



武汉工程大学  
Wuhan Institute of Technology

精化 学反 应工 程

## 第二章 反应动力学基础

Chapter 2 Kinetics of Reaction



武汉工程大学

Wuhan Institute of Technology

精品反应工程

反应动力学基础

第一节 化学反应速率

第二节 反应速率方程

第三节 温度对反应速率的影响

第四节 复合反应

第五节 反应速率方程的变换与积分

第六节 多相催化与吸附

第七节 多相催化反应动力学

第八节 建立速率方程的步骤



## 第一节 化学反应速率

### 1. 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:

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

(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. 以不同组分计的r间关系:

由  $dn_A : dn_B : dn_R = v_A : v_B : v_R \rightarrow (-r_A) : (-r_B) : r_R = v_A : v_B : v_R$

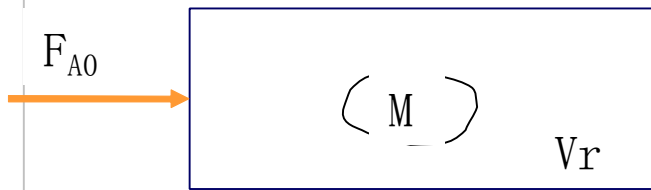
$$\frac{-r_A}{n_A} = \frac{-r_B}{n_B} = \frac{r_R}{n_R} = \text{常数 } \bar{r} \rightarrow \bar{r} = \frac{1}{n_i V} \frac{dn_i}{dt}$$

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

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



3. 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：

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

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

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



## 第二节 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：

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



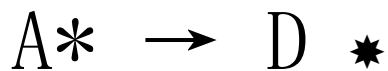
**强调：** 对非基元反应，须根据反应机理推导动力学方程

举例1：

A → P + D 的反应机理



$$\frac{c_A^* c_P}{c_A} = K_1$$



$$c_A^* = \frac{K_1 c_A}{c_P}$$

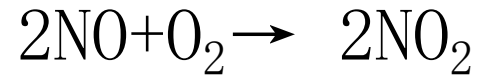
$$r_A = r_A^* = k_2 c_A^*$$

$$r_A = k_2 K_1 c_A / c_P = k c_A / c_P$$

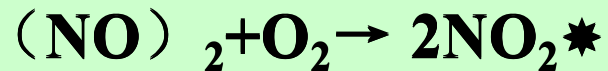
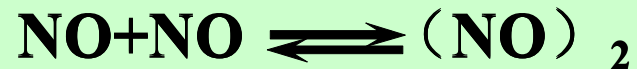
可见，非基元反应的速率方程不能根据质量作用定律写出。



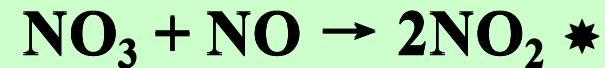
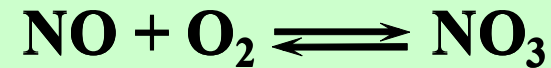
## 举例2：一氧化氮氧化反应



反应机理（1）：



反应机理（2）：



$$r = kc_{\text{NO}_2}^2 c_{\text{O}_2}$$

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。





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

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



# Rate Equation

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

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

温度

浓度



### 第三节 温度对反应速率的影响

#### Temperature Dependent Term of a Rate Equation

From the collision and transition state theories :

$$k = k'_0 T^m e^{\frac{-E}{RT}}, \quad 0 \leq m \leq 1$$

Because the exponential term is so much more temperature-sensitive than pre-exponential term, the variation of the latter with temperature is effectively masked, and we have in effect

$$A = k'_0 T^m \quad \Rightarrow \quad k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$



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

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 (cal/mol)**

**R = gas constant (cal/mol\*K)**

**T = temperature (K)**

**A = frequency factor**

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



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

$C_A$	$-r_A$	Reaction Order	Rate Law	k
$(\text{mol}/\text{dm}^3)$	$(\text{mol}/\text{dm}^3/\text{s})$	zero	$-r_A = k$	$(\text{mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{s})$
		1st	$-r_A = kC_A$	$\text{s}^{-1}$
		2nd	$-r_A = kC_A^2$	$(\text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s})$



