



普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

冶金宏观动力学基础

孟繁明 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

冶金宏观动力学基础

孟繁明 编著

冶金工业出版社(CIP)数据

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

ISBN 978-7-302-42913-3

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

冶金工业出版社：北京——冶金工业出版社，2014.12

内 容 提 要

本书根据冶金过程多相反应的特点,以典型冶金过程为例,论述气-固反应、气-液反应、液-液反应、液-固反应、固-固反应过程中进行模型建立和解析的方法;丰富和完善了冶金物理化学中的相关内容,也为冶金反应工程学及冶金传输理论的进一步学习奠定了基础;在详细解析论述的基础上,还介绍了如何利用Excel求解典型冶金宏观动力学问题的方法,为提高读者利用计算机解决实际问题的能力开辟了空间。书中精选了适量例题、思考与练习题,以便读者加深理解并复习巩固所学内容。

本书可作为高等院校冶金工程专业研究生、本科生的教学用书,也可供冶金企业、科研院所的工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金宏观动力学基础/孟繁明编著. —北京:冶金工业出版社, 2014. 12

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-6791-3

I. ①冶… II. ①孟… III. ①冶金—化学动力学—高等学校—教材 IV. ①TF01

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 276546 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨 敏 王 优 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6791-3

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2014 年 12 月第 1 版, 2014 年 12 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 17.25 印张; 414 千字; 263 页

36.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

冶金宏观动力学是冶金反应工程学的重要理论基础之一，也是衔接冶金传输原理和冶金反应工程学的重要桥梁，一般作为冶金专业本科生和研究生的必修内容讲授。然而，冶金宏观动力学的相关内容一般主要是在“物理化学”或“冶金物理化学”课程中出现，由于热力学在其中占据较重位置，学时较长，结果极易造成冶金宏观动力学相关内容的讲授相对不足，使后续的“冶金反应工程学”甚至“冶金传输原理”课程的学习缺乏足够坚实的基础，即使是以分子碰撞理论为基础的化学反应动力学，也常常因为学时限制等原因讲授得不多。因此，补充、完善冶金宏观动力学的理论知识，使“冶金宏观动力学”成为冶金专业独立的一门课程越显重要。

本书略去一般现有冶金动力学相关书籍中包括的传输理论部分，将重点放在冶金宏观动力学本身及利用计算机进行求解方法的介绍上。全书共分9章，在第1章中，简要回顾总结化学反应动力学的重点内容并对冶金宏观动力学进行概述。之后，对冶金过程中发展较为成熟、内容较多的气-固反应分3章予以介绍。首先，在第2章中通过一个简单的气-固反应系统，介绍气-固界面反应的缩核模型，引导读者熟悉气-固反应动力学模型的建立及推导方法，为其他复杂反应的解析、掌握反应过程限制环节的判断方法奠定基础。其次，在第3章中对已建立的气-固反应模型进行扩展，讨论在实际具体条件下进行模型设计和解析推导的过程。再次，在第4章中介绍气-固区域反应模型，进一步论述复杂气-固反应系统条件下的反应模型设计和解析方法。针对冶金宏观动力学是关于冶金过程多相反应的特点，在接下来的第5章~第8章中，选择冶金中的典型反应过程作为研究对象，分别介绍气-液反应、液-液反应、液-固反应、固-固反应模型建立和解析方法。最后，在第9章中举例介绍了以Excel为解析工具求解冶金宏观动力学典型问题的方法。对每一个举例，首先给出与相关章节相关联的问题，其次分析问题的解题思路，最后给出利用Excel进行解析的方法和步骤。

