

83/10

22039

化 学 工 程

(化 学 反 应 及 反 应 器)



北 京 化 工 学 院

一 九 七 二 年 十 月

第三节 化学动力学的基本原理

引言：

1. 化学反应的可能性和现实性

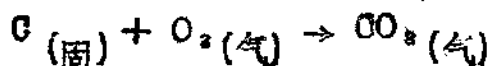
化工生产的目的是通过化学反应得到某种产品，因此化学反应是化工生产的中心环节。一个化学反应要在生产上实现，从理论上首先要解决两个问题：

(1) 化学反应的可能性

即在一定的外界条件下，化学反应能否发生？若能发生，其平衡时最大的转化率是多少？

这个问题，我们通过化学热力学的学习已初步解决。

例：在 25℃，1 大气压下，



计算出反应的 $\Delta Z_{298} = -94260$ 卡/克分子，若反应一旦发生，到达平衡时体系中 CO_2 的含量约为 O_2 含量的 10^{10} 倍。说明在 25℃，1 大气压下，碳燃烧生成 CO_2 这个反应的趋势很大，但是，趋势大是否就意味着反应的速度很快呢？

实际上，这个反应在常温下反应速度很小几乎慢到为 0，因此我们并不会为一堆煤要自己燃烧而发愁。由此说明化学热力学只能解决在一定条件下化学反应的可能性，但不能预测化学反应发生的现实性。而在生产上，反应的快、慢却是很重要的问题。

唯物主义辩证法的使命不仅是要确定这种或那种发展的可能性，而且要懂得哪些条件是使这种可能性变为现实所必须的。

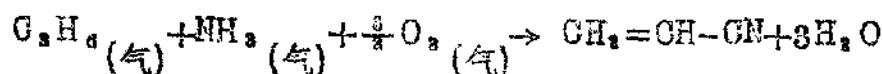
因此，变可能性为现实性，把热力学上可能发生的反应，使它以

最恰当的速度发生是我们要解决的第二个问题。

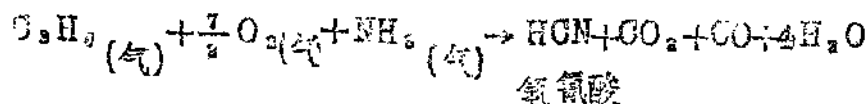
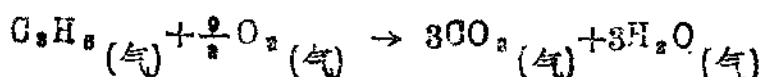
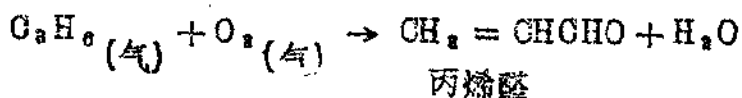
(2) 化学反应的现实性

在化工生产上，反应的速度就意味着产量。然而在化工生产实践中，化学反应是复杂的，除了主反应而外，尚有一些付反应同时进行着。

例，从丙烯氨一步氧化制丙烯腈，



除上述主反应生成丙烯腈外，尚有很多付反应生成：丙烯醛、二氧化碳、氢氰酸等。其反应如下：



从理论上分析，这些付反应的热力学趋势都是很大的；由于付反应的进行，消耗了原料，增加了产品分离提纯的负担，使产品不能获得高产量和高质量。因此我们必须从速度方面来控制它，使主反应以最大的速度进行，使付反应以最小的速度进行。

这就是化学动力学应该解决的问题。

2. 什么是化学动力学？

化学动力学是研究化学反应的速度和外界因素：温度、压力、催化剂等对化学反应速度影响的科学。

为了使可能发生的反应，在化工生产中能最好的实现，我们不仅要注意什么样的反应物能生成什么样的产物，而且还要了解，在一定

的时间内发生了多少变化？外界条件变化后速度要发生怎样的改变？这些改变所给予产量的影响又是哪些？从而掌握控制化学反应的主动权。

3. 化学反应的分类：

从我们现有的感性知识出发，我们已经知道了在化工厂中，由于产品不同，进行着各种各样的化学反应，我们的目的是要掌握化学变化的主动权，因此首先要善于从实践中总结出化学反应的一些规律性的东西。

从参加反应的物质来讲有反应物全部处在一个相中，例如：苯酚、丙酮生产过程中过氧化氢异丙苯的分解，反应物：过氧化氢异丙苯和产物：苯酚、丙酮全部在液相中。对于这样的反应我们称为均相反应。

