打下基础。除了研究化学反应速率以外，还考虑反应容器中化学物质的流动、传质、传热等各种因素对化学反应速率的影响，以此来建立的动力学理论称为“宏观动力学”，对宏观动力学的内容将在以后各章中逐步介绍。

第三节 基元反应与非基元反应

对反应的分类有不同的方法，但在化学动力学中更重要的分类法是把反应分为基元反应与非基元反应两大类^①。

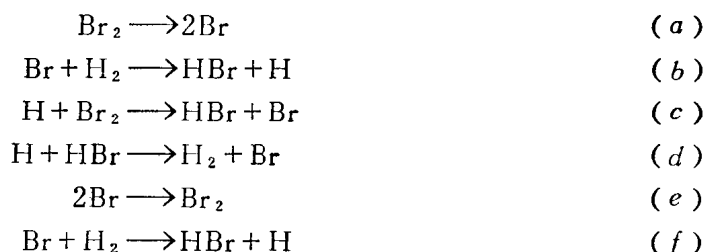
化学反应进行时，反应分子之间首先要互相作用或碰撞。如果反应物分子在相互作用或碰撞时一步就能直接转化为生成物，则这样的反应称为“基元反应”，而反应物分子要经过若干步即若干基元反应才能转化为生成物的反应称为“非基元反应”^②。

一个典型的例子是
$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

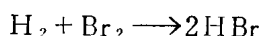
这个化学反应式不能代表反应的机理。根据至今的研究，约在 300°C 时反应按下面步骤进行：

① 按 H.S. Johnston^[2] 意见，最基本的反应称为“基元化学物理反应” (elementary chemical-physical reaction)，它是指有确定的量子态的反应物一步转变为有确定量子态的生成物的反应。通常所说的基元反应则称为基元化学反应 (elementary chemical reaction)，是一组基元化学物理反应求统计平均的结果。

② 有些文献把“基元反应”与“简单反应”等同，把“非基元反应”与“复杂反应”等同^{[3], [4]}。要注意不要把简单反应的规律看作只适用于基元反应。



总反应由以上各步相加得到



(a)步表示 Br_2 分子与其他分子碰撞或作用分解为 Br 。(e)是(a)的逆反应。(b)和(f)反应相同。从(a)步到(f)步都是基元反应。总反应是由以上六步构成的非基元反应。

另一种化学反应分类方法是根据参与反应的反应物分子数多少来进行的。例如对(a)反应称为单分子反应,(b)至(f)各步反应都属双分子反应。这种分类方法只对基元反应才有确定的含意。一个非基元反应的总反应方程式中反应物的分子数并不代表真正参与反应的分子数。

其他的分类方法,以后还将介绍。

第四节 化学反应速率与浓度的关系——经验速率定律

反映化学反应速率和浓度关系的规律,称为质量作用定律,许多文献中又把它称为经验速率定律,因为这种规律一般都要由实验来确定。

假设下面的反应是一个非基元反应



在一定温度下,当不必考虑逆反应时,反应的经验速率定律通常具有如下形式:

$$r = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (1-7)$$

式中 C_A 及 C_B 分别为反应物质A及B的瞬时浓度。 α 、 β 为经验常数,分别称为A和B的反应级数。 $\alpha + \beta = n$,则 n 称为总反应级数或反应全级数(简称为反应级数)。 k 为比例常数,它在一定温度下有一定值,温度不同 k 值也不同。 k 的物理意义是当 $C_A = 1$ 、 $C_B = 1$ 时的反应速率。 k 称为“反应比速率”或“速率常数”。一个反应的 k 值愈大,则反应的速率愈大。反之若 k 的倒数愈大,则反应的速率愈小而阻力愈大,故 $1/k$ 具有反应阻力的意义。

