

化学动力学 计算方法

[德] H. J 比特里希 D. 哈伯兰德 G. 尤斯特 著

陆震维 译

高等教育出版社

化学动力学 计算方法

H. J. 比特里希
[德] D. 哈伯兰德 著
G. 尤斯特
陆震维 译

高等教育出版社

本书是化学反应动力学计算的一本习题集。书中着重讨论了简单不可逆反应和复杂反应的动力学计算方法，同时还介绍了计算复杂反应的近代方法(矩阵计算、积分方程和图论)和计算用的工具(模拟计算技术、数字计算技术和诺莫图)。每章均有例题和习题供读者练习。

本书可供高等院校化学、化工系师生和从事化学反应工程的技术人员参考。

Methoden Chemisch-kinetischer Berechnungen

Hans-Joachim Bittrich, Detlef Haberland, Gerhard Just

1. Auflage

VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979

化学动力学计算方法

H. J. 比特里希

[德] D. 哈伯兰德 著

G. 尤斯特

陆震维 译

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张 7.375 字数 180 000

1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷

印数00 001— 4,920

书号 13010·01251 定价 1.65 元

序 言

本书是作为大学生和所有从事化学动力学的科学工作者的一本习题集。目前研究和阐明化学系统的动态行为越感重要,采用动力学方法也在不断增多。解析法可以加深把握所测得的数据,而用电子计算技术,则使得有可能采用新的计算方法(即便是复杂反应)。另一方面,采用袖珍计算器或在应用对比量时利用诺莫图,均较简便,而且在现场就可准确地计算。因此,我们着重介绍这种方法,并进行练习。在涉及模拟计算技术和应用测定热量的方法时,我们认为有必要对其原理作些说明。

通过本书的介绍,期望能使读者在动力学计算方面有所入门,并在进行动力学计算的工作中能对读者有所帮助。书中的例题是用来消化教材,备有答案的124道习题用于练习和加深对所学内容的理解。重要的是在达到所给出的答案之前,应该培养自己的独立思考能力。在一些老的文献中,若用精确的计算方法加以对照,经常可以发现一些结论是错误的。在较新的文献中,对于动力学的原始数据大多根本不作说明。这样不仅妨碍了检查,而且对新的任务不能方便地选取测定数据。在前三章中的所有题目和大多数的其它题目,均符合于实际的化学反应。在其它章节中,自然也包含了一些模拟性质的题目。所以要有这方面的题目,是由于在高等学校的学习范围内,应力求保持一定的难度。

书中大部分习题已经作为课堂练习用过,而且已由学生计算过。当然本书不可能涉及所有的方法,例如对于复杂反应就缺少韦潜光(J. Wei)和普拉特(Prater)[74]的处理方法,该法给出了一级复杂反应系统由实验数据确定特征向量(见第4章)和根据时间

变化过程确定特征值的方法,还有应用拉普拉斯变换的罗丁金(Rodigin)和罗丁金娜(Rodigina)法[10],以及亚当斯(Adams)和谢泼德(Sheppard)法[75],该法将浓度作为 $f(t)$ 展开成台劳级数,并将其导数与速率方程相比较。此外,对于简单反应,不再重复一部分已在文献[1]中讨论过的求值方法,同样对于并发的连串反应已在《工业化学学习题集》[25]中讨论过,本书不再重复。当然,大多数的习题均可按照老的方法,并在利用全部数值的情况下,通过图解或计算而得。从处理方法和范围来讲,本书与化学教科书的第6册(化学动力学)是有区别的。非均相催化反应已在《工业化学学习题集》中讨论过。非均相反应和过程的动力学(若得到的不是一级反应的速率方程),一般是随实验条件而变。因此,若把这方面内容写成一章的话,必将有损本书的特点。

