



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)

梁 斌 段天平 唐盛伟 编著



科学出版社
www.sciencep.com

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)

梁 斌 段天平 唐盛伟 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是针对化学工程与工艺本科专业学生的核心课程化学反应工程的课堂教学而编写的。全书编写兼顾科学思维和教育学习习惯,强调基本概念准确、处理方法明了、工程目标明确。本书主要介绍了反应过程的基础知识(包括动力学问题、流动模型)、基本原理(包括三类典型反应器的原理、设计方法、物理模型的分析 and 数学模型的建立)、典型反应器的基本特征(包括均相/非均相、等温/非等温反应器、稳定性问题)和一些与反应器有关的工程问题。编写中尽量简化数学推演,并提倡使用先进的数值计算手段,使内容更加容易理解。在书中加入了若干实际工程研究的例子,可提高学生的学习兴趣。

本书可作为高等院校化学工程与工艺及相关专业本科生教材,也可供研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程/梁斌,段天平,唐盛伟编著.—2版.—北京:科学出版社,2010.2

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-026540-1

I. ①化… II. ①梁… ②段… ③唐… III. ①化学反应工程-高等学校-教材 IV. ①TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 015162 号

责任编辑:陈雅娴 杨向萍 / 责任校对:钟 洋
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市安泰印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 11 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010 年 2 月第 二 版 印张:20 1/4

2010 年 2 月第五次印刷 字数:408 000

印数:9 001—13 000

定价:32.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版前言

化学反应工程是一门专门研究化学反应器或包含化学反应过程的化工单元的学科,是化学工程学科中重要的且必不可少的分支,也是新世纪化工专业高等教育中的一门核心课程。

从 1970 年以后,化学反应工程作为化工专业学生的一门必修课程进入了大学课堂。从 20 世纪 80 年代开始,国内出版了多种化学反应工程教材,如四川大学化工学院王建华先生主编的《化学反应工程》、天津大学李绍芬先生编写的《化学与催化反应工程》、华东理工大学朱炳辰先生编写的《无机化工反应工程》、浙江大学陈甘棠先生编写的《化学反应工程》等,是我国大学课堂上出现的较早的化学反应工程教材。随着化学反应工程学科及相关技术的发展,以及大学教育的发展,化学反应工程方面的教材也在不断修改和完善,很多教材经过了多次再版和修订。

化学反应工程是一门复杂的工程科学,其精髓是利用精确的数学模型,求解复杂的传质、传热及化学反应过程的偶合现象。2003 年,我们参考了国内外很多化学反应工程教材,特别是王建华先生编写的《化学反应工程》、H. Scott Fogler 编写的 *Elements of Chemical Reaction Engineering*,在此基础上编写了《化学反应工程》一书,并由科学出版社出版,在出版后的 5 年中共印刷 4 次,近 20 所大学(据不完全统计)使用。

经过几年的教学实践,我们发现第一版中还有很多地方值得完善和改进。同时,根据现有本科学生情况和本科化工专业教学的要求,在本书被列为普通高等教育“十一五”国家级规划教材后,我们对第一版的教学执行情况进行了认真的总结。在第一版基础上,我们将课堂上成功的例子和图例添加到修改稿中,试图让学生更加容易理解,教师更加容易演示。在修订过程中,反复对第一版中的一些表述进行推敲,力图做到语言和基本概念更加准确。

我们认为,化学反应工程的核心内容包括三种典型反应器所涉及的质量、能量衡算方法,相关的流动基本特征和反应速率问题,本学科的复杂性在于这些方面的问题相互影响,需要同时考虑。因此,本书对典型反应器的反应和相关特征进行了重点描述,从物理模型入手,引导学生建立相关的数学模型,并利用相关的数学和计算手段求解反应器模型。

本书是以 2003 年科学出版社出版的由梁斌、段天平、傅红梅、罗康碧共同编写的《化学反应工程》作为基础,由梁斌、段天平、唐盛伟三人共同合作,并总结第一版书的使用情况进行修订的。在此感谢第一版书作者以及在第一版书形成过程中提

