

SPT 21世纪高等院校教材

化工类

化学反应工程

梁 斌 段天平 傅红梅 罗康碧 编著

3



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材(化工类)

化学 反 应 工 程

梁 斌 段天平 傅红梅 罗康碧 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书以反应工程基本理论为基础,以化学反应器设计为目标,突出“分析”与“综合”的研究方法。在对均相及非均相反应动力学、反应器内的流动模型和传递行为,即在工业反应过程共性分析的基础上,综合反应过程的数学模型及优化目标函数,完成反应器设计、放大及优化。对随化学反应工程学科发展而出现的极富挑战性的理论问题,如反应器的定态多重性、动态行为等非线性动力学问题,以及随各种新型加工手段出现的反应器给予了适当介绍。

本书可作为高等院校化工类本科生的教材,也可作为有关科研、工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程/梁斌等编著. —北京:科学出版社,2003

(21世纪高等院校教材·化工类)

ISBN 7-03-011482-5

I. 化… II. 梁… 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(2003)第 042194 号

策划编辑:杨向萍 杨 震 / 文案编辑:吴伶俐 / 责任校对:宋玲玲

责任印制:安春生 / 封面设计:陈 敬

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>

新蕾印刷厂 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:720×1000 1/16

2003年11月第一次印刷 印张:19 1/2

印数:1—3 000 字数:372 000

定价:26.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

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 1 章 绪论	(1)
第 2 章 化学反应速率	(4)
2.1 均相反应动力学	(4)
2.1.1 化学反应速率	(4)
2.1.2 反应速率方程式	(5)
2.1.3 Arrhenius 定律	(8)
2.1.4 复杂反应系统的反应速率	(10)
2.1.5 反应机理与速率方程	(14)
2.1.6 反应速率方程的积分形式	(15)
2.2 气固催化反应动力学	(19)
2.2.1 固体催化剂	(19)
2.2.2 固体催化剂的孔结构	(21)
2.2.3 气固催化反应的特征	(23)
2.2.4 化学吸附	(24)
2.2.5 表面催化反应速率	(26)
参考文献	(31)
习题	(31)
第 3 章 反应器内流体流动与混合	(35)
3.1 三种典型反应器	(35)
3.2 典型反应过程的反应器体积计算	(38)
3.2.1 反应器计算的基本方程	(38)
3.2.2 间歇过程	(38)
3.2.3 平推流反应器	(39)
3.2.4 全混流反应器	(40)
3.2.5 多釜串联的全混流反应器	(41)
3.2.6 循环操作的平推流反应器	(42)
3.3 流动模型与反应器推动力、反应选择性	(43)
3.3.1 流动模型与反应器推动力	(44)
3.3.2 流动模型与反应选择性	(53)
3.4 非理想流动	(61)

3.4.1	停留时间分布	(63)
3.4.2	停留时间分布的实验测定	(64)
3.4.3	停留时间分布的特征	(68)
3.4.4	理想流动的停留时间分布	(74)
3.4.5	非理想流动的停留时间分布	(77)
3.4.6	停留时间分布函数与反应器模型	(81)
	参考文献	(97)
	习题	(97)
第4章	非均相反应与传递	(103)
4.1	气固催化反应过程步骤和速率方程	(103)
4.2	气体与催化剂外表面间的传质和传热	(108)
4.2.1	传质和传热速率	(108)
4.2.2	颗粒表面滞流层传递对气固催化反应过程的影响	(110)
4.3	气体在催化剂颗粒内的扩散	(113)
4.3.1	孔内扩散	(113)
4.3.2	粒内扩散	(117)
4.4	内扩散过程与化学反应	(119)
4.4.1	等温情况下催化剂内反应的有效因子	(119)
4.4.2	非等温催化剂的效率因子	(127)
4.4.3	内扩散对气固催化反应过程的影响	(129)
4.5	气固催化反应过程的数据处理	(133)
4.5.1	实验室反应器	(133)
4.5.2	气固催化反应动力学模型的建立	(138)
4.6	流固非催化反应	(139)
4.6.1	流固非催化反应模型	(140)
4.6.2	缩芯模型	(141)
4.7	流体-流体反应	(148)
4.7.1	流体-流体相际传质(无化学反应)	(148)
4.7.2	气液反应宏观动力学	(151)
	参考文献	(157)
	习题	(157)
第5章	非等温反应器设计	(161)
5.1	反应器能量平衡	(162)
5.1.1	反应器系统与外界交换热量的速率	(163)
5.1.2	反应器中的功耗	(164)