同时我们发现，有的反应，参加反应的物质不是处于同一相中，例如：顺丁橡胶生产中丁烯氧化脱氢生成丁二烯的反应，涤纶生产中邻苯二甲酸二钾盐的转位反应。对于这一类参加反应的物质处于几个相中的反应，我们称为多相反应。因此，若按参加化学反应的物质的相态可以将化学反应分为均相、多相反应两类。

除此以外，我们还发现，绝大多数的反应是由反应物在一定的催化剂作用下生成反应产物。例：过氧化氢异丙苯的分解反应是以 H^+ 为催化剂分解生成苯酚、丙酮。丁二烯是由丁烯在 $P-Mo-Bi$ 系催化剂存在下氧化脱氢生成。邻苯二甲酸二钾盐在催化剂 $CaCO_3$ (或 ZnO) 存在下发生转位反应而生成对位二钾盐。而另一些反应如苯酚与 KOH 生成邻苯二甲酸二钾盐的反应，以及我们在学分析化学时，在实验室中进行的各种中和滴定反应，都是在没有催化剂参加的情况下，自己发生的化学反应。

因此，我们按照有无催化剂参加反应而把化学反应分类为催化反

应和非催化反应。

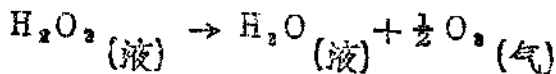
以后，我们还将进一步学习深入到反应的机理时，还将反应分为“简单反应”，“复杂反应”，按浓度对反应速度的影响而将反应分类为：“一级反应”，“二级反应”，“零级反应”等。

将反应分类，是我们对自然界所存在的化学反应的最初步认识，我们以后还要在分类的基础上，根据矛盾的普遍性进一步去总结各类反应所遵循的共同规律是什么？由矛盾的特殊性去寻找某类反应、如催化反应所遵循的特殊规律又是什么？

一、化学反应的速度

化学动力学所研究的内容是化学反应的速度及各种外界条件（温度、压力、催化剂）对化学反应速度的影响，因此我们首先要弄清楚化学反应速度的概念。

对于一个比较简单的过氧化氢分解反应：

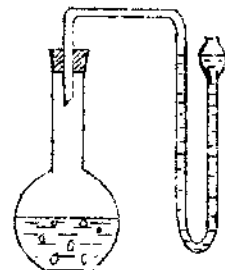


它的反应速度是什么意思？如何表示呢？

一切速度的概念总是以单位时间内某一个量的变化来表示。因此，对于一个化学反应我们要分析它在化学反应过程中，随着时间的变化它的某种量发生了变化？

“认识来源于实践”

设：在某温度下，一升过氧化氢溶液，其中原有0.2克分子的 H_2O_2 ，由于 H_2O_2 不断分解放出 O_2 气，我们可以测定放出 O_2 气的体积以计算 O_2 气的量。经过一小时后，发现剩下的 H_2O_2 只有0.1克分子，同时放出



图(5-4)

0.05克分子的氧气。再经过一小时后，发现 H_2O_2 剩下0.05克分子，总共放出氧气0.075克分子。

这个实验告诉我们两点：

1. 随着时间的变化，化学反应不断地进行反应物 H_2O_2 不断减少，生成物 O_2 和 H_2O 的量不断增加。

2. 反应物分解多少，与生成物 O_2 放出多少成正比。

因此，我们可以总结为：化学反应速度就是指：在单位时间内，有多少物质发生了化学变化。正确地表达化学反应的速度的定义是：单位时间内，单位体积内由化学反应所引起的反应混合物中某物质的数量变化。

过氧化氢分解前后，液相的体积基本上没有变化，因此单位时间内，单位体积内物质的数量变化就简单为：单位时间内物质的浓度变化。（为什么？请根据浓度的概念来回答）

若以 C_1 表示 t_1 时反应物的瞬时浓度，

以 C_2 表示 t_2 时反应物的瞬时浓度

则根据上述情况即有：当 $t_2 - t_1 = 1$ 小时，此时浓度的变化为： $C_2 - C_1 = (0.1\text{克分子} - 0.2\text{克分子}) = -0.1\text{克分子}$ ，即在这一小时内，化学反应的速度可表示为：