供支持和帮助的老师与同学。同时,感谢科学出版社各位编辑对本书提出的有益的修改意见。

尽管我们在主观上力图做到编写简单明了,并试图用自己的语言描述对化学反应工程专业问题的理解,但仅以我们在四川大学的教学实践经验为基础,难免带有片面的理解甚至是错误的解读。由于教学所面对的学生群体在不同学校具有很大的差异,每位老师在表达方面又有不同的习惯,因此需要相关教师在使用本书的过程中进一步提升和加工。同时,我们也热切希望各位同仁提出宝贵意见,以帮助我们进一步提高教学质量和改进教材,使我们在教学中和以后的修订中不断完善。

作 者

2009年12月8日

第一版前言

考察实际反应器中传递现象对化学及催化动力学影响,以数学模型方法分析、预测反应器的操作特性,为反应器设计,放大与操作控制提供科学依据,是化学反应工程学科发展的源动力,迄今已取得了丰硕的研究成果。工业反应器内存在的复杂流动现象、质量和热量传递,与反应速率耦合,产生了工程中的非线性动力学问题。反应与分离过程结合,是强化反应过程的有效手段,许多新型和微型化反应器的设计采用了这种结构,应用于相关高新技术领域,其特殊的反应过程和复杂的反应器结构为数值模拟带来了新的困难。应用反应工程原理和方法,研究化学工程及其相关领域的科学问题,反应工程学科得到了不断拓宽和延伸发展,成为工程科学中很有活力的学科分支。

自反应工程作为我国化工类学生重要课程开设以来,各校在 20 世纪 80 年代初,参考国外同类教材编写了很多种版本的有代表性的教材,四川大学化工学院王建华教授主编的《化学反应工程》教材便是其中之一。不同的专业方向对反应工程学科的应用和研究各有侧重,如华东理工大学朱炳辰教授最早的《无机化工反应工程》侧重介绍了无机化工过程中的反应工程问题,浙江大学陈甘棠教授的《化学反应工程》及针对很多特定化工领域的反应工程教材,无疑为反应工程的教学与研究奠定了很好的基础。

在本教材的编写中,我们以现有的《化学反应工程》、《反应器理论分析》及国外相关教材为基础,致力于培养学生的分析问题能力和工程实际知识,减少教材在模型分析解上的过程描述,加强对学生建立模型的训练。在教材中增加有工业应用背景的实例分析和例题,从分析和解决工程问题的过程中让学生掌握基本原理和应用其分析并解决问题的方法。适当介绍微观结构分析和反应微观动力学与反应动力学模型的关系,阐述微观反应机理研究同宏观动力学实验的联系,使教学内容尽量同科学研究和工程实践同步。在教材的编写和结构上,加强同其他课程的结合,使教学安排更加合理,教学效率进一步提高。

本书由梁斌负责全书的统稿和修订,并编写第 1、2 章;段天平作前期策划,编写第 3、5、7 章,参与了第 8 章第 1、2 节的修订;傅红梅编写第 4、6 章;罗康碧编写第 8 章。教育部面向 21 世纪化工高等教育改革课题,为本书的编写提供了面向 21 世纪的机遇。科学出版社对本书的出版给予了长期的关心和支持。作者还要感谢四川大学化工系历任领导对反应工程课程建设的重视。