经验速率定律可用文字表达为:在一定温度下,化学反应的瞬时速率与各反应物的瞬时浓度的若干次方的乘积成正比。

公式(1-7)中 α 、 β 要由实验确定。通常对非基元反应, α 及 β 不一定分别等于反应式(1-6)中的化学计量系数 a 及 b 。而当反应式(1-6)为基元反应时则一定是 $\alpha = a$, $\beta = b$ 。但不能反过来说当 $\alpha = a$ 、 $\beta = b$ 时反应一定为基元反应,因此时反应式(1-6)可能是非基元反应,也可能是基元反应。当 $\alpha \neq a$ 、 $\beta \neq b$ 时,则反应式(1-6)所代表的反应必定是非基元反应。

$n = \alpha + \beta = 0$ 时,称反应为零级反应。 $n = 1$ 时为一级反应。 $n = 2$ 时为二级反应。 $n = 3$ 时为三级反应。 n 为分数时为分数级反应。 n 为负值时为负数级反应。如果反应根本不遵从公式(1-7)所表示的经验速率定律,对整个反应来说则没有级数的意义,为无级数反应。反应分子数与反应级数是两个完全不同的概念。任何反应都有反应物分子参与,而且反应

分子数必为正整数。只有基元反应的反应级数才一定等于反应分子数，因为这时化学反应式 (1-6) 真正代表反应的实际过程。任何级数的反应都可能为非基元反应，正整数级才可能为基元反应，而 n 为负数、分数或反应为无级数时必定是非基元反应。

最基本的反应类型为零级、一级、二级及三级。

一、零级反应

$$-\frac{dC}{dt} = kC^0 \quad (1-8)$$

式中 $C = C_A$ 为反应物 A 的浓度。

二、一级反应

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (1-9)$$

式中 $C = C_A$ ，为反应物 A 的浓度。

三、二级反应

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B \quad (1-10)$$

C_A 、 C_B 为反应物 A 及 B 的浓度。当 $C = C_A = C_B$ 时上式变为

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{-dC}{dt} = kC^2 \quad (1-11)$$

四、三级反应（比较少见）

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_C \quad (1-12)$$

式中 C_A 、 C_B 、 C_C 为反应物浓度。下面类型也是三级反应

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B^2 \quad (1-13)$$

当 $C_A = C_B = C_C = C$ 时上式变为

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{-dC}{dt} = kC^3 \quad (1-14)$$

五、 n 级反应

当各反应物的浓度相同时

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{-dC}{dt} = kC^n \quad (1-15)$$

n 可为 0、1、2 或 3，也可以是分数。

公式 (1-8) ~ (1-14) 中以反应物 A 的浓度变化率表示反应速率，习惯上（但还未完全统一）假定反应中 A 的化学计量系数为 1，若为 ν 则公式左方皆应乘以 $1/\nu$ 。

第五节 基本反应的速率方程

我们所说的基本反应指的是零级、一级、二级及 n 级反应，也就是上节中的公式 (1-8)、(1-9)、(1-11)、(1-14)、(1-15) 所代表的反应类型，各公式的右方只有一个浓度。其次是上节公式 (1-10)、(1-12)、(1-13) 所代表的类型。所有这些类型，

可能是基元反应，也可能是非基元反应，遵从比较简单的速率方程。

一、一级反应

$$\text{速率微分式} \quad -\frac{dC}{dt} = kC \quad (1-16)$$

设 $t=0$ 时, $C=C_0$; $t=t$ 时, $C=C=C_0-x$, (x 为已消耗浓度), 积分上式得

$$\ln \frac{C_0}{C} = \ln \frac{C_0}{C_0-x} = kt \quad (1-17)$$

$$\text{或} \quad C = C_0 e^{-kt} \quad (1-18)$$

反应物消耗一半所需的时间称为反应的半衰期, 符号为 $t_{1/2}$, 此时 $C = \frac{1}{2}C_0$, 代入公式 (1-17) 得到

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1-19)$$

一级反应的重要特征之一, 是其半衰期与浓度无关。另一特征是 $\ln \frac{C_0}{C}$ 与 t 成正比关系。注意 k 的量纲为 $[\text{时间}]^{-1}$ 。