$$V = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -0.1\text{克分子/小时}$$

显然，有两个问题需我们去解决：

1. 在速度的表示式中 $V = -0.1\text{克分子/小时}$ ，“负”号表示什么意思？

2. 这个速度是一个平均速度，它能否表示化学反应的真正速度？

首先，从速度的物性意义看，既然表示化学反应的速度，速度最慢为0，出现“负”值的原因是若以反应物来表示反应速度，而在反应过程中反应物浓度总是不断下降。因此以后在速度的表示式中引入一个“-”号，使反应速度的数值与它的物性意义统一起来，永远为正。

$$\therefore V = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

“+”表示以生成物浓度表示反应速度

“-”表示以反应物浓度表示反应速度

其次，我们从大量的实验中发现：一个化学反应的快慢不是永远不变的，一般总是开始比较快，随着反应物浓度的降低反应速度愈来愈慢。要想求得真正的速度，必须使时间间隔缩小，观察浓度的变化，在极限的情况下是：

$$V = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{+dC}{-dt} \quad \text{----- (5-23)}$$

式(5-23)就是在等容条件下，化学反应速度的数学表示式。它表明了参加反应的物质的浓度C在时间t瞬间，随时间的变化率。用生成物表示取“正”号，用反应物表示取“-”号。

例1：在某温度下，有反应： $2\text{HI}(\text{气}) \rightarrow \text{H}_2(\text{气}) + \text{I}_2(\text{气})$ 试以反应物和生成物浓度随时间的变化率表示反应速度。

〔解〕：以反应物HI的浓度表示反应速度为：

$$V_1 = - \frac{dC_{\text{HI}}}{dt}$$

以生成物H₂的浓度表示速度为：

$$V_2 = \frac{d\text{CH}_2}{dt} \quad \text{或} \quad V_2 = \frac{d\text{OI}_2}{dt}$$

在此例中，试问 V_2 是否等于 V_1 ？回答是：不等！原因是根据反应式，消耗 2 克分子的 HI，可以相应地生成 1 克分子的 H_2 （或 I_2 ）所以 HI 的浓度随时间的变化率为 H_2 的浓度随时间变化率的两倍。即：

$$-\frac{d\text{OHI}}{dt} = 2 \frac{d\text{CH}_2}{dt} \quad \text{或} \quad -\frac{d\text{OHI}}{dt} = 2 \frac{d\text{OI}_2}{dt}$$

上式可写为：

$$\left(\frac{1}{2}\right) \frac{-d\text{OHI}}{dt} = \frac{d\text{CH}_2}{dt}$$

显然这个倍数的关系是由化学计量方程式的系数决定的，对于一般的反应：



式中 a 、 b ，是反应物 A、B 的系数

e 、 f 是生成物 E、F 的系数

我们表示反应速度时，可以任选其中一个物质来表示，选 A 物质有： $-\frac{d\text{OA}}{dt}$ ，选 B、E、F 时分别有： $-\frac{d\text{OB}}{dt}$ ， $\frac{d\text{OE}}{dt}$ ， $\frac{d\text{OF}}{dt}$ ，根

据计量反应式它们之间符合下列关系式：

$$\frac{1}{a} \left(-\frac{d\text{OA}}{dt}\right) = \frac{1}{b} \left(-\frac{d\text{OB}}{dt}\right) = \frac{1}{e} \left(\frac{d\text{OE}}{dt}\right) = \frac{1}{f} \left(\frac{d\text{OF}}{dt}\right) \quad (5-24)$$

必须指出：虽然它们的数值和符号不同，但却从不同角度，同样的表示出某瞬时的反应速度。

以上我们从特殊的实例出发经过分析，找到了表示一般化学反应速度的方法，使我们的认识有了提高。但在化工生产中还有很多的实践需要我们去认识，从而掌握规律性以达到改造自然的目的。例如：

1. 为什么任何化工生产中所进行的化学反应都要控制一定的物料配比？

在氯乙烯单体合成中要求乙炔与 HCl 的分子比为 $1:1.05$ 。

在丁烯氧化脱 H_2 中控制“氧烯比”，“水烯比”。即氧和丁烯之分子比， H_2O 和丁烯之分子比。

2. 为什么任何化工生产中所进行的化学反应很少在常温下进行反应，而绝大多数是在高于常温的温度，有些甚至是极高的温度？

氯乙烯合成反应温度为 180°C ，丙烯氨一步氧化制丙烯腈的温度为 470°C ，而乙苯脱 H_2 制苯乙烯反应温度为 570°C 。

3. 为什么化工生产中的绝大多数化学反应都有催化剂？例，氯乙烯合成的催化剂是活性炭上吸附的 HgCl_2 ，丁烯氧化脱 H_2 的催化剂是含 $\text{P}-\text{Mo}-\text{Bi}$ 系的氧化物。