李成岳教授对本书给予了热情鼓励。王建华教授以多年从事反应工程教学和

科研的体验,提出了反应工程要体现数学模型分析,在分析综合的基础上进行反应过程开发的教材建设指导思想。刘栋昌教授仔细阅读了初稿,发现了多个不当的地方。

欢迎使用本书的师生,广大科技工作者提出意见,推动反应工程教学和科研的发展。

作 者

2003 年 10 月于四川大学

目 录

第二版前言

第一版前言

绪论	1
第 1 章 化学反应动力学	5
1.1 均相反应动力学	5
1.1.1 化学反应速率	5
1.1.2 反应速率方程式	7
1.1.3 阿伦尼乌斯方程	10
1.1.4 复杂反应系统的反应速率	13
1.1.5 反应机理与速率方程	16
1.1.6 反应速率方程的积分形式	17
1.2 气固催化反应动力学	21
1.2.1 固体催化剂	21
1.2.2 固体催化剂的孔结构	23
1.2.3 气固催化反应的特征	25
1.2.4 化学吸附	26
1.2.5 表面催化反应速率	29
习题	34
第 2 章 反应器内流体流动与混合	37
2.1 三种典型反应器	38
2.2 典型反应过程的反应器体积计算	41
2.2.1 反应器计算的基本方程	41
2.2.2 间歇过程	42
2.2.3 平推流反应器	42
2.2.4 全混流反应器	44
2.2.5 多釜串联的全混流反应器	45
2.2.6 循环操作的平推流反应器	46
2.3 流动模型与反应器推动力、反应选择性	47
2.3.1 流动模型与反应器推动力	48
2.3.2 流动模型与反应选择性	57

2.4 非理想流动	65
2.4.1 停留时间分布	66
2.4.2 理想流动的停留时间分布	67
2.4.3 非理想流动的停留时间分布	72
2.4.4 停留时间分布的实验测定	76
2.4.5 停留时间分布的特征	81
2.4.6 停留时间分布函数与反应器模型	87
习题	102
第3章 非均相反应与传递	108
3.1 气固催化反应过程的控制步骤和速率方程	109
3.2 气体与催化剂外表面间的传质和传热	113
3.2.1 传质和传热速率	113
3.2.2 颗粒表面滞流层传递对气固催化反应过程的影响	115
3.3 气体在催化剂颗粒内的扩散	118
3.3.1 孔内扩散	118
3.3.2 粒内扩散	122
3.4 内扩散过程与化学反应	124
3.4.1 等温情况下催化剂颗粒内反应的有效因子	124
3.4.2 非等温催化剂的效率因子	132
3.4.3 内扩散对气固催化反应过程的影响	133
3.4.4 内外扩散影响分析	136
3.5 气固催化反应过程的数据处理	138
3.5.1 实验室反应器	138
3.5.2 气固催化反应动力学模型的建立	144
3.6 流固非催化反应	145
3.6.1 流固非催化反应模型	146
3.6.2 缩芯模型	146
3.7 流体-流体反应	155
3.7.1 无化学反应时两相流体间的传质	155
3.7.2 气液反应宏观动力学	157
习题	164
第4章 非等温反应器设计	168
4.1 反应器能量平衡	169
4.1.1 反应系统能量	172
4.1.2 热量交换速率	172

4.1.3 功耗	173
4.1.4 摩尔流率	173
4.1.5 热焓	174
4.1.6 反应热的计算	175
4.2 稳态连续流动反应器能量衡算	176
4.2.1 全混流反应器	179
4.2.2 绝热管式反应器	183
4.2.3 换热式管式反应器	188
4.3 平衡转化率	190
习题	195
第5章 气固催化反应器	198
5.1 固定床反应器设计基础	199
5.1.1 固定床内的传递现象	199
5.1.2 固定床反应器的数学模型	210
5.2 绝热固定床反应器	215
5.2.1 气固催化反应的最佳操作温度	216
5.2.2 单段绝热固定床反应器	218
5.2.3 多段绝热固定床反应器	220
5.3 换热固定床反应器	233
5.4 流化床反应器	236
5.4.1 流化床反应器设计基础	237
5.4.2 流化床中的质、热传递	244
5.4.3 流化床反应器数学模型及设计计算	246
5.5 移动床反应器	252
习题	254
第6章 反应器的稳定性	258
6.1 全混流反应器的热稳定性	259
6.1.1 全混流反应器的多重定态	259
6.1.2 定态点的稳定性分析	261
6.1.3 操作参数对多重定态的影响	262
6.1.4 线性微分方程的稳定性	265
6.1.5 全混流反应器的瞬态特性	268
6.2 颗粒催化剂的稳定性	273
6.2.1 单颗粒催化剂的多重定态	274
6.2.2 单颗粒催化剂的稳定性	275