本书精心设计了适量的例题、思考与练习题，以便读者加深理解并复习巩固所学内容；此外，对一些常见的复杂计算、数值求解等问题，避免现有冶金动力学书籍中常有的泛泛讲解的不足，力争将理论阐述与例题计算紧密结合，尽力给出具体计算公式、计算流程、计算程序代码以及较为详细的 Excel 操作方法。通过这些实际求解操作过程，实现加深读者对冶金宏观动力学的理解并增强求解复杂问题能力的目的。读者若需要本书的电子课件 PPT 文档及 Excel 解析计算用文件，请与作者联系（联系邮箱：mengfm@smm.neu.edu.cn）。

在编写过程中，参考和引用了相关文献的资料，此外，东北大学王文忠教授和施月循教授为本书的编写提供了宝贵的资料和建议，并在审稿和指导过程中付出了辛勤劳动，在此一并表示衷心感谢。由于编者水平所限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

孟繁明

2014 年 7 月

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	作 者	定价(元)
物理化学(第4版)(本科国规教材)	王淑兰	45.00
冶金物理化学研究方法(第4版)(本科教材)	王常珍	69.00
冶金与材料热力学(本科教材)	李文超	65.00
热工测量仪表(第2版)(国规教材)	张 华	46.00
冶金物理化学(本科教材)	张家芸	39.00
相图分析及应用(本科教材)	陈树江	20.00
冶金原理(本科教材)	韩明荣	40.00
钢铁冶金原理(第4版)(本科教材)	黄希祐	82.00
耐火材料(第2版)(本科教材)	薛群虎	35.00
现代冶金工艺学——钢铁冶金卷(本科国规教材)	朱苗勇	49.00
钢铁冶金学(炼铁部分)(第3版)(本科教材)	王筱留	60.00
炼铁工艺学(本科教材)	那树人	45.00
炼铁学(本科教材)	梁中渝	45.00
炼钢学(本科教材)	雷 亚	42.00
炉外精炼教程(本科教材)	高泽平	39.00
连续铸钢(第2版)(本科教材)	贺道中	30.00
复合矿与二次资源综合利用(本科教材)	孟繁明	36.00
冶金设备(第2版)(本科教材)	朱 云	56.00
冶金设备课程设计(本科教材)	朱 云	19.00
冶金设备及自动化(本科教材)	王立萍	29.00
冶金工厂设计基础(本科教材)	姜 澜	45.00
炼铁厂设计原理(本科教材)	万 新	38.00
炼钢厂设计原理(本科教材)	王令福	29.00
轧钢厂设计原理(本科教材)	阳 辉	46.00
重金属冶金学(本科教材)	翟秀静	49.00
轻金属冶金学(本科教材)	杨重愚	39.80
稀有金属冶金学(本科教材)	李洪桂	34.80
冶金科技英语口语教程(本科教材)	吴小力	45.00
冶金专业英语(第2版)(国规教材)	侯向东	36.00
物理化学(高职高专教材)	邓基芹	28.00
无机化学(高职高专教材)	邓基芹	36.00
冶金原理(高职高专教材)	卢宇飞	36.00
冶金基础知识(高职高专教材)	丁亚茹	36.00

目 录

1 绪论	1
1.1 化学反应动力学基础	1
1.1.1 反应速度的表示方法	1
1.1.2 反应速度与物质浓度的关系——反应级数	2
1.1.3 反应速度与温度的关系——反应活化能	3
1.1.4 反应速度式的确定	3
1.2 冶金宏观动力学概述	8
1.2.1 宏观动力学与微观动力学	8
1.2.2 冶金宏观动力学的特点	9
本章符号列表	13
思考与练习题	14
2 气-固界面反应——缩核模型	16
2.1 模型的建立	16
2.2 综合反应速度方程	18
2.3 模数与转化率函数	20
2.3.1 模数的意义——扩散时间与反应时间之比	21
2.3.2 转化率函数的实质——无因次时间	21
2.3.3 两种无因次时间—— t^* 和 t^+	22
2.4 转化率与时间及反应速度的关系	23
2.4.1 转化率与时间的关系	23
2.4.2 转化率与反应速度的关系	25
2.5 过程限制环节的推断	26
2.5.1 利用转化时间与颗粒半径间的关系推断	26
2.5.2 根据准数或模数值的大小推断	26
2.5.3 利用实验观察及计算结果推断	28
2.5.4 考察过程机理时的注意点	29
2.6 固体颗粒形状的广义化	31
2.6.1 广义半径及形状系数	31
2.6.2 广义颗粒的反应速度方程式	31
2.6.3 颗粒形状对反应速度的影响	34
2.6.4 过程限制环节判据的验证	35

