

第二章 反应动力学基础

本章内容

- ① 化学反应速率
- ② 反应速率方程
- ③ 温度对反应速率的影响
- ④ 复合反应
- ⑤ 反应速率方程的变换与积分
- ⑥ 多相催化与吸附
- ⑦ 多相催化反应动力学
- ⑧ 建立速率方程的步骤

2.1 化学反应速率

定义：

单位时间、单位体积反应物系中某一反应组分的反应量。

对反应：



有：

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}, r_B = -\frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt}, r_R = \frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt}$$

注意：

- (1) 对反应物 $dn/dt < 0$ ，对产物 $dn/dt > 0$
- (2) 按不同组分计算的反应速率数值上不等，因此一定要注明反应速率是按哪一个组分计算的

2.1 化学反应速率

以不同组分计的r间关系:

由 $dn_A : dn_B : dn_R = \nu_A : \nu_B : \nu_R \rightarrow (-r_A) : (-r_B) : r_R = \nu_A : \nu_B : \nu_R$

$$\frac{-r_A}{\nu_A} = \frac{-r_B}{\nu_B} = \frac{r_R}{\nu_R} = \text{常数 } \bar{r}$$

$$\bar{r} = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt}$$

$$\bar{r} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

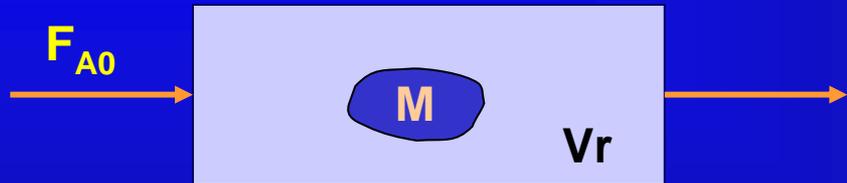
$$\bar{r} = -\frac{1}{V} \frac{d(c_A V)}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} - \frac{c_A}{V} \frac{dV}{dt}$$

恒容

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt}$$

2.1 化学反应速率

对于流动反应器（定常态过程）：



取反应器内任意一个小微元 M，其体积为 dV_r ，可认为此体积内物系参数均匀。



则：

$$r_A = -\frac{dF_A}{dV_r}$$

对多相反应：

$$r'_A = -\frac{dF_A}{da}$$

$$r_A = a_V r'_A = \rho_b r''_A$$

$$r''_A = -\frac{dF_A}{dW}$$

2.2 反应速率方程

在溶剂、催化剂和压力等因素一定的情况下，描述反应速率与温度和浓度的定量关系，即速率方程或动力学方程：

$$r = f(\mathbf{c}, T)$$

\mathbf{c} 为浓度向量



若为基元反应，可根据质量作用定律直接写出：

$$r_A = k c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}$$

若为非基元反应，可仿基元反应写出：

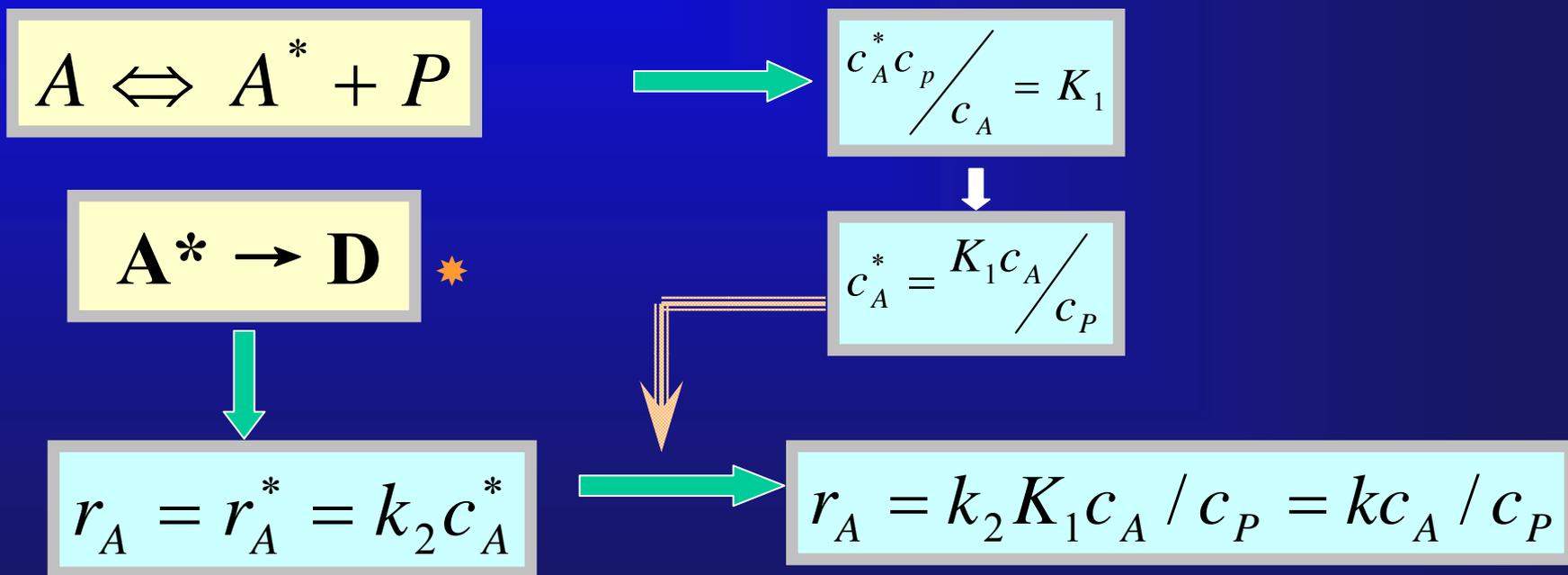
$$r = k c_A^{\alpha_A} c_B^{\alpha_B}$$

2.2 反应速率方程

强调：对非基元反应，须根据反应机理推导动力学方程

举例1：

$A \rightarrow P + D$ 的反应机理



可见，非基元反应的速率方程不能根据质量作用定律写出。

2.2 反应速率方程

举例2：一氧化氮氧化反应



反应机理 (1) :



反应机理 (2) :



$$r = kc_{\text{NO}_2}c_{\text{O}_2}$$

虽然机理不同，导出的动力学方程相同，且与质量作用定律形式相同。说明动力学实验数据与速率方程相符合，仅是证明机理正确的必要条件，而不是充分条件。机理判断需证明中间化合物的存在。

2.2 反应速率方程

目前，绝大多数化学反应的机理还不清楚，因此主要是根据实验结果来确定速率方程。方程的一种形式是幂函数型。

$$r = k c_A^{\alpha_A} c_B^{\alpha_B} \dots = k \prod_{i=1}^N c_i^{\alpha_i}$$

对于可逆反应

$$r = k \overset{\rightarrow}{\prod}_{i=1}^N c_i^{\alpha_i} - k \overset{\leftarrow}{\prod}_{i=1}^N c_i^{\beta_i}$$