6.3 固定床催化反应器的稳定性	277
第7章 其他反应过程	280
7.1 聚合反应过程	280
7.1.1 自由基聚合步骤	281
7.1.2 聚合反应器	286
7.2 生物反应过程	290
7.2.1 酶反应基础	291
7.2.2 Michaelis-Menten 型酶反应与间歇反应器设计	295
7.2.3 细胞发酵及反应器	296
7.3 气液固三相催化反应器	306
7.3.1 浆态反应器	306
7.3.2 滴流床反应器	310
参考文献	313

绪 论

人类对化学反应过程的认识经历了漫长的过程,在不断失败的教训与成功的经验中总结出了很多与化学反应相关的经验,如炼丹、染料、制药等一些与化学过程相关的技艺。随着化学理论的主体框架相继建立,各种化学工业过程才在无机化学、有机化学、分析化学和物理化学的基础上发展起来。20 世纪初对化学品加工的大量需求带动了相关工程学科发展,以研究化工单元过程的共性为目标的化学工程学在 20 世纪 20 年代形成,并在以后的几十年中得到了飞速的发展。化学工程学成为现代化学工业发展的基础,被誉为 20 世纪十大工业革命之一的流化催化裂化(fluidized catalytic cracking, FCC)无疑是化学工程学科研究的一大杰作。

在 20 世纪初期和中期,化学工程学解决工程问题大都基于相似放大理论与实验归纳方法,在很多化工单元过程(如流体输送、传热、干燥、蒸馏等物理过程)的应用中取得了很大的成功。相似放大理论或因次分析方法适应于比较简单的线性系统,从理论上讲,单元设备的很多特征与特征参数成正比,可以直接使用相似放大的方法。例如,对于一个水管系统,管道流速为 1m/s 时,每秒输送的水量为 1m^3 ;如果要设计一个输送 10m^3 水量的管道系统,只需保持管道系统流速也为 1m/s ,将管道系统的截面积扩大 10 倍即可。

但是,在对化工过程的核心设备——反应器的研究中遇到了很多困难,化学反应的非线性特征使反应过程的研究变得更加复杂。实际反应器中,传质、传热与化学反应并存,不能单纯依靠化学动力学的知识来解决反应器的放大等相关问题。相似放大的方法也不能简单地应用于化学反应器的模拟和设计。例如,在实验室中用一个 500mL 的烧瓶作为反应器对某吸热反应进行小试研究,物料通过反应器壁面与油浴进行换热以满足反应的供热需求。如果将反应器扩大到 500L 进行生产,按相似放大的方法,反应器体积增加 1000 倍,期望反应量也增加 1000 倍。但是传热面积只能扩大 100 倍,使热量传递受到影响,从而可能影响反应进行的温度,反应就很难按预计的条件进行。另一种情况,若该反应为放热反应,当反应器体积扩大 1000 倍时,传热面积小而不能有效移走反应热,导致反应系统热量积累,使反应物系温度升高。一般而言,温度每升高 10°C ,反应速率可能会随之增加 2~4 倍。热量的积累使得温度越来越高、反应速率越来越快。这种情况的出现不仅影响产品的质量,甚至可能产生热爆炸而导致严重的安全问题。

Damköhler 在其著作[Der Chemie-Ingenieur, 3, 430(1937)]中首先谈到扩散、流动与传递对反应收率的影响;1947 年, Hougen 和 Watson 在 *Chemical Process*

*Principles*中阐述了动力学与催化过程;由于各种条件的限制,化学工程中以反应过程为主要研究对象的分支学科——化学反应工程,直到 20 世纪 50 年代才逐渐形成。