2.6.5 颗粒形状对反应界面移动速度的影响	36
本章符号列表	41
思考与练习题	42
3 气-固界面反应——模型扩展	44
3.1 无产物层生成的气-固反应	44
3.1.1 模型的建立	44
3.1.2 综合速度方程式	45
3.1.3 过程限制环节的判断	48
3.2 体积变化的校正	53
3.3 可逆气-固反应	55
3.3.1 浓度及速度常数项的修正	55
3.3.2 反应速度方程式	56
3.4 非线性气-固反应	57
3.5 传热的影响	60
3.5.1 非恒温体系的速度方程	60
3.5.2 传热控制的吸热分解反应	63
3.5.3 扩散控制的放热最高温升	66
3.6 多界面气-固反应	69
3.6.1 铁氧化物还原过程热力学特征	69
3.6.2 铁氧化物还原过程动力学特征	69
3.6.3 铁氧化物还原三界面缩核模型	71
3.7 三界面缩核模型解析	72
3.7.1 还原率及速度方程式	72
3.7.2 一界面模型	73
3.7.3 二界面模型	74
3.7.4 三界面模型	76
本章符号列表	78
思考与练习题	80
4 气-固区域反应	83
4.1 微粒模型	83
4.1.1 微粒模型的数学描述	83
4.1.2 不同条件下微粒模型的解	86
4.2 区域模型	92
4.2.1 多孔颗粒均匀气化反应模型	93
4.2.2 孔隙扩散和化学反应混合控制模型	96
4.2.3 考虑外表面反应和外部传质阻力的综合模型	100
本章符号列表	101

思考与练习题	103
5 气-液反应	104
5.1 相间传质理论概述	104
5.1.1 膜理论	104
5.1.2 渗透理论	105
5.1.3 表面更新理论	106
5.2 气泡与液体间的传质	107
5.2.1 气泡的形成	107
5.2.2 气泡在液体中的运动	113
5.2.3 气泡与液体间的传质	115
5.3 持续接触的气-液反应	117
5.3.1 气-液反应分类	117
5.3.2 气-液反应速度	118
5.4 冶金气-液反应动力学分析举例	124
5.4.1 铁水脱碳反应	124
5.4.2 铁水脱气与吸气反应	129
本章符号列表	132
思考与练习题	135
6 液-液反应	136
6.1 渣金反应动力学	136
6.1.1 渣金反应的特点	136
6.1.2 渣金传质通量方程	138
6.1.3 渣金传质速度方程	142
6.2 渣金反应操作解析	144
6.2.1 分批式持续接触操作	145
6.2.2 半分批金属流通式操作	147
6.2.3 半分批熔渣流通式操作	148
6.2.4 渣金连续逆流接触操作	149
6.3 液滴反应动力学	152
6.3.1 液滴运动	152
6.3.2 液滴传质	154
6.3.3 液滴反应	155
本章符号列表	159
思考与练习题	160
7 液-固反应	162
7.1 固体熔解	162