2.3 温度对反应速率的影响

$$k = A \exp(-E / RT)$$

k为反应速率常数，其意义是所有反应组分的浓度均为1时的反应速率。
Where:

E = activation energy (J/mol)

R = gas constant (J/mol*K)

T = temperature (K)

A = frequency factor

(units of A, and k, depend on overall reaction order

A的单位与k的相同)

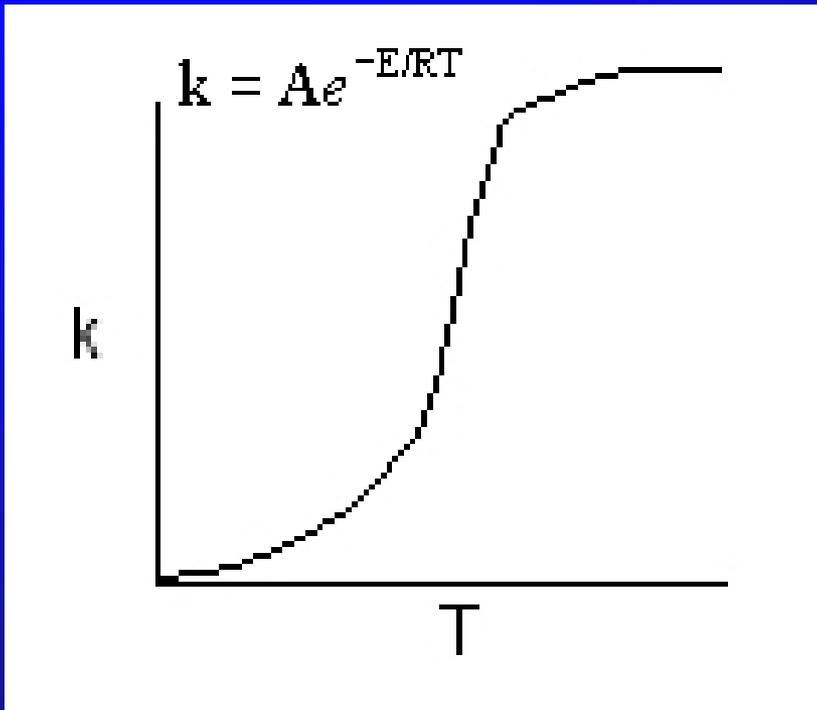
活化能E反映了 r对T的敏感性

2.3 温度对反应速率的影响

$$k = A \exp(-E / RT)$$

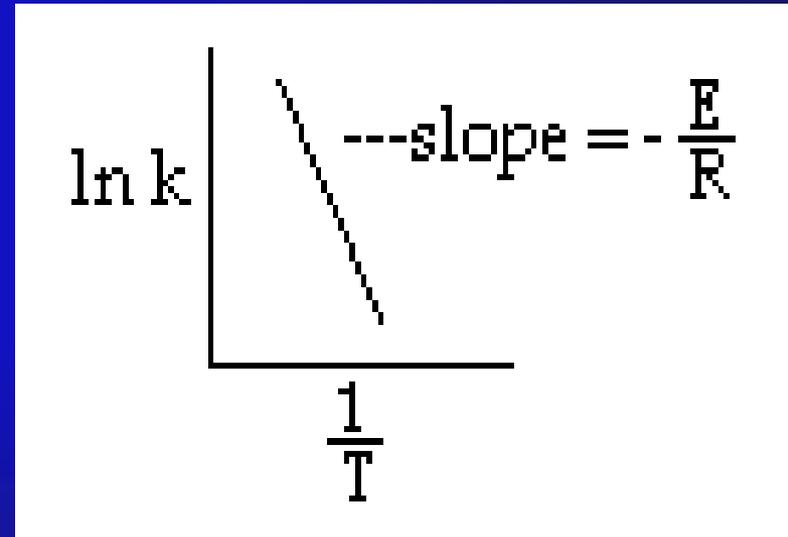
C_A	r_A	Reaction Order	Rate Law	k
(kmol/m ³)	(kmol/m ³ *s)	zero	$r_A = k$	(kmol/m ³ *s)
		1st	$r_A = kC_A$	s ⁻¹
		2nd	$r_A = kC_A^2$	(m ³ /kmol*s)

2.3 温度对反应速率的影响



$$T \rightarrow \infty, \quad k \rightarrow A$$

$$T \rightarrow 0, \quad k \rightarrow 0$$



$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$k_c = (RT)^\alpha k_p = (RT/p)^\alpha k_y$$

2.3 温度对反应速率的影响

讨论：在下列情况下 $\ln k$ 与 $1/T$ 呈非线性关系

- (1) 所假设的速率方程不合适；
- (2) 传质（内外扩散）的影响与温度有关；
- (3) A 与温度有关。

因此：关系式 $\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$ 只适用于一定的温度范围，不能外推。

2.3 温度对反应速率的影响

引申关系1—反应级数与化学平衡常数间的关系



反应达平衡时, $r=0$, 有:

$$\vec{k} c_A^{\alpha_A} c_B^{\alpha_B} c_R^{\alpha_R} = \overset{\leftarrow}{k} c_A^{\beta_A} c_B^{\beta_B} c_R^{\beta_R}$$

$$\frac{c_R^{\beta_R - \alpha_R}}{c_A^{\alpha_A - \beta_A} c_B^{\alpha_B - \beta_B}} = \frac{\vec{k}}{\overset{\leftarrow}{k}}$$

$$\frac{\vec{k}}{\overset{\leftarrow}{k}} = K_c^{1/\nu}$$

$$\frac{\beta_A - \alpha_A}{\nu_A} = \frac{\beta_B - \alpha_B}{\nu_B} = \frac{\beta_R - \alpha_R}{\nu_R} = \frac{1}{\nu}$$

$$c_A^{\nu_A/\nu} c_B^{\nu_B/\nu} c_R^{\nu_R/\nu} = K_c^{1/\nu}$$

$$c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B} c_R^{\nu_R} = K_c$$

2.3 温度对反应速率的影响

引申关系1—反应级数与化学平衡常数间的关系

举例：化学计量数 ν 的意义

设 $2A + B \leftrightarrow R$ 的反应机理为：

(1) $A \leftrightarrow A^*$ (每生成1mol R, 此步需出现两次)

(2) $A^* + B \leftrightarrow X$

(3) $A^* + X \leftrightarrow R$

若第一步为速率控制步骤, 则 $\nu = 2$, 即 ν 表达速率控制步骤出现的次数。

2.3 温度对反应速率的影响

引申关系2—正、逆反应活化能间的关系

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

及

$$\frac{d \ln \bar{k}}{dT} = \frac{\bar{E}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln \bar{k}}{dT} - \frac{d \ln k}{dT} = \frac{\bar{E} - E}{RT^2}$$

$$\bar{E} - E = \frac{1}{\nu} \Delta H_r$$

$$\frac{\bar{k}}{k} = K_C^{1/\nu}$$

$$\ln \bar{k} - \ln k = \frac{1}{\nu} \ln K_p$$

$$\frac{d \ln \bar{k}}{dT} - \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{d \ln K_p}{dT}$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