二、 n 级反应

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \quad (1-20)$$

式中 $n \neq 1$, n 可为其他任意常数 (包括零)。积分上式得

$$t = \frac{1}{k(n-1)} \left(\frac{1}{C^{(n-1)}} - \frac{1}{C_0^{(n-1)}} \right) \quad (n \neq 1) \quad (1-21)$$

半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{k(n-1)C_0^{(n-1)}} \quad (n \neq 1) \quad (1-22)$$

n 级反应 (其中包括二级、三级、零级、分数级反应) 的特征之一是其半衰期与初始浓度有关。将 $1/[(n-1)C^{(n-1)}]$ 对 t 作图应为直线。

各级反应的速率常数 k 的单位与级数有关。

$$\begin{aligned} k &= \text{速率} / (\text{反应物浓度})^n \\ &= (l)^{(n-1)} (\text{mol})^{-(n-1)} (\text{s})^{-1} \end{aligned} \quad (1-23)$$

三、二级反应 (两种反应物浓度不同)

设反应为 $aA + bB \rightarrow P$

反应速率为

$$-\frac{dC_A}{dt} = akC_A C_B, \quad (C_A \neq C_B) \quad (1-24)$$

当 $t=0$ 时, A 与 B 的浓度为 C_{A0} 及 C_{B0} , $t=t$ 时为 C_A 及 C_B 。由化学计量方程式可知

$$C_B = C_{B0} - \frac{b}{a} C_{A0} + \frac{b}{a} C_A \quad (1-25)$$

故积分公式 (1-24) 得

$$t = \frac{1}{k(bC_{A0} - aC_{B0})} \ln \frac{C_{B0}C_A}{C_{A0}C_B} \quad (1-26)$$

当 A 消耗一半时

$$C_A = \frac{1}{2} C_{A0}$$

故 A 的半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(aC_{B0} - bC_{A0})} \ln \left[2 - \frac{bC_{A0}}{aC_{B0}} \right] \quad (1-27)$$

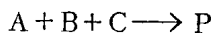
由公式 (1-26) 及公式 (1-27) 可见将 t 对 $\ln(C_{B0}C_A)/(C_{A0}C_B)$ 作图, 及 $t_{1/2}$ 对

$$\ln \left(2 - \frac{bC_{A0}}{aC_{B0}} \right)$$

作图皆为直线, 由直线的斜率可求出 k 。

四、三级反应

第一种情况: 设化学计量方程为



$$\text{反应速率为} \quad -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_C, \quad (C_A = C_B = C_C) \quad (1-28)$$

由化学计量方程可知

$$C_{A0} - C_A = C_{B0} - C_B = C_{C0} - C_C$$

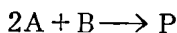
故得

$$C_B = C_{B0} - C_{A0} + C_A, \quad C_C = C_{C0} - C_{A0} + C_A \quad (1-29)$$

将公式 (1-29) 代入 (1-28) 积分得

$$\frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})(C_{B0} - C_{C0})(C_{C0} - C_{A0})} \ln \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{(C_{B0} - C_{C0})} \left(\frac{C_B}{C_{B0}} \right)^{(C_{C0} - C_{A0})} \left(\frac{C_C}{C_{C0}} \right)^{(C_{A0} - C_{B0})} \right] = kt \quad (1-30)$$

第二种情况: 设化学计量方程为



$$\text{反应速率为} \quad -\frac{dC_A}{dt} = 2kC_A^2 C_B \quad (C_A = 2C_B) \quad (1-31)$$

由化学计量方程可知

$$C_B = C_{B0} - C_{A0}/2 + C_A/2 \quad (1-32)$$

将公式 (1-32) 代入 (1-31) 积分得

$$\frac{1}{(2C_{B0} - C_{A0})} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) + \frac{1}{(2C_{B0} - C_{A0})^2} \ln \frac{C_{B0} C_A}{C_{A0} C_B} = kt \quad (1-33)$$

