

化学动力学和 反应器原理

唐有祺

科学出版社



化学动力学和反应器原理

唐有祺

科学出版社

内 容 简 介

本书在深入实际、进行调查研究、认真总结生产经验的基础上结合典型的化学反应和典型的反应器，阐述微观动力学和宏观动力学的基本原理和方法。全书分为三章，共九节，每节后附有带启发性的习题。可以作为化学和化工工作者学习化学动力学和反应器原理的入门书。

化学动力学和反应器原理

唐 有 祺

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1974年11月第一版 开本：850×1168 1/32

1979年12月第二次印刷 印张：5 3/4

印数：12,851—46,250 字数：150,000

统一书号：13031·236

本社书号：387·13—4

定价：0.70 元

序

自1970年以来,在北京大学党委的领导下,我与化学系物理化学和化工原理教学小组的几位同志一起到北京地区几个化工厂,在政治上接受工人阶级再教育,在业务上向工人师傅再学习,并承担编写新教材的任务。良师益友,不论在思想上和工作上,对我帮助都很大。

1971到1972年间,我在小组同志们的关怀和帮助下先后为石油化学和高分子化学专业的工农兵学员编写了《石油化学反应器和化学反应原理》及《化学动力学和反应器原理》两本讲义。本书是在两次教学实践和总结经验的基础上修订这些讲义的结果。

这本书如果能在某些方面有什么可取之处的话,应该归于毛主席指引的正确道路、工人师傅在生产实践中积累起来的丰富经验以及革命师生的集体力量。我在执笔过程中,难免会带来缺点和错误,希望读者指正。

唐有祺

1973年9月

目 录

绪论	1
第一章 反应热和键能、分子运动论和碰撞频率	3
§ 1. 反应热和键能	3
1-1. 反应热的来源问题	3
1-2. 从键能数据估计反应热的原理和方法	6
1-3. 反应类型与热效应之间的规律性	8
习题	9
§ 2. 分子运动论和碰撞频率	10
2-1. 分子运动论的基本观点和方法	10
2-2. 碰撞频率	13
习题	17
第二章 微观动力学原理和典型反应的分析	19
§ 3. 基元反应及其速度方程	19
3-1. 基元反应和非基元反应	19
3-2. 基元反应的速度方程	21
3-3. 反应速度的指数定律	24
习题	29
§ 4. 活化能的实质和有关原理	31
4-1. 活化能的实质和活化体	31
4-2. 微观可逆性原理和逆反应的活化能	33
4-3. 从键能估计活化能的方法	34
4-4. 反应的活化能和较宜温度	37
习题	39
§ 5. 可逆反应的速度方程	41
5-1. 反应在正、反方向上的速度和动态平衡	41
5-2. 速度方程的积分形式和速度常数的测定方法	45
习题	48

§ 6. 反应机理和反应速度.....	51
6-1. 反应 $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ 和 $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ 的机理和速度方程	51
6-2. “单分子”反应的机理和速度方程	60
6-3. 苯乙烯引发聚合的机理和速度方程	63
6-4. 合成氨反应的机理和速度方程	65
6-5. 爆鸣气爆炸的机理	67
习题	71
第三章 宏观动力学原理和典型反应器的分析	80
§ 7. 宏观动力学及其基本概念和基本原理	80
7-1. 流动型式和停留时间的分布	80
7-2. 反应热的衡算和传热问题	88
7-3. 传质过程及其速度问题	94
习题	98
§ 8. 釜式反应器	103
8-1. 低压聚乙烯反应釜的基本情况及其分析	103
8-2. 从间歇釜衡算成连续釜的原理	111
8-3. 反应釜的连续化和放大原理	113
习题	121
§ 9. 催化反应器	124
9-1. 固定床催化反应器	125
9-2. 沸腾床催化反应器	139
习题	145
附录一 常数表	150
附录二 关于石油化学工业中化学反应的分析	151
附录三 连续搅拌釜的停留时间分布函数	156
附录四 一个蓄热式裂解炉的分析	160
附录五 关于化学反应较宜温度的说明	175
附录六 主要符号表	177

