



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

化学反应工程

第二版

郭 锴 唐小恒 周绪美 编

冯元鼎 主审



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

化学反应工程

第二版

郭 锴 唐小恒 周绪美 编

冯元鼎 主审



化学工业出版社

北京

定价：25.00元

ISBN 7-03-018238-2

林峰以默照家国“五一十”育峰等高数普

化学工业出版社

第二版

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程/郭锴, 唐小恒, 周绪美编. —2版. —北
京: 化学工业出版社, 2007. 12
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-122-01644-7

I. 化… II. ①郭…②唐…③周… III. 化学反应工
程-高等学校-教材 IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 187797 号

责任编辑: 赵玉清
责任校对: 周梦华

文字编辑: 王淑燕
装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 15 $\frac{3}{4}$ 字数 296 千字

2008 年 1 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

前言

《化学反应工程》第一版于2000年由化学工业出版社出版发行, 至今已经印刷7次, 印数达到27000册, 受到广大师生、读者的欢迎。也正是由于读者的厚爱, 使本书的第二版进入了普通高等教育“十一五”国家级规划教材的行列。

一本教材, 最大的读者群是学生。教材的编写, 要从学生的角度出发, 用心体验学生对问题的理解能力。一本好的教材, 要求编写者逐字逐句地斟酌, 避免歧义, 并将重要的概念, 无可置疑地表述清楚。许多时候, 教师认为不成问题的地方恰恰是学生学习的障碍。教材上少写一句话, 学生就要多用几个小时去揣摩, 因此本教材在编写中尽量避免这种情况发生。

本修订版的特色是:

- (1) 基本概念力求清晰、突出基础、淡化专业, 着重讲解解决问题的思想方法;
- (2) 突出课程的重点和难点, 删除一些与教学大纲联系不十分密切的和重复的内容;
- (3) 由于教学手段的进步, 多媒体课件的引入, 使得教学进度有所提高。在课时不变的情况下可以介绍更多的内容。为此, 增加了流化床反应器一章;
- (4) 增加习题与答案, 便于学生练习。
- (5) 提供全书教学用多媒体课件素材, 联系方式: cipedu@163.com。

本次修订, 由郭锴、唐小恒进行。郭锴编写流化床反应器一章, 周绪美、冯元鼎统览全书, 郭奋、李建伟对本教材的修订提出了很好的建议, 钱智、马丽丽、沈淑玲、赵光磊、付景坤、曹会博、张奎等对书稿进行了认真的校对。

教材编写过程中难免有错误疏漏之处, 恳请广大师生和读者批评指正。需要本书中各章习题解答的老师可以联系: guok@mail.buct.edu.cn。

郭锴

2007年11月

第一版前言

本书是根据教育部面向 21 世纪化学工程与工艺专业的教学计划要求,由北京化工大学、北京联合大学两校合作,按照授课学时数为 50~60 学时而编写化学反应工程课程教材,其目的是为了适应教学改革中关于“厚基础、宽专业”及课时数减少的需要。

本书是在两所学校近 18 年来反应工程教学实践的基础上,吸取了十几位教师教学经验,并借鉴国内外相关教材的特色编写而成的。本书在编写上力求达到以下特点:①基本概念准确、清晰,基本原理分析透彻,基本方法能学以致用,以此达到简明、基础的特色;②例题、习题全面且有代表性,以帮助读者对化学反应工程内容的理解和消化吸收;③每章后附有知识小结,以突出各章的重点和难点,从而方便读者的复习或自学。本书篇幅明显较其他同类书籍小,这是由本书简明基础的特色决定的。篇幅减小并不意味着教学内容的压缩或删减,而是摒除了一部分与教学大纲联系不十分紧密的内容。学生需扩大视野或希望了解更多、更深的有关化学反应工程知识,可参阅相关文献或书籍。本书可供高等院校化学工程、化工工艺等专业本科及专科学生作为教材使用,同时也可作为化工类相关专业学生及相关技术人员的参考资料。