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

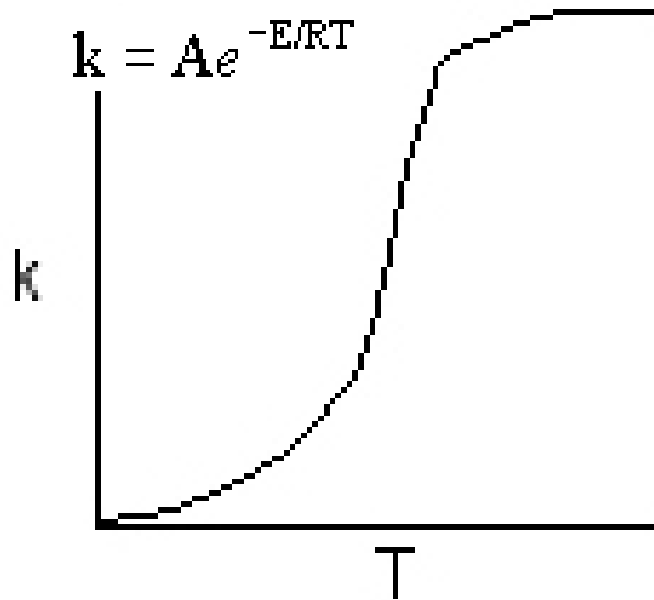
**Table 2.1** Temperature Rise Needed to Double the Rate of Reaction for Activation Energies and Average Temperatures Shown<sup>a</sup>

Average Temperature	Activation Energy E			
	40 kJ/mol	160 kJ/mol	280 kJ/mol	400 kJ/mol
0°C	11°C	2.7°C	1.5°C	1.1°C
400°C	65	16	9.3	6.5
1000°C	233	58	33	23
2000°C	744	185	106	74

<sup>a</sup> Shows temperature sensitivity of reactions.

活化能E反映了 r对T的敏感性

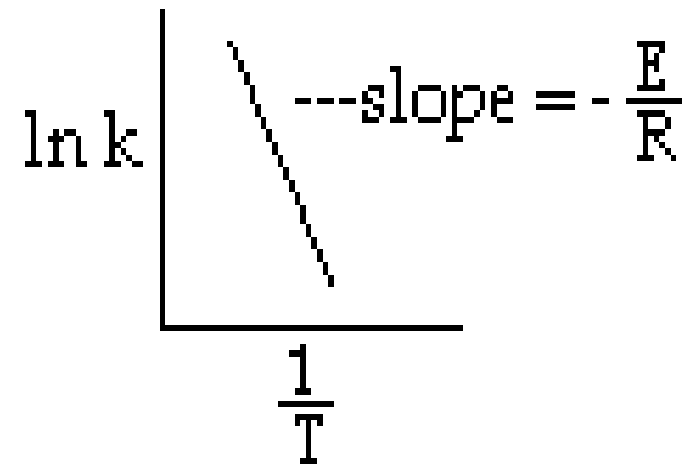
活化能越大，温度对反应速率的影响越大；  
在温度越低时，温度的变化对反应速率的影响越大



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

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

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





对于气相反应，常用分压 $P_i$ 、浓度 $C_i$ 和摩尔分数 $y_i$ 表示反应物系的组成，相应的反应速率常数分别为： $k_p, k_c, k_y$

$$k_c = (RT)^\alpha k_p = (RT/p)^\alpha k_y \quad (\alpha \text{ 总的反应级数})$$

**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

$$A = k_0' T^m$$

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。



正、逆反应活化能与反应热的关系

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

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

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

及

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

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

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K_C^{1/\nu} \quad \text{--- (2.25)}$$

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

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

由热力学知，对于恒压过程

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

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

吸热反应,  $\Delta H_r > 0, \vec{E} > \overleftarrow{E}$

放热反应,  $\Delta H_r < 0, \vec{E} < \overleftarrow{E}$



## 反应速率随温度的变化规律



根据阿累尼乌斯方程，温度升高，正反应速率常数增大，那么

1. 逆反应速率常数增大否？
2. 反应速率增大否？



反应速率随温度的变化规律

$$r = \overset{\rightarrow}{k} f(X_A) - \overset{\leftarrow}{k} g(X_A) \quad r \geq 0$$

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

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

吸热反应

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

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

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

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

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



$$r = \overset{\rightarrow}{k} f(X_A) - \overset{\leftarrow}{k} g(X_A) \quad r \geq 0 \quad \overset{\rightarrow}{k} f(X_A) \geq \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

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

放热反应

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

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

$$\frac{1}{RT^2} \overset{\rightarrow}{k} f(X_A) \geq \frac{1}{RT^2} \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