绪 论

化学反应是变革分子的一类过程。这与气-液相变过程不同，也与原子核反应大不一样。

通常能给出大量热能的煤、油和气等的燃烧过程是化学反应，而从天然资源中制取各种化工产品时就更需要依靠化学反应来变革分子了。

现在我们已经远远不是处在“自然界有什么，我们就用什么”的时代。我们已经远远不能满足于自然界中现成的东西了。

当前在我国，综合利用石油资源，大力发展石油化学和高分子化学工业，在国民经济中已经成为一个重要的方面。通过深入实际，我们初步弄清楚了石油化学和高分子化学工业中化学反应的特征，并分析了它们的发展趋势。我们看到，对于这种类型的化学反应来说，最突出的特征可以概括为“直接性”。这就是说，要尽量减少反应步骤，从原料到产品尽可能做到“直达”，在生产过程中尽可能不采用那些对产品的化学组成来说没有必要的物料，并尽量采用来源不受限制的空气、水以及石油资源能大量提供的烯烃、芳烃等物料。

在石油化学和高分子化学工业中，从物料到产品，都是由碳、氢、氧、氮、氯等少数几种原子组成的共价分子，而它们之间的转化过程就是改组这几种原子之间共价键的过程。因此，要掌握这类具有直接性特征的化学反应的动力学，就应把反应速度和反应机理同这些键的改组及伴随着的能量变化密切联系起来。在化学动力学中突出键的概念，也为分析分子内部的运动提供了合适的模型。

这类化学反应一般都要放大到规模很大的工业反应器中进行。

反应器最主要的指标是它的生产率,即每小时每米³反应器容积中生成产物的公斤分子数。

研究和提高反应器生产率的科学,主要是化学动力学。化学动力学中专门研究反应机理和反应速度规律的那个部分,称为微观动力学。

反应机理可以告诉我们,反应分子究竟按什么途径或哪些步骤转化为生成物分子,从而就可以找出决定反应速度的关键所在。反应速度规律总结出化学反应中质量作用和活化能等基本概念和原理,从而很有指导意义。

在微观动力学的基础上,从流动型式、传热和传质过程等方面来提高反应器生产率的工作,属于宏观动力学的范围。

反应器的生产率迫切需要化学动力学来研究和提高,但化学动力学的应用并不限于反应器中进行的化学反应。

本书内容分成三章。第一章为讲解微观动力学进行一些必要的准备。第二章结合典型反应讨论微观动力学,并对这些反应进行分析。第三章结合典型的反应器讨论宏观动力学。

化学动力学和反应器基本原理可用来指导我们今后的化学实践,以便在工作中遇到化学反应问题时可以取得一些“自由”,并减少盲目性。

第一章

反应热和键能、分子运动论和碰撞频率

§ 1. 反应热和键能

化学反应是变革分子的过程。从反应物分子到生成物分子，原子内部并没有多少变化，但原子间的结合方式一定有所改变。在这样的过程中，分子既要变革，原子间的结合方式也要改组，那末一定会有能量的变化伴随这样的过程。在化学反应中产生的热效应，起源于这种能量变化，而这个热效应一般称为反应热。

下面我们要联系化学键的键能来探讨反应热的本质，并进一步估计反应热。

1-1. 反应热的来源问题

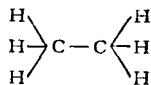
一般化学反应都有热效应，而热效应有正负、大小之别。

要弄清楚这个问题的本质，我们首先要联系化学反应中化学键的改组和键能的改变来分析反应热的来源问题。

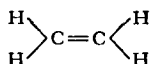
我们先来谈谈什么叫化学键和键能。

在分子内部，原子之间存在着使它们结合成一个比较稳定的整体的一系列主要的结合力，而这些结合力又可以形象化为一个连接原子的“键”。这样的键称为化学键。

例如在乙烷分子中，原子间的主要结合力可归结为 6 个 C—H 键和 1 个 C—C 键：



又如在一个氢分子中，结合力可以看成连接分子中两个H原子的化学键 H—H。而在乙烯分子中，主要的结合力可以归结为 4 个 C—H 键和 1 个 C=C 键：



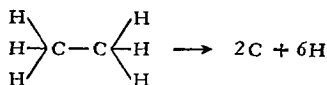
每个化学键既在分子中代表一个结合力，它也代表一定的能量，而它所代表的结合力越强，它代表的那一份能量也就越大。每个化学键所代表的这样一份能量称为它的键能。