根据公式 (1-30) 及 (1-33) 不难求出 A 的半衰期。三级反应很少见, 故此处不再介绍。

表1-1及表1-2是对本节各种反应级数速率公式的总结。表中 C_A 、 C_B 分别为 A、B 的瞬时浓度, x 为 t 时刻已消耗的反应物 A 的浓度。测定浓度可用化学分析法, 其优点可给出浓度的绝对值, 缺点是对反应速率较大的反应常常来不及进行化学分析, 因此使这种方法受到很大的限制。另一种方法是物理方法。如果体系中物质 i 的浓度与某种物理性质 λ_i

① 如将公式 (1-24) 中的 ak 合并用一个 k 表示 (实际上是 ak), 则积分式 (1-26) 及 (1-27) 的等式右方都要乘一个系数 a 。

表 1-1 反应速率方程的微分式及积分式

级数	$-\frac{dC_A}{dt}$	kt	$\frac{dx}{dt}$	$kt = f(C_A)$	$t_{1/2} = f(C_{A0}^{-(n-1)})$	k 单位
0	$k C_A^0$	$C_{A0} - C_A$	$k(C_{A0} - x)^0$	x	$\frac{1}{2k} [C_{A0}]$	$[\text{mol}] \cdot [\text{l}]^{-1} \cdot [\text{s}]^{-1}$
1	$k C_A^1$	$\ln(C_{A0}/C_A)$	$k(C_{A0} - x)^1$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_{A0} - x}$	$\frac{\ln 2}{k} [C_{A0}]$	$[\text{s}]^{-1}$
2	$k C_A^2$	$(1/C_A) - (1/C_{A0})$	$k(C_{A0} - x)^2$	$\frac{x}{C_{A0}(C_{A0} - x)}$	$\frac{1}{k} [C_{A0}]^2$	$[\text{mol}]^{-1} [\text{l}]^2 [\text{s}]^{-1}$
3	$k C_A^3$	$(1/C_A^2) - (1/C_{A0}^2)$	$k(C_{A0} - x)^3$	$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(C_{A0} - x)^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} \right]$	$\frac{1}{2k} [C_{A0}]^3$	$[\text{mol}]^{-2} [\text{l}]^3 [\text{s}]^{-1}$
n	$k C_A^n$	$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{C_A^{(n-1)}} - \frac{1}{C_{A0}^{(n-1)}} \right]$	$k(C_{A0} - x)^n$	$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(C_{A0} - x)^{(n-1)}} - \frac{1}{C_{A0}^{(n-1)}} \right]$	$\frac{1}{(n-1)k} [C_{A0}^{(n-1)}]$	$[\text{mol}]^{-(n-1)} [\text{l}]^{(n-1)} [\text{s}]^{-1}$

表 1-2 反应物初始浓度不相等时反应速率方程的微分式及积分式

反应	$-\frac{dC_A}{dt}$	$kt = f(C_A, C_B, C_C)$	$\frac{dx}{dt}$	$kt = f(C_A, C_B, C_C)$
$A + B \rightarrow P$	$k C_A C_B$	$\frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})} \ln \frac{C_{B0} C_A}{C_{A0} C_B}$	$k(C_{A0} - x)(C_{B0} - x)$	$\frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})} \ln \frac{C_{B0}(C_{A0} - x)}{C_{A0}(C_{B0} - x)}$
$A + B + C \rightarrow P$	$k C_A C_B C_C$	$\frac{\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)^{(C_{B0} - C_{C0})} \left(\frac{C_B}{C_{B0}} \right)^{(C_{C0} - C_{A0})} \left(\frac{C_C}{C_{C0}} \right)^{(C_{A0} - C_{B0})}}{(C_{A0} - C_{B0})(C_{B0} - C_{C0})(C_{C0} - C_{A0})}$	$k(C_{A0} - x)(C_{B0} - x)(C_{C0} - x)$	(略)
$2A + B \rightarrow P$	$2k C_A^2 C_B$	$\frac{1}{(2C_{B0} - C_{A0})} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) + \frac{1}{(2C_{B0} - C_{A0})^2} \ln \frac{C_{B0} C_A}{C_{A0} C_B}$	$2k(C_{A0} - 2x)^2(C_{B0} - x)$	(略)

