



普通高等教育“十三五”规划教材

中国石油和石化工程教材出版基金资助项目

化学反应工程

(第三版)



张卫红 李为民 主编



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十三五”规划教材

中国石油和石化工程教材出版基金资助项目

化学反应工程

(第三版)

张卫红 李为民 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书以反应器原理为主要线索,简明扼要讲述了化学反应工程的基本概念、基本原理和反应器设计的基本方法。全书共分十章,即绪论、均相反应动力学、等温过程均相反应器、变温过程均相反应器、非理想流动、非均相流固催化反应器、气液两相反应器、聚合反应器、生化反应器、反应器设计示例。除八、九两章外,其余每章均附有大量习题,以帮助读者进一步掌握基本原理及内容。

本书为化工类本科专业教材,也可供技术人员或其他相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学反应工程 / 张卫红, 李为民主编. —3 版.
—北京: 中国石化出版社, 2020. 1
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-5114-5652-6

I. ①化… II. ①张… ②李… 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 (2020) 第 006389 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 57512500

发行部电话: (010) 57512575

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 12.75 印张 317 千字

2020 年 1 月第 3 版 2020 年 1 月第 1 次印刷

定价: 40.00 元

前言

化学反应工程是化工高等教育的一门主干课程,为了适应我国化工事业的发展,迫切需要有一本既有本专业特色,又能适应交叉学科相互渗透需要的教材。本书以化学反应器原理为主要线索,均相反应器部分着重论述化学反应动力学和反应器分析;多相反应器重点介绍反应器实际应用和设计方法;聚合反应器和生化反应器的介绍有助于拓宽化工专业学生的知识面。与前两版相比,本书增加了微通道反应器的简介、列管式固定床反应器的设计案例、计算机数值模拟及应用的相关知识。

全书共分10章,尹芳华负责编写第2、3、4章,张卫红负责编写第1、5、7章,李为民负责编写第6、10章,杨利民负责编写第8章。特邀清华大学袁乃驹教授编写了第9章,使全书大为增色。石油大学徐春明教授对全书进行了审核,并提出了许多宝贵的意见,另外高广达教授和徐以撒副教授等人也为此书的编写提供了可贵的帮助,在此表示深深的谢意。

由于编者学识所限,书中缺点、错误在所难免,欢迎读者不吝赐教,在此先致以深切的谢意。

编者

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 化学反应器形式举例	(2)
1.3 化学反应工程学的基本方法	(5)
第2章 均相反应动力学	(6)
2.1 反应速率方程	(6)
2.1.1 反应速率定义及其表示方法	(6)
2.1.2 均相反应动力学方程	(7)
2.1.3 速率常数 k 与温度的关系——Arrhenius 公式	(8)
2.2 单一反应	(9)
2.2.1 一级反应	(9)
2.2.2 二级反应	(9)
2.2.3 n 级反应	(10)
2.3 可逆反应	(12)
2.3.1 一级可逆反应	(12)
2.3.2 二级可逆反应	(12)
2.4 复合反应	(13)
2.4.1 一级平行反应	(14)
2.4.2 一级连串反应	(15)
2.5 自催化反应	(16)
2.6 反应前后分子数变化的气相反应	(17)
2.6.1 膨胀因子 δ 和膨胀率 ε	(17)
2.6.2 等温等压变容过程	(18)
2.6.3 等温等容变压过程	(18)
2.7 动力学的实验和数据处理	(19)
2.7.1 用积分法分析实验数据	(20)
2.7.2 用微分法分析实验数据	(22)
参考文献	(23)
习题	(23)
第3章 均相等温反应器	(26)
3.1 概述	(26)
3.1.1 反应器中的流动问题	(26)
3.1.2 反应器操作中的几个常用名词	(27)
3.2 简单反应器	(27)
3.2.1 间歇反应器	(28)