把一个分子分解为组成它的全部原子时所须投入的能量，应该恰好等于这个分子中全部化学键的键能的总和。因此，当分子中原子结合得越紧，其中各个化学键越强、键能越大，键能的总和也就越大，而相对于组成它的全部原子来说，分子的能量却就越低。

键能一般都是以千卡·克分子⁻¹为单位给出的。这就是 \tilde{N} ($=6.023 \times 10^{23}$) 个这样的键所代表的能量，并以千卡为单位给出。

例如，C—H 键的键能 $\epsilon_{\text{C-H}} = 99$ 千卡·克分子⁻¹，是指 \tilde{N} 个这样的 C—H 键所代表的能量为 99 千卡。又如 C—C 键和 C=C 键的键能各为 $\epsilon_{\text{C-C}} = 83$ 千卡·克分子⁻¹和 $\epsilon_{\text{C=C}} = 147$ 千卡·克分子⁻¹。它们的意义可以举一反三。

为了进一步弄清楚键能的意义，我们可以考虑一克分子乙烷分解为 2 克原子 C 和 6 克原子 H 的过程：



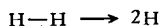
这样的过程一定是吸热的，即体系的热焓一定要增加，亦即：

$$\Delta H = H_2 - H_1 > 0.$$

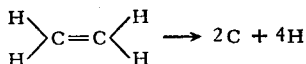
而所吸的热量或热焓增量基本上等于乙烷分子中全部化学键的键能总和，即

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1 = (\sum \epsilon)_{C_2H_6} = \epsilon_{C-C} + 6\epsilon_{C-H} \\ &= 83 + 6 \times 99 = 677 \text{ 千卡} \cdot \text{克分子}^{-1}\end{aligned}$$

同理,对氢分子和乙烯分子也可以得出下列结果:



$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1 = (\sum \epsilon)_{H_2} = \epsilon_{H-H} \\ &= 104 \text{ 千卡} \cdot \text{克分子}^{-1}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1 = (\sum \epsilon)_{C_2H_4} = \epsilon_{C=C} + 4\epsilon_{C-H} \\ &= 147 + 4 \times 99 = 543 \text{ 千卡} \cdot \text{克分子}^{-1}\end{aligned}$$

这些结果示意在图 1·1 中。

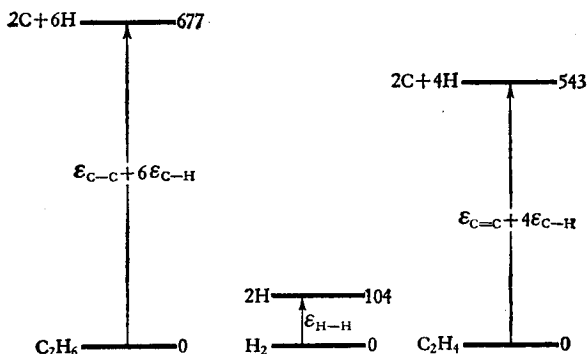
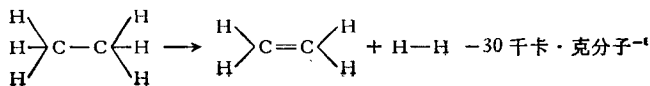


图 1·1 分子的键能总和(单位: 千卡·克分子⁻¹)

现在我们可以探讨一下,为什么在化学反应中会产生热效应,这种热效应的来源是什么。

我们不难指出,化学反应的热效应来源于化学键改组时键能总和的变化。

我们可以通过下列反应来阐明这个论断:



这个反应是吸热反应，每克分子乙烷分解为一克分子乙烯和一克分子氢时要吸热 30 千卡，即反应中热焓的增量当约为：

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 30 \text{ 千卡} \cdot \text{克分子}^{-1}$$

从化学键改组的情况来看，一克分子乙烯中键能的总和为：

$$(\Sigma \epsilon)_1 = (\Sigma \epsilon)_{\text{C}_2\text{H}_4} = 6 \times \epsilon_{\text{C-H}} + \epsilon_{\text{C-C}} = 677 \text{ 千卡}$$

而生成物为一克分子乙烯和一克分子氢，其中键能的总和为：

$$\begin{aligned} (\Sigma \epsilon)_2 &= (\Sigma \epsilon)_{\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2} = 4 \times \epsilon_{\text{C-H}} + \epsilon_{\text{C=C}} + \epsilon_{\text{H-H}} \\ &= 647 \text{ 千卡} \end{aligned}$$

从而在化学反应中键能总和的减量为：

$$\begin{aligned} -\Delta(\Sigma \epsilon) &= -[(\Sigma \epsilon)_2 - (\Sigma \epsilon)_1] = -[647 - 677] \\ &= 30 \text{ 千卡} \end{aligned}$$

在反应中键能总和的减量 $-\Delta(\Sigma \epsilon)$ ，应该基本上等于反应中热焓的增量 ΔH ，即

$$\Delta H = -\Delta(\Sigma \epsilon)$$

图 1·2 示意这个反应中热焓增量与键能减量之间的关系。

反应热的来源就是这样。这样的论断也适用于其他化学反应。

根据上面的分析，我们要在这里顺便指出，当一个反应在正方向的热效应为 ΔH 时，

则它在反方向的热效应必为 $-\Delta H$ 。

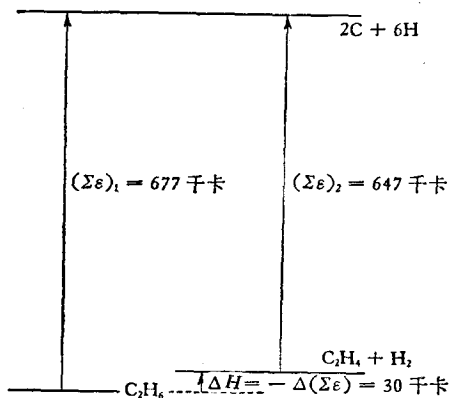


图 1·2 反应热来源

1-2. 从键能数据估计反应热的原理和方法

我们既然明确了反应热与化学键改组时键能总和变化之间的关系，我们就可以根据这个关系，从键能数据来估计反应热了。

下面表 1·1 和表 1·2 中分别给出单键和重键的键能数据。重键是双键和叁键的总称。

表 1·1 单键的键能(千卡·克分子⁻¹)

	F	O	N	Cl	Br	I	C	H	S
S				60	51		62	81	51
H	135	110	93	103	87	71	99	104	
C	105	84	70	77	66	57	83		
I				50	43	36			
Br	61			52	46				
Cl	61	49	48	58					
N	65		38						
O	44	33							
F	37								

表 1·2 双键和叁键的键能(千卡·克分子⁻¹)

	CC	NN	OO	CO	CN
双 键	>C=C< 147	-N=N- 100	O=O 118	>C=O 176	>C=N- 147
叁 键	$\text{-C}\equiv\text{C-}$ 194	$\text{N}\equiv\text{N}$ 226			$\text{-C}\equiv\text{N}$ 210

从键能估计反应热的公式为:

$$\Delta H = -\Delta(\Sigma \epsilon)$$

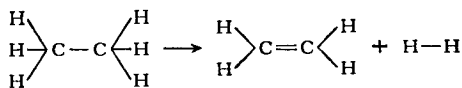
而从键能数据估计反应热的具体方法和步骤, 可以通过下列实例予以说明。

估计乙烷裂解制乙烯的反应热:

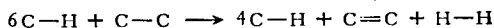
1) 写出反应式:



2) 突出反应物和生成物分子中的各个化学键:



3) 归纳出化学键改组的情况:



4) 查出键能数据:

$$\varepsilon_{\text{C}-\text{H}} = 99 \text{ 千卡}$$

$$\varepsilon_{\text{C}-\text{C}} = 83 \text{ 千卡}$$

$$\varepsilon_{\text{C}=\text{C}} = 147 \text{ 千卡}$$

$$\varepsilon_{\text{H}-\text{H}} = 104 \text{ 千卡}$$

5) 应用公式 $\Delta H = -\Delta(\Sigma\varepsilon)$,

$$\Delta H = -[(\varepsilon_{\text{C}=\text{C}} + \varepsilon_{\text{H}-\text{H}}) - (2\varepsilon_{\text{C}-\text{H}} + \varepsilon_{\text{C}-\text{C}})]$$

$$= -[(147 + 104) - (2 \times 99 + 83)]$$

$$= +30 \text{ 千卡}$$

这样估计出来的反应热数据一般比较粗略。所以粗略的主要原因，是我们在归纳出表 1·1 和 1·2 中的键能数据时强调了不同分子中同一种键的共性，而忽视了它们的特殊性。例如乙烯和乙烷分子中的 C—H 键未必具有相同的键能。

1-3. 反应类型与热效应之间的规律性

化学反应的每一类型决定化学键的改组情况，而化学键的改组情况又进一步决定热效应的正负和大小。如果再联系一下键能数据中规律性的东西，那末某些类型的化学反应，究竟吸热或放热，往往是可以一目了然的。

为了便于归纳键能数据中的规律性，我们要把化学键分成同原子键如 C—C, H—H, … 和异原子键如 C—H, C—O, …。大家对单键、双键和叁键的划分也早已熟悉了。

这样,我们就可以从表 1·1 和 1·2 的键能数据中归纳出两个常用的规律性。

第一,当同原子键 A—A 和 B—B 改组成两个异原子键 A—B 时,键能一般总是有所增加的,即

$$2 \varepsilon_{A-B} > \varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}$$

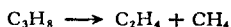
其次,当双键 C=C 改组成两个单键 C—C 时,键能也总是有所增加的,即

$$2 \varepsilon_{C-C} > \varepsilon_{C=C}$$

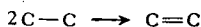
那末,为什么说,化学反应的类型决定化学键的改组情况,而且某些类型的化学反应究竟是吸热或放热,往往可以一目了然呢?

我们可以举两个实例来说明。

例如丙烷裂解成乙烯和甲烷的反应:

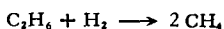


代表化学反应的一个类型,而相应的化学键改组情况可以归纳为:

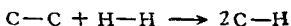


这样的化学反应显然是需要吸热的。

又如乙烷加氢裂解成甲烷的反应



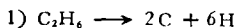
也代表一个类型,化学键的改组情况为:



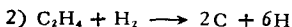
这样的类型显然是属于放热反应的类型。

习 题

1·1. 请根据下列两个过程:



$$\Delta H = H_{2C+6H} - H_{C_2H_6} = (\Sigma\varepsilon)_{C_2H_6}$$



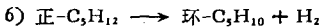
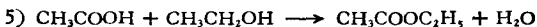
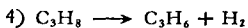
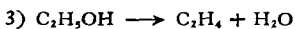
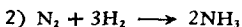
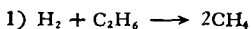
$$\Delta H = H_{2C+6H} - H_{C_2H_4+H_2} = (\Sigma\varepsilon)_{C_2H_4+H_2}$$

为反应 $C_2H_6 \longrightarrow C_2H_4 + H_2$ 得出公式:

$$\Delta H = H_{C_2H_4+H_2} - H_{C_2H_6} = (\Sigma\varepsilon)_{C_2H_6} - (\Sigma\varepsilon)_{C_2H_4+H_2} = -\Delta(\Sigma\varepsilon)$$