本书采用国际单位制,唯一例外的是转角。方程式和单位的书写方式明知是选得不统一的,因为要统一既无依据,而且在文献中也未找到统一的应用。希望读者明白下面的写法:

$$\begin{aligned}\frac{10^{-4}}{R}/\Omega^{-1} &= \frac{10^{-4}R^{-1}}{\Omega^{-1}} - \frac{\Omega}{10^4 R} = 10^{-4}R^{-1}\Omega \\ &= (R^{-1}\Omega)10^4 \\ 10^{-3}c_i/\text{mol}/\text{dm}^3 &= (c_i/\text{mol dm}^{-3})\cdot 10^3 \\ k/10^{-3}\text{s}^{-1} &= 10^3k/\text{s}^{-1} = 10^3ks = (\text{数字}) \\ k &= (\text{数字})\cdot 10^{-3}\text{s}^{-1}\end{aligned}$$

其意思是一样的。

本书的第5,7,8和10章是在格拉夫斯瓦尔特(Greifswald)完成的,其余章节均在麦塞堡(Merseburg)编写的。感谢普里茨科夫(W.Pritzkow),舍策尔(K.Scherzer)和乌布利希(J.Ulbricht)参加了讨论,并对本书提出了许多宝贵的意见。普里茨科夫先生还友好地提供了大量的实验数据。

作者感谢各位合作者(H.Anderson, S.Höring, U.Viehwe-

ger)和所有对完成本书作出贡献者。

H·J·比特里希,麦塞堡

D·哈伯兰德,格拉夫斯瓦尔特

G·尤斯特,麦塞堡

目 录

符号和标记

1. 对比量用于简单反应	1
1.1. 化学动力学中的无因次关系式	1
1.2. 重要的关系式和定义	1
1.3. 用时间对比量进行动力学计算	4
例题	5
习题	17
2. 浓度类比量的应用	29
2.1. 不可逆反应的浓度类比量	29
例题	31
习题	35
2.2. 可逆反应的浓度类比量	39
例题	40
习题	42
2.3. 平行反应的浓度类比量	43
例题	45
习题	46
3. 用对比量计算复杂反应	48
3.1. 基本原理	48
3.2. Frost 和 Schwemer 的时间比方法	54
例题	57
3.3. 关于二级和混合级平行反应的一些说明	60
例题	62
习题, 连串反应	67

习题, 平行反应	71
习题, 可逆反应	74
3.4. 聚合反应	78
例题	80
习题	83
4. 特征值方法	86
例题	90
习题	93
5. 用积分方程对动力学测定数据进行计算	95
例题	97
习题	103
6. 模拟计算技术的应用	105
6.1. 模拟计算技术的原理	105
6.1.1. 一般原理	105
6.1.2. 建立线路结构图	106
例题	109
习题	110
6.1.3. 比例问题	111
例题	112
习题	114
6.1.4. 用于简单反应	114
例题	115
习题	118
6.2. 用于复杂反应	118
6.2.1. 间歇和等温过程的复杂反应	118
例题	119
习题	127
6.2.2. 半连续反应器	128
例题	128
习题	129

6.2.3. 非等温反应器	130
例题	130
习题	133
7. 动力学测定数据的诺谟图计算	135
7.1. 诺谟图的理论和结构	135
7.1.1. 平行直线诺谟图中的比例分配	137
7.1.2. 斜线诺谟图中的比例分配	138
7.2. 反应动力学测定的诺谟图计算	139
习题	140
8. 复杂化学反应的图论处理	150
例题	153
习题	163
9. 数字计算技术的应用	165
例题	165
习题	180
10. 量热法的动力学计算	181
10.1. 热动力学	181
例题	183
习题	187
10.2. 差热分析	187
例题	190
习题	194
11. 习题答案	197
附录	212
重要的国际单位和换算因子	212
统计学的基本概念和公式	213
图解表示	216
$\tau_{\max}=f(\kappa); c_{2(\text{red})\max}=f(\kappa)$	
$c_{1(\text{red})}=f(c_{2(\text{red})}, \kappa_2); c_{3(\text{red})\max}=f(\kappa_3, \kappa_2)$	
参考文献	222