3.2.2 平推流反应器	(30)
3.2.3 全混流反应器	(32)
3.3 组合反应器	(34)
3.3.1 多个全混釜串联	(35)
3.3.2 循环反应器	(37)
3.3.3 半连续操作的反应器	(38)
3.4 反应器选型与操作方式	(40)
3.4.1 单一反应: 反应器形式的比较	(41)
3.4.2 复合反应: 操作方式评选	(44)
3.4.3 某些简单情况的最优化分析	(50)
参考文献	(55)
习题	(56)
第4章 变温过程均相反应器	(59)
4.1 热量衡算方程	(60)
4.2 通用图解法设计	(61)
4.3 最佳温度控制	(62)
4.4 间歇釜式反应器的计算	(63)
4.5 平推流反应器	(64)
4.6 全混流反应器的热稳定性分析	(65)
4.6.1 全混流反应器的热衡算方程	(65)
4.6.2 全混流反应器的热稳定性	(65)
4.6.3 定常态热稳定性的判据	(67)
参考文献	(69)
习题	(69)
第5章 非理想流动	(70)
5.1 概述	(70)
5.2 停留时间分布函数	(70)
5.2.1 寿命分布密度函数 $E(t)$	(70)
5.2.2 寿命分布积累函数 $F(t)$	(71)
5.2.3 年龄分布密度函数 $I(t)$	(71)
5.2.4 年龄分布积累函数 $Y(t)$	(71)
5.3 停留时间分布的实验测定	(72)
5.3.1 脉冲示踪法	(72)
5.3.2 阶跃示踪法	(73)
5.3.3 由 $F(t)$ 函数推算 $I(t)$ 函数	(73)
5.4 停留时间分布的特征	(74)
5.4.1 平均停留时间(平均寿命)	(74)
5.4.2 方差(散度)	(75)
5.4.3 用对比时间表示的停留时间分布函数	(76)
5.5 流动模型	(77)

5.5.1 平推流模型	(77)
5.5.2 全混流模型	(78)
5.5.3 串联全混釜模型(N -CSTR 模型)	(80)
5.5.4 轴向分散模型	(82)
5.5.5 层流模型	(87)
5.5.6 宏观混合釜模型	(89)
参考文献	(90)
习题	(90)
第 6 章 非均相流固催化反应器	(92)
6.1 概述	(92)
6.2 气固相催化反应动力学	(92)
6.3 固定床催化反应器	(95)
6.3.1 等温与绝热式固定床反应器	(97)
6.3.2 列管式固定床反应器设计	(103)
6.4 流化床反应器	(110)
6.4.1 概述	(110)
6.4.2 流化床中的气、固运动	(111)
6.4.3 流化床中的传递过程	(116)
6.4.4 流化床中的数学模型	(119)
6.5 滴流床反应器	(124)
6.5.1 概述	(124)
6.5.2 滴流床的流动状态	(125)
6.5.3 滴流床中的传质	(126)
6.5.4 滴流床反应器模型	(127)
参考文献	(130)
习题	(131)
第 7 章 气液两相反应器	(133)
7.1 概述	(133)
7.1.1 气液相反应设备	(133)
7.1.2 气液传质的双膜模型	(134)
7.1.3 气液相反应的宏观动力学	(136)
7.1.4 比相界面与气含率	(136)
7.2 气液相反应动力学	(137)
7.2.1 气液相反应的类型	(137)
7.2.2 气液相反应的基础方程式	(137)
7.2.3 不同类型气液相二级不可逆反应的宏观速率式	(139)
7.2.4 气液相反应中的几个重要参数	(144)
7.2.5 气液相反应速率的实验测定	(145)
7.3 化学吸收填料塔的计算	(146)
参考文献	(149)

习题	(149)
第8章 聚合反应器	(151)
8.1 聚合反应的类型	(152)
8.2 聚合方法和聚合反应器	(153)
8.2.1 聚合方法	(153)
8.2.2 聚合反应器	(155)
8.3 聚合反应器内流体的流动与传热	(158)
8.3.1 流动与搅拌	(158)
8.3.2 非牛顿流体的传热	(166)
8.4 聚合反应器的设计和放大	(169)
参考文献	(172)
第9章 生化反应器	(173)
9.1 概述	(173)
9.2 生化反应过程的动力学	(174)
9.3 生化反应器和它的操作	(180)
参考文献	(182)
第10章 列管式固定床反应器设计计算示例	(183)
10.1 反应器设计的教学要求	(183)
10.2 拟均相一维模型计算气相丁醛加氢反应器	(183)
10.2.1 反应组成的计算	(183)
10.2.2 丁醛加氢热力学参数计算	(184)
10.2.3 丁醛加氢反应流体力学计算	(189)
10.2.4 反应器总传热系数的求取	(190)
10.2.5 拟均相一维模型的建立和求解	(191)
10.3 图纸	(194)
习题	(196)

第1章 绪 论

1.1 概述

化学反应工程是关于如何在工业规模上实现化学反应过程，以期最有效地把原料转化为尽可能多的目标产品，争取实现经济效益，满足国民经济需要的一门学科。凡是涉及物质分子结构变化的过程都属化学反应的范畴，故而广义的化学反应工程涉及面十分广阔，诸如无机化工、有机化工、精细化工、高分子化工、冶金工程、环保工程、生物化工等等。在许多发达国家，化学工业及与之相关的工业成为国民经济中占主要地位的产业部门。所以研究化学反应过程的放大规律，具有十分重要的意义。