1·2. 如果一个反应在正方向上的热效应为 ΔH 时,则在反方向上热效应应当为 $-\Delta H$ 。首先请举例说明这个原理的含义,然后再请说明这个原理的实质。

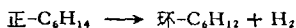
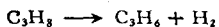
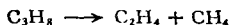
1.3. 请根据表 1.1 和 1.2 中的键能数据, 估计下列反应的热效应 ΔH :



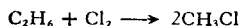
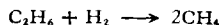
1.4. 请在表 1.1 中自选若干实例, 验证下列规律性:

$$\varepsilon_{\text{A-A}} + \varepsilon_{\text{B-B}} < 2\varepsilon_{\text{A-B}}$$

1.5. 请说明, 根据什么规律性来分析问题时, 可以一下确定反应:



是吸热反应, 而反应:



是放热反应.

1.6. 酯化反应的热效应有何情况? 原因何在?

§ 2. 分子运动论和碰撞频率

化学反应的进行, 不能离开有关的分子之间的碰撞. 为了揭示化学反应, 特别是反应速度中的规律性, 我们有必要先学习一下分子运动论的基本观点和方法, 并在这个基础上引出碰撞频率的若干公式.

2-1. 分子运动论的基本观点和方法

分子运动论的基本观点是什么?

气体中分子在各个方向上进行着不息的平动. 分子的平动遵循一般的力学规律. 分子平动的方向和速度可以在碰撞中不断有所改变, 但分子平动速度的分布和平均值却也正是在碰撞中趋于稳定的.

分子运动论还进一步指出, 气体的很多性质是气体分子平动

的结果。例如气体在器壁表现出来的压力，是气体分子平动时撞击器壁的结果。又如气体的绝对温度是反映分子平均平动能的一个标尺。

下面我们要通过一个实例来说明分子运动论的方法。

现在考虑一克分子某一种气体，体积设为 \tilde{V} 厘米³，分子的质量为 m 克，而分子的总数显然为 $\tilde{N}=6.023 \times 10^{23}$ 。为了分析的简便，可以设想容器是一个长、宽和高各为 $l = \sqrt[3]{\tilde{V}}$ 厘米的立方体。

为了估计每秒撞击每个立方体面的分子数，我们可以把 \tilde{N} 个分子分成前后、左右和上下平动的三份，每一份各为 $\frac{1}{3} \tilde{N}$ 个分子，而每个分子的平动速度又设为 u 厘米·秒⁻¹，则它们每秒可在相隔 l 厘米的两个立方体面之间往和复共 $\frac{u}{l}$ 次，从而每个立方体面每秒当被 $\frac{1}{6} \tilde{N} \frac{u}{l}$ 个分子撞击，而每个分子在撞击前后的动量变化为：

$$[mu - (-mu)] = 2mu \text{ 克} \cdot \text{厘米} \cdot \text{秒}^{-1}$$

根据力学规律，每个立方体面所受的力 (f)，应该正好等于每秒 $\frac{1}{6} \tilde{N} \frac{u}{l}$ 次撞击中分子动量变化的总和，即

$$f = \left(\frac{1}{6} \tilde{N} \times \frac{u}{l} \right) \times 2mu = \frac{1}{3} \tilde{N} mu^2 / l \text{ 达因}$$

这样，气体的压力为：

$$p = \frac{f}{l^2} = \left(\frac{1}{3} \tilde{N} mu^2 / l \right) \times \frac{1}{l^2} = \frac{1}{3} \tilde{N} mu^2 / \tilde{V} \text{ 达因} \cdot \text{厘米}^{-2}$$

从而气体的压力和体积的乘积为：

$$p\tilde{V} = \frac{1}{3} \tilde{N} mu^2 \text{ 尔格}$$

经过精密分析所得结果也与此相同，而 u 为一种平均的平动速度。

从大量实验事实中，我们总结出了理想气体的状态方程：

$$p\tilde{V} = RT$$

与上面的结果对比后，我们就可进一步得出：