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

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



$$r = \overset{\rightarrow}{k} f(X_A) - \overset{\leftarrow}{k} g(X_A) \quad r \geq 0 \quad \overset{\rightarrow}{k} f(X_A) \geq \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

放热反应

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

$$\frac{1}{RT^2} \overset{\rightarrow}{k} f(X_A) \geq \frac{1}{RT^2} \overset{\leftarrow}{k} g(X_A)$$

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。

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

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



## 最佳反应温度：

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

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

反应达平衡则  $r=0$ ：

$$\frac{\vec{E} \vec{k}}{\leftarrow E \leftarrow k} = \frac{g(X_A)}{f(X_A)}$$

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

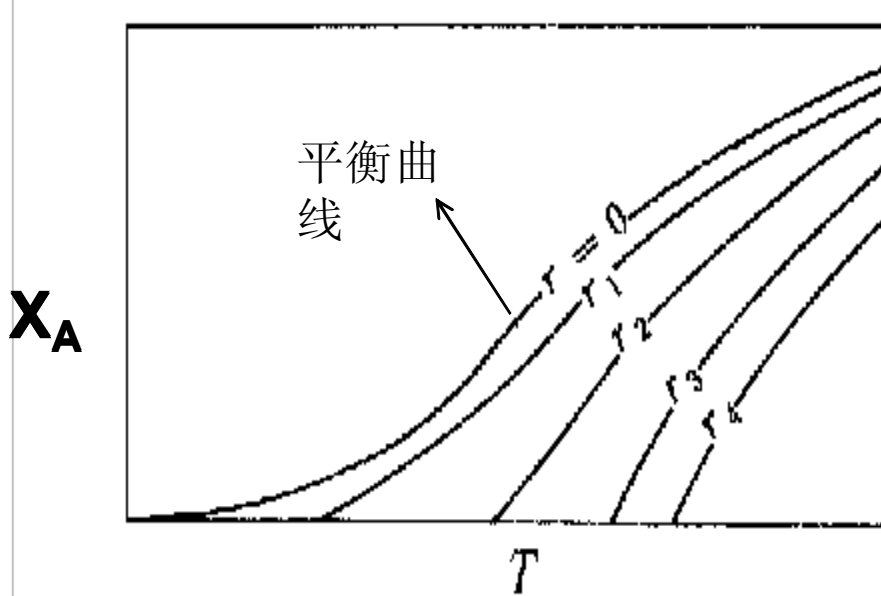


$$\frac{g(X_A)}{f(X_A)} = \frac{\vec{k}}{\leftarrow k} = \frac{A \exp(-\vec{E}/RT_e)}{A \exp(-\leftarrow E/RT_e)}$$

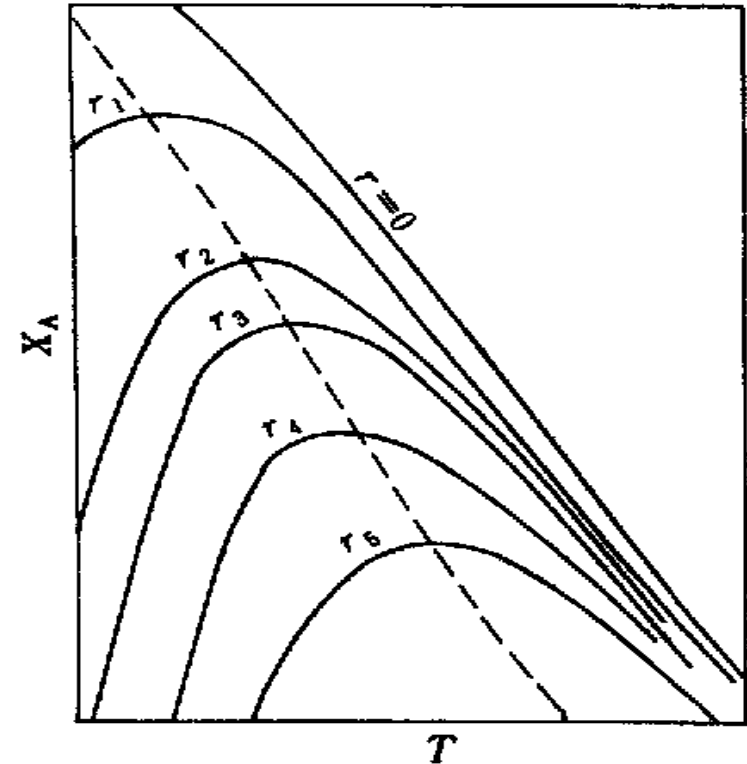
$$T_{op} = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{\leftarrow E - \vec{E}} \ln \frac{\leftarrow E}{\vec{E}}}$$