1. 对比量用于简单反应

1.1. 化学动力学中的无因次关系式

借合理的调整,使方程式中仅包含具有数字的量或具有数值的量之间的关系。由于多种原因,把这种方程式的应用也作为物理化学和理论化学,化学工程以及化学工艺领域中的一种工作方法。应用对比量的工作方法是来源于工程科学和物理学,而在化学动力学中,例如在复杂反应的计算和应用模拟计算技术时,也证明其是必要的。

当然,简单的不可逆反应可以用传统的方法来计算,但这里讲的工作原理更易于了解和掌握,并且其优点是:

- 可对不同反应级数的浓度-时间图作比较,
- 计算容易且系统,特别是当采用与浓度成比例的测量参数时更方便,
- 在与浓度成比例的量和浓度类比量之间有明确的关系。

并且,对比量与所采用老的或新的单位制无关。在计算完毕后,可将结果方便地换算成国际制单位。

1.2. 重要的关系式和定义

对比浓度

将浓度除以第一个反应物^①的初始浓度而变为无因次(对比

^① 这个规定是任意的,但也是合理的,因为总有一个反应物。对连串反应,搅拌釜级联和非均相反应,当然也可按其它规定。

浓度为 $c_{1(\text{red})}$ ①)。

例如: $A_1 + 2 A_2 \rightarrow 2 A_3$

衡算方程:

$$c_1 = c_{1(0)} - x \quad (1.1 a)$$

$$c_2 = c_{2(0)} - 2x \quad (1.2 a)$$

$$c_3 = 2x \quad (1.3 a)$$

用对比浓度的衡算方程:

$$\frac{c_1}{c_{1(0)}} = c_{1(\text{red})} = 1 - \frac{x}{c_{1(0)}} \quad (1.1 b)$$

$$\frac{c_2}{c_{1(0)}} = c_{2(\text{red})} = \frac{c_{2(0)}}{c_{1(0)}} - 2 \frac{x}{c_{1(0)}} = \gamma - 2 \frac{x}{c_{1(0)}} \quad (1.2 b)$$

$$\frac{c_3}{c_{1(0)}} = c_{3(\text{red})} = 2 \frac{x}{c_{1(0)}} \quad (1.3 b)$$

关于 $x/c_{1(0)}$ 的含义:

$x = \text{转化变量} = (c_{1(0)} - c_1)/\nu_1$

即等于组分 1 的转化量, $c_{1(0)}$ 为初始浓度, 于是一般可写作:

$$\frac{\nu_i x}{c_{1(0)}} = U \quad (\text{组分 } i \text{ 的转化率})$$

因此, 由式(1.1 b)得:

$$c_{1(\text{red})} = 1 - U \quad (1.1 c)$$

$$U = 1 - c_{1(\text{red})}$$

由式(1.2 b)得:

$$c_{2(\text{red})} = \gamma - 2U \quad (1.2 c)$$

$$U = \frac{\gamma - c_{2(\text{red})}}{2}$$

由式(1.3 b)得:

$$c_{3(\text{red})} = 2U \quad (1.3 c)$$

① 特别是当浓度本身用 α, β, γ 表示时, 对比浓度常用 $\alpha, \beta, \gamma \cdots$ 表示。所以采用此符号, 是因为从教学方法上看较为清楚。

对比时间

若在任一速率方程中引入对比浓度①,则必须用对比时间②。

$$-\dot{c} = k \cdot c_i^n \quad (1.4)$$

$$\frac{\dot{c}}{c_{1(0)}^n} = - \frac{dc_{(red)}}{c_{1(0)}^n dt} = k \cdot \frac{c_i^n}{c_{1(0)}^n} = k \cdot c_{(red)}^n$$