7.1.1 废钢的熔解	162
7.1.2 渣料的熔解	166
7.1.3 耐材的熔解	167
7.2 金属凝固	169
7.2.1 凝固速度	169
7.2.2 凝固偏析	171
7.3 固体浸出	177
7.3.1 浸出反应过程	177
7.3.2 浸出过程解析	178
本章符号列表	180
思考与练习题	182
8 固-固反应	183
8.1 固-固加成反应	183
8.1.1 反应控制模型	183
8.1.2 扩散控制模型	185
8.1.3 单独控制模型通式	187
8.1.4 混合控制模型	188
8.2 双气-固反应	191
8.2.1 模型表达式	191
8.2.2 极限情况的讨论(渐近解)	194
本章符号列表	198
思考与练习题	200
9 基于 Excel 的解析举例	201
9.1 引言	201
9.2 连串反应组元浓度随时间的变化	202
9.2.1 问题	202
9.2.2 分析	203
9.2.3 求解	204
9.3 广义化颗粒的气-固反应动力学	211
9.3.1 问题	211
9.3.2 分析	211
9.3.3 求解	212
9.4 渣金反应级数及活化能的确定	217
9.4.1 问题	217
9.4.2 分析	217
9.4.3 求解	218
9.5 无产物层生成的气-固反应	222

9.5.1 问题	222
9.5.2 分析	222
9.5.3 求解	223
9.6 反应级数对反应速度的影响	227
9.6.1 问题	227
9.6.2 分析	227
9.6.3 求解	227
9.7 氧化铁三界面还原反应模型	232
9.7.1 问题	232
9.7.2 分析	232
9.7.3 求解	234
9.8 气-固反应微粒模型的数值解	240
9.8.1 问题	240
9.8.2 分析	242
9.8.3 求解	242
9.9 多孔颗粒均匀气化反应	247
9.9.1 问题	247
9.9.2 分析	247
9.9.3 求解	248
9.10 钢液中锰的氧化脱除	250
9.10.1 问题	250
9.10.2 分析	250
9.10.3 求解	251
9.11 扩散控制的放热最高温升	255
9.11.1 问题	255
9.11.2 分析	255
9.11.3 求解	256
9.12 废钢的熔解速度	261
9.12.1 问题	261
9.12.2 分析	261
9.12.3 求解	261
参考文献	263

1 绪 论

1.1 化学反应动力学基础

冶金反应过程常常是伴有多种相存在且有流体流动的复杂冶金物理化学过程, 对其进行研究一般需首先从两个基础理论入手, 即热力学和动力学。其中, 化学热力学是从能量降低原理和能量平衡的观点出发, 研究化学反应的方向和限度, 即反应进行可能性的科学。它仅着眼于过程的始末状态而不涉及反应进行的速度、具体步骤和机理。因此, 不能回答反应能否实现和反应的进行速度。例如, 常温 (298K) 下, H_2 和 O_2 化合生成水的热力学可能性 ($\Delta G^\circ = -237.57 \text{ kJ/mol}$) 很大, 但实际上在常温下该反应并不发生。与热力学相对, 化学反应动力学则是研究化学反应进行的机理、具体步骤和速度的科学。它研究化学反应的速度与反应体系的压力、物质浓度、温度及催化剂等影响因素的关系, 确定在特定条件下的反应级数、反应速度常数及活化能等动力学参数。化学反应动力学的知识在“物理化学”或“冶金物理化学”等课程中已有详细讨论, 这里仅就其中的几个重要基本问题作简要总结。

1.1.1 反应速度的表示方法

考虑一定温度下发生的下列反应



其中, A、B、E 及 F 分别表示反应体系中涉及的反应物和生成物, a 、 b 、 e 及 f 分别表示化学反应发生时, 相应物质发生变化的计量系数。可以采用不同方式来定义反应 (1-1) 的速度。例如, 按反应物 A 或 B 的消耗来定义的反应速度可表示为 $-dN_A/dt$ 和 $-dN_B/dt$, 按生成物 E 或 F 的产生来定义的反应速度可表示为 dN_E/dt 和 dN_F/dt 。根据式 (1-1) 的化学反应计量系数, 不同方式表达的反应速度 (mol/s) 之间有如下关系

$$-\frac{1}{a} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{e} \cdot \frac{dN_E}{dt} = \frac{1}{f} \cdot \frac{dN_F}{dt} \quad (1-2)$$