全书由周绪美编写第 1、2、3 章并负责统稿,郭锴编写第 4、8、9 章,唐小恒编写第 5、6、7 章,冯元鼎教授指导了全书的编写工作,并对本书进行了审阅。

本书的编写得到北京化工大学化新教材建设基金的资助,此外,郭奋、陈建铭、陶风云等同志对本书的编写也给予了支持和帮助,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中错误和疏漏之处,恳请读者批评指正。

周绪美

1999 年 12 月

编者

1999 年 12 月

目 录

0 绪论	1
1 均相单一反应动力学和理想反应器	4
1.1 基本概念	4
1.1.1 化学反应式与化学反应计量方程	4
1.1.2 反应程度	4
1.1.3 转化率	5
1.1.4 化学反应速率	6
1.1.5 化学反应动力学方程	7
1.2 建立动力学方程的方法	9
1.2.1 积分法	9
1.2.2 微分法	11
1.2.3 最小方差分析法	12
1.3 化学反应器设计基础	13
1.3.1 反应器的分类	13
1.3.2 反应器设计的基础方程	14
1.3.3 几个时间概念	15
1.4 等温条件下理想反应器的设计分析	16
1.4.1 间歇操作的充分搅拌槽式反应器	16
1.4.2 理想置换反应器	21
1.4.3 全混流反应器	27
1.5 非等温条件下理想反应器的设计	30
1.5.1 间歇反应器的热量衡算	30
1.5.2 平推流反应器的热量衡算	32
1.5.3 全混流反应器的热量衡算	32
本章小结	33
习题	35
2 复合反应与反应器选型	39
2.1 单一不可逆反应过程与反应器	40
2.1.1 单一不可逆反应过程平推流反应器与全混流反应器的比较	40
2.1.2 理想流动反应器的组合	43
2.1.3 不同型式反应器的组合	46
2.1.4 循环反应器	47
2.2 自催化反应特性与反应器选型	49

2.3 可逆反应特性与反应器选型	52
2.4 平行反应特性与反应器选型	56
2.5 连串反应特性与反应器选型	61
本章小结	66
习题	68
3 非理想流动反应器	70
3.1 概述	70
3.1.1 返混定义	70
3.1.2 返混对反应过程的影响	70
3.1.3 按返混程度对反应器的分类	70
3.2 流体在反应器内的停留时间分布	71
3.2.1 停留时间分布的定量描述	71
3.2.2 停留时间分布规律的实验测定	72
3.2.3 用对比时间作变量的停留时间分布	77
3.2.4 两种理想反应器的停留时间分布规律	78
3.3 非理想流动模型	81
3.3.1 凝集流模型	81
3.3.2 多级混合槽模型	82
3.3.3 轴向扩散模型	86
3.3.4 模型法进行均相反应过程计算小结	91
本章小结	93
习题	95
4 气固相催化反应本征动力学	97
4.1 气固相催化过程	97
4.1.1 催化过程及特征	97
4.1.2 非均相催化反应速率表达	99
4.1.3 非均相催化反应过程	100
4.2 固体催化剂	101
4.2.1 催化剂的组成和组分选择	101
4.2.2 催化剂的制备	103
4.2.3 固体催化剂的比表面积、孔体积和孔体积分布	104
4.3 气固相催化反应本征动力学	107
4.3.1 化学吸附与脱附	108
4.3.2 表面化学反应	113
4.3.3 反应本征动力学	114
4.4 本征动力学方程的实验测定	120
4.4.1 外扩散与内扩散影响的消除	120
4.4.2 固定床积分反应器	121
4.4.3 微分法及其实验装置	122