于是
$$d\tau \equiv c_{1(0)}^{n-1} \cdot dt \quad (1.5 a)$$

$$\tau \equiv c_{1(0)}^{n-1} k \cdot t \quad (1.5 b)$$

即 $t=0$ 时, $\tau=0$

速率方程的无因次写法

表 1.1 中列出了反应级数为整数时的速率方程、速率方程的积分式和求解得出的 $c_{i(red)}$ 。

对比量间的定量关系

由表 1.2 可知,对于 $c_{i(red)} = p/q$ ($p < q$, 因为 $0 \leq c_{i(red)} \leq 1$) 的每一个值,对应于一个反应级数就有一个确定的 τ 值③。

表 1.1 用对比量表示的速率方程

$n =$	$-1(red) =$	$\tau =$	$c_{1(red)} =$
0	+1	$1 - c_{1(red)}$	$1 - \tau$
1	$c_{1(red)}$	$-\ln c_{1(red)}$	$\exp(-\tau)$
2	$c_{1(red)}^2$	$(1 - c_{1(red)}) / c_{1(red)}$	$1 / (1 + \tau)$
3	$c_{1(red)}^3$	$\frac{1}{2} (1 - c_{1(red)}^2) / c_{1(red)}$	$1 / \sqrt{1 + 2\tau}$
n	$c_{1(red)}^n$	$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1 - c_{1(red)}^{n-1}}{c_{1(red)}} \right]$	$1 / \sqrt[n]{1 + (n-1)\tau}$

① 在字母上加一点表示对时间的导数(许多点表示高阶导数)。

② 原则上一个对比量不能用具有因次特性的物理量来表示, 但这里保留热力学中常用的方法(例如 T_{red} 为对比温度)。

③ 当 $c_{i(red)}$ 达到 p/q 值所需时间, 就用此值表征时间, 例如 $p=1, q=2$ 即为半衰期(半值时间)。 $\tau_{1/2}$ 称为“对比半衰期”, $\tau_{1/4}$ 为对比四分之一值时间, 故半衰期不是什么特殊的时间。

表 1.2 不同对比浓度和反应级数时的 τ 值

n	$C_{i(\text{red})}$							
	4/5	3/4	2/3	1/2	1/3	1/4	1/5	1/10
0	0.2	0.25	0.33	0.5	0.667	0.75	0.8	0.9
0.5	0.211	0.268	0.367	0.566	0.846	1.0	1.1	1.373
1	0.223	0.287	0.406	0.693	1.10	1.386	1.6	2.30
1.5	0.236	0.308	0.45	0.828	1.464	2.0	2.47	4.324
2	0.25	0.33	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	9.0
3	0.281	0.39	0.625	1.5	4.0	7.50	12.0	49.5
4	0.317	0.457	0.791	2.33	8.667	21.0	41.33	333.0
5	0.36	0.540	1.02	3.75	20.0	69.75	208.33	2.5×10^3

1.3. 用时间对比量进行动力学计算

确定反应级数

为了确定反应级数 n , 可以用时间比的方法。相应于一个一定的对比浓度比, 就可构成一个对应的时间比。对一定的反应级数来讲, 时间比的值是表征一定的特性。

除 $n=1$ 外, 任意反应级数的 $\tau_{p/q}$ 的公式为:

$$\tau_{p/q} = \frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{q}{p} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (1.6)$$

当 $n=1$, 则

$$\tau_{p/q} = -\ln(p/q) \quad (1.7)$$

若

$$C_{i(\text{red})} = (r/s), \text{ 则}$$

$$\tau_{r/s} = \frac{1}{n-1} \left[\left(\frac{s}{r} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (1.8)$$

以及当 $n=1$, 则 $\tau_{r/s} = -\ln(r/s)$

于是式(1.7)与式(1.8)之比为:

$$\frac{\tau_{p/q}}{\tau_{r/s}} = \frac{(q/p)^{n-1} - 1}{(s/r)^{n-1} - 1} = \frac{q^{n-1} - p^{n-1}}{s^{n-1} - r^{n-1}} \cdot (r/p)^{n-1} \quad (1.9)$$

以及当 $n=1$ 时, 则

$$\frac{\tau_{p/q}}{\tau_{r/s}} = \frac{\ln(p/q)}{\ln(r/s)}$$

对每个反应级数和每个对比浓度比,式(1.9)给出一个特性值。

例题

例 1.1 试求一个二级反应的半衰期与三分之一值时间的比?