一个典型的化工生产过程大致可分为原料预处理-反应-分离三大部分，如图 1-1-1 所示：

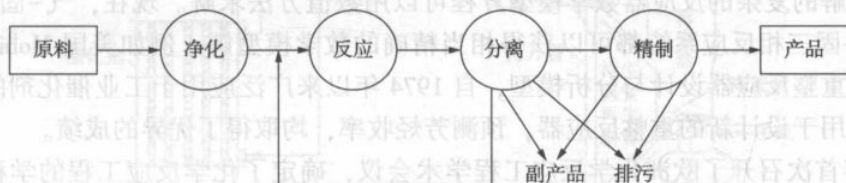


图 1-1-1 化工过程示意图

在现代化大规模连续操作的化工厂中，化学反应器约占生产设备总投资的 15%~20%，分离设备的投资占生产设备总投资的大部分。但是反应器设计的优劣、反应结果的好坏，常常是决定整个生产过程效益的关键所在。在现代生产体系中，社会分工较细，一个工厂的产品常常又是另一个工厂的原料，所以构成化工产品成本的诸因素中，原料所占的比重常常是决定性的。如何在一个化学反应过程中，最大限度地利用原料生产出最多的目标产品，就成为至关重要的因素，而这一问题正是化学反应工程所要研究解决的。

早期的化学反应过程的放大，遵循物理相似或化学相似的原则，属于经验放大法。由于难以在放大后同时做到物理相似和化学相似，所以放大后的反应效果常与放大前有较大的差异，因而放大的倍数不能很大。往往采取“逐级放大”的设计方法，耗费的时间、人力、资金较多，效率较低。后来出现了模型设计法，即把一个实际的复杂的生产过程，合理地简化为反应、传递、流动等过程的组合，分别用一些数学方程来描述这些过程。通过实验或生产获得数据，回归得到待定的常数，借助于计算机等现代化手段，模拟出放大后过程的预期结果。用实验手段给予验证，再作为高倍数放大的依据。合理、可靠的模型设计法大大促进了化学工业的发展。

1940 年以后，世界石油及石油化学工业的飞速发展，促成了化学反应工程学科新体系的建立。石油化工过程中涉及的有机化学反应，常常是速度较慢，副产品较多，又需要有特定的催化剂参与的反应，因此反应速度成为工业反应器设计的一个关键因素。Hougen 和 Watson 在这方面做了大量工作，奠定了化学反应工程的速率论基础。

化学反应器设计是反应工程学科研究的主要目的之一。工业反应器形式多样,外形各异,大小悬殊,操作方式也不一样。但是也有共性,是为反应过程提供传热传质等外部条件的,可根据产量、转化率要求确定反应器形式及其体积大小。随着化工生产规模的不断扩大,用间歇式分批操作的反应器难以满足产量扩大和质量稳定的要求,于是就出现了连续操作的反应器。英国的 Donbigh 教授等首先引入了全混流反应器和活塞流(平推流)反应器的概念,提出了理想反应器的模型及其设计计算方法。实际连续流动反应器的性能与理想流动反应器的差异,则归结为非理想流动的影响。1950 年英国科学家 Dankwarts 提出了“返混”等非理想流动的概念,用示踪-应答技术给出了定量描述返混程度的方法,为建立流动模型、更准确地预测实际反应器的反应结果作出了重大贡献。

许多重要的化学反应过程都需要用到催化剂,催化剂的研究开发与应用往往成为化工开发过程的关键之一。多孔性颗粒状固体催化剂的反应性能受到化学反应和相间传递过程的双重影响。涉及催化剂应用的非均相反应器设计成为化学反应工程研究的一个重要组成部分。在这方面 Damkohler 和 Thiele 等科学家为多相催化反应理论研究作出了重大贡献。

反应器数学模型方法是 1950~1960 年期间发展起来的。这一领域中的学术贡献首推美国学者 Amundson 和 Aris 教授。60 年代以后,随着计算机科学的飞速发展,使得以往无法用解析法求解的复杂的反应器数学模型方程可以用数值方法求解。现在,气-固相、气-液相或气-液-固三相反应系统都可以获得相当精确的数学模型解。例如美国 Mobil 公司开发的石油催化重整反应器设计与分析模型,自 1974 年以来广泛应用于工业催化剂的优化、监控和评估,用于设计新的重整反应器,预测芳烃收率,均取得了优异的成绩。

1957 年首次召开了欧洲化学反应工程学术会议,确定了化学反应工程的学科名称,此后每隔数年即召开国际反应工程学术会议。全世界的化工杂志、化工专著中都有大量有关反应工程的论文发表,大多数化工类院校都开设有关课程和研究方向。近年来反应工程学的基本原理在环境保护工程和生物化学工程中,正在发挥着越来越大的作用。

