



第二章 化学反应动力学

Chemical Reaction Kinetics



重点内容

- 反应速率、反应速率方程与反应动力学
- 不同反应速率单位的内在联系
- 反应速率的温度和浓度敏感性
- 反应器中的混合
- 均相与非均相的相对性

附图为一个用于配置盐水溶液的搅拌槽。

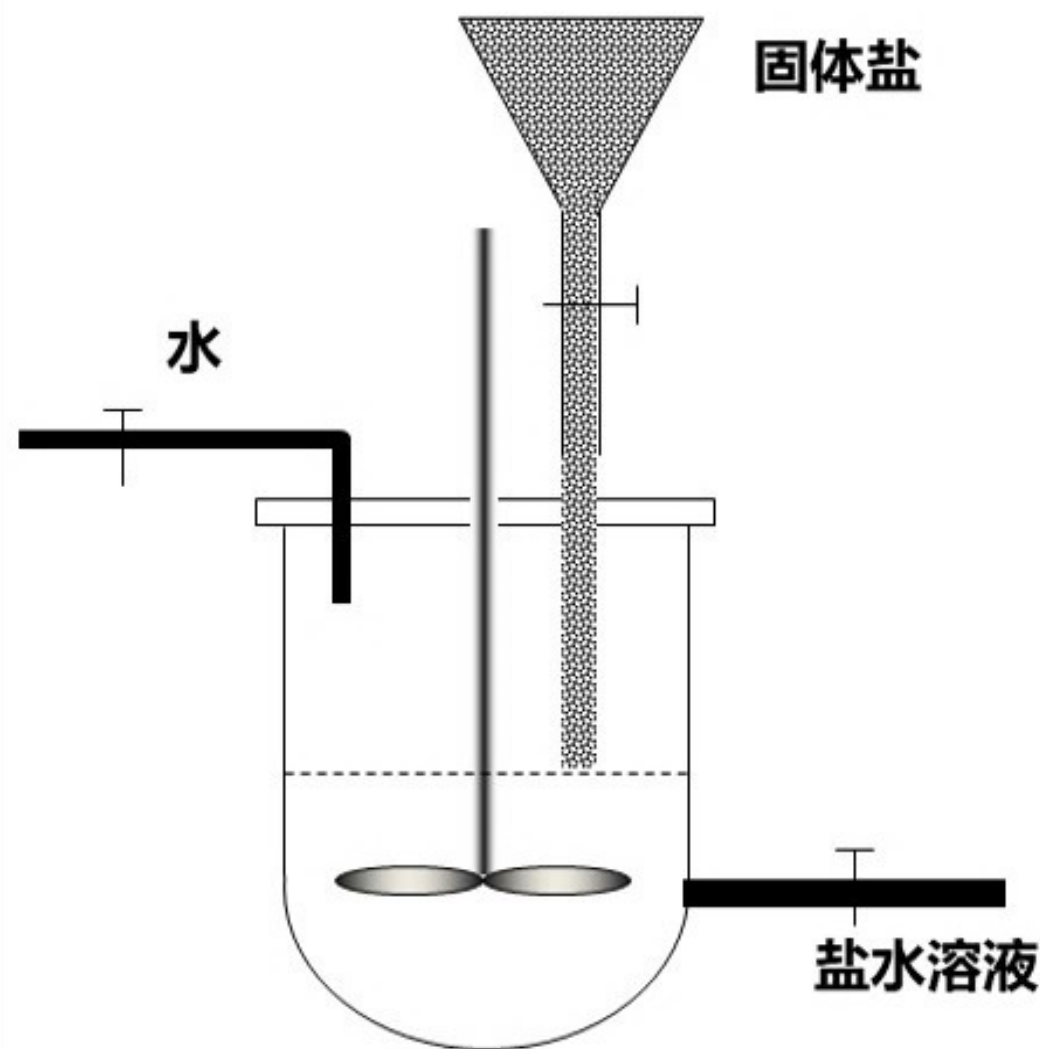
槽中预留有100kg水；
在某时刻**同时**开启盐和水的进料
和盐水的出料；

盐的进料速率是30kg/h；
水的进料速率是100kg/h；
盐水的出料速率是120kg/h；

请问1小时后盐水的重量浓度？

(1) 盐和水在溶解槽中实现即时
和均匀混合；

(2) 溶解槽足够大，不用担心盐
水溢出。



即时、均匀混合

物料衡算

控制体: 溶解槽中的盐水

衡算方程: 进 - 出 + 生成 = 累积

微分形式

盐:

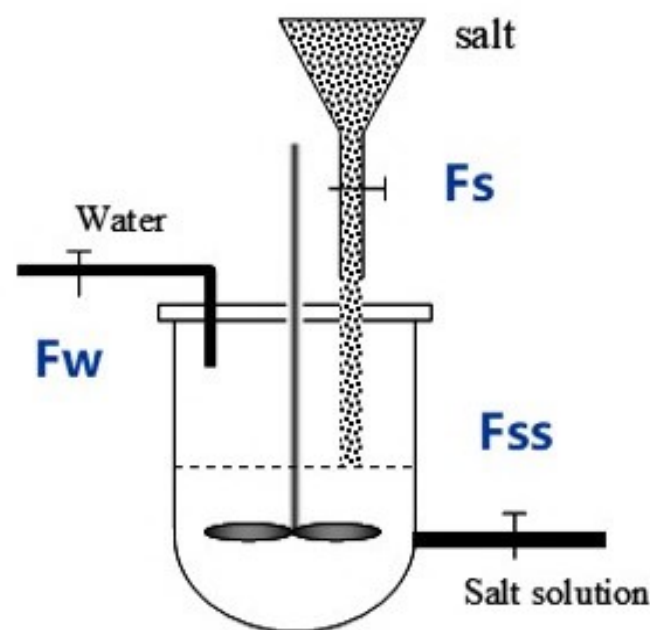
进速率: F_s , kg/h

出速率: $F_{ss} \cdot W_s$, kg/h

生成速率: 0, kg/h

累计速率: $d(W_t \cdot W_s)/dt$, kg/h

$$F_s - F_{ss} \cdot W_s + 0 = \frac{d(W_t \cdot W_s)}{dt}$$



W_s : 溶液中盐的质量分率

物料衡算

控制体: 溶解槽中的盐水

衡算方程: 进 - 出 + 生成 = 累积

微分形式

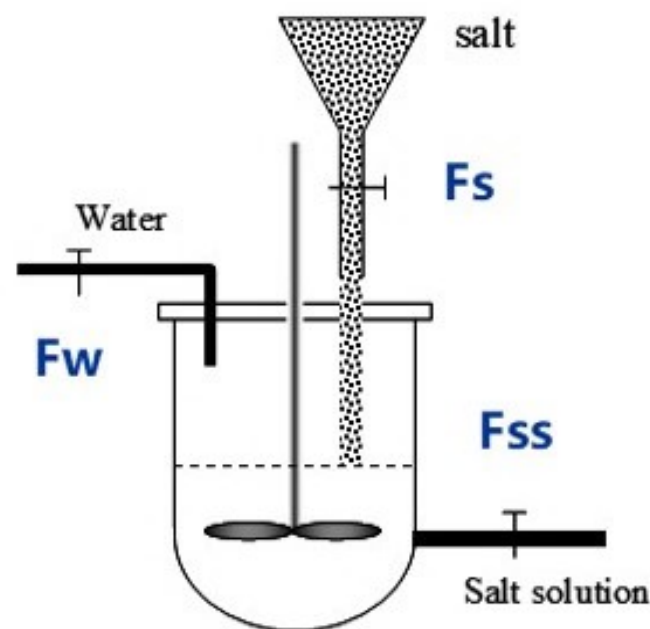
水:

进速率: F_w , kg/h

出速率: $F_{ss} \cdot (1 - W_s)$, kg/h

生成速率: 0, kg/h

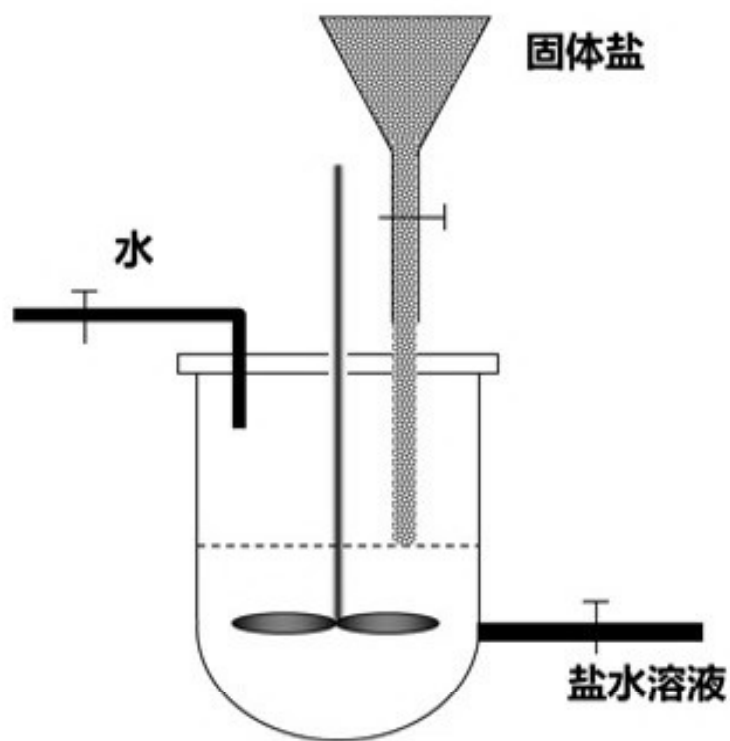
累计速率: $d(W_t \cdot (1 - W_s))/dt$, kg/h



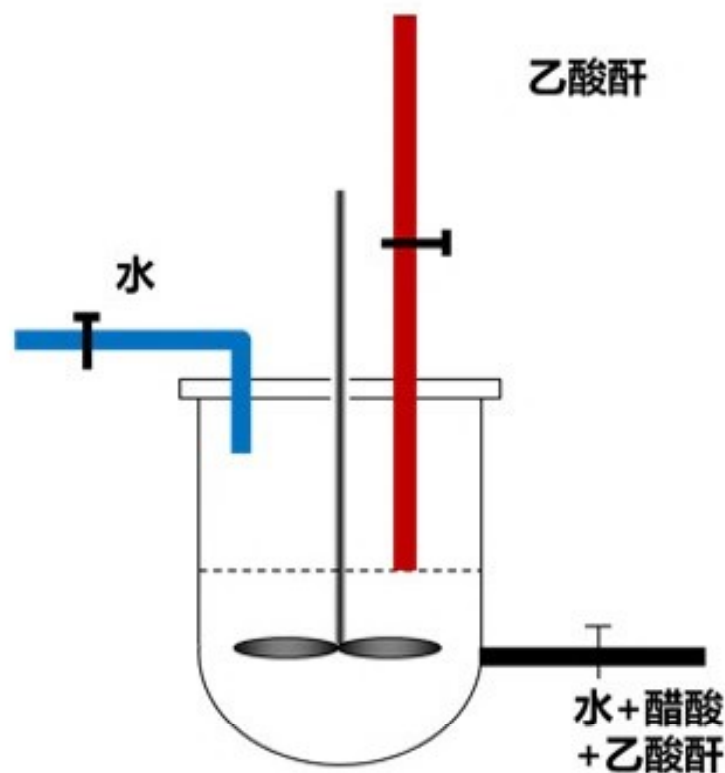
W_s : 溶液中盐的质量分率

$$F_w - F_{ss} \cdot (1 - W_s) + 0 = \frac{d(W_t \cdot (1 - W_s))}{dt}$$

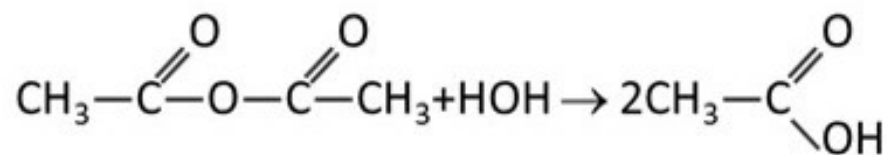
从物理过程到化学过程



即时、均匀混合



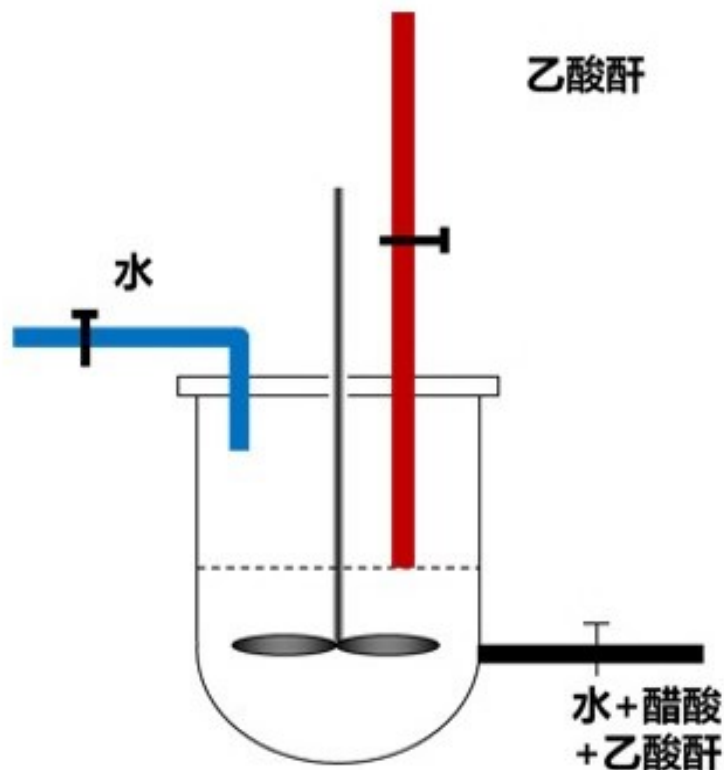
即时、均匀混合



摩尔衡算方程: 进 - 出 + 生成 = 累积

生成量与时间和控制体体积相关

为了进行反应器设计计算, 需要知道单位时间和单位反应器体积的反应量 (摩尔), 这就是反应速率!!!

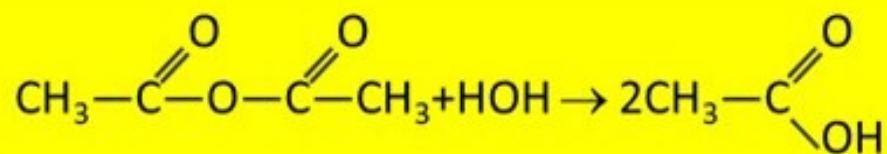


即时、均匀混合

反应量是正数,

对反应物, 反应速率 $-r_A$

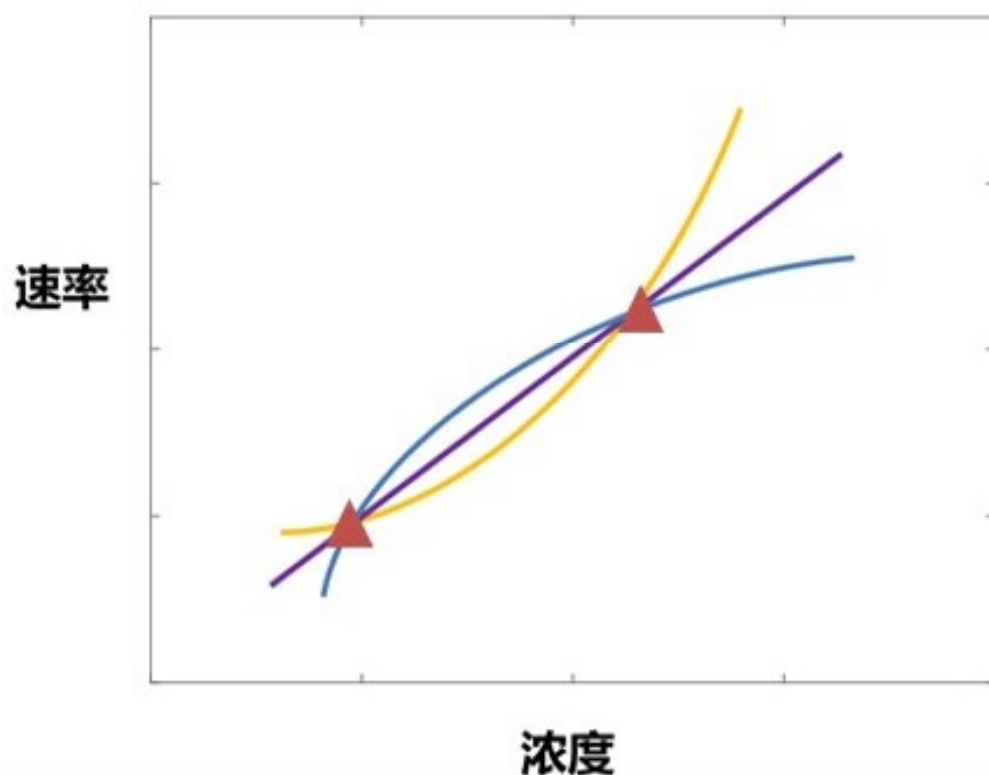
对产物, 反应速率 r_P



一、化学反应动力学 (chemical kinetics) :