吸热反应, $\Delta H_r > 0$, $\bar{E} > E$

放热反应, $\Delta H_r < 0$, $\bar{E} < E$

2.3 温度对反应速率的影响

引申关系3—反应速率随温度的变化规律

问题？

根据阿式，温度升高，正反应速率常数增大，那么可逆反应速率常数增大否？

反应速率增大否？

2.3 温度对反应速率的影响

引申关系3—反应速率随温度的变化规律

$$r = \vec{k} f(X_A) - \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

$$r \geq 0$$

$$\vec{k} f(X_A) \geq \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{x_A} = f(X_A) \frac{d\vec{k}}{dT} - g(X_A) \frac{d\overset{\leftarrow}{k}}{dT}$$

吸热反应

$$\vec{E} > \overset{\leftarrow}{E}$$

$$\frac{d\vec{k}}{dT} = \frac{\vec{k} \vec{E}}{RT^2}$$

$$\frac{d\overset{\leftarrow}{k}}{dT} = \frac{\overset{\leftarrow}{k} \overset{\leftarrow}{E}}{RT^2}$$

$$\frac{\vec{E}}{RT^2} \vec{k} f(X_A) > \frac{\overset{\leftarrow}{E}}{RT^2} \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{x_A} = \frac{\vec{E}}{RT^2} \vec{k} f(X_A) - \frac{\overset{\leftarrow}{E}}{RT^2} \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{x_A} > 0$$



2.3 温度对反应速率的影响

引申关系3—反应速率随温度的变化规律

$$r = \vec{k} f(X_A) - \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

$$r \geq 0$$

$$\vec{k} f(X_A) \geq \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{x_A} = f(X_A) \frac{d \vec{k}}{dT} - g(X_A) \frac{d \overset{\leftarrow}{k}}{dT}$$

放热反应

$$\vec{E} < \overset{\leftarrow}{E}$$

$$\frac{d \vec{k}}{dT} = \frac{\vec{k} \vec{E}}{RT^2}$$

$$\frac{d \overset{\leftarrow}{k}}{dT} = \frac{\overset{\leftarrow}{k} \overset{\leftarrow}{E}}{RT^2}$$

$$\frac{\vec{E}}{RT^2} \vec{k} f(X_A) \geq \frac{\overset{\leftarrow}{E}}{RT^2} \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{x_A} = \frac{\vec{E}}{RT^2} \vec{k} f(X_A) - \frac{\overset{\leftarrow}{E}}{RT^2} \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{x_A} > 0, = 0, < 0$$



2.3 温度对反应速率的影响

引申关系3—反应速率随温度的变化规律

结论：

- 1、不可逆反应： T 升高、 r_A 增加
- 2、可逆吸热反应： T 升高、 r_A 增加
- 3、可逆放热反应：当温度较低时，反应速率随温度的升高而增加；当温度超过某一值后，反应速率随温度的升高而降低。

2.3 温度对反应速率的影响

引申关系4—最佳反应温度

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{X_A} = \frac{\vec{E}}{RT^2} \vec{k} f(X_A) - \frac{\overleftarrow{E}}{RT^2} \overleftarrow{k} g(X_A) = 0$$

$$\vec{E} \vec{k} f(X_A) - \overleftarrow{E} \overleftarrow{k} g(X_A) = 0$$

$$\frac{\vec{E} \vec{A} \exp(-\vec{E}/RT_{op})}{\overleftarrow{E} \overleftarrow{A} \exp(-\overleftarrow{E}/RT_{op})} = \frac{g(X_A)}{f(X_A)}$$

反应达平衡，则 $r=0$ ：

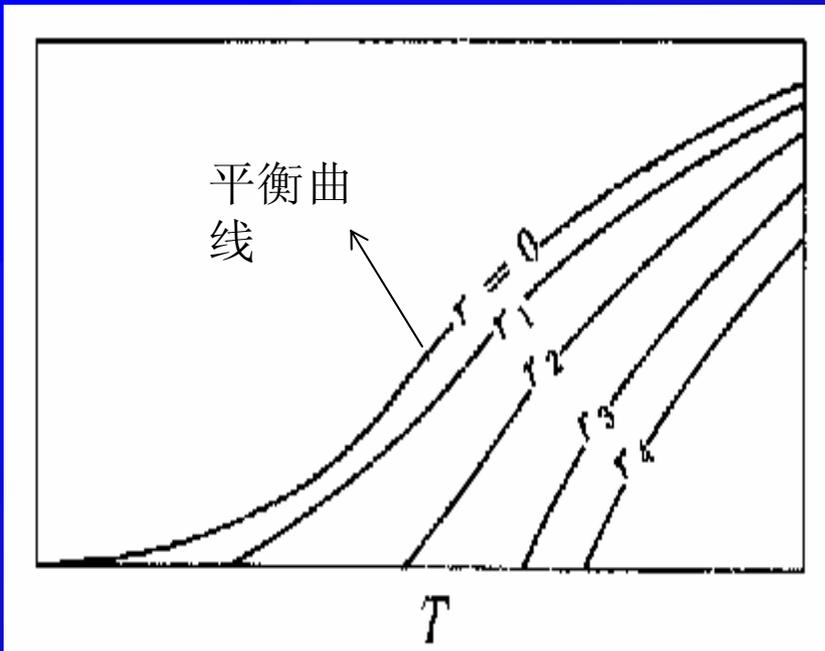
$$\frac{g(X_A)}{f(X_A)} = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{\vec{A} \exp(-\vec{E}/RT_e)}{\overleftarrow{A} \exp(-\overleftarrow{E}/RT_e)}$$

$$T_{op} = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{\overleftarrow{E} - \vec{E}} \ln \frac{\overleftarrow{E}}{\vec{E}}}$$