为了认识这些问题，我们要通过这些现象来深入分析：影响化学反应的速度因素是什么？

二、各种因素对化学反应速度的影响：

影响化学反应速度的因素很多，对于均相反应来说，主要是温度、压力及反应混合物的组成（即浓度），因此均相反应的速度可用下列函数式表示：

$$V = f(T, P, C)$$

若反应体系的温度、压力一定，则我们可以将上式简化为化学反应的速度与反应体系组成之间的关系式，这样的式子叫做动力学方程式用下式表示：

$$V = f'(C)$$

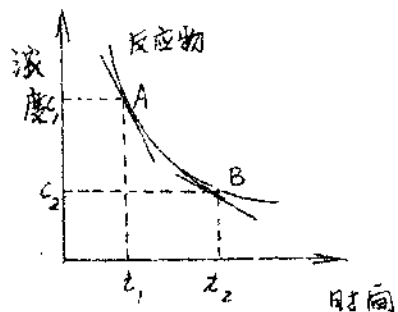
下面我们将首先讨论：浓度是怎样影响化学反应的速度，即寻找 $V = f'(C)$ 的具体函数式。

2. 浓度对反应速度的影响：

(1) 化学反应的质量作用定律：

人们长期的科学实验发现，化学反应的速度与反应物的浓度有关！

当反应进行到 t_1 瞬间，反应物浓度随时间的变化率即速度就是A点的斜率，同理B点的斜率表示 t_2 瞬间化学



图(5-5)

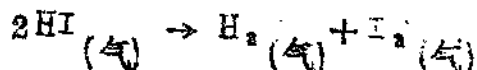
反应的速度，显然，A点的斜率大于B点的斜率，即：

$$\left(-\frac{dC_1}{dt_1}\right)_A > \left(-\frac{dC_2}{dt_2}\right)_B$$

由此说明反应开始时反应速度较大，随着时间的进展，反应速度愈来愈慢。但是反应物浓度与反应速度之间究竟有什么定量的关系呢？人们从长期的经验中总结出：物质浓度与反应速度之间的关系——这就是“质量作用定律”。

“在恒温时，某反应的速度和反应物的浓度的乘积成正比，每种反应物的浓度的方次等于动力学反应式中各化学式前面的系数”。

根据质量作用定律，对碘化氢在某温度下的分解反应：



它的反应速度可写为：

$$-\frac{d[\text{HI}]}{dt} \propto [\text{HI}]^2 \quad \text{或} \quad \frac{d[\text{H}_2]}{dt} \propto [\text{HI}]^2$$

写成等式为：

$$-\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k_1 [\text{HI}]^2 \quad \text{或} \quad \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_2 [\text{HI}]^2$$

k_1 ， k_2 称为比例系数。

这种在一定温度下，连系化学反应速度和反应物浓度的关系式称为“动力学方程”。这个动力学方程式的物理意义是：

在时间 t 时的瞬间反应速度与此时反应物 HI 的浓度的二次方成正比。

对于一般的反应：



其动力学方程根据质量作用定律可写为：

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A [C_A]^a \cdot [C_B]^b \quad (5-25)$$

或：
$$-\frac{dC_B}{dt} = k_B [C_A]^a \cdot [C_B]^b$$

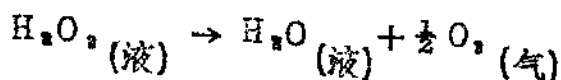
$$\frac{dC_E}{dt} = k_E [C_A]^a \cdot [C_B]^b$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_F [C_A]^a \cdot [C_B]^b$$

在这些方程式中出现的比例常数 k ， k 是什么因素，它具有什么意义呢？

(2) 速度常数 k

为了寻求 k 的意义，我们从动力学方程式出发来分析，在某温度下， H_2O_2 分解反应：



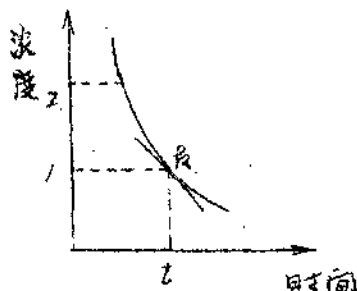
当以反应物 H_2O_2 的浓度来表示反应速度时其动力学方程式为：

$$-\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k [\text{H}_2\text{O}_2]$$