速率方程: 反应快慢 (速率, r_i) 与温度 (T) 和浓度 (C) 之间的数学联系

反应机理: 上述数学联系的物理与化学理论依据



$$r_i = kC_i^n$$

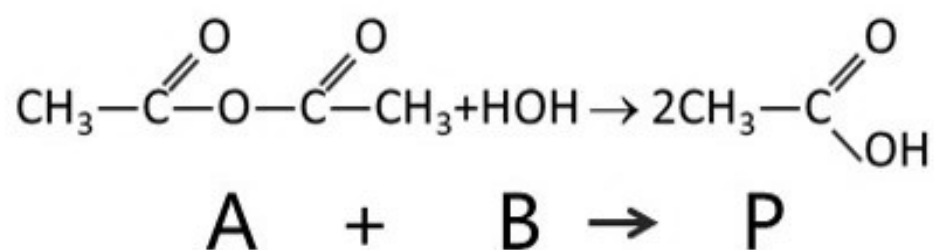
两个实验点

$n=1$;

$n>1$;

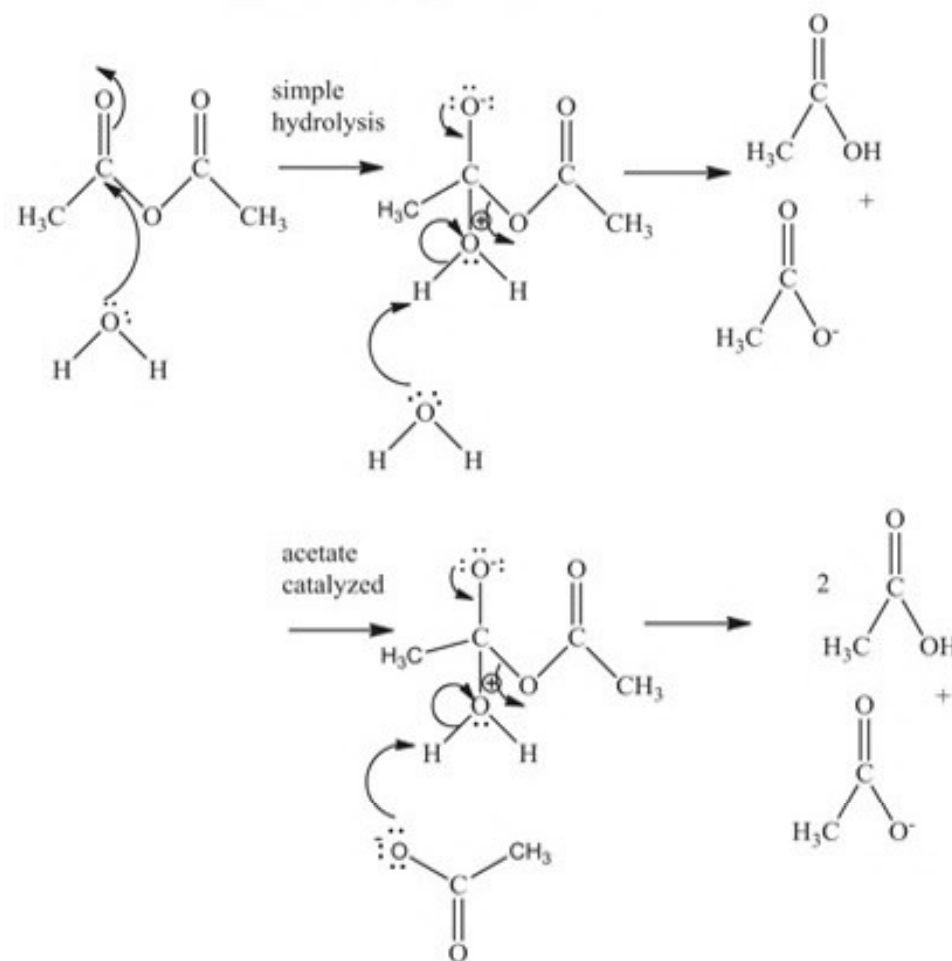
$n<1$?

醋酐水解

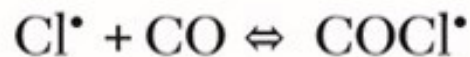
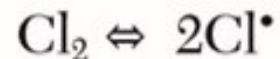


$$-r_A = kC_A C_B$$

可能的反应机理



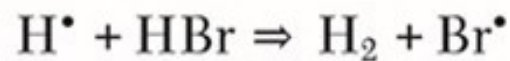
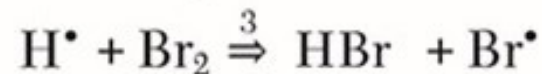
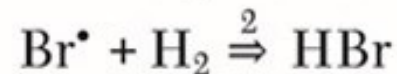
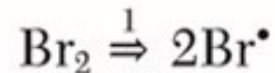
Phosgene Synthesis $\text{CO} + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{COCl}_2$, but with the sequence:



Assuming the first two reactions to be in equilibrium, an expression is found for the concentration of COCl^\bullet and when this is substituted into the third equation the rate becomes

$$r_{\text{COCl}_2} = k(\text{CO})(\text{Cl}_2)^{3/2}$$

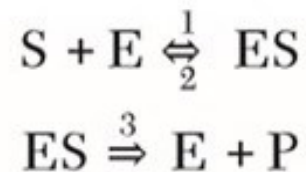
Hydrogen Bromide $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \Rightarrow 2\text{HBr}$ (Bodenstein, 1906). The chain of reactions is:



Assuming equilibrium for the concentrations of the free radicals, the rate equation becomes

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HBr})}{dt} &= k_1(\text{Br}^\bullet)(\text{H}_2) + k_2(\text{H}^\bullet)(\text{Br}_2) - k_3(\text{H}^\bullet)(\text{HBr}) \\ &= \frac{k_1(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{3/2}}{k_2(\text{Br}_2) + k_3(\text{HBr})} \end{aligned}$$

Enzyme Kinetics The enzyme E and the reactant S are assumed to form a complex ES that then dissociates into product P and uncombined enzyme.