4.4.4 循环反应器	122
4.4.5 动力学模型建立概述	123
本章小结	124
习题	127
5 气固相催化反应宏观动力学	130
5.1 催化剂颗粒内气体扩散	130
5.1.1 分子扩散	131
5.1.2 克努森扩散	132
5.1.3 综合扩散	132
5.1.4 以颗粒为基准的有效扩散	133
5.2 气固相催化等温反应的宏观动力学方程	134
5.2.1 球形催化剂上等温反应宏观动力学方程	134
5.2.2 其他形状催化剂的等温宏观动力学方程	140
5.3 非等温过程的宏观动力学	143
5.3.1 催化剂颗粒内部的温度分布规律	143
5.3.2 非等温条件下的宏观动力学方程	144
5.3.3 内扩散对复合反应选择性的影响	145
5.4 流体与催化剂外表面间的传质和传热	147
5.4.1 流体与催化剂颗粒外表面间的传质	147
5.4.2 流体与催化剂颗粒外表面间的传热	150
5.5 催化剂的失活	152
5.5.1 失活现象	152
5.5.2 失活反应动力学	153
5.5.3 工业上处理失活问题的方法	154
本章小结	155
习题	157
6 气固相催化反应固定床反应器	159
6.1 流体在固定床内的传递特性	159
6.1.1 流体在固定床内的流动特性	159
6.1.2 固定床内径向传递	163
6.2 固定床催化反应器的设计	164
6.2.1 固定床催化反应器的特点及类型	164
6.2.2 采用一维拟均相理想流动模型对反应器进行设计计算	167
6.3 固定床反应器模型评述	177
6.3.1 一维拟均相非理想流模型	177
6.3.2 二维拟均相模型	178
6.3.3 非均相模型	180
本章小结	182
习题	183

7 气固相催化反应流化床反应器 184

7.1 流化床的基本概念	184
7.1.1 流化床的基本概念	184
7.1.2 散式流化和聚式流化	185
7.1.3 浓相段和稀相段	185
7.1.4 流态化的不正常现象	186
7.2 流化床的工艺计算	187
7.2.1 反应器内径的计算	187
7.2.2 流化床反应器床高的确定	190
7.2.3 流化床的热传递	192
7.3 流化床内反应过程的计算	193
7.3.1 床层中气泡行为	193
7.3.2 流化床的鼓泡床模型	193
7.3.3 反应过程的估算	193
本章小结	198
习题	199

8 气液相反应过程与反应器 201

8.1 概述	201
8.1.1 气液反应的步骤	201
8.1.2 气液反应过程的计算关系式	201
8.2 气液反应动力学	203
8.2.1 气液反应过程的基础方程	203
8.2.2 极慢反应过程	205
8.2.3 慢反应过程	206
8.2.4 中速反应过程	207
8.2.5 快反应过程	208
8.2.6 瞬时反应过程	208
8.2.7 气液反应过程的重要参数	210
8.3 气液反应器	212
8.3.1 工业上常用的气液反应器	213
8.3.2 填料塔式反应器的计算	214
8.3.3 鼓泡塔式反应器的计算	217
本章小结	220
习题	221

9 反应器的热稳定性和参数灵敏性 223

9.1 全混流反应器的热稳定性	223
9.1.1 全混流反应器的热量衡算	223
9.1.2 全混流反应器的定态	224
9.2 管式反应器的热稳定性	226

9.2.1 径向传热管式反应器的热量衡算方程	226
9.2.2 管式反应器允许的最大温度差及允许管径	227
9.2.3 管式反应器的热点	228
9.3 反应器参数的灵敏性	229
9.3.1 反应器的安全性	229
9.3.2 反应器参数的灵敏性	230
习题答案	234
符号表	240
参考文献	242

0 绪 论

化学反应工程学是一门研究涉及化学反应的工程问题的学科。对于已经在实验室中实现的化学反应,如何将其在工业规模上实现是化学反应工程学的主要任务。为了实现这一目标,化学反应工程学不仅研究化学反应速率与反应条件之间的关系,即化学反应动力学,而且着重研究传递过程对宏观化学反应速率的影响,研究不同类型反应器的特点及其与化学反应结果之间的关系。