1.2 化学反应器形式举例

化学反应器大小和形式各异,操作方式也不相同,可以有多种分类方法。如按反应物的聚集状态分,有均相反应器(图 1-2-1)和非均相反应器;按反应器的操作方式分,有间歇式反应器、半间歇(半连续式)反应器和连续流动反应器;按反应器的外形分,有管式反应器、塔式反应器和釜式反应器;按反应器与外界的传热方式分,则有等温式反应器、绝热式反应器、对外换热式反应器和自热式反应器等。

在这些分类方法中,按反应物的聚集状态分类,可以反映出反应物料之间有无相间传递问题,这对反应器设计影响较大,因而是一种比较基本的分类方法。下面是一些科学研究和工业上常用的反应器类型举例。

最常用的多相反应器为气-固相催化反应器,固体催化剂堆积在反应器内构成床层,反应原料气体从一端流入,通过床层发生催化反应,反应生成气由另一端离开反应器,见图 1-2-2, (a)是列管式固定床反应器,可视为许多根管式反应器并联而成,使单位反应器容积具有较大的传热面积;(b)是流化床反应器,使固体催化剂具有流体性质,适合催化剂快失活系统。

在这些反应器的基础上,为满足特定反应条件的需要,常在反应器操作方式、内部结构、催化剂运动方式等方面作调整,派生出各式各样的反应器,如径向反应器。

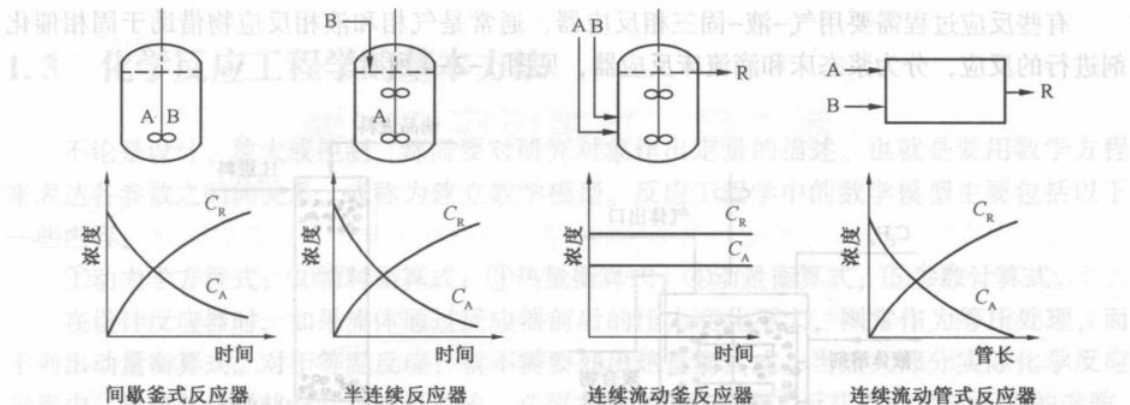


图 1-2-1 均相反应器示意图

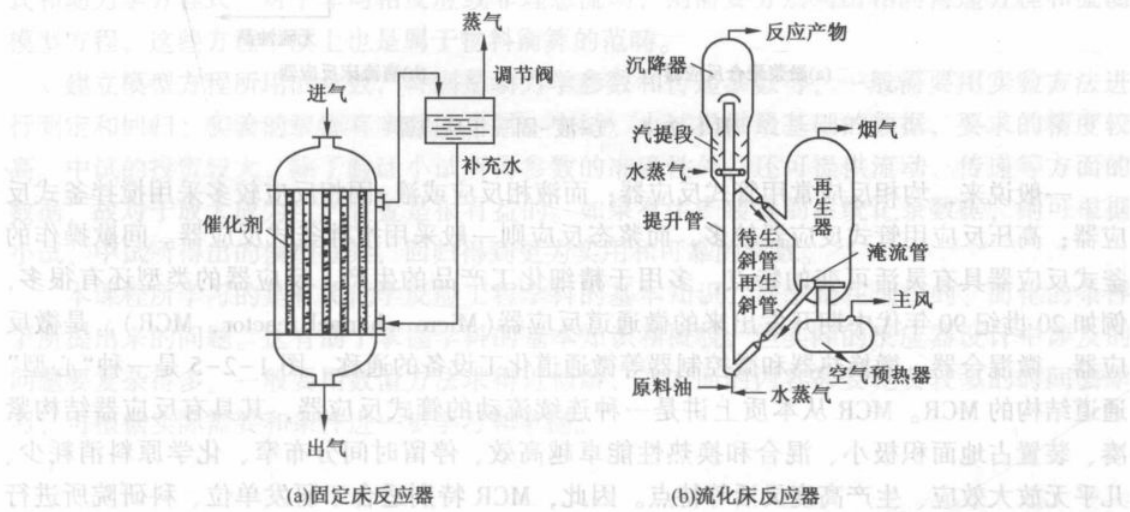