成正比, k_i 为比例常数, 即

$$\lambda_i = k_i C_i \quad (1-34)$$

而且体系中各物质的 λ_i 值具有加和性, 则在介质M中的反应



在任意时刻 t 时, 若以 λ 代表体系的某种物理性质, 应有下面关系式

$$\lambda = \lambda_M + \lambda_A + \lambda_B + \lambda_G \quad (1-36)$$

$$\lambda = \lambda_M + k_A C_A + k_B C_B + k_G C_G \quad (1-37)$$

因反应平均速率为

$$-\frac{\Delta C_A}{a \Delta t} = \frac{-\Delta C_B}{b \Delta t} = \frac{\Delta C_G}{g \Delta t}$$

故

$$\frac{-\Delta C_A}{a} = \frac{-\Delta C_B}{b} = \frac{\Delta C_G}{g} = x$$

$$\frac{-(C_A - C_{A0})}{a} = \frac{-(C_B - C_{B0})}{b} = \frac{C_G - 0}{g} = x \quad (1-38)$$

x 为反应物消耗的当量数, 若 a 、 b 皆为1, 即等于表1-1中的 x 。当 $a \neq 1$, $b \neq 1$ 时, $C_A = C_{A0} - ax$, $C_B = C_{B0} - bx$, 代入公式(1-37)

$$\text{得} \quad \lambda = \lambda_M + k_A(C_{A0} - ax) + k_B(C_{B0} - bx) + k_G g x \quad (1-39)$$

$$\text{当 } t=0 \text{ 时, } x=0, \text{ 上式变为 } \lambda_0 = \lambda_M + k_A C_{A0} + k_B C_{B0} \quad (1-40)$$

当 $t=\infty$ 时, 设A已完全转化为生成物, 此时 $C_A=0$, $x = \frac{C_{A0}}{a}$, 公式(1-39)变为

$$\lambda_\infty = \lambda_M + k_B \left(C_{B0} - b \frac{C_{A0}}{a} \right) + k_G g \frac{C_{A0}}{a} \quad (1-41)$$

式中 λ_∞ 为反应完成时体系的该种物理性质。将公式(1-39)减去(1-40)

$$\text{得} \quad \lambda - \lambda_0 = x \Delta k \quad (1-42)$$

式中

$$\Delta k = g k_G - a k_A - b k_B$$

公式(1-41)减去(1-40)得到

$$\lambda_\infty - \lambda_0 = \frac{C_{A0}}{a} \Delta k \quad (1-43)$$

由公式(1-41)减去(1-39)得到

$$\lambda_\infty - \lambda = \left(\frac{C_{A0}}{a} - x \right) \Delta k \quad (1-44)$$

由公式(1-42)及(1-43)得到

$$\frac{ax}{C_{A0}} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_0} \quad (1-45)$$

由公式(1-43)及(1-44)得到

$$\frac{C_{A0}}{C_{A0} - ax} = \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda} \quad (1-46)$$

因 C_{A0} 及 a 是已知值, 由物理性质 λ 、 λ_0 、 λ_∞ 的值即可知 x 值。

同理可导出

$$\frac{C_{B0}}{C_{B0}-bx} = \frac{C_{B0}/C_{A0}(\lambda_{\infty}-\lambda_0)}{(C_{B0}/C_{A0})(\lambda_{\infty}-\lambda_0)-(b/a)(\lambda-\lambda_0)} \quad (1-47)$$

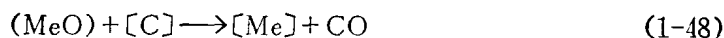
应用公式 (1-45)、(1-46) 及 (1-47)，可变换表1-1及表1-2中公式。如果可以连续快速测定物理性质 λ ，则可以很方便地确定反应速率。

有时不便测定 λ_{∞} ，Guggenheim^[5] 及 Roseveare 与 Sturterant^[6] 提出改进的方法，可以不必测定 λ_{∞} 来确定反应速率。