化学工业产品繁杂,生产工艺千差万别,但都存在一个共同点“原料借助化学反应获得产品”。以石油化工为例,可以直接用于化工原料和内燃机燃料的成分,大约只占原油的30%,其余的重组分需要经过裂解反应才能成为化工生产的原料。任何化工生产,从原料到产品都可以概括为原料的预处理、化学反应过程和产物的后处理这三个组成部分,而化学反应过程是整个化工生产的核心。

工业规模的化学反应较之实验室规模要复杂得多,在实验室规模上影响不大的质量和热量传递因素,在工业规模上可能起着主导作用。在工业反应器中既有化学过程,又有物理过程。化学过程与物理过程相互影响,相互渗透,有可能导致工业反应器内的反应结果与实验室获得的结果大相径庭。

工业反应器中对反应结果产生影响的主要物理过程是:①由物料的不均匀混合和停留时间不同引起的传质过程;②由化学反应的热效应产生的传热过程;③多相催化反应中在催化剂微孔内的扩散与传热过程。这些物理过程与化学反应过程同时发生。

从本质上说,物理过程不会改变化学反应过程的动力学规律,即化学反应速率与温度浓度之间的关系并不因为物理过程的存在而发生变化。但是流体流动、传质、传热过程会影响实际反应场所的温度和参与反应的各组分浓度在时间、空间上的分布,最终影响到反应的结果。

从学科角度讲,化学反应规律属化学学科,物理过程规律属工程学科。化学反应工程学是这两个学科的汇合,它研究化学过程和物理过程相结合而产生出的新的、有趣的现象,并从这些现象中引申出化学反应工程学理论。这些理论将指导工业反应过程的开发,即选择适宜的反应器结构、型式、操作方式和工艺条件。

化学反应工程学与其他相关学科有着密切的联系,如下列所述。

反应动力学研究反应速率与浓度、温度、压力以及催化剂之间的定量关系。为了实现某一反应过程,要选定合适的反应器型式、结构、尺寸及操作条件等,这些都紧紧依赖于对反应动力学特性的认识。

化工传递过程研究流体的流动及混合与分离、热量的传递。它涉及化学反应

器设计的核心：浓度、温度分布与宏观反应结果的关系。为了解决反应器的设计和放大及化学反应与分离耦合问题，必须认真研究反应装置中动量、质量、热量传递的情况。“三传”和反应动力学一起，构成了反应工程学的核心。

化工热力学研究反应过程的可能性和限度，如计算平衡常数和平衡组成等。同时确定物系的各种物性常数，如热容、反应热等，以及高温高压等特殊条件下的 p - V - T 关系。

催化剂工程学主要研究固体催化剂颗粒中的传热、反应物及产物在催化剂微孔中的扩散、活性组分在催化剂中的分布、催化剂制备与使用条件对其结构性能的影响、催化剂的活化和再生等。

20 世纪 30 年代，德国科学家丹姆寇来 (Damköhler) 研究了传质过程对化学反应的影响；40 年代，豪根 (Hougen) 和瓦森 (Watson) 系统阐述了催化反应动力学。在 1957 年举行的第一次欧洲反应工程会议上确立了“化学反应工程”这一学科的名称，以后逐步形成了今日的化学反应工程学体系。

化学反应工程学主要包括以下几方面的内容。

(1) 化学反应动力学特性的研究

无论任何反应，动力学规律并不因物理过程的存在而发生变化。研究反应机制及动力学特性是反应工程学的主要任务之一，其中尤其重要的是动力学方程的获得，它是反应器设计、分析的基础。

(2) 流动、传递过程对反应的影响

流体在反应器内的流动、传热和传质会影响实际反应场所温度、浓度在时间、空间上的分布，从而影响反应的最终结果。只有定量地描述这种影响，才能对反应过程进行分析，才能进行反应器设计和放大。