式中, t 为反应时间, s; N_j ($j = A, B, E, F$) 为反应体系中组分 j 的量, mol。

在式 (1-2) 表示的反应速度中并没有考虑反应体系的容量因素。在研究具体反应时, 为了便于比较, 常以不同的容量因素作基准来定义反应速度。例如, 以反应体系容积 V 作为容量因素时, 反应速度 r_j (mol/($\text{m}^3 \cdot \text{s}$)) 的表达式为

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} \quad (1-3)$$

对于流体-固体和流体-流体之间的反应, 以两相间界面积 S 作为容量因素时, 反应速度 r_j (mol/($\text{m}^2 \cdot \text{s}$)) 的表达式为

$$r_j = \frac{1}{\eta_j S} \frac{dN_j}{dt} \quad (1-4)$$

对于流体-固体间反应,有时取固体的质量 W 作为容量因素,这时反应速度 r_j ($\text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{s})$) 的表达式为

$$r_j = \frac{1}{\eta_j W} \frac{dN_j}{dt} \quad (1-5)$$

在以上诸式中, η_j 为反应中 j 组分的化学计量系数,对随时间而减少的反应物取负值,对随时间而增加的生成物取正值。

对于均相反应体系, $N_j = C_j V$, 式 (1-3) 可改写为

$$r_j = \frac{1}{\eta_j V} \cdot \frac{dN_j}{dt} = \frac{1}{\eta_j V} \cdot \frac{d(C_j V)}{dt} = \frac{1}{\eta_j V} \left(V \frac{dC_j}{dt} + C_j \frac{dV}{dt} \right) \quad (1-6)$$

若反应过程中反应体系容积恒定 ($dV/dt=0$) 则有

$$r_j = \frac{1}{\eta_j} \frac{dC_j}{dt} \quad (1-7)$$

式中, C_j 为组分 j 的浓度, mol/m^3 。

在实际应用中,常用反应物组分 j ($j=A$ 或 B) 的转化率 X_j 的增长速度来表示反应速度,其定义为

$$X_j = \frac{N_{j0} - N_j}{N_{j0}}, dX_j = \frac{dN_j}{N_{j0}} \quad (1-8)$$

式中, N_{j0} 和 N_j 分别为反应初始和反应过程中反应物 j 组分的物质的量 ($j=A$ 或 B)。

由式 (1-3) 和式 (1-8) 可得

$$r_j = \frac{1}{\eta_j V} \frac{dN_j}{dt} = - \frac{N_{j0}}{\eta_j V} \frac{dX_j}{dt} \quad (1-9)$$

此式表示了用反应物的量 N_j (mol) 来表示的反应速度与用转化率 (X_j) 来表示的反应速度之间的关系 ($j=A$ 或 B)。

由式 (1-1) 的化学计量关系有

$$\frac{N_{A0} - N_A}{a} = \frac{N_{B0} - N_B}{b}$$

因此, X_A 和 X_B 的关系为

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} = \frac{a}{b} \frac{N_{B0} - N_B}{N_{A0}} = \frac{a}{b} \frac{N_{B0}}{N_{A0}} \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}} = \frac{a}{b} \frac{N_{B0}}{N_{A0}} X_B \quad (1-10)$$

所以

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{a}{b} \frac{N_{B0}}{N_{A0}} \frac{dX_B}{dt} \quad (1-11)$$