1957 年,在荷兰阿姆斯特丹召开的第一届欧洲反应工程大会是反应工程学科形成的标志,会上提出的返混与停留时间分布、反应体系相内和相间的传质传热、反应器的稳定性、微观混合效应等观点奠定了反应工程学科的基础。在 20 世纪 60 年代到 70 年代,反应工程在世界范围内得到了广泛关注,得益于反应动力学研究的成果和传递过程领域的发展,反应工程工作者致力于从理论模型求解来解决反应器的問題。反应工程的研究成果逐渐被引入大学课堂,1969 年 Aris 编写的 *Elementary Chemical Reactor Analysis*、1970 年 Smith 编写的 *Chemical Engineering Kinetics*、1972 年 Levenspiel 编写的 *Chemical Reaction Engineering*、1979 年 Froment 和 Bischoff 编写的 *Chemical Reactor Analysis and Design* 等都是些有代表性的教材。

直到 20 世纪 70 年代末,化学反应工程的研究成果才开始大量地介绍到国内。华东理工大学的陈敏恒教授、天津大学的李绍芬教授、浙江大学的陈甘棠教授、四川大学的王建华教授等是国内最早从事反应工程教育的学者。20 世纪 80 年代以后,国内从事反应工程学科研究的队伍迅速扩大,对反应工程问题的研究已经渗透到各个化工领域,与世界研究水平之间的距离逐渐缩小,不同版本的教科书和各种各样的专著不断出版。反应工程成为我国化工专业的一门非常重要的专业课程。

反应工程的精髓是通过模型方法解决反应器的开发放大、结构选型、尺寸设计、操作优化等实际问题,在 20 世纪 50 年代到 70 年代的一段时间里,由于计算能力的限制,很多研究都集中在对现有反应过程简化模型的分析求解上。根据反应体系的特征,简化模型的分析求解对反应体系的定性分析和变化规律的研究有非常重要的意义,其分析结果为反应体系的设计和操提供了很多原则性的指导,过去的很多教科书便注重对学生进行此基本原理的传授。但反应工程学科本质上是建立在实验基础上的,其动力学基础模型、传质传热模型、流体流动模型等必须通过实验建立,模型中引用的参数、误差函数只有通过实验数据的回归才能确定。由于很多模型都是高度非线性的微分方程,很多参数只是统计意义上的估值,实验的微小误差足以使模型的分析解面目全非,因此,对实际体系的分析要比简单的模型求解复杂得多。

随着电子计算机的飞速发展,价廉的个人计算机也可以完成大量的工程计算。一般微分方程的求解在计算机上已经不是难事,复杂的数学模型可以通过高速的计算得到数值解,在反应工程研究中已不需要刻意追求简化模型来求出分析解,而研究的重心转移到了如何针对实际反应体系寻找更精确的模型。模型求解的突破,使应用多维模型描述真实反应体系成为可能,更接近实际反应条件的不规则边

界条件被引入模型求解,很多在分析求解中只能用平均值的参数可以根据体系的非均匀性引入分布函数,模型对实际体系的描述更加准确,研究结果更加可靠。

化学反应速率模型是化学反应工程的核心模型,建立在实验数据归纳基础上的纯经验模型在描述很多临界条件下的反应行为时常出现较大的偏差。近年来,化学动力学和催化理论的基础研究成果为寻找准确机理模型提供了很多方便。诺贝尔化学奖得主李远哲教授在分子动力学方面的工作,为人们展示了寻求分子反应过程细节的可能性。化学家们已经可以对很多催化过程进行模拟,全过程地描述分子在反应过程中的价键变化过程,通过对反应过程的分子设计指导实现复杂分子的合成。对反应机理的研究已不纯粹是根据中间产物进行猜测,现代实验手段和价键理论可以直接观察并详细描述分子反应过程。现有的反应动力学模型更多地建立在对反应过程机理的深入研究上,其应用结果更能反映反应体系的本质规律。