图 1-2-2 气-固相催化反应器

气-液相反应器和不可互溶的液-液非均相反应器也有广泛的用途，如图 1-2-3 所示。

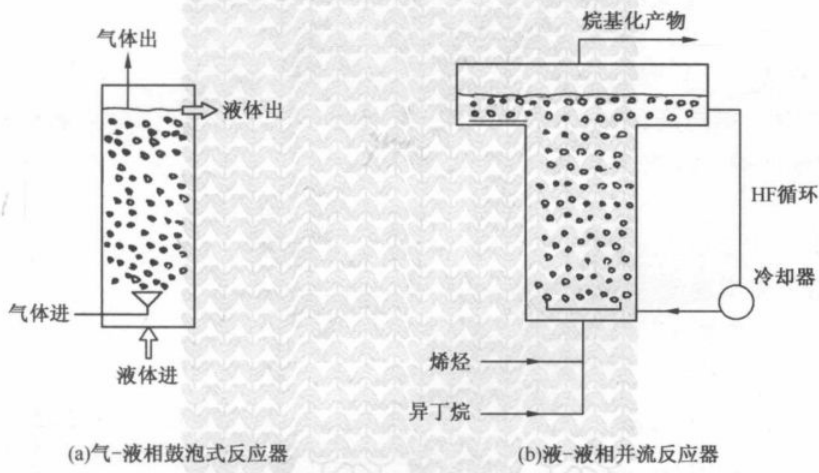


图 1-2-3 气-液与液-液非均相反应反应器示例

有些反应过程需要用气-液-固三相反应器，通常是气相和液相反应物借助于固相催化剂进行的反应，分为浆态床和滴流床反应器，见图 1-2-4 所示。

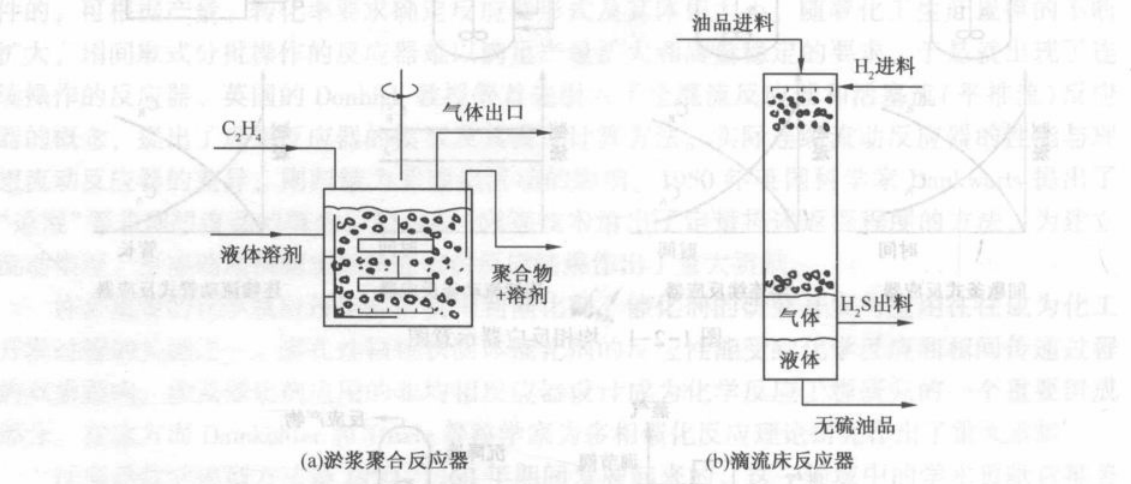


图 1-2-4 气-液-固三相反应器

一般说来，均相反应常用管式反应器；而液相反应或液-固相反应较多采用搅拌釜式反应器；高压反应用管式反应器较多，而浆态反应则一般采用搅拌釜式反应器。间歇操作的釜式反应器具有灵活可变的特点，多用于精细化工产品的生产。反应器的类型还有很多，例如 20 世纪 90 年代中期开发出来的微通道反应器 (Micro-channel reactor, MCR)，是微反应器、微混合器、微换热器和微控制器等微通道化工设备的通称。图 1-2-5 是一种“心型”通道结构的 MCR。MCR 从本质上讲是一种连续流动的管式反应器，其具有反应器结构紧凑、装置占地面积极小、混合和换热性能卓越高效、停留时间分布窄、化学原料消耗少、几乎无放大效应、生产高度灵活等特点。因此，MCR 特别适合于研发单位、科研院所进行快速的反应筛选、工艺探索以及放大生产。