可见,反应物 A 或 B 的转化率随时间的变化率都可以用来表示体系的反应速度,二者可互相换算。

1.1.2 反应速度与物质浓度的关系——反应级数

化学反应速度与反应体系的压力、物质浓度、温度及催化剂等有关。实验发现,在一

定温度和压力下, 化学反应速度与反应物浓度乘方的乘积成正比, 各物质浓度的方次等于反应方程式中相应物质的计量系数。例如, 对于式 (1-1) 所示的反应, 反应的速度 ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$) 可表达为

$$r = kC_A^a C_B^b \quad (1-12)$$

式 (1-12) 所表达的关系称为质量作用定律。式中的浓度项的指数和 ($n = a + b$) 称为该反应的级数, 比例常数 k 称为反应速度常数或反应比速, 其物理意义为各反应物浓度为 1 时的反应速度, k 的数值取决于反应体系的本性和温度。当然, 所用的浓度和时间单位不同, k 值也会相应改变。显然, k 的单位取决于反应级数。例如, 对于一级反应 k 的单位为 $1/\text{s}$, 对于二级反应 k 的单位为 $\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 等。

应该指出, 反应的级数是必须通过实验才能确定的动力学参数。这是因为化学反应本身可分为简单反应和复杂反应两大类。只有按化学反应计量方程式一步完成的简单 (又称基元) 反应, 反应级数才等于反应方程式中反应物的计量系数之和, n 才可能是正整数。对于普遍存在的由多个简单反应构成、经几个步骤才完成的复杂反应, 化学反应计量方程式只表达一个复杂反应的总方程式, 并不代表实际反应的历程。在后者的情况下, 反应级数 n 不等于反应方程式中反应物的计量系数之和, 它有可能不是正整数而是分数, 甚至是负数。

1.1.3 反应速度与温度的关系——反应活化能

大量实践证明, 提高反应体系的温度能使化学反应速度增大。阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 在一百多年前 (1889 年) 总结的经验方程较准确地反映了大多数反应的速度与温度的关系, 至今仍被广泛应用于动力学研究中。该方程的一般形式为

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1-13)$$

或

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (1-14)$$

式中, k_0 为频率因子, 其单位与 k 相同; E 为反应的活化能, J/mol ; R 为摩尔气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K 。式 (1-14) 是借助动力学实验求取 k_0 和 E 等动力学参数的基本方程。将 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 并回归得到直线关系, 该直线的斜率为 $-E/R$, 截距为 $\ln k_0$ 。活化能 E 可根据斜率确定, 而 k_0 可通过将直线上的点 ($1/T_1, \ln k_1$) 的坐标值代入式 (1-14) 中求得 (如图 1-1(a) 所示)。此外, 由式 (1-14) 可知, 活化能 E 越大, 则温度对反应速度的影响越大。所以, 虽然在低温时 k 值较小, 当温度升高时 k 可能会突然变得很大 (如图 1-1(b) 所示)。

严格意义上说, 阿伦尼乌斯方程只适用于简单反应。对于复杂反应或物理传递过程对反应速度有影响时, 人们只是应用实验数据, 按阿伦尼乌斯方程进行处理, 回归得到某温度范围内的 E 和 k_0 值。在这种情况下, 所得到的 E 称为表观活化能, 相应的 k 值称为表观反应速度常数。