20 世纪 80 年代以来,工程中的非线性问题研究成果对反应工程学科的研究产生了重大影响。长期以来,对多孔介质中流固催化及流固非催化过程的研究只能靠固相的平均特性模拟,分形理论的发展对复杂的非规则边界描述提供了有力的手段。非线性研究中对动力系统的稳定性和分支结构的研究成果被直接应用于反应器的稳定性研究中,使反应系统稳定性研究有了更加坚实的理论基础。反应器混沌现象的研究揭示了一个全新的思维方法,反应器的设计和操作不能一味地追求稳定的唯一解,利用反应器混沌现象改善反应器操作条件同避免反应器混沌现象发生达到稳定操作同样重要。

在新的工业发展阶段,除了在原有的传统领域如化学工业、石油化工、能源化工、冶金工业等领域有应用外,化学反应工程在很多新兴的领域得到了更加广泛的应用。学科的融合和相互渗透使反应工程产生了很多分支学科,生物反应工程、聚合物反应工程、环境反应工程、微电子反应工程等便是反应工程在特定领域的应用和发展。分离工程与材料科学的进步使反应器的设计和操作有更大的空间,分离过程与反应过程的偶合使反应可以得到超过平衡的转化率,新型材料的使用使反应器可以在苛刻的临界操作条件下进行。化学反应工程的内容和形式不断丰富,但化学反应工程的基本研究方法仍然是强调反应与传递过程的结合。

从反应工程作为我国化工类专业重要课程开设以来,各校在 20 世纪 80 年代初,参考国外同类教材编写了很多版本的有代表性的教材,王建华教授主编的《化学反应工程》教材便是其中之一。不同的专业方向对反应工程学科的应用和研究各有侧重,如华东理工大学朱炳辰教授最早编写的《无机化工反应工程》侧重介绍无机化工过程中的反应工程问题,浙江大学陈甘棠教授的《化学反应工程》以及针对很多特定化工领域的反应工程教材,无疑都为化学反应工程的教学与研究奠定了很好的基础。

在本书的编写中,以现有的《化学反应工程》、《反应器理论分析》,以及国外相关教材为基础,致力于培养学生分析问题的能力和加强工程实际知识,减少在模型分析解上的过程描述,加强对学生建立模型的训练。在书中增加了有工业应用背景的实例分析和例题,在分析和解决工程实际问题的过程中使学生掌握基本原理和将理论应用于分析和解决工程问题的方法。适当介绍微观结构分析和反应微观动力学与反应动力学模型的关系,阐述微观反应机理同宏观动力学的联系,使教学内容尽量同科学研究和工程实践同步。在教材的内容方面,加强同其他课程的结合,使教学安排更加合理,教学效率进一步提高。

第 1 章 化学反应动力学

1.1 均相反应动力学

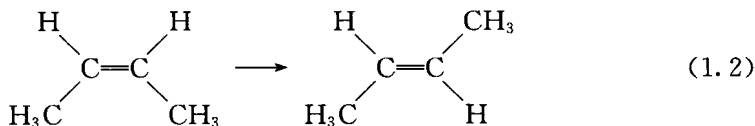
1.1.1 化学反应速率

化学反应是将某种化合物或某几种化合物转化为其他化合物的过程,通常用化学反应速率(chemical reaction rate)表示反应进行的快慢。化学反应的快慢差别很大,如氢和氧反应:



在燃烧情况下,反应很快,以致瞬间便由氢和氧生成水。但同样是这两种物质均匀混合在一起,如果没有明火或催化剂存在,反应则慢得出奇,用肉眼很难直接观察到水的生成。为了定量地描述反应快慢的差别,常用单位时间内物质转化量的多少描述反应的快慢。

在顺-2-丁烯异构化为反-2-丁烯的反应中:



尽管两种烯烃的分子式相同,但在转化过程中其化学性质发生变化,同样可以认为发生了化学反应。如果在反应初期加入 n_0 mol 顺-2-丁烯,经时间 t 反应后,只剩下 n mol 顺-2-丁烯,则单位时间内消耗的顺-2-丁烯量为

$$\bar{R} = \frac{n_0 - n}{t} \quad (1.3)$$

式中, $\bar{R}$ 即为顺-2-丁烯的平均消耗速率。若没有其他副反应(side reaction)发生,反-2-丁烯的平均生成速率也为 $\bar{R}$ 。

但在很多情况下会发现, $\bar{R}$ 随 t 的取值不同而变化,也就是说,反应速率随时间或反应条件不同而不断变化。因此,某一瞬间的顺式丁烯的消耗速率可表示为

$$R = -\frac{dn}{dt} \quad (1.4)$$

式中, n 为时间 t 时顺-2-丁烯的物质的量; R 为顺-2-丁烯在时间 t 时的瞬时消耗速率。显然,没有其他副反应发生时,反-2-丁烯的瞬时生成速率也为 R 。

用 R 的大小衡量反应的快慢,很快就会发现。如果在相同反应条件下,

同时将 2mol 的顺-2-丁烯在一个体积为 2m^3 的容器中进行反应和 1mol 的顺-2-丁烯在另一个 1m^3 容器中进行反应,便会发现大容器中顺-2-丁烯消耗速率 R 是小容器中的 2 倍, R 体现出容量性质(extensive property)。事实上,转化相同比例的顺-2-丁烯所需的时间在两个容器中是相等的。为了避免混淆,定义反应速率为单位时间单位反应体积内顺-2-丁烯消耗的物质质量:

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (1.5)$$

式中, r 为反应速率,属于强度性质(intensive property); V 为反应体积。

可以看出,反应速率可以用反应物的消耗速率或产品的生成速率表示,在 2-丁烯转化反应中二者数量上是相同的。但在很多反应中,不同反应物或产物表示的反应速率是有差别的。氯苯(chlorobenzene)和三氯乙醛(chloral)在发烟硫酸催化下发生如下反应生成农药 DDT (dichloro-diphenyl-trichloroethane):



很显然,在该反应中,用氯苯消耗速率表示的反应速率比用三氯乙醛消耗速率表示的反应速率快一倍。因此,在表示反应速率时必须指明参照组分。

在反应物 A 和 B 反应生成产物 P 和 S 的反应中,反应方程式的一般形式可以写为



式中, a 、 b 、 p 、 s 为化学计量系数。如果用 n_{A} 、 n_{B} 、 n_{P} 和 n_{S} 分别表示系统中各组分的物质的量,则用各组分表示的反应速率为

$$r_{\text{A}} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{A}}}{dt} \quad r_{\text{B}} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{B}}}{dt} \quad r_{\text{P}} = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{P}}}{dt} \quad r_{\text{S}} = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{S}}}{dt}$$

显然,各速率之间的关系为

$$\frac{r_{\text{A}}}{a} = \frac{r_{\text{B}}}{b} = \frac{r_{\text{P}}}{p} = \frac{r_{\text{S}}}{s} \quad (1.8)$$

例如, N_2 和 H_2 反应生成 NH_3 的反应方程式可以写为



式中, N_2 、 H_2 、 NH_3 的化学计量系数分别为 1、3、2,它们的化学反应速率分别表示为

$$r_{\text{N}_2} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{N}_2}}{dt} \quad r_{\text{H}_2} = -\frac{1}{V} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} \quad r_{\text{NH}_3} = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{NH}_3}}{dt} \quad (1.10)$$

它们之间的关系为

$$\frac{r_{\text{N}_2}}{1} = \frac{r_{\text{H}_2}}{3} = \frac{r_{\text{NH}_3}}{2} \quad (1.11)$$

值得注意的是,反应速率对于所有的反应物和产物其数值都是正的。