If equilibrium holds,

$$\frac{(S)(E)}{(ES)} = \frac{(S)[(E_0) - (ES)]}{(ES)} = K_m$$

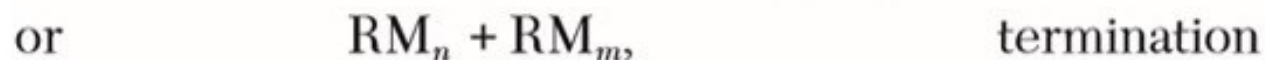
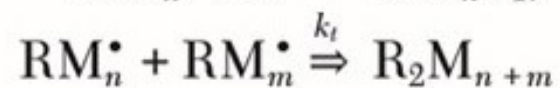
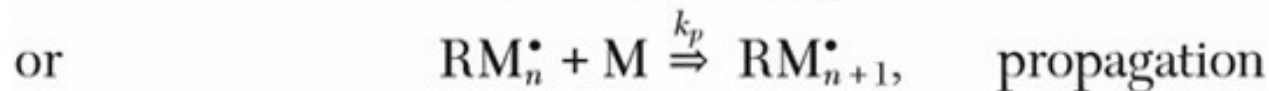
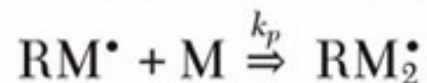
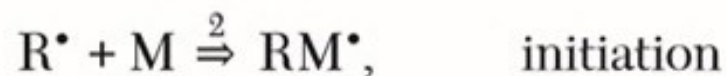
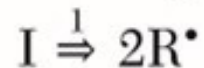
where (E_0) is the total of the free and combined enzyme and K_m is a dissociation constant. Solve for (ES) and substitute into the rate equation,

$$r_p = \frac{d(P)}{dt} = k(ES) = \frac{k(E_0)(S)}{K_m + (S)}$$

This hyperbolic equation is named after Michaelis and Menten (*Biochem. Zeit.*, **49**, 333 [1913]).

Chain Polymerization The growth process of a polymer postulates a three-step mechanism:

1. An initiator I generates a free radical R^\bullet
2. The free radical reacts repeatedly with monomer by a process called *propagation*.
3. The free radical eventually disappears by some reaction, called *termination*. The stoichiometric equations are



The rates of formation of the free radicals R^\bullet and M^\bullet reach steady states,

$$\frac{dR_n^\bullet}{dt} = 2k_1(I) - k_2(R^\bullet)(M) = 0$$

$$\frac{dM^\bullet}{dt} = k_2(R^\bullet)(M) - 2k_t(M^\bullet)^2 = 0$$

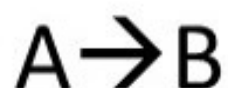
These equations are solved for (R^\bullet) and (M^\bullet) and substituted into the propagation equation. The rate of polymerization becomes

$$r_p = -\frac{dM}{dt} = k_p(M^\bullet)(M) = k_p \left(\frac{k_1}{k_t} \right)^{1/2} (M)(I)^{1/2}$$

Thus, the process of chain polymerization is first-order with respect to monomer and half-order with respect to initiator.

- **Kinetic** 动力, 强调运动, 不静止 (有速率)
 - Ancient Greek: κίνησις “kinesis”
 - movement or to move:
 - Kinetic theory, describing a gas as particles in random **motion**
 - Kinetic energy, the energy of an object that it possesses due to its **motion**
- **Dynamic** 动态, 强调变化, 不稳定 (随时间变化)
 - Changing; active; in motion

二、反应速率定义



基本形式：单位反应时间单位反应空间内的生成量

r_i : $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$, $\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$

“-” 消失速率 $-r_A$

“+” 生成速率 r_p

反应空间（反应区）：

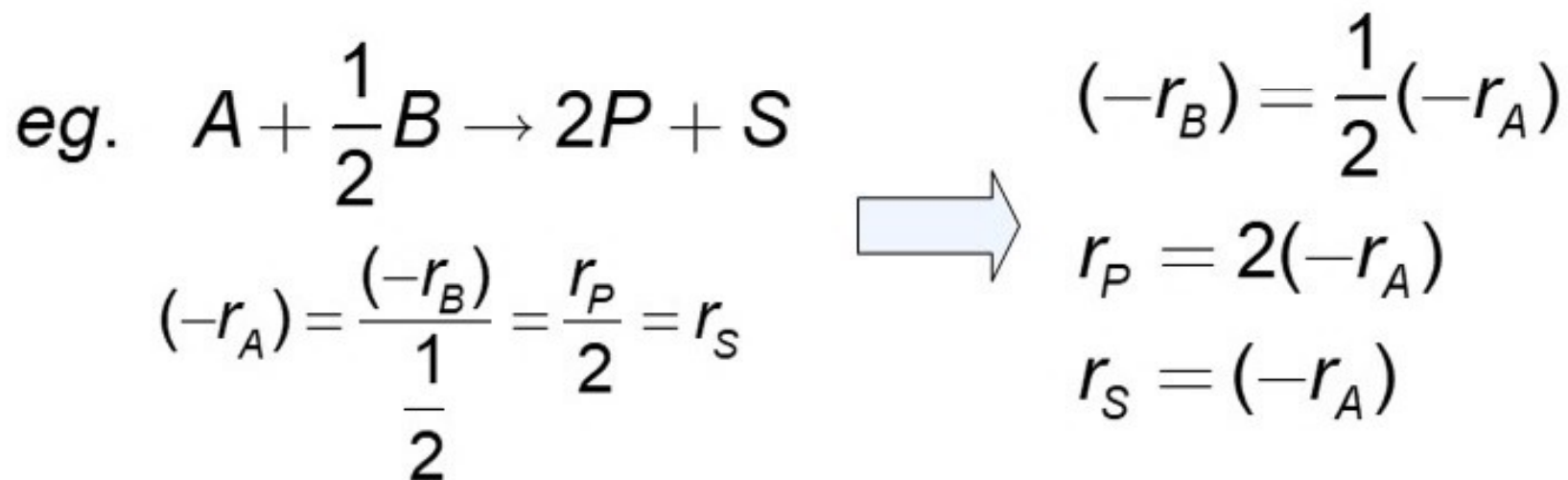
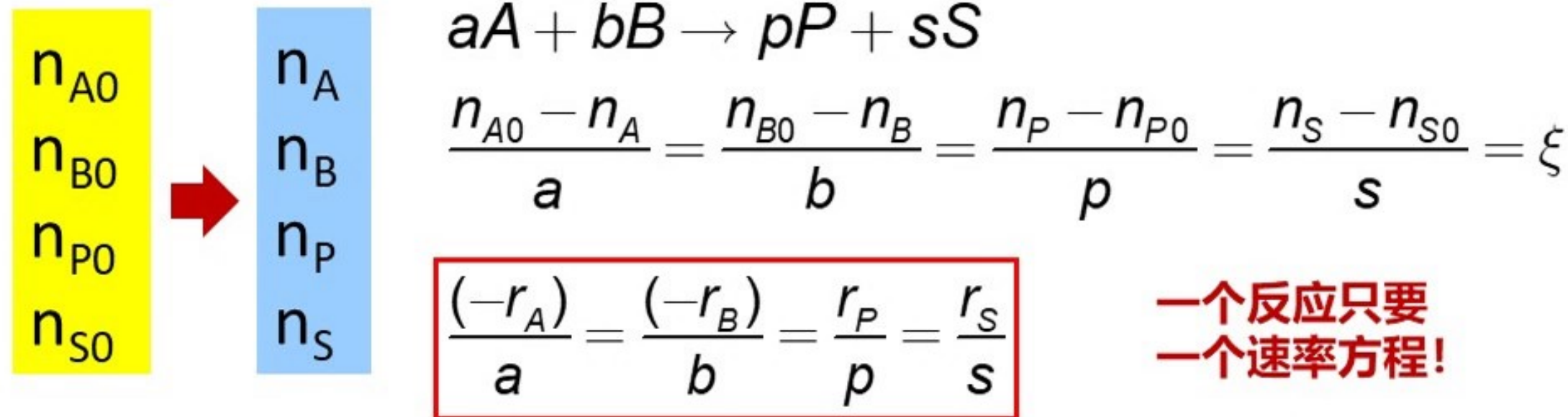
- ◆ **均相反应**—物料体积 ($\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$)
- ◆ **非均相反应-气液反应**
 - ◆ 液相体积（假定反应发生在液相）
- ◆ **非均相反应-气固催化反应**
 - ◆ 催化剂体积 (r_s - $\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$)
 - ◆ 催化剂重量 (r_w - $\text{kmol}/\text{kg} \cdot \text{hr}$)
 - ◆ 催化剂堆积体积 (r_v - $\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$)