1.1.4 反应速度式的确定

化学反应速度方程式均须由实验研究确定。由于化学反应种类繁多, 各具特点, 要根

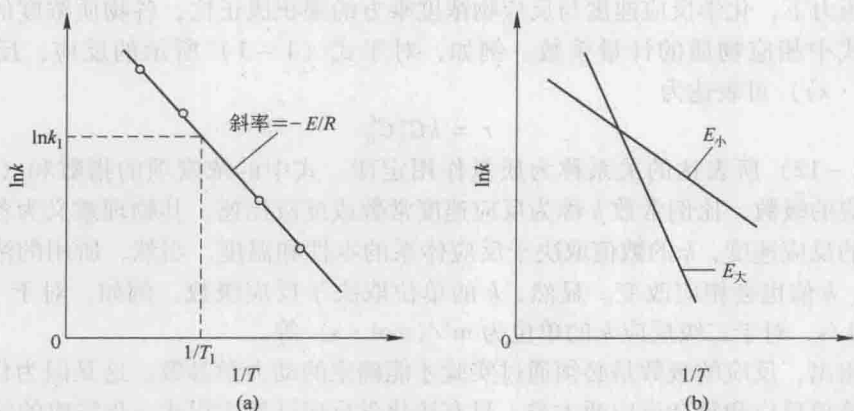


图 1-1 活化能的确定方法及温度对反应速度的影响

据反应过程的不同特点来选择或设计动力学实验用反应器。动力学实验反应器分为间歇式和连续流动式两大类。间歇式反应器比较简单, 适合实验室研究, 可以在恒温恒容下进行实验。一般采用间隔一定时间取样分析的方法, 测定反应物(或生成物)浓度 C 和时间 t 的关系。此外, 利用反应体系的某种物理性质(如导电率和 pH 值等)与反应物(或生成物)浓度的关系, 连续测定该物理性质随时间的变化, 也可以间接获得浓度 C 随时间 t 的连续变化关系。本节简要讨论使用间歇式反应器来确定均相反应速度方程式的两种常用方法。

1.1.4.1 积分法

积分法的步骤如下:

- (1) 测定一定温度下反应物浓度 C 和时间 t 的关系;
- (2) 按对反应的认识, 假定反应级数为 n , 写出速度方程;
- (3) 积分速度方程, 整理成含反应物浓度的某种函数 $\psi(C)$ 与时间的直线关系式;
- (4) 使用实测的 C 和 t 数据, 绘制 $\psi(C)$ 和 t 的关系图, 若得到直线关系, 则假定的反应级数 n 是正确的, 由回归的直线斜率可求取反应速度常数 k , 否则, 重复 (2)~(4) 的过程, 直至得到满意结果。

$\psi(C)$ 的具体形式取决于反应级数 n 。例如, 对于恒容单分子型一级不可逆反应 $A \rightarrow R$, 有

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (1-15)$$

或

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A) \quad (1-16)$$

在 $t=0$, $C_A = C_{A0}$, $X_A = 0$ 的初始条件下积分得到

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt \quad (1-17)$$

或

$$\ln(1 - X_A) = -kt \quad (1-18)$$

对于恒容双分子型二级不可逆反应 $A + B \rightarrow R$, 有

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B \quad (1-19)$$

在反应过程中任意时刻 t 有

$$\begin{cases} C_A = C_{A0}(1 - X_A) \\ C_B = C_{B0}(1 - X_B) \end{cases} \quad (1-20)$$

按反应计量系数, 在 t 时刻, 已反应消耗的 A 和 B 的物质的量相等, 即有: $C_{A0}X_A = C_{B0}X_B$, 将这些关系式代入式 (1-19) 并整理, 得

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} &= C_{A0} \frac{dX_A}{dt} \\ &= kC_{A0}(1 - X_A)C_{B0}(1 - X_B) \\ &= kC_{A0}(1 - X_A)(C_{B0} - C_{B0}X_B) \\ &= kC_{A0}(1 - X_A)(C_{B0} - C_{A0}X_A) \\ &= kC_{A0}^2(1 - X_A)(C_{B0}/C_{A0} - X_A) \end{aligned} \quad (1-21)$$

即

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2(1 - X_A)(M - X_A) \quad (1-22)$$

式中, $M = C_{B0}/C_{A0}$, 是初始反应物摩尔比。

若 $M=1$, 即 A 和 B 初始浓度相等, 则式 (1-22) 可简化为

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_{A0}^2(1 - X_A)^2 = kC_A^2 \quad (1-23)$$

分离变量积分得

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \left(\frac{C_{A0}}{C_A} - 1 \right) = \frac{1}{C_{A0}} \left(\frac{1}{1 - X_A} - 1 \right) = \frac{1}{C_{A0}} \frac{X_A}{1 - X_A} = kt \quad (1-24)$$