$T_e$  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。



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。





## 小结:

- ① 反应速率随  $X_A$  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。



## 第四节 复合反应

### 1. 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）。

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

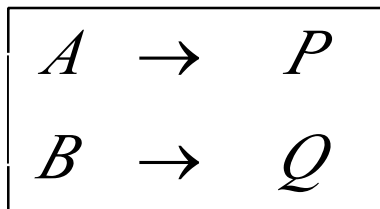
对反应物， $v_{ij}$ 取负值；对产物， $v_{ij}$ 取正值； $R_i$ 值可正可为负、为正，代表生成速率；为负，代表消耗速率。



## 2. 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：

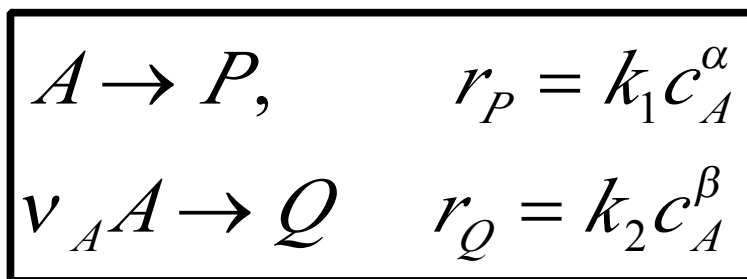
- (1) 某些多相催化反应； (2) 变容反应



## 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

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

$$\mu_{PA} = 1$$

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

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

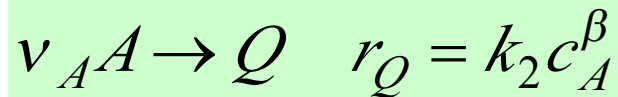
$$S = \frac{k_1 c_A^\alpha}{k_1 c_A^\alpha + |\nu_A| k_2 c_A^\beta} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} |\nu_A| c_A^{\beta-\alpha}}$$

S随着反应物系的  
组成和温度而变



② 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

$\alpha = \beta$  , 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。

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

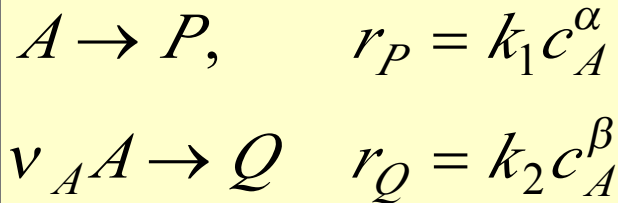


## 2. 复合反应类型

★ 分析:

### ② 平行反应

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

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

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

$E_{\text{主}} = E_{\text{副}}$ ，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



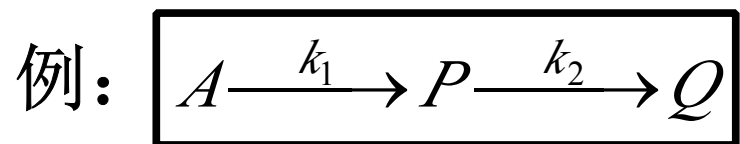
将上述基本原理推至任一反应系统:

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



### ③连串反应:

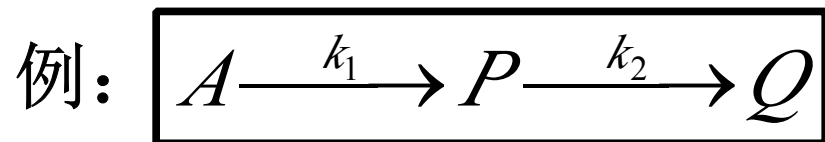
一个反应的产物同时又是其它反应的反应物。



★ 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。





★分析: 提高中间产物收率的措施

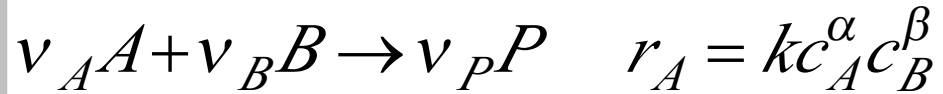
- (1) 采用合适的催化剂;
- (2) 采用合适的反应器和操作条件;
- (3) 采用新的工艺 (如反应精馏, 膜反应器等)