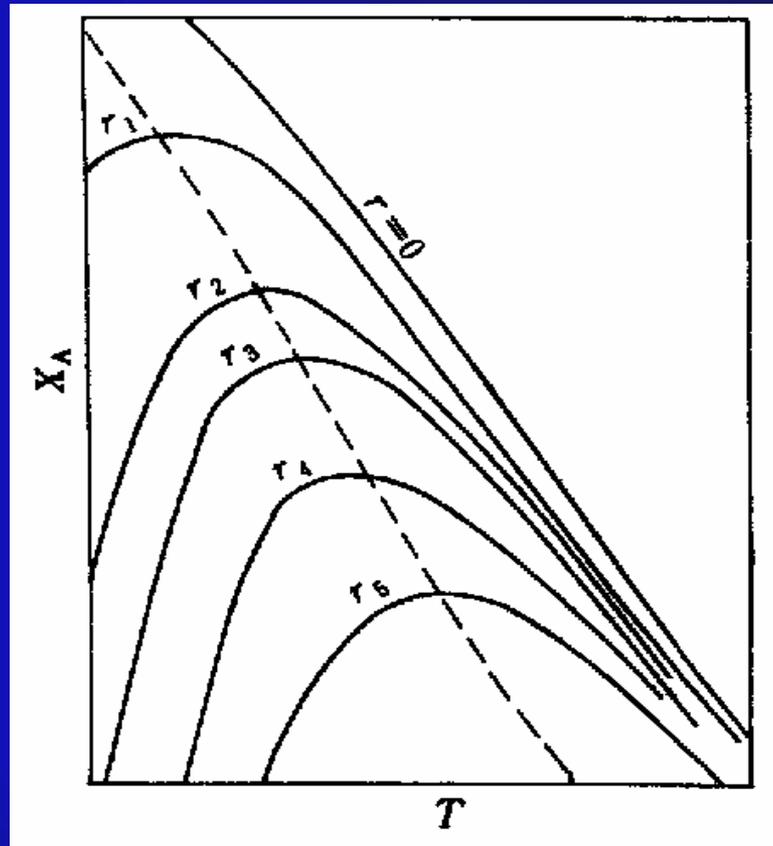
T_e 为反应体系中实际组成对应的平衡温度，为转化率 X_A 的函数，因此， T_{op} 是 X_A 的函数。

因此，存在一个最佳反应温度，此温度下的反应速率最大。

X_A



可逆吸热反应的反应速率与温度及转化率的关系图



可逆放热反应的反应速率与温度及转化率的关系图

每一条等速率线上都有极值点，此点转化率最高，其温度为 T_{op} 。连接所有等速率线上的极值点所构成的曲线，叫最佳温度曲线。



2.3 温度对反应速率的影响

小结:

- ① 反应速率随 X 升高而降低（包括可逆及不可逆反应，吸热和放热反应）；
- ② k 随 T 升高而升高（包括正反应和逆反应）；
- ③ 对于不可逆反应和可逆吸热反应， T 升高， r 升高；
- ④ 对于可逆放热反应，存在最佳温度 T_{op}

温度是影响化学反应速率的一个敏感因素，尤其对放热反应，要及时调节和控制反应温度。

2.4 复合反应

定义

复合反应：当同一个反应物系中同时进行若干个化学反应时，称为复合反应。某一组分的反应量是所参与的各个化学反应共同作用的结果。

R_i ：单位时间、单位体积反应混合物中某一组分 i 的反应量叫做该组分的转化速率（对反应物）或生成速率（对生成物）。

$$R_i = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \bar{r}_j$$

对反应物， ν_{ij} 取负值；
对产物， ν_{ij} 取正值。

R_i 值可正可负

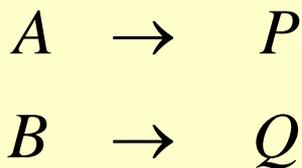
为正，代表生成速率；
为负，代表消耗速率。

2.4 复合反应

复合反应类型

① 并列反应：反应系统中各个反应的反应组分不同。

例：



特点：各反应独立进行，任一反应的反应速率不受其它反应的反应组分浓度的影响。各反应都可按单一反应来处理。

注意两种特殊情况：

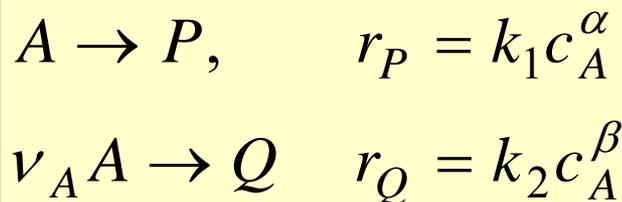
(1) 某些多相催化反应； (2) 变容反应

2.4 复合反应

复合反应类型

② 平行反应：反应物相同但产物不同或不全相同。
又称为竞争反应。

例：



可用瞬时选择性
来评价主副反应
速率的相对大小

$$S = \mu_{PA} \frac{\mathcal{R}_P}{|\mathcal{R}_A|}$$

$$\mu_{PA} = 1$$

$$\mathcal{R}_p = r_p = k_1 c_A^\alpha$$

$$\mathcal{R}_A = -(k_1 c_A^\alpha + |\nu_A| k_2 c_A^\beta)$$

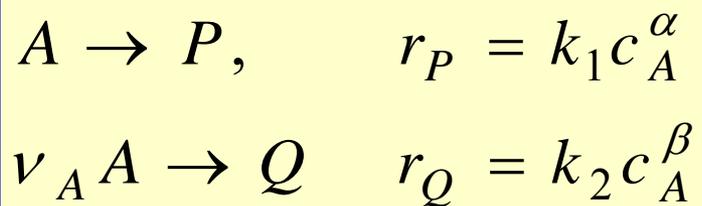
$$S = \frac{k_1 c_A^\alpha}{k_1 c_A^\alpha + |\nu_A| k_2 c_A^\beta} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} |\nu_A| c_A^{\beta-\alpha}}$$

S随着反应物系的
组成和温度而变

2.4 复合反应

复合反应类型

② 平行反应 分析：温度和浓度对瞬时选择性的影响



• 浓度的影响
与主、副反应级数有关

$$S = \frac{k_1 c_A^\alpha}{k_1 c_A^\alpha + |\nu_A| k_2 c_A^\beta} = \frac{1}{1 + \frac{k_2 |\nu_A| c_A^{\beta-\alpha}}{k_1}}$$

$\alpha = \beta$ ，与浓度无关

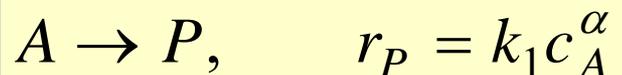
$\alpha > \beta$ ，浓度增高，瞬时选择性增加

$\alpha < \beta$ ，浓度增高，瞬时选择性降低

2.4 复合反应

复合反应类型

② 平行反应 分析：温度和浓度对瞬时选择性的影响



• 温度的影响

与主副反应活化能有关

$$S = \frac{1}{1 + \frac{A_2}{A_1} \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) |\nu_A| c_A^{\beta - \alpha}}$$

$E_{\text{主}} = E_{\text{副}}$ ，与温度无关

$E_{\text{主}} > E_{\text{副}}$ ，温度增高，瞬时选择性增加

$E_{\text{主}} < E_{\text{副}}$ ，温度增高，瞬时选择性降低

2.4 复合反应

复合反应类型

② 平行反应

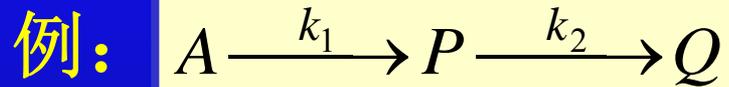
将上述基本原理推至任一反应系统：

$$S = \mu_{PA} \frac{\text{目的产物的生成速率}}{\text{关键反应物的转化速率}} = \mu_{PA} \frac{\mathcal{R}_P}{\mathcal{R}_A} = \mu_{PA} \frac{\sum_j \nu_{Pj} r_j}{\left| \sum_j \nu_{Aj} \overline{r_j} \right|}$$