5.1.3	摩尔流率 F_i	(164)
5.1.4	热焓 H	(165)
5.1.5	反应热 $\Delta H_r(T)$ 的计算	(166)
5.1.6	恒热容和平均热容	(166)
5.2	稳态连续流动反应器能量衡算	(167)
5.2.1	全混流反应器	(170)
5.2.2	绝热管式反应器	(175)
5.2.3	换热式管式反应器	(180)
5.3	平衡转化率	(182)
	参考文献	(186)
	习题	(187)
第 6 章	气固催化反应器	(190)
6.1	固定床反应器设计基础	(190)
6.1.1	固定床内的传递现象	(191)
6.1.2	固定床反应器的数学模型	(201)
6.2	绝热固定床反应器	(206)
6.2.1	气固催化反应的最佳操作温度	(207)
6.2.2	单段绝热固定床反应器	(209)
6.2.3	多段绝热固定床反应器	(211)
6.3	换热固定床反应器	(223)
6.4	流化床反应器	(227)
6.4.1	流化床反应器设计基础	(228)
6.4.2	流化床中的质、热传递	(235)
6.4.3	流化床反应器数学模型及设计计算	(237)
6.5	移动床反应器	(243)
	参考文献	(245)
	习题	(245)
第 7 章	其他反应过程	(249)
7.1	聚合反应过程	(249)
7.1.1	自由基聚合步骤	(250)
7.1.2	聚合反应器	(255)
7.2	生物反应过程	(258)
7.2.1	酶反应基础	(260)
7.2.2	Michaelis-Menten 型酶反应与间歇反应器设计	(264)
7.2.3	细胞发酵及其反应器	(265)

7.3 气-液-固三相催化反应器	(274)
7.3.1 浆态反应器	(274)
7.3.2 滴流床反应器	(279)
参考文献	(281)
第8章 反应器的稳定性	(282)
8.1 全混流反应器的热稳定性	(283)
8.1.1 全混流反应器的多重定态	(283)
8.1.2 定态点的稳定性分析	(285)
8.1.3 操作参数对多重定态的影响	(286)
8.1.4 线性微分方程的稳定性	(289)
8.1.5 全混流反应器的瞬态特性	(292)
8.2 颗粒催化剂的稳定性	(297)
8.2.1 单颗粒催化剂的多重定态	(297)
8.2.2 单颗粒催化剂的稳定性	(299)
8.3 固定床催化反应器的稳定性	(300)
参考文献	(303)

第 1 章 绪 论

人类对化学反应过程的认识经历了漫长的过程,在不断失败与成功的经验中总结了如炼丹、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四大化学的基础上发展起来。研究化工单元过程的共性是发展现代化学工业的基础。20 世纪初,化学工程学科的建立成为现代化学工业发展的前提,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。

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)中得到很好的应用,但在对化工过程的核心——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问题的研究变得更加复杂。实际反应器中传质、传热同反应过程的耦合,使对反应器的研究不能单纯依靠化学动力学的知识解决问题。Damköhler 在其著作(*Der Chemie-Ingenieur*)中首先谈到扩散、流动与传递对反应收率的影响;1947 年, Houghton 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,化学工程学科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 Amsterdam 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无疑为反应工程学科奠定了基础。在 60~70 年代,反应工程在世界范围内得到广泛关注,此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问題,反应工程的研究成果被逐渐引进大学课堂。例如, Aris(1969)的 *Elementary Chemical Reactor Analysis*、Smith(1970)的 *Chemical Engineering Kinetics*、Levenspiel(1972)的 *Chemical Reaction Engineering*、Froment 和 Bischoff(1979)的 *Chemical Reactor Analysis and Design* 等都是—些有代表性的教科书。

直到 70 年代末,反应工程的研究成果才开始被大量地介绍到国内。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。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也在逐渐缩小,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学生—门非常重要的专业课程。

反应工程的精髓是要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 50~70 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作提供了很多原则性的指导,在过去的很多教科书中便注重对学生进行此基本原理的培养,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,对实际体系的分析比简单的模型求解要复杂得多。

随着电子计算机的飞速发展,便宜的个人电脑都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。

反应速率模型是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来指导实现对复杂分子的合成。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,对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来模拟,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惟一解,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。

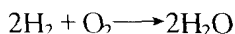
在新的工业发展阶段,除了在原有的传统领域,如化学工业、石油化工、能源化工、冶金工业等领域,反应工程在很多新兴的领域得到了更加广泛的应用。学科的融合和相互渗透使反应工程产生了很多分支学科,生物反应工程、聚合物反应工程、环境反应工程、微电子反应工程等便是反应工程特定领域的应用和发展。分离工程与材料科学的进步,使反应器的设计和操作有更大的空间,分离过程与反应过程的耦合使反应可以得到超过平衡的转化率,新型材料的使用使反应器可以在苛刻的临界操作条件下进行。反应工程的内容和形式不断丰富,但反应工程的基本研究方法仍然是强调反应与传递过程的结合。