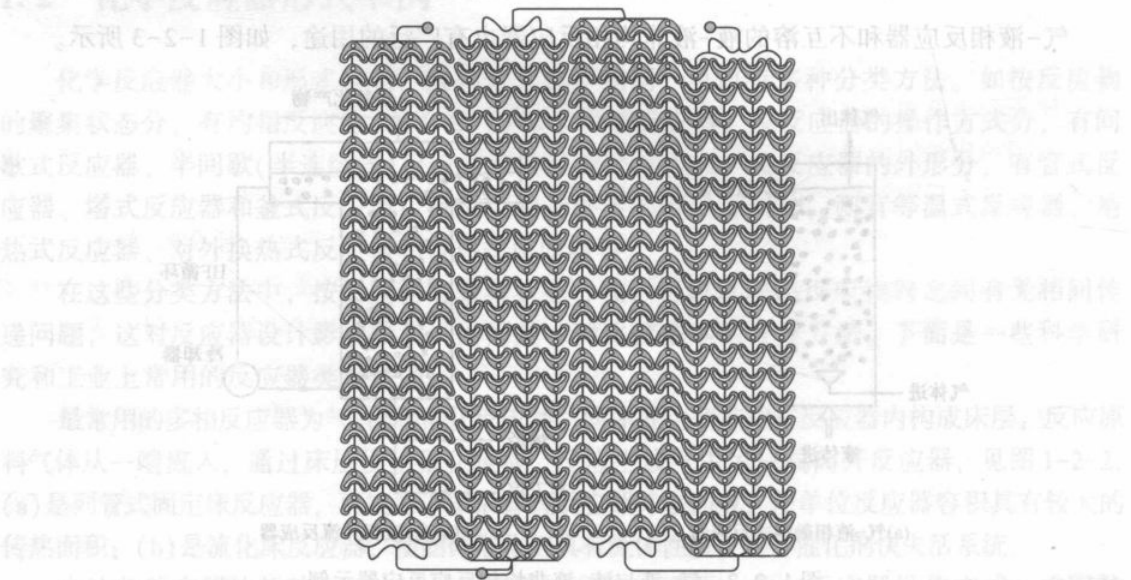


图 1-2-5 微通道反应器

1.3 化学反应工程学的基本方法

不论是设计、放大或控制,都需要对研究对象作出定量的描述。也就是要用数学方程来表达各参数之间的关系,或称为建立数学模型。反应工程学中的数学模型主要包括以下内容:

①动力学方程式;②物料衡算式;③热量衡算式;④动量衡算式;⑤参数计算式。在设计反应器时,如果流体通过反应器前后的压力变化不大,则常作为等压处理,而不列出动量衡算式。对于等温反应,就不需要列出热量衡算式。当然大部分实际化学反应过程中,放热量或吸热量常是很可观的,必须考虑热量的平衡。反应器设计过程中的参数,一般可从有关手册中查到,也可自己实验测定。任何反应器的设计计算,都需要物料衡算式和动力学方程式。对于非均相反应或非理想流动,则需要分别列出相间传递方程和流动模型方程,这些方程本质上也是属于物料衡算的范畴。

建立模型方程所用的参数,特别是动力学参数和传递参数等,一般需要用实验方法进行测定和回归。实验的规模有实验室小试、中试。小试提供最基础的数据,要求的精度较高。中试的投资较大,除了验证小试所得参数的准确性外,还可提供流动、传递等方面的数据,故对于放大成为生产装置是很有益的。如果有生产装置的系统记录数据,则可根据小试、中试所得出的模型框架,回归得到更为实用和可靠的参数。

本课程所学习的是有关化学反应工程学科的基本知识,许多是在理想的、简化的条件下所提出来的问题。这有助于掌握学科的基本知识和概貌,但实际的反应器设计中涉及的问题要复杂得多。一般要用数值方法求得近似解,这方面的内容需要花费较多的时间去学习,可根据实际需要和条件进一步学习和掌握。

V_0 ——液相占体积; V_R ——反应器的有效体积, $V_R = V_0 - q_0 \tau$ ①

在以后的章节里, 量衡衡算式由
$$(1-1-5) \quad \frac{q_0 n_b}{(n_0 - n_b) \cdot (V_R - q_0 \tau)} = \frac{k n_b}{V_R} \quad (1-1-5)$$

对于反应 $A \rightarrow P$, 量衡衡算式由
$$(2-1-5) \quad \frac{q_0 n_b}{(n_0 - n_b) \cdot (V_R - q_0 \tau)} = \frac{k n_b}{V_R} \quad (2-1-5)$$

对上式微分得
$$(3-1-5) \quad \frac{d}{d\tau} \left(\frac{q_0 n_b}{(n_0 - n_b) \cdot (V_R - q_0 \tau)} \right) = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{k n_b}{V_R} \right) \quad (3-1-5)$$