(3) 反应器设计计算、过程分析及最佳化

将反应动力学特性和反应器中流动、传递特征结合起来，建立数学模型，利用计算机进行模拟计算，得到过程数据，以便对反应器进行优化设计和过程优化控制。

化学反应工程学涉及的化工产品种类繁多，每一产品都有各自的反应过程及相应的反应装置。化学反应和反应器的分类方法很多，常按下列四种方法进行分类。

(1) 按反应系统涉及的气相分类，分为：①均相反应，包括气相均相反应和液相均相反应；②非均相反应，包括气-固相、气-液相、液-固相、气-液-固相反应。

(2) 按操作方式分类，分为：①间歇操作，是指一批物料投入反应器后，经过一定时间的反应再取出的操作方式；②连续操作，指反应物料连续地通过反应器的操作方式；③半连续操作，指反应器中的物料，有一些是分批地加入或取出，而另一些则是连续流动通过反应器。

(3) 按反应器型式来分类，分为：①管式反应器，一般长径比大于 30；

②槽式反应器，一般高径比为1~3；③塔式反应器，一般高径比在3~30之间。

(4) 按传热条件分类，分为：①等温反应器，整个反应器维持恒温操作；②绝热反应器，反应器与外界没有热量交换，全部反应热效应使反应物系升温或降温；③非等温非绝热反应器，与外界有热量交换，但不等温。

化学反应工程的基本研究方法是数学模型法。数学模型法是对复杂的、难以用数学全面描述的客观实体，人为地做某些假定，设想出一个简化模型，并通过对简化模型的数学求解，达到利用简单数学方程描述复杂物理过程的目的。其主要步骤为：

(1) 建立简化物理模型

对复杂客观实体，在深入了解基础上，设想一个物理过程（模型）代替实际过程来描述实体的某一方面的特性。模型必须具有等效性，而且要与被描述的实体的那一方面的特性相近；模型必须进行合理简化，简化模型既要反映客观实体，又要便于数学求解和使用。

(2) 建立数学模型

依照物理模型和相关的已知原理，写出描述物理模型的数学方程及其初始和边界条件。

(3) 用模型方程的解讨论客体的特性规律

具体到利用数学模型解决化学反应工程问题，基本步骤为：①小试研究化学反应规律；②运用大型冷模实验研究传递过程规律；③利用计算机或其他手段综合反应规律和传递规律，预测大型反应器性能；④热模实验检验数学模型的等效性，寻找优化条件。

这些步骤，对过程进行了分解研究，研究反应过程内部规律性，并使过程简化，大大提高了开发速度和效率。这一方法是化学反应工程学采用的主要研究方法。本书中将采用此方法研究问题。

学习化学反应工程学，要掌握它处理问题的思想方法。化学反应工程学与其他学科一样，涉及的内容很多，教材不可能逐一介绍，这就需要利用教材教授的方法结合已有的知识来解决教材中未曾涉及的问题。

1 均相单一反应动力学和理想反应器

1.1 基本概念

1.1.1 化学反应式与化学反应计量方程

化学反应式

反应物经化学反应生成产物的过程用定量关系式予以描述时,该定量关系式称为化学反应式:



式中, $A, B, \cdots$ 为反应物; $R, S, \cdots$ 为生成物, 即产物; $a, b, \cdots, r, s, \cdots$ 为参与反应的各组分的分子数, 恒大于零, 称为计量系数。

式(1.1-1)表示 a 摩尔 A 组分与 b 摩尔 B 组分等经化学反应后将生成 r 摩尔 R 组分与 s 摩尔 S 组分等。箭头表示了反应进行的方向, 如果箭头为双向, 则表示反应为可逆反应, 即反应也可以向相反的方向进行。

化学反应计量式 (化学反应计量方程)



式(1.1-2)是一个方程式, 允许按方程式的运算规则进行运算, 如将各项移至等号的同一侧。



写成普遍形式:



式中, α_I 为 I 组分的计量系数。

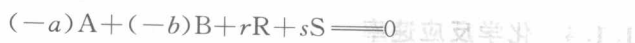
习惯上, 如果 I 组分是反应物, α_I 为负值, 如果 I 组分是产物, α_I 为正值。因此, 化学反应计量式中的计量系数与化学反应式中的计量系数之间有以下关系: 若是产物, 二者相等; 若是反应物, 二者数值相等, 符号相反。