2.4 复合反应

复合反应类型

③ 连串反应：一个反应的产物同时又是其它反应的反应物。



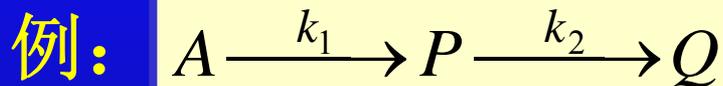
特点：

- (1) 中间产物P存在最大浓度；
- (2) 不论目的产物是P还是Q，提高A的转化率总有利；
- (3) 若Q为目的产物，加速两个反应都有利，若P为目的产物，则要抑制第二个反应。

2.4 复合反应

复合反应类型

③ 连串反应：一个反应的产物同时又是其它反应的反应物。

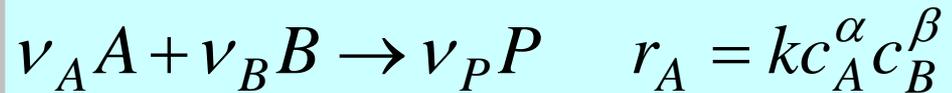


分析：提高中间产物收率的措施

- (1) 采用合适的催化剂；
- (2) 采用合适的反应器和操作条件；
- (3) 采用新的工艺（如反应精馏，膜反应器等）

2.5 反应速率方程的变换与积分

单一反应



• 恒容过程

$$n_A = n_{A0}(1 - X_A)$$

$$n_B = n_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} n_{A0} X_A$$

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A0}(1 - X_A)}{V} = c_{A0}(1 - X_A)$$

$$c_B = \frac{n_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} n_{A0} X_A}{V} = c_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} c_{A0} X_A$$

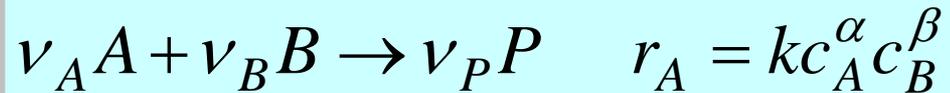
$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_{A0}(1 - X_A)}{dt} = \frac{n_{A0}}{V} \frac{dX_A}{dt} = c_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

$$r_A = kc_{A0}^\alpha (1 - X_A)^\alpha \left(c_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} c_{A0} X_A \right)^\beta$$

$$c_{A0} \frac{dX_A}{dt} = kc_{A0}^\alpha (1 - X_A)^\alpha \left(c_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} c_{A0} X_A \right)^\beta$$

2.5 反应速率方程的变换与积分

单一反应



• 变容过程

δ_A 的意义是转化 1mol A 时，反应混合物总摩尔数的变化。

$\delta_A > 0$ ，总摩尔数增加， $n_t > n_{t0}$

$\delta_A < 0$ ，总摩尔数减少， $n_t < n_{t0}$

$\delta_A = 0$ ，总摩尔数不变， $n_t = n_{t0}$

组分	反应前	转化率为 X_A 时
A	n_{A0}	$n_{A0} - n_{A0} X_A$
B	n_{B0}	$n_{A0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} n_{A0} X_A$
P	0	$\frac{\nu_P}{ \nu_A } n_{A0} X_A$
总计	$n_{t0} = n_{A0} + n_{B0}$	$n_t = n_{t0} + n_{A0} X_A \delta_A$

膨胀因子

$$\delta_A = \sum \nu_i / |\nu_A|$$

2.5 反应速率方程的变换与积分

单一反应



• 变容过程

$$V_0/V = n_{t0}/n_t$$

$$V_0/V = \frac{n_{t0}}{n_{t0} + n_{A0} X_A \delta_A}$$

$$V = V_0 (1 + y_{A0} X_A \delta_A)$$

$$c_A = \frac{c_{A0} - c_{A0} X_A}{1 + y_{A0} X_A \delta_A}$$

及

$$c_B = \frac{c_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} c_{A0} X_A}{1 + y_{A0} X_A \delta_A}$$

$$(1 + y_{A0} X_A \delta_A)^m$$

$$r_A = k \frac{c_{A0}^\alpha (1 - X_A)^\alpha (c_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} c_{A0} X_A)^\beta}{(1 + y_{A0} X_A \delta_A)^{\alpha + \beta}}$$

$$r_A = \frac{-1}{V_0 (1 + y_{A0} X_A \delta_A)} \frac{d(n_{A0} - n_{A0} X_A)}{dt}$$

$$= \frac{c_{A0}}{1 + y_{A0} X_A \delta_A} \frac{dX_A}{dt}$$

2.5 反应速率方程的变换与积分

单一反应

- 变容过程

以上讨论可概括为适于恒容和变容、反应物和反应产物的普遍换算式

$$c_A = \frac{c_{A0} - c_{A0} X_A}{1 + y_{A0} X_A \delta_A}$$

$$c_B = \frac{c_{B0} - \frac{v_B}{v_A} c_{A0} X_A}{1 + y_{A0} X_A \delta_A}$$

$$y_i = \frac{y_{i0} - \frac{v_i}{v_A} y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A}$$

$$p_i = \frac{p_{i0} - \frac{v_i}{v_A} p_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A}$$

$$c_i = \frac{c_{i0} - \frac{v_i}{v_A} c_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A}$$

2.5 反应速率方程的变换与积分

单一反应

例：二级反应

• 变容过程



$$|\nu_A| = |\nu_B| = |\nu_P| = 1$$

$$\delta_A = -1$$

$$\frac{c_{A0}}{1 - y_{A0} X_A} \frac{dX_A}{dt} = \frac{k c_{A0} (1 - X_A)(c_{B0} - c_{A0} X_A)}{(1 - y_{A0} X_A)^2}$$

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k(1 - X_A)(c_{B0} - c_{A0} X_A)}{1 - y_{A0} X_A}$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^{x_A} \frac{1 - y_{A0} X_A}{(1 - X_A)(c_{B0} - c_{A0} X_A)} dX_A$$

$$t = \frac{1}{k(c_{B0} - c_{A0})} \ln \frac{1 - c_{A0} X_A / c_{B0}}{1 - X_A}$$

恒容

$$t = \frac{1}{k} \left[\frac{1 + c_{B0} y_{A0} / c_{A0}}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \left(1 - \frac{c_{A0} X_A}{c_{B0}} \right) + \frac{1 + y_{A0}}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{1}{1 - X_A} \right]$$