如果恒容
$$(4-1-5) \quad \frac{d}{d\tau} \left(\frac{q_0 n_b}{(n_0 - n_b) \cdot (V_R - q_0 \tau)} \right) = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{k n_b}{V_R} \right) \quad (4-1-5)$$

2.1.2 均相反应动力学方程

对于均相反应, 反应速率方程为
$$(5-1-5) \quad \frac{d}{d\tau} \left(\frac{q_0 n_b}{(n_0 - n_b) \cdot (V_R - q_0 \tau)} \right) = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{k n_b}{V_R} \right) \quad (5-1-5)$$

第2章 均相反应动力学

化学反应能否进行, 它能进行到怎样的程度, 这是热力学所要回答的问题。但是一个化学反应以怎样的方式进行, 进行的快慢程度如何, 则是化学动力学的研究范畴。怎样使化学反应在工业上有效地实现, 这是化学反应工程学的主要目的。为此, 必须掌握有关化学反应热力学和动力学的知识。在这一章里, 我们将从化学反应工程的需要出发, 阐述化学动力学中最基本的概念和原理。

2.1 反应速率方程

化学动力学研究的核心问题, 就是反应速率。反应速率是一个化学反应进行得快慢的一种数量表示。因为单位时间的反应量或产量与化学反应进行时所用的原料量有关, 所以, 定义化学反应速率时, 必须考虑这一因素。

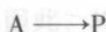
2.1.1 反应速率定义及其表示方法

化学反应可以分为两大类: 均相反应与非均相反应。所有反应组分均处于同一相态中时, 它们之间的反应称为均相反应。若反应组分处于不同的相态称为非均相反应。

均相反应的速率定义为: 单位时间内, 单位体积反应混合物中, 某一组分 i 的反应量 (或生成量)。

$$(-r_i) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dn_i}{Vdt}$$

例如, 有一简单反应



$$(-r_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dn_A}{Vdt} = \frac{\text{由于反应而消耗 A 物质的量}}{(\text{单位体积}) \cdot (\text{单位时间})} \quad (2-1-1)$$

$$r_P \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dn_P}{Vdt} = \frac{\text{由于反应而生成 P 物质的量}}{(\text{单位体积}) \cdot (\text{单位时间})} \quad (2-1-2)$$

注意以下几点:

① 反应速率 r_i 始终是非负值。

如果是等分子单一反应

$$(-r_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dn_A}{Vdt} = r_P \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dn_P}{Vdt} \quad (2-1-3)$$

② 对于任一不可逆反应: $aA + bB \longrightarrow pP + sS$

各组分的反应速率与它的计量系数成比例

$$\frac{(-r_A)}{a} = \frac{(-r_B)}{b} = \frac{r_P}{p} = \frac{r_S}{s} \quad (2-1-4)$$

③ 定义 $(-r_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dn_A}{Vdt}$ 是个微分关系式。对于气相反应, 其中 V 可以表示成时间的函数

$V(t)$, 即随反应进程体积膨胀或收缩。

如改用通常形式 C_A 表示: $C_A = \frac{n_A}{V}$

$$(-r_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{dn_A}{Vdt} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{d(C_A \cdot V)}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} - \frac{C_A}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (2-1-5)$$

如果是恒容系统, $\frac{dV}{dt} = 0$

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dt} \quad (2-1-6)$$

④ 在多相体系中, 反应是在相界面或某相内部进行的。

例如液-固相反应中,

$$(-r_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)] \quad (2-1-7)$$

$$(-r'_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{W} \frac{dn_A}{dt} [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{kg})] \quad (2-1-8)$$

$$(-r''_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)] \quad (2-1-9)$$

$$(-r'''_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V_p} \frac{dn_A}{dt} [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)] \quad (2-1-10)$$

$$(-r''''_A) \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V_R} \frac{dn_A}{dt} [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)] \quad (2-1-11)$$

$$V \cdot (-r_A) = W \cdot (-r'_A) = S \cdot (-r''_A) = V_p \cdot (-r'''_A) = V_R \cdot (-r''''_A) \quad (2-1-12)$$

式中 V_p ——固相占体积;

V ——液相占体积;

V_R ——反应器的有效体积, $V_R = V_p + V$ 。

在以后的章节里, 要用到以上定义。

⑤ 转化率

如对于反应 $A \rightarrow P$, 转化率

$$x_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = \frac{\text{反应掉的 A 的物质的量}}{\text{反应开始时 A 的物质的量}} \quad (2-1-13)$$

对上式微分得

$$dn_A = -n_{A0} dx_A \quad (2-1-14)$$

$$(-r_A) = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{n_{A0}}{V} \cdot \frac{dx_A}{dt} \quad (2-1-15)$$