## 第五节 反应速率方程的变换与积分

### 1. 单一反应

• 恒容过程



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

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

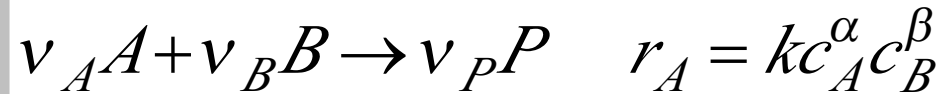
$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{n_{A0}(1 - X_A)}{V} = c_{A0}(1 - X_A)$$

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

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

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

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



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

$\delta_A$  的意义是转化 1mol A 时，反应混合物总摩尔数的变化。

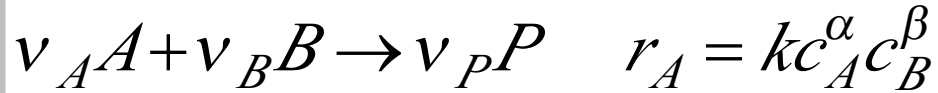
$\delta_A > 0$ ，总摩尔数增加， $n_t > n_{t0}$

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

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

膨胀因子

$$\delta_A = \sum v_i / |v_A|$$



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

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

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

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

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

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

及

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

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



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

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

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

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

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

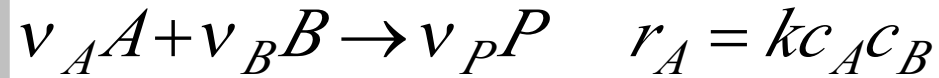
$$p_i = \frac{p_{i0} - \frac{v_i}{v_A} p_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A}$$



例：二级反应

$$|v_A| = |v_B| = |v_P| = 1$$

$$\delta_A = -1$$



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

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

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

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

恒容

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



★ 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。



## 1. 复合反应

设气相反应系统中含有N个反应组分 $A_1, A_2 \sim A_N$ ，它们之间共进行M个化学反应：

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

↓ 变量  $\xi_j$

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

总摩尔  
数变化

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

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

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

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

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

即

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





附： 恒温恒容下某些动力学方程积分式：

反应	动力学方程	积分式
$A \rightarrow P$ (零级)	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$kt = C_{A0} - C_A$
$A \rightarrow P$ (一级)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$kt = \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = \ln \frac{1}{1-x_A}$
$2A \rightarrow P$ $A + B \rightarrow P$ (二级) ( $C_{A0} = C_{B0}$ )	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}} \left( \frac{x_A}{1-x_A} \right)$
$A + B \rightarrow P$ (二级) ( $C_{A0} \neq C_{B0}$ )	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$	$kt = \frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_A C_{B0}}$ $= \frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln \left( \frac{1-x_B}{1-x_A} \right)$



## 附二： 恒温变容下某些动力学方程积分式：

反应	动力学方程	积分式
$A \rightarrow P$ (零级)	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$kt = \frac{C_{A0}}{\delta_A y_{A0}} \ln(1 + \delta_A y_{A0} x_A)$
$A \rightarrow P$ (一级)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$kt = \ln \frac{1}{1 - x_A}$
$2A \rightarrow P$ (二级)	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$C_{A0} kt = \frac{(1 + \delta_A y_{A0}) x_A}{1 - x_A} + \delta_A y_{A0} \ln(1 - x_A)$



## 例2.5

解：此反应为摩尔数减少的反应，所以

$$\delta_B = \frac{\nu_C + \nu_B + \nu_H}{|\nu_B|} = \frac{1 - 1 - 3}{1} = -3$$

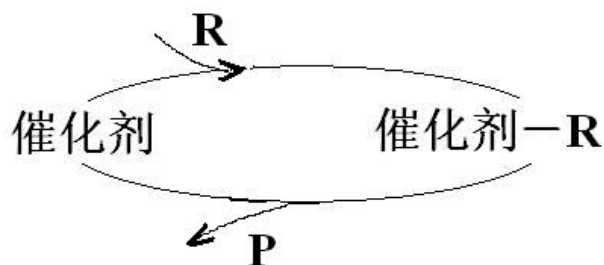
由  $y_i = \frac{y_{i0} - \frac{\nu_i}{\nu_A} y_{A0} X_A}{1 + y_{A0} \delta_A X_A}$ ，得  $y_B = \frac{y_{B0} - y_{B0} X_B}{1 - 3y_{B0} X_B}$ ， $y_H = \frac{y_{H0} - 3y_{H0} X_B}{1 - 3y_{B0} X_B}$