第 2 章 化学反应速率

2.1 均相反应动力学

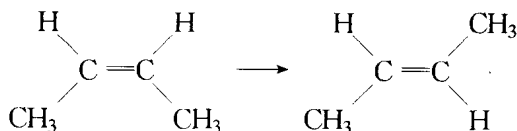
2.1.1 化学反应速率

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,我们通常用化学反应速率(chemical reaction rate)来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,即



在燃烧情况下,反应很快,以至于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时,反应则慢得很,根本无法用肉眼观测到水的生成。为了定量描述这种反应快慢的差别,我们用单位时间内物质转化量的多少来比较反应的快慢。

在顺式-2-丁烯异构化转化为反式-2-丁烯的反应中,即



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了变化,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 的顺式丁烯,经时间 t 反应后,只剩下 n mol 的顺式丁烯,则单位时间内消耗的顺式丁烯量为

$$\bar{R} = \frac{n_0 - n}{t}$$

式中, \bar{R} 为顺式丁烯的平均消耗速率。显然,反式丁烯的平均生成速率也为 \bar{R} 。

在很多情况下,我们会发现 \bar{R} 随 t 的取值不同而变化,也就是说,反应速率随时间或其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被表示为

$$R = -\frac{dn}{dt}$$

式中: n ——时间 t 时顺式丁烯的物质的量;

R ——顺式丁烯在时间 t 时的消耗速率。

显然,反式丁烯的生成速率也为 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

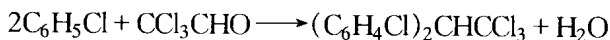
时将 2mol 的顺式丁烯装入一个体积为 2m³的容器和 1mol 的顺式丁烯装入另一个 1m³容器,便会发现大容器中顺式烯烃消耗速率 R 是小容器中的 2 倍, R 是反应的容量性质(extensive property)。事实上,转化相同比例的顺式烯烃所需的时间在两个容器中是相等的。为了避免混淆,我们定义转化的反应速率为单位时间单位反应体积内顺式烯烃消耗的物质的量,即

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \quad (2.1)$$

式中: r ——反应速率,是反应的强度性质(intensive property);

V ——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来表示,在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出来的反应速率是有差别的,在用氯苯(chlorobenzene)和三氯乙醛(chloral)在发烟硫酸催化下生产农药 DDT (dichlorodiphenylchloroethane)的反应中



很显然,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 1 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成



式中, a, b, p, s 为化学计量系数。

如果用 $n_{\text{A}}, n_{\text{B}}, n_{\text{P}}$ 和 n_{S} 分别表示系统中各组分的物质的量,则各组分表示的反应速率为

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

各速率之间的关系为

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

2.1.2 反应速率方程式

反应速率受反应条件的影响很大,影响速率的因素有温度、压力、浓度、催化剂、光照、容器表面特性等。在特定的反应体系中,很多因素可以保持相对恒定。例如,恒温下在液相中 TBB(*tert*-butyl bromide 溴代异丁烷)同氢氧化钠进行的亲核加成取代,即



实验测得该反应的速率正比于 TBB 的物质的量浓度,即

$$r_{\text{TBB}} = kc_{\text{TBB}}$$

式中, k 为常数。

根据质量作用定律(law of mass action), 如果基元反应为



其反应速率可以表示为

$$r_i = k \prod_i c_{A_i}^{\nu_i} \quad (2.2)$$

基元反应速率同反应物浓度 c_j 的 ν_j 次幂成正比, ν_j 正好等于反应物 j 的化学计量系数, 但除少数单分子、双分子和极少数的三分子反应是基元反应外, 通常遇到的化学反应绝大多数是包含很多基元步骤的复杂反应。

对于很多反应, 反应速率可以表示为各组分浓度的幂指数函数(exponential function), 如反应



其反应速率可表示为

$$r_A = kc_A^\alpha c_B^\beta c_P^\gamma c_S^\omega \quad (2.3)$$

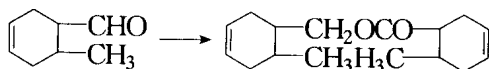
式中, $\alpha, \beta, \gamma, \omega$ 是与反应方程计量系数无关的常数, 通常由实验测定。它们被分别称为组分 A, B, P, S 的反应级次(reaction order), 各组分反应级次之和被称为反应的总级次。

通过实验测定各组分的反应级次, 可以用作图的方法。要测定组分 A 的级次 α , 在给定的反应条件下, 固定组分 B, P, S 的浓度(如使之大量过量), 测定组分 A 不同浓度下的反应速率 r_A , r_A 与 c_A 之间有如式(2.4)关系

$$\ln r_A = \alpha \ln c_A + \ln(kc_B^\beta c_P^\gamma c_S^\omega) \quad (2.4)$$

式(2.4)中右边第二项不随 c_A 变化。作 $\ln r_A - \ln c_A$ 图, 直线斜率便是组分 A 的反应级次 α 。

【例 2.1】 以邻甲基环己烯甲醛为原料, 在异丙醇铝苯溶液催化作用下, 合成双烯 210



邻甲基环己烯甲醛的起始浓度为 2mol/L , 在 28°C 等温条件下所测得的邻甲基环己烯甲醛的浓度 c_A 随反应时间 t 的变化数据如下:

时间/h	0	3	6	9	12
浓度/(mol/L)	2	1.08	0.74	0.56	0.46

求反应速率方程。

解 首先需要求得反应速率 r_A , 根据反应速率的定义

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

在恒温情况下, 假设该液相反应体系的体积变化不大, 可视反应体积 V 为常数, 因此邻甲基环己烯甲醛的反应速率可以表示为

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{d(n_A/V)}{dt} = -\frac{dc_A}{dt}$$

在液相恒容情况下, 反应速率为反应物浓度随时间变化微分的负值。

实际反应体系中最容易测定的参数是反应物浓度随时间的变化数据, 要从浓度变化数据计算出反应速率需要进行数值微分。根据积分中值原理, 在 $[t, t + \Delta t]$ 内总有某一时刻的导数 dc_A/dt 等于 $\Delta c_A/\Delta t$, 因此近似用 $\Delta c_A/\Delta t$ 代表 $t + 0.5\Delta t$ 处的 dc_A/dt , 再以 c_A 对 t 作图(图 2.1), 从曲线插值求出 $t + 0.5\Delta t$ 处的浓度。

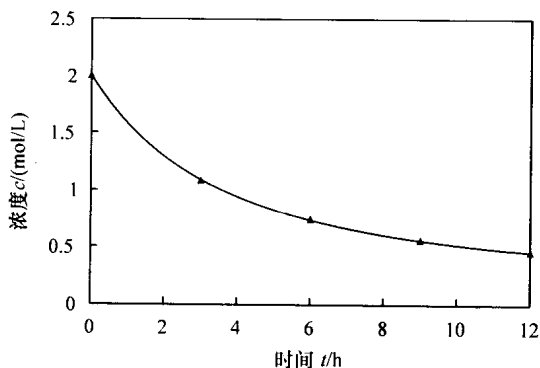


图 2.1 浓度随时间的变化曲线

计算结果如下:

t/h	1.5	4.5	7.5	10.5
$c_A/(\text{mol/L})$	1.43	0.872	0.643	0.492
$r_A/[\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})]$	0.307	0.113	0.0600	0.0333
$\ln c_A$	0.356	-0.137	-0.441	-0.710
$\ln r_A$	-1.18	-2.18	-2.81	-3.40

假设反应速率与邻甲基环己烯甲醛的物质的量浓度 c_A 的 α 次幂成正比, 则反应速率方程式可以写为

$$r_A = kc_A^\alpha$$

取对数,得

$$\ln r_A = \ln k + \alpha \ln c_A$$

用计算机作 $\ln r_A - \ln c_A$ 图(图 2.2), 回归得直线的斜率, 即反应级数为

$$\alpha = 2.08$$

反应速率常数的对数为直线的截距为

$$\ln k = -1.91$$

则邻甲基环己烯甲醛的反应级数近似为 2 级, 反应速率常数为 $0.148 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{h})$, 反应速率方程为

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = 0.148 c_A^2$$

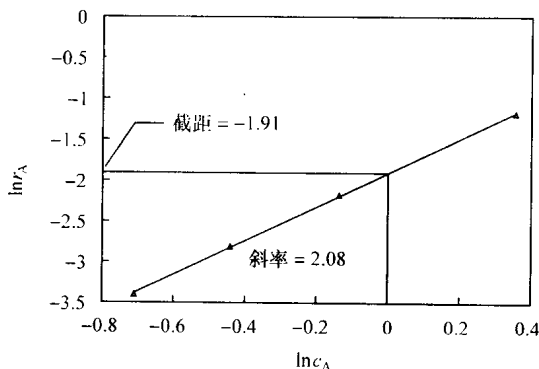


图 2.2 $\ln r_A - \ln c_A$ 曲线

2.1.3 Arrhenius 定律

反应速率受温度的影响往往比受浓度的影响还要大。远在质量作用定律提出之前, 人们便注意到了温度对反应速率的影响, Wilhelmy 于 1850 年和 Berthelot 于 1860 年就曾分别指出: 大多数反应随温度升高而加速。

Van't Hoff (1884) 提出了反应温度系数的概念

$$\gamma_T = \frac{r(T+10)}{r(T)} \quad (2.5)$$

对很多反应来说, 当反应温度升高 10°C 时, 其反应速度加速 2~4 倍, 即温度系数在 2~4 之间。

Hood (1885) 参照描述热力学平衡常数 K_P 与温度关系的 Van't Hoff 方程

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.6)$$

构造了描述反应速率常数与温度之间的关系式