2.5 反应速率方程的变换与积分

讨论：

- ① 有关变容过程的计算只适用于气相反应，液相反应一般可按恒容过程处理。
- ② 对于间歇操作，无论液相反应还是气相反应，可按恒容过程处理。
- ③ 除液相反应外，总摩尔数不发生变化的等温气相反应，也属于恒容过程。
- ④ 体系中有大量惰性气体时，可按恒容处理以简化计算。
- ⑤ 反应转化率较低时，也按恒容处理以简化计算。

2.5 反应速率方程的变换与积分

复合反应

设气相反应系统中含有N个反应间共进行M个化学反应：

$$\sum_{i=1}^N \nu_{ij} A_i = 0, j = 1, 2, \dots, M$$

变量 ξ_j

$$n_i - n_{i0} = \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j$$

总摩尔数变化

$$\sum_{i=1}^N (n_i - n_{i0}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j$$

即

$$n_t - n_{t0} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j$$

$$c_i = \frac{1}{V_0} (n_{i0} + \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j)$$

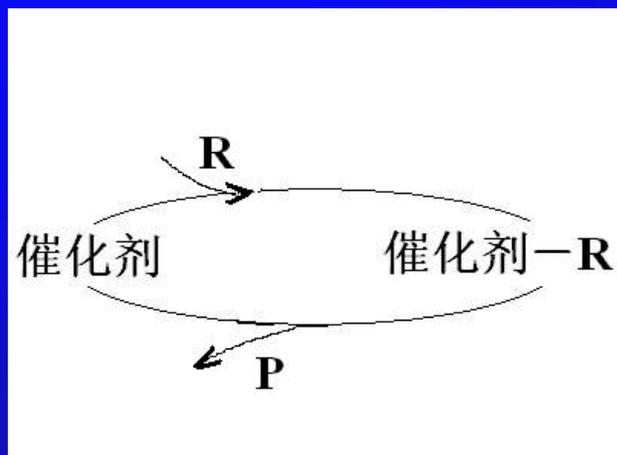
它们之

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{n_{i0} + \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j}{V_0 (1 + \frac{1}{n_{t0}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j)}$$

$$V = V_0 (1 + \frac{1}{n_{t0}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \xi_j)$$

$$V_0 / V = n_{t0} / n_t$$

2.6 多相催化与吸附



R、P代表反应物和产物，**催化剂-R**代表由反应物和催化剂形成的**中间物种** ▶▶

- (1) 反应物被分布在催化剂表面上的活性位**吸附**，成为活性吸附态；
- (2) **活性吸附态**组分在催化剂表面上进行反应，生成吸附态产物；
- (3) 吸附态产物从催化剂活性表面上脱附。 ▶▶

催化剂的特征:

- (1) 产生中间产物, 改变反应途径, 因而降低反应活化能和加速反应速率;
- (2) 不能改变平衡状态和反应热, 催化剂必然同时加速正反应和逆反应的速率 ;
- (3) 具有选择性, 可使化学反应朝着所期望的方向进行, 抑制不需要的副反应。



催化剂的主要组成

固体催化剂绝大多数为颗粒状，形状和尺寸根据反应和反应器的特征而定。一般，固体催化剂由三部分组成：

(1) 主催化剂：

起催化作用的根本性物质，多为金属和金属氧化物。

(2) 助催化剂：

具有提高主催化剂活性、选择性、改善催化剂的耐热性、抗毒性、机械强度和寿命等性能的组分。



催化剂的主要组成

(3) 载体:

用来增大表面积，提高耐热性和机械强度。主催化剂和助催化剂均匀分布在载体上。

常见载体有:

高比表面积: 活性炭、硅胶、 Al_2O_3 、粘土

中比表面积: 氧化镁、硅藻土、石棉

低比表面积: 刚钻石、碳化硅、耐火砖

催化剂的制法:

浸渍法、沉淀法、共混合法、熔融法等



	物理吸附	化学吸附
吸附剂	所有的固体物质	某些固体物质
吸附力	分子间力（范德华力）	化学键力
吸附的选择性	临界温度以下的所有气体（无选择性）	只吸附某些能起化学变化的气体（有选择性）
温度范围	温度较低	温度较高
吸附速率及活化能	很快，活化能低 <4kJ/mol	高活化能 >40kJ/mol
吸附热	8~25kJ/mol	>40kJ/mol, 与反应热（40~200 kJ/mol）的数量级相当
覆盖情况	多分子层	单分子层
可逆性	高度可逆	常不可逆
重要性	用于测定表面积及微孔尺寸	用于测定活化中心的面积及阐明反应动力学规律

2.6.1 理想吸附模型（Langmuir模型）

- 基本假定：
- (1) 均匀表面；
 - (2) 吸附分子间没有相互作用；
 - (3) 单分子层吸附。

模型推导：



气体分子碰撞数目
表面覆盖度
吸附活化能

$$r_a = k_a p_A \theta_V$$

=

$$r_d = k_d \theta_A$$

表面覆盖度
脱附活化能

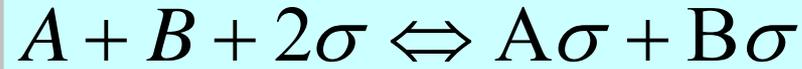
$$\theta_A + \theta_V = 1$$

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

$$K_A = \frac{k_a}{k_d} = K_{A0} \exp(q/RT)$$

温度升高， K_A 值下降， θ_A 降低。

多分子同时吸附:



$$r_{aA} = k_{aA} p_A \theta_V$$

$=$

$$r_{dA} = k_{dA} \theta_A$$

$$r_{aB} = k_{aB} p_B \theta_V$$

$=$

$$r_{dB} = k_{dB} \theta_B$$

$$\theta_V = 1 - \theta_A - \theta_B$$

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^m K_i p_i}$$

$$\theta_V = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^m K_i p_i}$$

问题? 在吸附过程中，被吸附的分子发生解离现象，即由分子解离成原子，这些原子各占据一个吸附位



$$r_a = k_a p_A (1 - \theta_A)^2$$

$$r_d = k_d \theta_A^2$$

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A p_A}}{1 + \sqrt{K_A p_A}}$$