又  $p_B = py_B$ ， $p_H = py_H$

得 
$$r_B = k \left( p \frac{y_{H0} - y_{B0} X_B}{1 - 3y_{B0} X_B} \right) \left( p \frac{y_{H0} - 3y_{B0} X_B}{1 - 3y_{B0} X_B} \right)^{0.5} / \left( 1 + K_p \frac{y_{B0} - y_{B0} X_B}{1 - 3y_{B0} X_B} \right)$$
$$= \frac{k p^{1.5} y_{B0} (1 - X_B) (y_{H0} - 3y_{B0} X_B)^{0.5}}{(1 - 3y_{B0} X_B)^{1.5} + K p y_{B0} (1 - X_B) (1 - 3y_{B0} X_B)^{0.5}}$$



## 第六节 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。



NOTE:

- ① 此三个步骤事实上只反映了在催化剂活性表面的反映步骤，就整个催化反应而言，还应包括内、外扩散（共7个步骤）；
- ② 对不同的反应，可能的步骤和以上步骤并不完全一致，但至少有一个反应物被吸附，否则催化剂的作用无从体现；
- ③ 反应步骤的确定是经验性的。



## 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。

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



## 物理吸附与化学吸附的比较

	引力	选择性	温度	特点	吸附热	可逆
物理 吸附	分子 间力	无	低温	1 多层吸附; 2 吸附量随温度↑而迅速↓, 易脱附; 3 较容易达到平衡;	8-25 kJ/mol	是
化学 吸附	化学 键力	显著	高温	1 单层吸附; 2 吸附速率随温度↑而↑, 3 使分子结构发生变化, 降低了反应的活化能, 起催化作用;	40-200 kJ/mol	否

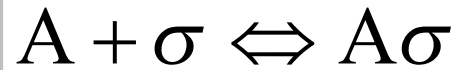




## 2.6.1 理想吸附模型 (Langmuir模型)

- 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：



吸  
附  
活  
化  
能

表  
面  
覆  
盖  
度

气  
体  
分  
子  
碰  
撞  
数  
目

$$r_a = k_a p_A \theta_V = r_d = k_d \theta_A$$

脱  
附  
活  
化  
能

表  
面  
覆  
盖  
度

$$\theta_A + \theta_V = 1$$

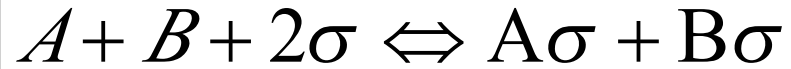
$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

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

温度升高， $K_A$ 值下降， $\theta_A$ 降低。



多分子同时吸附:



$$\left\{ \begin{array}{l} r_{aA} = k_{aA} p_A \theta_V = r_{dA} = k_{dA} \theta_A \\ r_{aB} = k_{aB} p_B \theta_V = r_{dB} = k_{dB} \theta_B \end{array} \right.$$