第六节 基本反应实例

基本反应的实际例子很多，其中冶金方面的例子也很多。

例如，我国科学工作者有人总结了渣铁间碳还原反应动力学问题^[7]，认为渣铁间碳还原反应为



式中 (MeO)——渣中的金属氧化物 (例如 FeO, MnO, CrO, V₂O₅ 等)；

[C]——石墨坩埚或铁中的碳 (饱和)；

[Me]——还原所得的金属产物。

对于下面的脱硫反应也属渣铁间碳还原反应

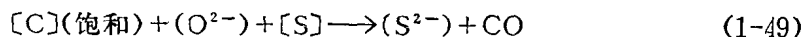


表1-3及表1-4列出在不同实验条件下，各反应的级数。从表中可见冶金中一、二级反应是常见的。实验条件不同，反应级数也会变化，反应的机理也会不同。

表 1-3 渣铁间碳还原反应

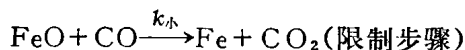
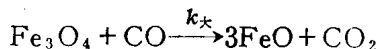
实 验 体 系	实 验 条 件		结 果
	温度, ℃	转速, rpm	
纯FeO还原	1400~1600	400 (旋转坩埚)	一级反应
铁液中脱硫	1406~1580	235 (旋转坩埚)	一级反应
铁液中脱硫	1486~1578	— (旋转坩埚)	一级反应
铁液中脱硫	1600	不同转速搅拌, 最大500	在一定转速下 $\lg\{[\%S] - [\%S^*]\}$ 与时间 t 成直线
高炉型渣中CrO还原	1500~1650	273、345 (旋转坩埚)	一级反应

注：[%S*] 为反应达到平衡时硫的浓度。

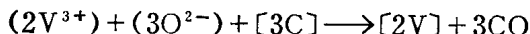
表 1-4 熔体处于CO气泡搅拌 (静止坩埚) 下反应级数

实 验 体 系	温度, ℃	结 果
高炉型渣内FeO的还原	1430~1570	二级反应
铁液中的脱硫	1600	二级反应
铁液中的脱硫	1475~1675	{1475℃ 1.08级 1675℃ 1.85级
高炉型渣及CaO-CaF ₂ 渣内MnO还原	1500	二级反应
高炉型渣V ₂ O ₅ 还原	1420~1520	二级反应
铁液中脱硫	1450~1550	二级反应

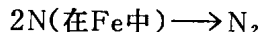
又例如用CO或H₂还原钛磁铁矿（烧结矿、球团矿）是一级反应^[8]，其机理大致分为两步：



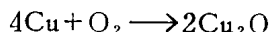
有人认为^[9]由含钒炉渣还原钒的反应为二级反应，并据此提出改善操作工艺的措施。反应方程式为



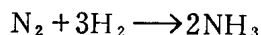
铁的脱氮反应



是典型的二级反应^[10]。而铜的氧化则为分数级反应^[11]，即



反应速率正比于氧分压的1/8次方。化工上著名的合成氨反应，用钨作催化剂，反应为零级反应^[12]



我们曾经一再强调指出，一个化学反应计量方程式并不能预示反应的级数，具有简单级数的基本反应绝不能肯定它是基元反应，事实上大多数为非基元反应。从以上例子，不难得到更具体的印象。

测定反应级数，是研究反应动力学的首要问题，因为这是了解反应速率规律的基础。知道反应级数以后，才能进一步假设各种反应的机理，然后进行理论计算与实验值对比，确定可能存在的机理，并用数学模型表达这种机理。一旦掌握了反应机理，我们就可以按实际生产或工作需要，设法人为地创造最有利的条件，控制反应的进行。例如对LD转炉生产，吹氧脱碳速率是提高生产率的关键。脱碳过程大致可分为三期^[13]，第一期是铁水含碳量较高时期，铁水温度较低，碳的氧化速率较慢，此时主要是Si、Mn等的氧化，而脱碳速率与时间成直线关系