Langmuir解离吸附等温方程

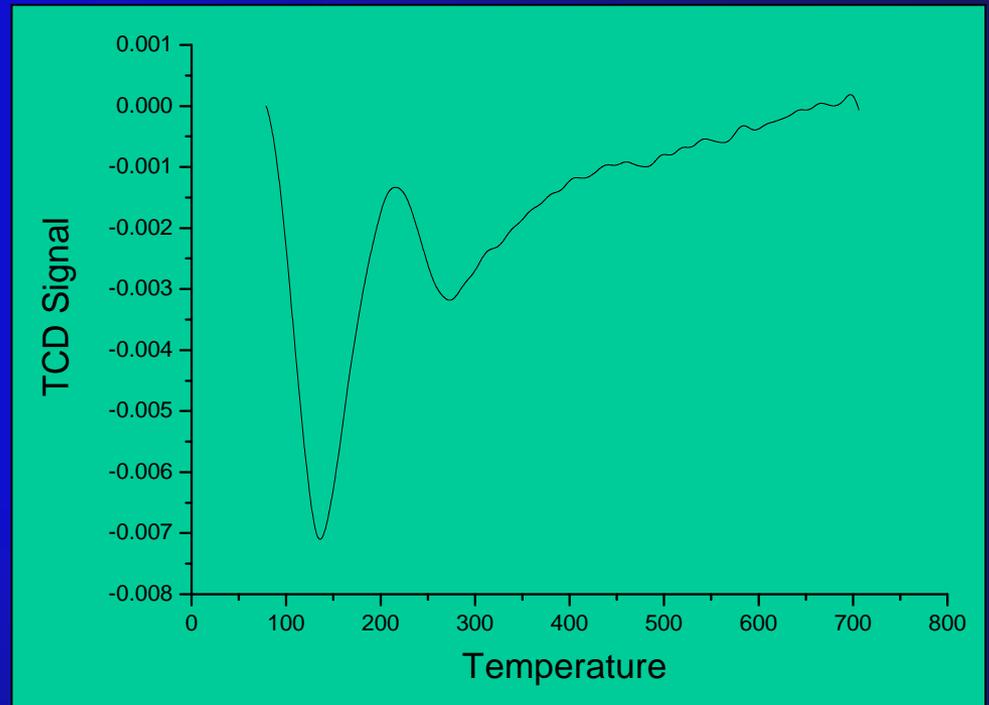
2.6.2 真实吸附

实验结果(1): 脱附温度不同

实验结果(2): 吸附热随覆盖率增加而减少

表明: 表面能量分布不均匀

被吸附分子间存在相互作用



(1) 焦姆金模型

(2) Freundlich模型

吸附活化能随覆盖率的增加而增加, 脱附活化能则随覆盖率的增加而减小。

2.7 多相催化反应动力学

2.7.1 定态近似和速率控制步骤

定态近似

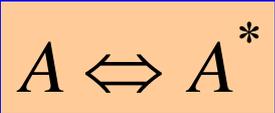
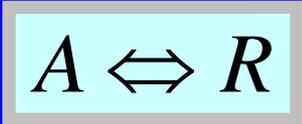
表述一：若反应过程达到定态，则中间化合物的浓度不随时间而变，即：

$$\frac{dc_I}{dt} = 0, I = 1, 2, \dots, N$$

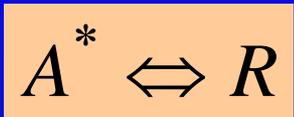
表述二：若达到定态，则串联各步反应速率相等。

速率控制步骤

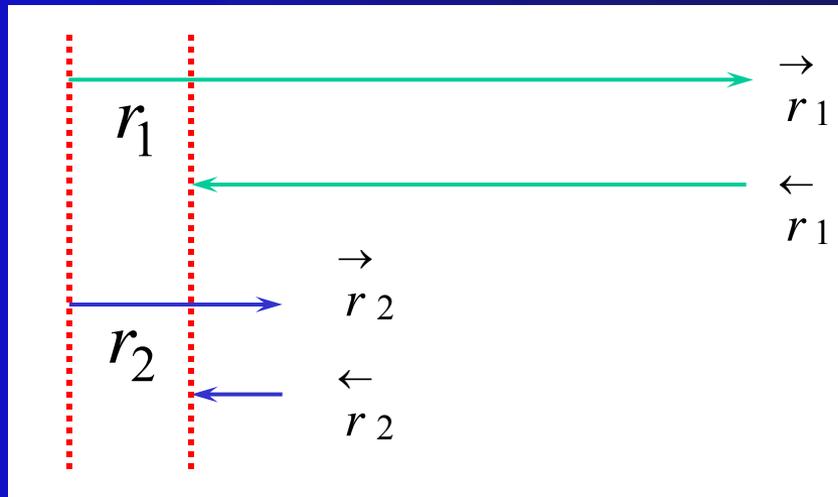
总反应速率决定于串联各步中速率最慢的一步，其余各步认为达到平衡。



$$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \leftarrow \\ r_1 = r_1 - r_1 \end{array}$$



$$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \leftarrow \\ r_2 = r_2 - r_2 \end{array}$$



定态近似

$$r_1 = r_2 = r$$

$$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \rightarrow \\ r_1 \gg r_2 \end{array}$$

控制步骤

接近平衡程度
第一步 \gg 第二步

$$\frac{\begin{array}{c} \rightarrow \quad \leftarrow \\ r_1 - r_1 \end{array}}{\rightarrow r_1} \ll \frac{\begin{array}{c} \rightarrow \quad \leftarrow \\ r_2 - r_2 \end{array}}{\rightarrow r_2}$$

达平衡

控速步

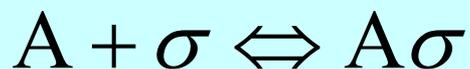
2.7.2 多相催化反应速率方程(基于理想吸附)

反应



$$r = \vec{k}_s \theta_A \theta_B - \overleftarrow{k}_s \theta_R \theta_V$$

吸附



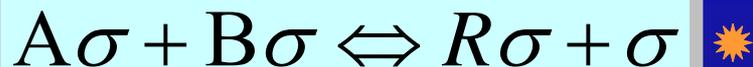
$$k_{aA} p_A \theta_V = k_{dA} \theta_A \rightarrow \theta_A = K_A p_A \theta_V$$

吸附



$$k_{aB} p_B \theta_V = k_{dB} \theta_B \rightarrow \theta_B = K_B p_B \theta_V$$

表面反应



脱附



$$k_{aR} p_R \theta_V = k_{dR} \theta_R \rightarrow \theta_R = K_R p_R \theta_V$$

$$\theta_V = 1 - \theta_A - \theta_B - \theta_R$$

式中

$$K_A = k_{aA} / k_{dA}$$

$$K_B = k_{aB} / k_{dB}$$

$$K_R = k_{aR} / k_{dR}$$

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R}$$

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R}$$

$$r = \frac{\vec{k}_s K_A K_B p_A p_B - \overleftarrow{k}_s K_R p_R}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R)^2} = \frac{k(p_A p_B - p_R / K_P)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R)^2}$$

$$k = \vec{k}_s K_A K_B$$

$$K_P = \vec{k}_s K_A K_B / (\overleftarrow{k}_s K_R)$$

几种情况讨论

(1) 若表面反应不可逆:

$$r = \frac{k p_A p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R)^2}$$

(2) 若有惰性气体存在（不反应只吸附）:

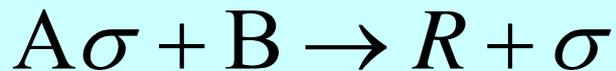
$$r = \frac{k(p_A p_B - p_R / K_P)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_I p_I)^2}$$