如果恒容

$$(-r_A) = C_{A0} \cdot \frac{dx_A}{dt}$$

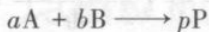
式中 C_{A0} ——A 的初始浓度。

2.1.2 均相反应动力学方程

反应物系中, 所有反应物及生成物(包括催化剂在内)都处于同一相中的, 则称为均相反应。

影响反应速率的参数有浓度、温度、催化剂等，因此，反应速率与上述这些参数成函数关系。

设一均相不可逆反应



在一定温度、一定催化剂的条件下，反应速率与浓度的关系可表示为：

$$(-r_A) = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (2-1-16)$$

式中， α 和 β 叫作对反应物 A 和 B 的级数， $n = \alpha + \beta$ 为总级数。 α 、 β 的数值通常由实验来确定，它与反应方程式的计量系数并不一致，只有基元反应时， $\alpha = a$ ， $\beta = b$ 。

式(2-1-16)中的比例常数 k 叫反应速率常数，当催化剂一定时，它是温度的函数，与反应物浓度无关。其量纲决定于反应的总级数，为[浓度] $^{1-n}$ ·[时间] $^{-1}$ 。

对于气相反应，式(2-1-16)尚可改写成反应速率与组分分压的幂指数关系，即

$$(-r_A) = k_p p_A^\alpha p_B^\beta \quad (2-1-17)$$

式中， k_p 的量纲为[浓度][时间] $^{-1}$ ·[压力] $^{-n}$ 。

2.1.3 速率常数 k 与温度的关系——Arrhenius 公式

式(2-1-16)中的温度效应项经常用一反应速率常数 k 表示。它与反应温度之间的关系对多数化学反应可表示为温度的负指数函数式，即

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2-1-18)$$

式中 k ——反应速率常数；

k_0 ——频率因子；

E ——反应活化能；

R ——通用气体常数。

式(2-1-18)是由阿累尼乌斯(Arrhenius)总结了大量实验数据而提出的，因而称为 Arrhenius 公式。其中的活化能 E 是一个重要的动力学参数，它在一定温度范围内是一常数。

将式(2-1-18)取对数，则有

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k_0 \quad (2-1-19)$$

将式(2-1-19)对温度 T 微分

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2-1-20)$$

将式(2-1-20)积分($T_1 \rightarrow T_2$ ，相应地 $k_1 \rightarrow k_2$)，得

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2-1-21)$$

【例 2-1】邻硝基氯苯的氨解反应是二级反应。由实验测得该反应的速率常数与温度的关系如下：

表 2-1-1 反应常数 k 与温度 T 的关系

T/K	$k/[L/(mol \cdot min)]$	T/K	$k/[L/(mol \cdot min)]$	T/K	$k/[L/(mol \cdot min)]$
413	2.24×10^{-4}	423	3.93×10^{-4}	433	7.10×10^{-4}

试根据以上数据，确定该反应的速率常数与温度的关系式，并求出反应的活化能。

解：由表 2-1-1 数据可得

$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	0.002421	0.002364	0.002309
$\ln k$	-8.404	-7.842	-7.250

(01) 采用以 $\ln k$ 为纵坐标，以 $\frac{1}{T}$ 为横坐标的作图方法得：

$$\ln k = -\frac{10311}{T} + 16.55$$

$$E = 10311\text{K} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 85.8\text{kJ/mol}$$

2.2 单一反应

用一个化学计量式即能表达反应物间量的关系的反应称单一反应。首先考察单一、等温恒容过程。

2.2.1 一级反应

【例 2-2-1】 气相反应 $A \longrightarrow P$ 速度常数 $k = 0.5\text{min}^{-1}$ ，反应在恒容间

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \tag{2-2-1}$$

当 $t=0$ 时， $C_A=C_{A0}$ ，积分上式，得

$$\ln C_A/C_{A0} = \ln(1-x_A) = -kt \tag{2-2-2}$$

即

$$C_A = C_{A0}e^{-kt} \tag{2-2-3}$$

$\ln(C_A/C_{A0})$ 对时间 t 作图，直线的斜率为 $-k$ 。

2.2.2 二级反应

类型 I



$$\begin{aligned} (-r_A) &= kC_A^2 \\ -\frac{dC_A}{dt} &= kC_A^2 \end{aligned} \tag{2-2-4}$$

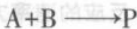
当 $t=0$ 时， $C_A=C_{A0}$ ，积分上式得

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \tag{2-2-5}$$

或

$$\frac{1}{C_{A0}} \cdot \frac{x_A}{1-x_A} = kt \tag{2-2-6}$$

类型 II



$$(-r_A) = kC_A C_B \tag{2-2-7}$$

$$C_{A0}x_A = C_{B0}x_B$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_{A0} \cdot \frac{dx_A}{dt} = kC_{A0}(1-x_A)(C_{B0}-C_{A0}x_A) \tag{2-2-8}$$