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/3}} = \frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}}$$

$$p=1 \quad q=2$$

$$r=1 \quad s=3$$

$$n-1=1$$

将其代入式(1.9)中,则得

$$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}} = \frac{2-1}{3-1} = \frac{1}{2}$$

例 1.2 试求一级反应的半衰期与三分之一值时间的比?

$$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}} = \frac{\ln 0.5}{\ln 0.333} = \frac{-0.6931}{-1.0986} = 0.63$$

表 1.3 列出了对不同反应级数可供选择的时间比特性值。

应用表 1.3 必须注意:

• 所选的时间比应使表 1.3 中的相邻数值之差大于实验误差^①;

• 通常采用数值的倒数较方便。

非化学计量的初浓度

这里反应级数的确定一般是明确的。对于 $n=2$, 由式

^① 动力学测定的计算不可能比实验测定精确。有时必须用计算机,并使误差最小和在应用最大概率(maximum likelihood,极大似然)原则等条件下进行。

表 1.3 作为反应级数的函数 $f(n)$ 的时间比值

$pqr s$	$n = 0$	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
4 5 1 2	0.4	0.371	0.321	0.285	0.25	0.187
4 5 1 3	0.333	0.249	0.20	0.1612	0.125	0.07
3 4 1 2	0.5	0.488	0.415	0.372	0.333	0.259
3 4 1 4	0.333	0.268	0.207	0.154	0.111	0.052
3 4 1 10	0.278	0.208	0.125	0.071	0.037	8×10^{-3}
2 3 1 2	0.667	0.646	0.586	0.543	0.5	0.417
1 2 1 3	0.75	0.693	0.63	0.566	0.5	0.375
1 2 1 4	0.667	0.568	0.50	0.414	0.333	0.20
1 2 1 5	0.625	0.532	0.43	0.335	0.25	0.125
1 2 1 10	0.555	0.424	0.301	0.192	0.111	0.03
1 4 1 10	0.833	0.726	0.603	0.4625	0.333	0.15

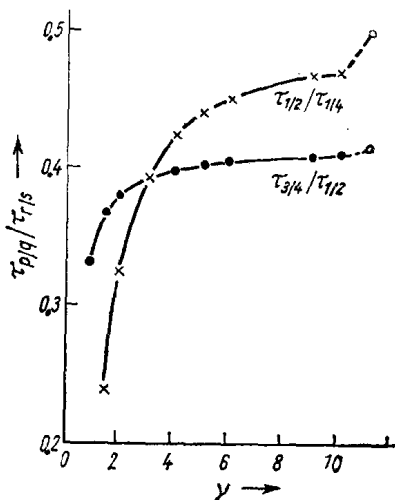


图 1.1 在不同 c_{red} 时 τ 的比与初浓度比(γ)的关系($n=2$)

$$\tau = \frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{c_{1(red)} - 1 + \gamma}{c_{1(red)} \cdot \gamma}$$

可知,两个 τ 值之比仅是 γ 的函数。图 1.1 指出了 $\tau_{3/4}/\tau_{1/2}$ 和 $\tau_{1/2}/\tau_{1/4}$ 随 γ 的变化情况。按此,由时间比就可求出初浓度比。曲线