若 $M \neq 1$, 则式 (1-22) 可简化为

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}(1 - X_A)(M - X_A) \quad (1-25)$$

分离变量积分得

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} = \frac{1}{M - 1} \ln \frac{M - X_A}{M(1 - X_A)} = kC_{A0}t$$

整理上式得

$$\ln \frac{M - X_A}{M(1 - X_A)} = k(M - 1)C_{A0}t = k \left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - 1 \right) C_{A0}t = k(C_{B0} - C_{A0})t$$

为适应不同的实验数据处理, 上式最左侧的自然对数项可改写为不同形式, 如

$$\ln \frac{M - X_A}{M(1 - X_A)} = \ln \frac{C_{B0} - C_{A0}X_A}{C_{B0}(1 - X_A)} = \ln \frac{C_{B0} - C_{B0}X_B}{MC_{A0}(1 - X_A)} = \ln \frac{C_B}{MC_A} = k(C_{B0} - C_{A0})t \quad (1-26)$$

对于其他类型的反应, 可按类似方法推导出 $\psi(C)$ 的具体形式, 参考有关动力学专著。表 1-1 ~ 表 1-3 列出了一些主要类型恒容反应的结果, 可用于积分法处理实验数

据时参考。

表 1-1 简单基元反应的动力学方程式及其积分式

反应类型	反应速度式	反应速度式积分结果
$A \rightarrow R(0 \text{ 级})$	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A = kt$
$A \rightarrow R(1 \text{ 级})$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = \ln\frac{1}{1-X_A} = kt$
$2A \rightarrow R(2 \text{ 级})$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}}\left(\frac{X_A}{1-X_A}\right) = kt$
$A + B \rightarrow R(2 \text{ 级})$	$C_{A0} = C_{B0}, -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}}\left(\frac{X_A}{1-X_A}\right) = kt$
	$C_{A0} \neq C_{B0}, -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$	$\frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln\left(\frac{1-X_B}{1-X_A}\right)$ $= \frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_A C_{B0}} = kt$
$A + B + D \rightarrow R(3 \text{ 级})$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_D$	$\frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})(C_{A0} - C_{D0})} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} +$ $\frac{1}{(C_{B0} - C_{D0})(C_{B0} - C_{A0})} \ln \frac{C_{B0}}{C_B} +$ $\frac{1}{(C_{D0} - C_{A0})(C_{D0} - C_{B0})} \ln \frac{C_{D0}}{C_D} = kt$
$A + 2B \rightarrow R(3 \text{ 级})$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B^2$	$\frac{(2C_{A0} - C_{B0})(C_{B0} - C_B)}{C_{B0} C_B} + \ln \frac{C_{A0} C_B}{C_A C_{B0}}$ $= (2C_{A0} - C_{B0})^2 kt \quad \left(M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \neq 2\right)$ $\left(\frac{1}{C_A}\right)^2 - \left(\frac{1}{C_{A0}}\right)^2 = 8kt \quad \left(M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = 2\right)$

表 1-2 等温恒容可逆基元反应的动力学方程式及其积分式 (产物初始浓度为零)

反应类型	反应速度式	反应速度式积分结果
$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R(1 \text{ 级})$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$ $= (k_1 + k_2) C_A - k_2 C_{A0}$	$\ln\left(\frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}}\right) = (k_1 + k_2) t$
$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R + S(2 \text{ 级})$ $(C_{A0} = C_{B0})$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S$ $= k_1 [C_A^2 - (C_{A0} - C_A)^2 / K]$	$\frac{\sqrt{K}}{2C_{A0}} \ln\left[\frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A}\right] = k_1 t$
$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R + S(2 \text{ 级})$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_R C_S$ $= k_1 [C_A^2 - (C_{A0} - C_A)^2 / 4K]$	$\frac{\sqrt{K}}{C_{A0}} \ln\left[\frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A}\right] = k_1 t$