此时，我们进行一个实验，选择 $[H_2O_2]$ 的浓度为 2 (克分子/升)，反应开始后， $[H_2O_2]$ 不断下降，反应速度因而也下降，当浓度下降到 1 (克分子/升) 这一瞬间的化学反应速度，数据上等于 k ，即从动力学方程式

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k[H_2O_2]$$

$$\text{当 } [H_2O_2] = 1, -\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = k$$



在某温度下对于一般的反应：

图 (5-6)



$$\text{其动力学方程式} \quad -\frac{dC_A}{dt} = k_A [C_A]^a \cdot [C_B]^b$$

$$\text{当 } [C_A] = [C_B] = 1 \text{ 时} \quad k_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

因此， k 的物理意义是：当各反应物的浓度为 1 单位浓度时的反应速度。

实验证明： k 与温度、反应物性质有关，当温度一定，对于某反应 k 值与参加反应物的浓度无关，因此我们称它为 速度常数 或 比速度。必须说明：

① k 是一个速度概念，因此它的数值与速度的表示方法有关。对于一般的化学反应：



$$\text{以 A 表示反应速度：} \quad -\frac{dC_A}{dt} = k_A [C_A]^a \cdot [C_B]^b$$

$$\text{以 B 表示反应速度：} \quad -\frac{dC_B}{dt} = k_B [C_A]^a \cdot [C_B]^b$$

k_A 与 k_B 之间的关系为：当 $[C_A] = [C_B] = 1$ 时，

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A, \quad -\frac{dC_B}{dt} = k_B$$

根据 (5-24) 式： $\frac{1}{a} \left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \frac{1}{b} \left(-\frac{dC_B}{dt}\right)$

$$\therefore \frac{1}{a} (k_A) = \frac{1}{b} (k_B) \text{-----} (5-26)$$

即
$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{a}{b}$$

② k 的数值与反应物浓度无关，但与表示浓度的单位有关。

当取浓度的单位为 (克/升) 时， k 表示反应物为 1 克/升时的反应速度，而当取浓度的单位为克分子/升时， k 表示反应物浓度为 1 克分子/升时的瞬时反应速度，显然这两个 k 值是不相同的。

③ 对于不同的化学反应，当温度相同时， k 值的大小可以作为衡量一个反应快慢的标志。 k 愈大表示反应速度愈快。

例 2，反应 $2\text{HI}(\text{气}) \rightarrow \text{H}_2(\text{气}) + \text{I}_2(\text{气})$ 试用不同的反应物质表示反应速度，并写出动力学方程式和速度常数 k 之间的关系。