$$r_v = \rho_b \cdot r_w = \frac{\rho_b}{\rho_s} \cdot r_s$$

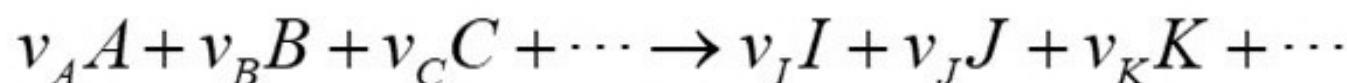
堆积密度 ρ_b $\text{kg}(\text{催化剂})/\text{m}^3$ (堆积体积)

颗粒密度 ρ_s $\text{kg}(\text{催化剂})/\text{m}^3$ (颗粒体积)

对于多组分反应



单一反应 (single reaction), 简单反应



必须说明反应速率针对的组分 (一般为这个反应中的反应物)

必须有而且只能有一个速率方程

$$(-r_A) = \dots$$

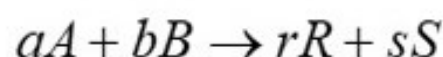
反应速率统一为生成速率;
反应物是消失的, 写成负生成速率

这个反应中的其他组分的生成速率通过反应计量关系确定

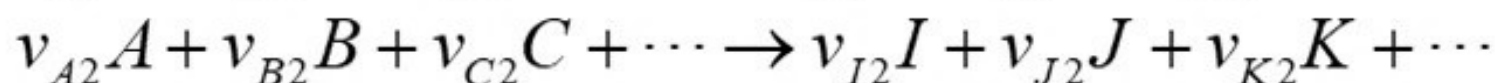
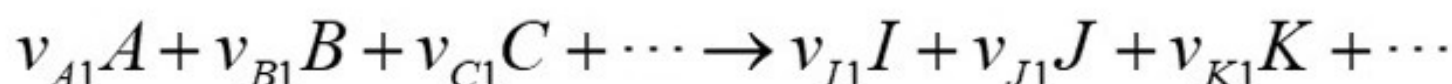
$$r_i = \frac{v_i}{v_A} r_A$$

反应物计量系数**负**, 产物计量系数**正**

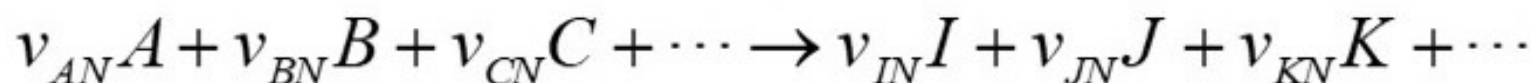
$$\frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s}$$



多重反应 (multiple reactions) , 复杂反应



\vdots



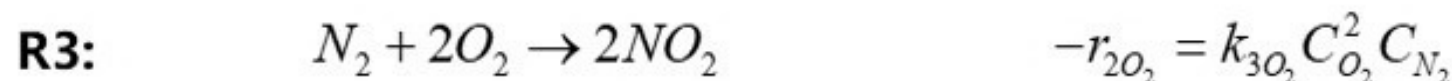
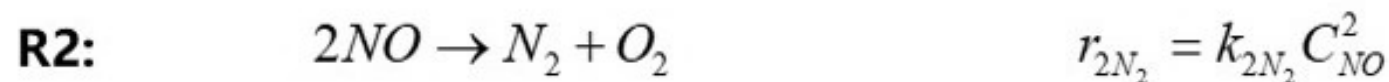
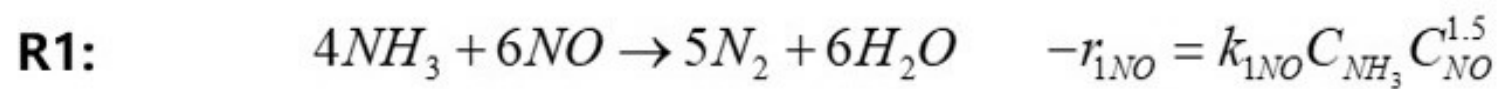
- 对任一反应必须有而且只能有一个速率方程;
- 这个反应中的其他组分的生成速率通过反应计量关系确定;
- 系统 (控制体) 中, 某组分的生成速率为所有反应 (途径) 生成速率之和;