化学反应计量式只表示参与化学反应的各组分之间的计量关系, 与反应历程及反应可以进行的程度无关。化学反应计量式不得含有除 1 以外的任何公因子。具体写法依习惯而定, $2SO_2 + O_2 \longequal{\quad} 2SO_3$ 与 $SO_2 + 1/2O_2 \longequal{\quad} SO_3$ 均被认可, 但通常将关键组分写在第一位, 而且使其计量系数为 1, 即 $\alpha = -\alpha_A = 1$ 。

1.1.2 反应程度

引入“反应程度”(反应进度)来描述反应进行的深度。

对于任一化学反应



$$\xi = \frac{n_I - n_{I0}}{\alpha_I} \quad (1.1-3)$$

称为反应程度。

式中, n_I 为体系中参与反应的任意组分 I 的物质的量; α_I 为其计量系数; n_{I0} 为起始时刻组分 I 的物质的量。

对于反应物, $n_I < n_{I0}$, $\alpha_I < 0$; 对反应产物 $n_I > n_{I0}$, $\alpha_I > 0$, 并且由化学反应的计量关系决定, 各组分生成或消耗的量与其计量系数的比值均相同, 即

$$\frac{n_A - n_{A0}}{\alpha_A} = \frac{n_B - n_{B0}}{\alpha_B} = \frac{n_R - n_{R0}}{\alpha_R} = \frac{n_S - n_{S0}}{\alpha_S}$$

因此, 该量 ξ 可以作为化学反应进行程度的度量。 ξ 恒为正值, 具有广度性质, 因次为 $[\text{mol}]$ 。

反应进行到某时刻, 体系中各组分的物质的量与反应程度的关系为:

$$n_I = n_{I0} + \alpha_I \xi \quad (1.1-4)$$

1.1.3 转化率

目前普遍使用关键组分 A 的转化率来描述一个化学反应进行的程度, 其定义为:

$$x_A = \frac{\text{转化了的 A 组分量}}{\text{A 组分的起始量}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1.1-5)$$

组分 A 的选取原则为: A 必须是反应物, 它在原料中的量按照化学计量方程计算应当可以完全反应掉 (与化学平衡无关), 即转化率的最大值应当可以达到 100%。如果体系中有多个组分满足上述要求, 通常选取重点关注的、经济价值相对高的组分定义转化率。

转化率的定义, 亦与起始状态有关。对反应物连续流动通过串联的反应器序列, 在定义以第一个反应器入口为起始状态的总转化率的同时, 也可以定义以其中某一反应器入口为起始状态的该反应器的分段转化率。对反应物有循环的复杂体系, 可以定义以新鲜原料为基准的全程转化率以及原料一次通过反应器的单程转化率。

转化率与反应程度的关系, 将式 (1.1-4) 与式 (1.1-5) 结合起来, 可以得到:

$$x_A = \frac{-\alpha_A}{n_{A0}} \xi \quad (1.1-6)$$

亦可得到任意组分在某一时刻的物质的量

$$n_I = n_{I0} + \frac{\alpha_I}{(-\alpha_A)} n_{A0} x_A \quad (1.1-7)$$

对 A 组分本身, 将上式中的 I 用 A 代替, 可得:

$$n_A = n_{A0} (1 - x_A) \quad (1.1-8)$$

1.1.4 化学反应速率

反应速率定义为单位反应体系内反应程度随时间的变化率。对不同反应过程可以取不同的单位反应体系。如,气液反应可以取单位气液相界面积,气固相催化反应可以取单位催化剂质量等。对于均相反应过程,单位反应体系是指单位反应体积。

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (1.1-9)$$

式(1.1-9)为化学反应速率的严格定义。在一个均匀的反应体系中,任意瞬时只有一个反应速率,就是由式(1.1-9)表示的反应速率。

由于反应程度 ξ 是描述反应进行程度的、对所有参与反应的组分为同一值的物理量,所以由单位时间单位反应体积中该量的变化所定义的反应速率,也就成为度量所有参与反应的组分变化速率的统一物理量。以反应程度定义的反应速率虽然严格,但不够直观。习惯上使用以反应体系中各个组分的生成或消耗速率来表示的反应速率。