[解]：①按反应物浓度的减少来表示反应速度的动力学方程。

$$-\frac{dC_{\text{HI}}}{dt} = k_1 [\text{HI}]^2$$

②按生成物浓度增加表示反应速度，其动力学方程为：

$$\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = k_2 [\text{HI}]^2$$

$$\frac{dC_{\text{I}_2}}{dt} = k_3 [\text{HI}]^2$$

⑤速度常数 k_1 、 k_2 、 k_3 之间的关系为：根据式(5-26)有： $\frac{1}{2}k_1 = k_2 = k_3$ ；

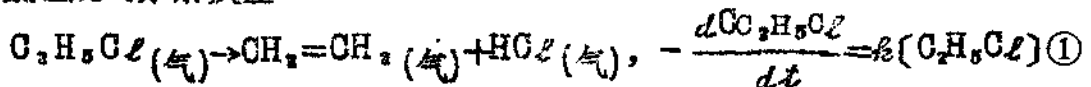
(8) 化学反应的级数

通过以上分析，我们可以根据质量作用定律写出化学反应的动力学方程式。

反应

动力学方程

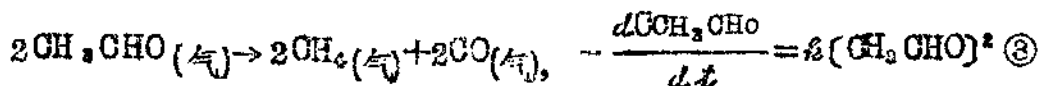
氯乙烷的分解反应：



生成碘化氢的反应：



乙醛的分解反应：



从这些动力学方程式中我们可以找到哪些规律性的东西呢？

从①反应发现：速度与浓度的一次方成正比，其动力学一般式为：

$$-\frac{dC}{dt} = kC^1$$

从②、③反应现象：速度与浓度的二次方成正比，其动力学一般式为：

$$-\frac{dC}{dt} = kC_A^m C_B^n$$

或
$$-\frac{dC}{dt} = kC^2$$

由此可见：按照质量作用定律写出的动力学方程式中各浓度的指数之和表示了浓度对速度的影响的程度，这个浓度的指数之和我们称

它为反应的级数以 n 表示：

$$\text{写成一般式：} \quad -\frac{dC_A}{dt} = k[C_A]^a \cdot [C_B]^b$$

$$\text{则} \quad n = a + b \quad (5-27)$$

我们则根据浓度对反应速度的影响不同而将反应分类：

$n = 1$ 时，速度与浓度一次方成正比，称为一级反应。

$n = 2$ 时，速度与浓度的二次方成正比，称为二级反应。

$n = 3$ 时，速度与浓度的三次方成正比，称为三级反应。

$n = 0$ 时，速度与浓度无关，称为零级反应。

以后，当我们讨论复杂反应时，还会出现分数级反应。

下面我们将深入分析各级反应所遵循的特殊规律：

===== 一级反应 =====

一级反应：凡是反应速度与作用物浓度的一次方成正比者称为一级反应。

对于反应： $A \rightarrow B + C$

$$\text{其动力学方程式为：} \quad -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A$$

上式中 C_A 表示 t 瞬时反应物 A 的浓度。

k_A 表示用 A 物质浓度表示速度时的比速度，为简便起见，以后不特别注出，而只写成：

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

分离变量，进行积分：

$$\int -\frac{dC}{C} = \int k dt$$

取不定积分：

$$-\ln C = kt + \text{常数} \quad (5-28)$$

取定积分：
$$\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = - \int_{t_0}^t k dt$$

得：
$$\ln \frac{C}{C_0} = -k(t-t_0)$$

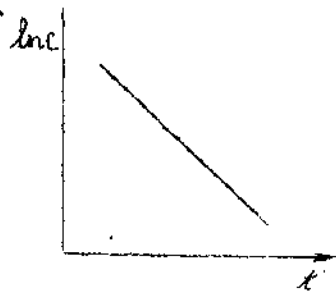
当 $t_0 = 0$ 时，

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (5-29)$$

式(5-29)中 C_0 表示反应开始时 ($t_0=0$) 的反应物浓度。根据以上讨论，我们看一级反应有什么特点：

① 一级反应的 $\ln C$ 对 t 作图是一直线。从式(5-28)可以看出

对一定的反应，当温度一定时 k 是一个常数，显然 $\ln C \sim t$ 作图是一条直线，斜率为负。



图(5-6)

通过图求出的斜率 = $-k$ 。

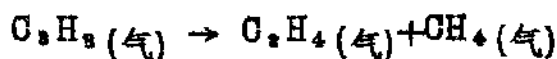
这是一级反应的一个很重要的特性，我们常采用这个方法来确定反应是否是一级反应。根据不同的时间测出对应的浓度，作 $\ln C \sim t$ 图，若得一直线，便可证明此反应为一级反应。

② 一级反应速度常数 k 的单位是时间的倒数。从(5-29)式可以看出， k 的单位仅与时间的单位有关，且成倒数关系。当时间的单位为秒、分、小时时，则 k 的单位为 秒^{-1} 、 分^{-1} 、 小时^{-1} 。

例3，计算达到一定的转化率所需的时间。

已知丙烷在 800°C 下发生下列反应，反应是一级反应，计算丙

烷在此温度下转化率达到80%所需要的时间。已知此温度下的速度常数 $k = 3.43$ /秒。



〔解〕 设 x 为 C_2H_6 的转化率

$$\begin{array}{l} t_0 = 0 \quad C_0 \quad 0 \quad 0 \\ t = t \quad C_0(1-x) \quad C_0x \quad C_0x \end{array}$$

根据一级反应的动力学积分式(5-29)

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

$$\therefore t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x}$$

$$= \frac{2.303}{3.43} \lg \frac{1}{1-0.80} = 0.47 \text{ 秒}$$

===== 二级反应 =====

二级反应是最常见的反应，溶液中的大多数的有机化学都是二级反应。

设反应 $A + B \rightarrow$ 产物

是二级反应，根据质量作用定律，有

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \cdot C_B$$

对于二级反应有两种情况：

① 当两种反应物在反应中的浓度相同时，此时 $C_A = C_B$ 故二级反应的动力学方程式可写为：