控制体中某一组分 (如A)
的总反应速率 (mol/s)

$$V_R \sum_{i=1}^N r_{Ai} \quad \leftarrow N \text{ 为反应个数}$$

$$\sum_{i=1}^N r_{Ai} \quad \rightarrow A \text{ 的净生成速率}$$

复杂反应例子



$$r_i = \frac{v_i}{v_A} r_A$$

R1:
$$\frac{-r_{1NO}}{1} = \frac{-r_{1NH_3}}{2/3} = \frac{r_{1N_2}}{5/6} = \frac{r_{1H_2O}}{1}$$

$$-r_{1NH_3} = \frac{2}{3}(-r_{1NO})$$

$$-r_{1N_2} = \frac{5}{6}(-r_{1NO})$$

$$-r_{1H_2O} = -r_{1NO}$$

R2:
$$-r_{2NO} = 2r_{2N_2}$$

$$r_{2O_2} = r_{2N_2}$$

R3:
$$-r_{3N_2} = \frac{1}{2}(-r_{3O_2})$$

$$r_{2NO_2} = -r_{3O_2}$$



复杂反应例一

R1:

$$\frac{-r_{1NO}}{1} = \frac{-r_{1NH_3}}{2/3} = \frac{r_{1N_2}}{5/6} = \frac{r_{1H_2O}}{1}$$

$$-r_{1NH_3} = \frac{2}{3}(-r_{1NO})$$

$$-r_{1N_2} = \frac{5}{6}(-r_{1NO})$$

$$-r_{1H_2O} = -r_{1NO}$$

R2:

$$-r_{2NO} = 2r_{2N_2}$$

$$r_{2O_2} = r_{2N_2}$$

R3:

$$-r_{3N_2} = \frac{1}{2}(-r_{3O_2})$$

$$r_{2NO_2} = -r_{3O_2}$$

净生成速率:

$$r_{N_2} = \sum_{i=1}^3 r_{iN_2} = r_{1N_2} + r_{2N_2} + r_{3N_2}$$

$$r_{NO} = \sum_{i=1}^3 r_{iNO} = r_{1NO} + r_{2NO} + 0$$

$$r_{O_2} = \sum_{i=1}^3 r_{iO_2} = r_{2O_2} + r_{3O_2}$$

$$-r_{1NO} = k_{1NO} C_{NH_3} C_{NO}^{1.5}$$

$$r_{2N_2} = k_{2N_2} C_{NO}^2$$

$$-r_{2O_2} = k_{3O_2} C_{O_2}^2 C_{N_2}$$

不同反应速率单位的内在联系



化学反应工程中的速率：

(1) 定义反应速率的目的是为了进行反应器设计：计算反应器体积！

(2) 速率无论采用哪种定义，最终都要转变为单位反应器体积的转化速率 ($\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$)

三、速率方程（动力学方程）

反应速率与温度、浓度的函数关系

$$r_i = f(T, \bar{C})$$

多数情况下温度和浓度对速率的影响相互独立

$$r_i = f_T(T) f_C(C_j)$$

$f_T(T)$ — 反应速率的温度效应
 $f_C(C)$ — 反应速率的浓度效应



动力学方程 $(-r_A) = k C_A^{n_1} C_B^{n_2}$

反应速率常数（温度项）

包含反应级数的浓度项

四、影响反应速率的温度效应

温度项

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

式中

k —— 反应速率常数

k_0 —— 频率因子

T —— 温度 K

E —— 反应活化能 J/mol , cal/mol

R —— 气体普适常数

$$k = k_0 T^m e^{-\frac{E}{RT}}$$



对温度更敏感

$$(R = 8.314 J / (mol \cdot K) = 1.987 cal / (mol \cdot K))$$

k 的因次与 n 有关: $n=1, k = [时间]^{-1}$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

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

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{—阿累尼乌斯(Arrhenius)公式}$$



Svante August Arrhenius

1859-1927

瑞典化学家

近代化学史上的一位著名的物理化学家，又是宇宙物理学家和免疫化学家。

因建立电离学说, 获 1903 年诺贝尔化学奖

$$(-r_A) = kC_A^n \quad k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \Rightarrow \quad \frac{\frac{\partial(-r_A)}{(-r_A)}}{\frac{\partial T}{T}} = \frac{E}{RT} \quad \Rightarrow \quad \frac{\frac{dk}{k}}{\frac{dT}{T}} = \frac{E}{RT}$$

T变化对反应速率（或速率常数）相对变化率的大小

活化能的本质—反应速率对温度变化的敏感程度

物理化学—反应难易程度；E大，则不易达到活化态

反应工程—对温度敏感程度；E大，则敏感程度大

(1) 反应速率对温度变化的敏感程度

理论分析： 反应速率对温度变化的敏感程度

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \Rightarrow \Delta(\ln k) = \frac{E}{RT^2} \Delta T \quad \left\{ \begin{array}{l} T \text{一定}, E \text{越大}, \Delta T \text{越小} \\ E \text{一定}, T \text{越大}, \Delta T \text{越大} \end{array} \right.$$