在 $n=1$ (假一级) 的数值处结束。

由初浓度比确定反应级数

前面所讲的方法是对一个初浓度选择不同的 p/q 值。相反地也可对不同的初浓度来确定给定 $\tau_{p/q}$ 或 $t_{p/q}$ 的数值。

对于基于不同初浓度的相同对比浓度, 由式

$$(n-1)\tau = c_{\text{red},(1)}^{1-n} - 1 \quad (1.10)$$

得:

$$(n-1)k \cdot c_0^{n-1} \cdot t_{p/q} = (p/q)^{1-n} - 1 \quad (1.11)$$

$$(n-1)k \cdot (c'_0)^{n-1} \cdot t'_{p/q} = (p/q)^{1-n} - 1 \quad (1.12)$$

式(1.11)除以式(1.12)得:

$$(c_0/c'_0)^{n-1} \cdot (t_{p/q}/t'_{p/q}) = 1 \quad (1.13)$$

取对数并求解 n , 则得:

$$n = 1 + \frac{\lg(t'_{p/q}/t_{p/q})}{\lg(c_0/c'_0)} \quad (1.14)$$

若用于半衰期, 则就相当于 Noyes 和 Ostwald 法。对于一级反应, 由式(1.13)可知, $t_{p/q}$ 值与 c_0 无关。

确定任意时间比的反应级数

从实验数据获得表 1.2 中给出的 p/q 值, 常常不是简单的。但是可以选择一个任意的、尽可能大的时间比 Z , 并根据相应的对比浓度求得反应级数。

对于两个任意的 τ 值, 由式(1.10)得:

$$\frac{\tau}{\tau'} = \frac{t}{t'} = \frac{c_{\text{red}}^{1-n} - 1}{c_{\text{red}}'^{1-n} - 1} = Z \quad (1.15)$$

或

$$c_{\text{red}}^{1-n} - Z c_{\text{red}}'^{1-n} = 1 - Z \quad (1.16)$$

由此可得每个反应级数的典型方程, 例如 $Z=4$, 则:

$$n=0 \quad c_{\text{red}} - 4 c_{\text{red}}' = -3 \quad (1.17)$$

$$n=1 \quad \ln c_{\text{red}} = 4 \ln c_{\text{red}}' \quad (1.18)$$

$$n=2 \quad (1/c_{\text{red}}) - (4/c_{\text{red}}') = -3 \quad (1.19)$$

$$n=3 \quad (1/c_{\text{red}}^2) - (4/c_{\text{red}}'^2) = -3 \quad (1.20)$$

等等。

例题

例 1.3 当 $n=0$, 由表可查得:

$$\tau=0.8 \quad c_{\text{red}}=1/5$$

$$\tau'=0.2 \quad c_{\text{red}}'=4/5$$

$Z=4$, 并根据式(1.17): $(1/5) - (4 \times 4/5) = -3$

但是当 $n=2$ 时, 则对于相同的对比浓度, $Z=16$; 而对于 $Z=4$, 则相应的浓度比就为 $c_{\text{red}}=1/5$ 和 $c_{\text{red}}'=1/2$; 即按式(1.17)所要求的数值为: $5 - 4 \times 2 = -3$ 。

也就是说, 根据 Z 值可以清楚地区别反应级数。这个方法要求相对精确的测定值。当然这对一般常见的图解法或算法也是如此。这里要求对标准偏差进行多次比较(例如要区别 $n=1$ 和 $n=1.5$, 见例题 1.6)。

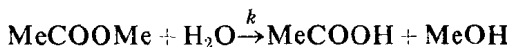
例 1.4 醋酸甲酯(MeCOOMe) 在含 HCl 的水溶液中水解。每 2 cm^3 的样品用 0.05 m NaOH 滴定。反应是不可逆的。

试求反应级数和速率常数。

数据

t/min	0	30	60	90	120	∞
$V_{\text{NaOH}}/\text{cm}^3$	12.70	13.81	14.73	15.52	16.31	20.22

计算方法



衡算方程:

$$c_1 = c_{1(0)} - x \quad (1.21) \quad c_3 = x$$

$$c_2 = c_{2(0)} - x \quad c_4 = x$$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{HCl}} + c_{\text{MeCOOH}}$$

$$c_{\text{HCl}} = c_{\text{NaOH}(0)}$$