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

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

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

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

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

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



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



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

$$r_d = k_d \theta_A^2$$

平衡时  $r_a = r_d$

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

Langmuir解离吸附等温方程



## 2.6.2 真实吸附

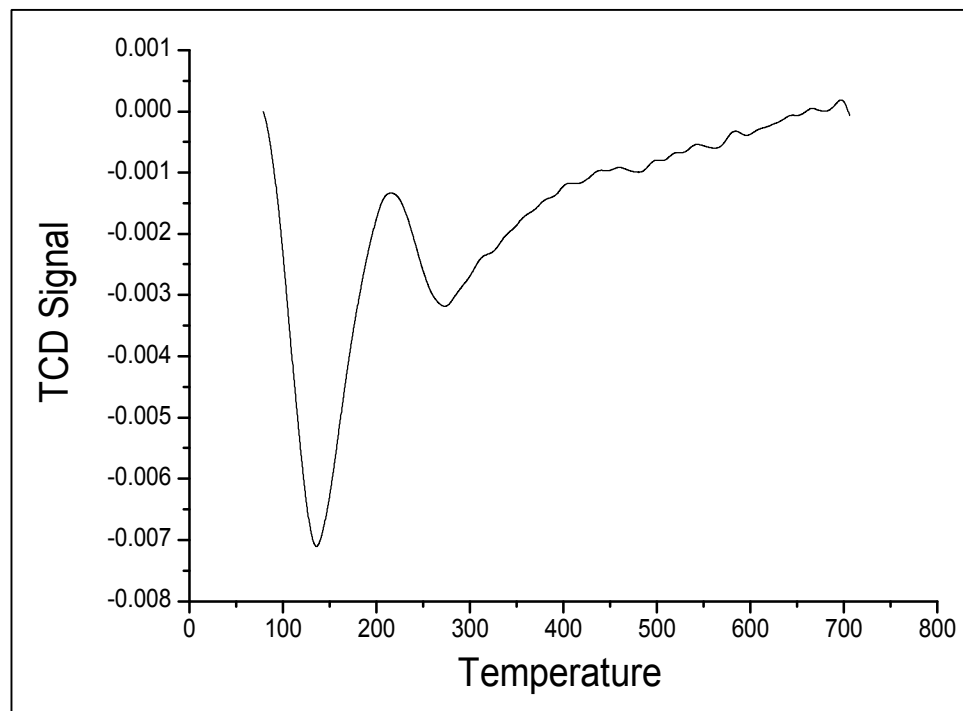
实验结果(1): 脱附温度不同

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。



## 第七节 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

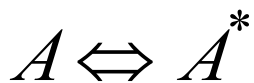
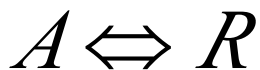
表述一：若反应过程达到定态，则中间化合物的浓度不随时间而变，即：

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

表述二：若达到定态，则串联各步反应速率相等。

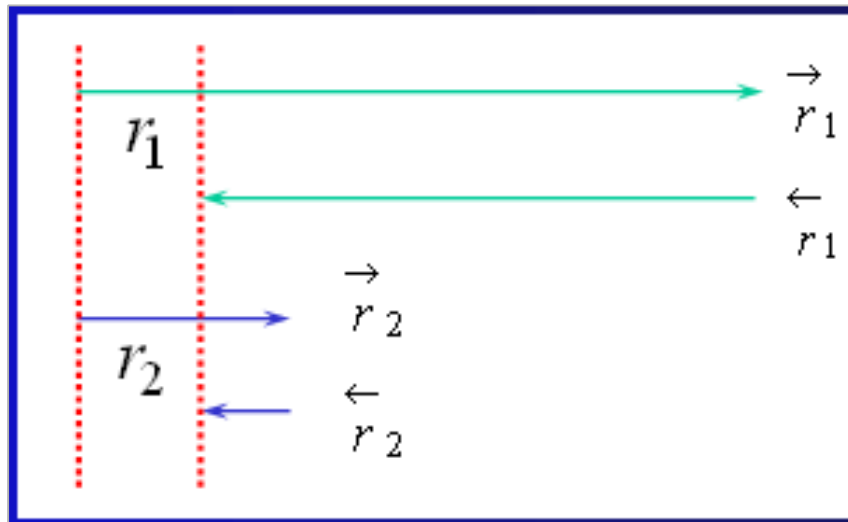
#### 速率控制步骤

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。

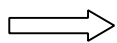


$$r_1 = \overset{\rightarrow}{r_1} - \overset{\leftarrow}{r_1}$$

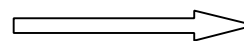
$$r_2 = \overset{\rightarrow}{r_2} - \overset{\leftarrow}{r_2}$$



定态近似



$$r_1 = r_2 = r$$



$$\overset{\rightarrow}{r_1} \gg \overset{\rightarrow}{r_2}$$

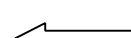
控制步骤



接近平衡程度  
第一步  $\gg$  第二步

↓  
达平衡

↓  
控速步



$$\frac{\overset{\rightarrow}{r_1} - \overset{\leftarrow}{r_1}}{\overset{\rightarrow}{r_1}} \ll \frac{\overset{\rightarrow}{r_2} - \overset{\leftarrow}{r_2}}{\overset{\rightarrow}{r_2}}$$



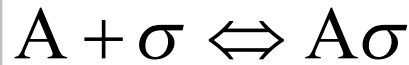
## 2.7.2 多相催化反应速率方程 (基于理想吸附)

反应



$$r = \overset{\rightarrow}{k}_s \theta_A \theta_B - \overset{\leftarrow}{k}_s \theta_R \theta_V$$