对于反应 $A + 2B \longrightarrow 3C + 4D$, 反应物 A 的生成速率为:

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}$$

而

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{a_A} \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{r_A}{a_A}$$

A 组分在这一反应中是反应物, A 的消耗速率为:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad (1.1-10)$$

由于 A 在反应进行中不断减少, $\frac{dn_A}{dt} < 0$, 所以 A 的生成速率为负值 ($r_A < 0$),

而其消耗速率为正值 ($-r_A > 0$)。

同理: 反应物 B 的消耗速率为:

$$-r_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} \quad (1.1-11)$$

反应产物 C 的生成速率为:

$$r_C = \frac{1}{V} \frac{dn_C}{dt} \quad (1.1-12)$$

反应产物 D 的生成速率为:

$$r_D = \frac{1}{V} \frac{dn_D}{dt} \quad (1.1-13)$$

化学反应计量关系决定了 $-r_A = \frac{1}{2}(-r_B) = \frac{1}{3}(r_C) = \frac{1}{4}(r_D)$ 。

值得指出的是,在复杂的反应体系中,有的组分在某个反应中是反应物,而在同时发生的另外反应中是产物。在这种情况下,反应速率写作 $-r_1$ 或 r_1 都是可以的,当然有 $(-r_1)=-(r_1)$ 。

不难推出,以反应程度定义的反应速率和某一反应组分的生成速率之间的关系 $r=\frac{r_1}{\alpha_1}$ 。由式(1.1-8) $n_A=n_{A0}(1-x_A)$, $dn_A=-n_{A0}dx_A$,代入式(1.1-10)后得:

$$-r_A=\frac{n_{A0}}{V}\frac{dx_A}{dt} \quad (1.1-14)$$

由式(1.1-10),对于恒容体系,即反应体积不随反应程度变化的体系,有:

$$-r_A=-\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt}=-\frac{d\left(\frac{n_A}{V}\right)}{dt}=-\frac{dc_A}{dt} \quad (1.1-15)$$

$$\text{对变容体系: } -r_A=-\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt}=-\frac{1}{V}\frac{d(c_A V)}{dt}=-\frac{dc_A}{dt}-\frac{c_A}{V}\frac{dV}{dt} \quad (1.1-16)$$

恒容体系 $\frac{dV}{dt}=0$,式(1.1-16)还原成式(1.1-15)。

1.1.5 化学反应动力学方程

定量描述反应速率与影响反应速率因素之间的关系式称为反应动力学方程。大量实验表明,均相反应的速率是反应物系组成、温度和压力的函数。而反应压力通常可由反应物系的组成和温度通过状态方程来确定,不是独立变量。所以主要考虑反应物系组成和温度对反应速率的影响。

化学反应动力学方程有多种形式。对于均相反应,方程多数可以写为(或可以近似写为,至少在一定浓度范围之内可以写为)幂函数形式,反应速率与反应物浓度的某一方次呈正比。

对于体系中只进行一个不可逆反应且 $\alpha=1$ 的过程,有:



式中, k_c 为以浓度表示的反应速率常数,随反应级数的不同有不同的因次; c_A 、 c_B 为A、B组分的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; m 、 n 为A、B组分的反应级数, $m+n$ 为此反应的总级数。

如果反应级数与反应组分的化学计量系数相同,即 $m=a$ 并且 $n=b$,此反应可能是基元反应。基元反应的总级数一般为1或2,极个别有3,没有大于3级的基元反应。对于非基元反应, m 、 n 多数为实验测得的经验值,可以是整数、小数、甚至是负数。

k_c 是温度的函数,在一般工业精度上,符合阿累尼乌斯关系:

$$k_c=k_{c0}e^{\frac{-E}{RT}} \quad (1.1-18)$$