(3) 如果A在吸附时解离:



$$r = \frac{k(p_A p_B - p_R / K_P)}{\left(1 + (K_A p_A)^{\frac{1}{2}} + K_B p_B + K_R p_R\right)^2}$$

(4) 若B不吸附，R也不吸附:



$$r = \frac{\overset{\rightarrow}{k_s} K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A} = \frac{k(p_A p_B - p_R / K_P)}{1 + K_A p_A}$$

(5) 反应物A的吸附控制

此时第一步为速率控制步骤:

$$r = k_{aA} p_A \theta_V - k_{dA} \theta_A$$

第三步表面反应达到平衡:

$$\theta_R \theta_V / (\theta_A \theta_B) = \vec{k}_S / \overleftarrow{k}_S = K_S$$



$$\theta_A = K_R p_R \theta_V / (K_S K_B p_B)$$

K_S 为表面反应平衡常数

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_R p_R / K_S K_B p_B + K_B p_B + K_R p_R}$$

$$r = \frac{k_{aA} p_A - k_{dA} K_R p_R / K_S K_B p_B}{1 + K_R p_R / K_S K_B p_B + K_B p_B + K_R p_R} = \frac{k_{aA} (p_A - p_R / K_P p_B)}{1 + K_R p_R / K_S K_B p_B + K_B p_B + K_R p_R}$$

(6) 产物R的脱附控制

$$\theta_V = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_S K_A K_B p_A p_B}$$

$$r = k_{dR} \theta_R - k_{aR} p_R \theta_V = \frac{k(p_A p_B - p_R / K_P)}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R K_P p_A p_B}$$

不同的控制步骤，推出的速率方程式各不相同，但都可概括为如下的形式：

$$\text{反应速率} = \frac{(\text{动力学项}) \cdot (\text{推动力})}{(\text{吸附项})^n}$$

$$\text{过程速率} = \text{系数} \times \text{过程的推动力}$$

动力学项：指反应速率常数，它是温度的函数。

推动力项：对于可逆反应，表示离平衡的远近；对于不可逆反应，表示反应进行的程度。

吸附项：表明哪些组分被吸附和吸附的强弱

推导多相催化反应速率方程的步骤如下：

- (1) 假设该反应的反应步骤；
- (2) 确定速率控制步骤，以该步的速率表示反应速率，并写出该步的速率方程；
- (3) 其余步骤视为达到平衡，写出各步的平衡式，将各组分的覆盖率转变为各组分分压的函数；
- (4) 根据覆盖率之和等于1，并结合由(3)得到的各组分的覆盖率表达式，可将未覆盖率变为各组分分压的函数；
- (5) 将(3)和(4)得到的表达式代入(2)所列出的速率控制步骤速率方程，化简整理后即得该反应的速率方程。

几点说明:

(1) 理想吸附极其罕见, 但仍广泛使用, 是因为所得的速率方程适应性强 (是多参数方程);

(2) 采用真实模型来推导反应速率方程, 方法、步骤相同, 只是采用的吸附速率方程和吸附等温式不同。导出的速率方程有双曲线型的, 也有幂函数型;

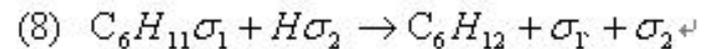
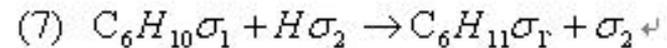
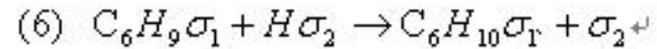
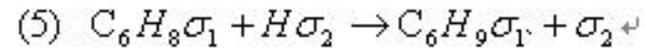
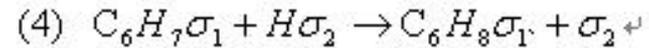
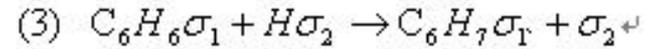
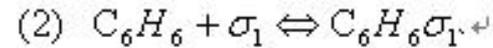
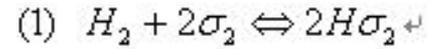
(3) 对一些气固相催化反应的动力学数据分别用幂函数和双曲线型速率方程关联, 所得速率方程精度相差不大, 前者参数少, 便于使用。

(4) 有些催化剂表面存在两类吸附位

环己烷是化工生产的重要原料，工业上用镍催化剂通过苯加氢而制得。其反应式为

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$$

反应温度在200℃以下，该反应可视为不可逆放热反应，假定在镍催化剂上有两类活性位，一类吸附苯和中间化合物；另一类只吸附氢，而环己烷则可认为不被吸附，其反应步骤见右



若第三步为速率控制步骤，假定除苯和氢外，其他中间化合物的吸附都很弱，试推导动力学方程。

分析:

根据速率控制步骤写出定态下的反应速率

$$r = k_S \theta_{1B} \theta_{2H}$$

σ_2 上吸附 H_2 , 有

$$k_a p_H \theta_{2V}^2 = k_d \theta_{2H}^2$$

又因为其他吸附很弱, 故

$$\theta_{2H} + \theta_{2V} = 1$$

得到:

$$\theta_{2H} = \frac{(K_H p_H)^{0.5}}{1 + (K_H p_H)^{0.5}}$$

同理:

$$\theta_{1B} = \frac{K_B p_B}{1 + K_B p_B}$$

$$r = k_S \frac{\sqrt{K_H K_B} \sqrt{p_H p_B}}{(1 + \sqrt{K_H p_H})(1 + K_B p_B)}$$

90-180°C



$K_H p_H \ll 1$

$$r = \frac{k p_B p_H^{0.5}}{1 + K_B p_B}$$

$$k = k_S K_B K_H^{0.5}$$

2.8 建立速率方程的步骤

步骤:

(1) 设想各种反应机理，导出不同的速率方程；

(2) 进行反应动力学实验，测定所需的动力学数据；

(3) 根据实验数据对所导出的可能的速率方程参数估值和筛选，确定出合适的速率方程。

$$\Phi = \sum_{i=1}^m (\eta_{i,\text{exp}} - \eta_{i,\text{cal}})^2 = \min$$

参数估值



参数值是否合理？



幂函数型

k为负及 $n > 3$
不合理

双曲线型

k, K为负 不
合理

补充:

文献上常见 r_0 （初始速率），这也是一种动力学研究方法，用于产物或副产物对反应物的级数测定有干扰作用时。

设反应 $A \leftrightarrow B$ 由于正反应和逆反应同时存在，很难测定单向反应速率。为此，可以先测定 c_A 对 t 的变化关系，然后在曲线上找出时间为零时的斜率即 r_0 ，由于此时尚未受到生成物B的影响，此 r_0 即为初始浓度下的正反应速率。

最后取不同的 c_{A0} 作实验，即可得正反应速率 \sim 浓度关系，从而得到正反应级数。