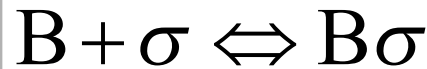
吸附



$$k_{aA} p_A \theta_V = k_{dA} \theta_A \Rightarrow$$

$$\theta_A = K_A p_A \theta_V$$

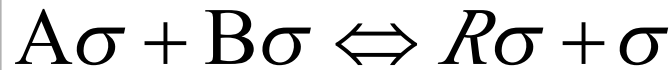
吸附



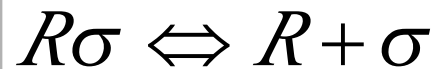
$$k_{aB} p_B \theta_V = k_{dB} \theta_B \Rightarrow$$

$$\theta_B = K_B p_B \theta_V$$

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):

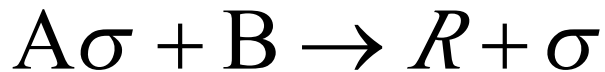
$$r = \frac{k(p_A p_B - p_R / K_P)}{(1 + K_A p_A + K_B p_B + K_R p_R + K_I p_I)^2}$$

(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:

第三步表面反应达到平衡时:

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

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



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

$K_S$ 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:

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

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



## 方法

- 1 将吸附、反应、脱附各步骤写清楚；
- 2 依质量作用定律写出反应、吸附、解吸速率式；
- 3 令所有非控制步骤达到平衡，设平衡常数；
- 4 从平衡的各式中解出  $\theta$ ，代入到非平衡式中；
- 5 最后的结果中，只出现非平衡式（控制步骤）的速率常数、各平衡式的平衡常数及各组份的分压、各常数可以合并。



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



由动力学方程的型式判断反应历程：

- 动力学方程的基本型式： $(-r_A) = (\text{动力学项}) \frac{(\text{推动力项})}{(\text{吸附项})^n}$
- 以前一方程为例：

$$r = \frac{k_R K_A K_B p_A p_B - k'_R K_R K_S p_R p_S}{(1 + K_A p_A + K_R p_R)(1 + K_B p_B + K_S p_S)}$$

- 推动力项的后项是逆反应的结果
- $K_i p_i$ 项表示i分子在吸附（脱附）中达到平衡，即不是控制步骤。



- 吸附项的指数是参与控制步骤的活性中心数。
- 如果出现根号项，意味着存在解离吸附。
- 如果吸附项中存在两个大项相乘，则有两种不同活性中心。
- 若分母没有出现某组分的吸附项，而且出现了其它组分分压相乘的项，则可能是该组分的吸附或脱附控制。
- 可以用来定性检验推导过程的正误。



- 幂函数型本征动力学方程
- 在理想吸附推导基础上，将吸附和脱附过程用焦姆金或弗鲁德里希模型表示，可以得到幂函数型本征动力学方程。其型式为：

$$(-r_A) = kp^n - k'p^m$$



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）；

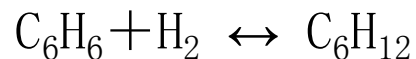
(2) 采用真实模型来推导反应速率方程，方法、步骤相同，只是采用的吸附速率方程和吸附等温式不同。导出的速率方程有双曲线型的，也有幂函数型；

(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。

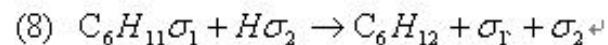
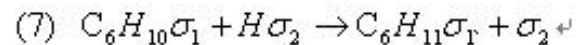
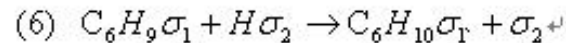
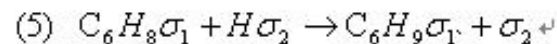
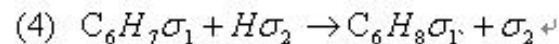
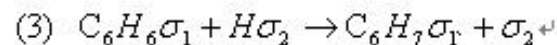
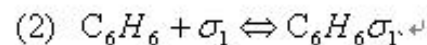
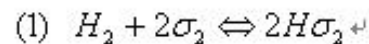
(4) 有些催化剂表面存在两类吸附位



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



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<sub>2</sub>, 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

$$K_H p_H \ll 1$$

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

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



## 第九节 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  $A \rightleftharpoons B$  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—浓度关系，从而得到正反应级数。



## 本章回顾

★ 化学计量方程的书写、意义，单一反应和复合反应的概念；

★ 化学反应速率的定义、表示方法，转化率的定义及表示方法，膨胀因子的定义、物理意义以及非等分子反应的转化率的表达式；

★ 气固相催化反应动力学推导



## 本章习题

P52

2.1

2.2

2.5

2.6

2.9

2.10