$$r = k_1 t + \alpha \quad (1-50)$$

α_1 与 k_1 皆为常数，从上式的角度看脱碳反应是无级数反应。第二期的特征是脱碳速率与碳浓度的零次方成正比，即反应为零级反应。

$$r = k_2 C_{(\text{C})}^0 \quad (1-51)$$

k_2 是与吹氧速率有关的系数，吹氧速率恒定时为常数。当碳量降至0.1以后，进入第三期，这时脱碳速率为

$$r = k_3 C_{(\text{C})} \quad (1-52)$$

即反应为一级。 k_3 是与钢水温度、吹入气体的成分及渣中FeO含量有关的量，这些条件不变时则 k_3 为常数。掌握这些脱碳反应速率的规律就可能利用电子计算机控制LD炼钢生产过程。当然，要对实际生产过程建立数学模型，要考虑的问题还有很多^[14-15]，公式(1-50)、(1-51)及(1-52)提出了LD转炉生产数学模型的雏形。

冶炼生产过程数学模型的建立，是现代冶金生产的重大课题，例如电炉、电渣炉、高炉、BOF及AOD炼钢工艺、金属的电解、金属的气相沉积、合金的热处理等，要建立过程的数学模型都要涉及到确定有关反应的反应级数及机理问题。

下面两节将首先简要介绍一般测定反应级数的方法，然后举例介绍利用电子计算机求

反应级数的方法。

第七节 测定反应级数的一般方法

一、积分法

测定反应经一系列不同反应时间的反应物浓度，并分别代入表1-1或表1-2中的各积分公式①中求 k ，如由其中某积分式求出的 k 值为常数，则此式的级数便为所求的反应级数。或用表中 $f(C_A)$ 对时间 t 作图，如为直线，则有此直线关系的反应其级数即为所求的级数。例如，图1-1是一个示意图，因按二级反应的 $f(C_A)$ 对时间 t 作图为直线，故所求反应级数 $n=2$ 。

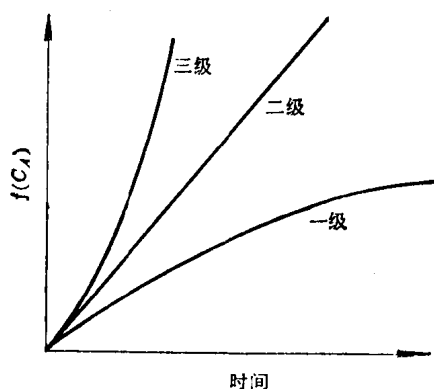


图 1-1 一个二级反应数据按一级、二级、三级反应作不同处理的结果

二、半衰期法

测定以不同初始浓度进行反应的半衰期。将不同的 C_{A0} 值和其对应的 $t_{1/2}$ 值按表1-1中的 $f(C_{A0})$ 对 $t_{1/2}$ 作图，如果所得为直线关系，则具有此直线关系的反应，其级数即为所求反应的级数。如果反应遵从 $r=kC^n$ 规律，也可根据不同的初始浓度及其对应的 $t_{1/2}$ ，采用下法求反应级数：先作两次实验，设第一次初始浓度为 $(C_0)_1$ ，对应的半衰期为 $(t_{1/2})_1$ ；第二次实验初始浓度改为 $(C_0)_2$ ，对应的半衰期变为 $(t_{1/2})_2$ 。根据公式(1-22)

$$t_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)kC_0^{n-1}} = k^{-1}C_0^{-(n-1)}$$

应用上式得到

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left[\frac{(C_0)_2}{(C_0)_1} \right]^{(n-1)}$$

两边取对数后整理得到诺依斯 (Noyes) 方程

$$n = 1 + \left[\lg \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} \right] / \left[\lg \frac{(C_0)_2}{(C_0)_1} \right] \quad (1-53)$$

① K.L.Laidler的著作中⁽¹⁴⁾按不同反应级数及化学计量方程，详细列出了各种速率积分式，必要时可以参考。

② 此式对一级反应同样适用。因为对一级反应 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} C_0^0 = k^{-1}C_0^{-(n-1)}$ ，(其中 $n=1$)，故根据此式按上述相同推导也可得公式(1-53)。