计算举例： 速率常数提高一倍所需提高的温度

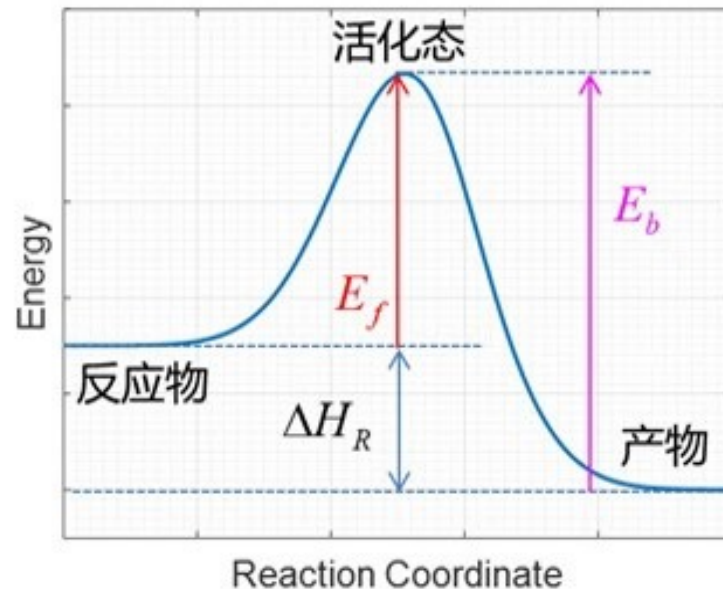
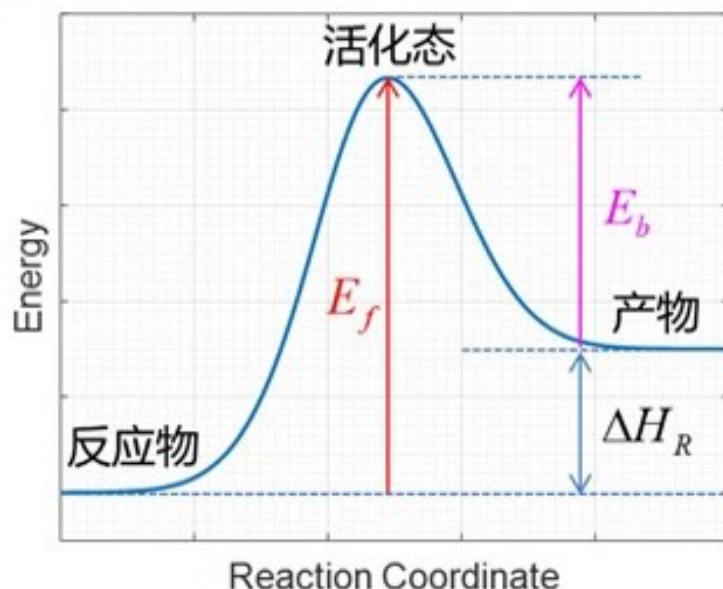
活化能E 温度T	41.8KJ/mol	1672KJ/mol	2929KJ/mol
0°C	11°C	3°C	2°C
400°C	70°C	17°C	9°C
1000°C	273°C	62°C	37°C
2000°C	1073°C	197°C	107°C

(2)与反应热 ΔH_R 的关系

$$\Delta H_R = E_f - E_b$$

> 0 吸热反应

< 0 放热反应



(3)活化能的数量级

40~200 kJ/mol

非均相反应如果 $E < 40 \text{ kJ/mol}$, 或 $< 10 \text{ kcal/mol}$, 可能有传质影响
→→→

扩散系数 $D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}}$

扩散活化能 $E_D = (1\sim3) \text{ kcal/mol}$

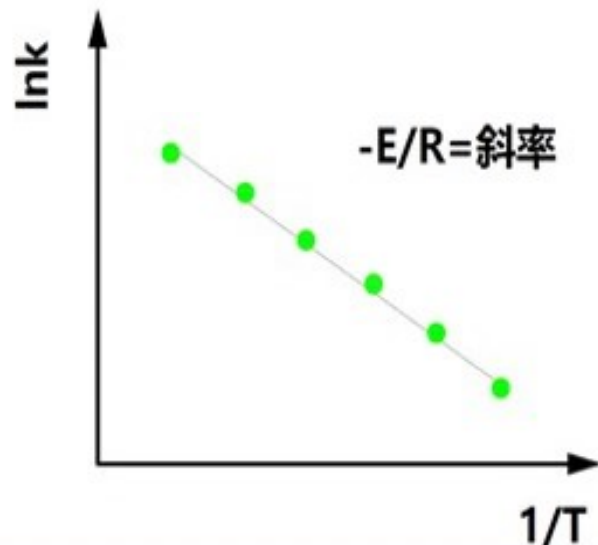
(4)活化能测定中的问题

- 反应速率—T-反应场所的温度
C-反应场所的浓度
- E越大，反应速率对T越敏感，计算反应速率时**对温度的测量精度要求越高**
- 活化能的计算

理论上已知两点温度下的反应速率，可计算

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

由于测量误差，需要多温度点速率，通过图解或线性回归确定



五、影响化学反应速率的浓度效应

$$r_i = f_T(T) f_C(C_j)$$

反应速率的浓度效应表达形式:

(1) 幂函数型 $(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots$

常用

(2) 双曲线型 $(-r_A) = \frac{k C_A^\alpha C_B^\beta \dots}{[1 + k_A C_A + k_B C_B + \dots]^n}$

气固相催化反应

(3) 经验型 $(-r_A) = a_0 + a_1 C_A + a_2 C_A^2 + \dots$

外推性差, 不常用

幂函数型优点: 适应性强, 数据整理、运算方便
是最常用的浓度效应的函数形式

幂函数型反应动力学



$$(-r_A) = kC_A^{n_1}C_B^{n_2}$$

总级数 $n = n_1 + n_2$

通常 $a \neq n_1 \quad b \neq n_2$

反应级数（动力学）不同于反应分子数（化学计量学）

基元反应 两者等同

反应级数由实验测定，通常0、1、2级，或非整数级

$$(-r_A) = kC_A^n \quad \frac{\frac{\partial(-r_A)}{(-r_A)}}{\frac{\partial C_A}{C_A}} = n \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial(-r_A)}{(-r_A)} = n \frac{\partial C_A}{C_A}$$

放大n倍
级数越大，越敏感

反应级数的本质—反应速率对浓度变化的敏感程度

(1) 反应级数对反应器设计的影响

不同级数反应的反应速率相对变化 (r_0 为初始速率)

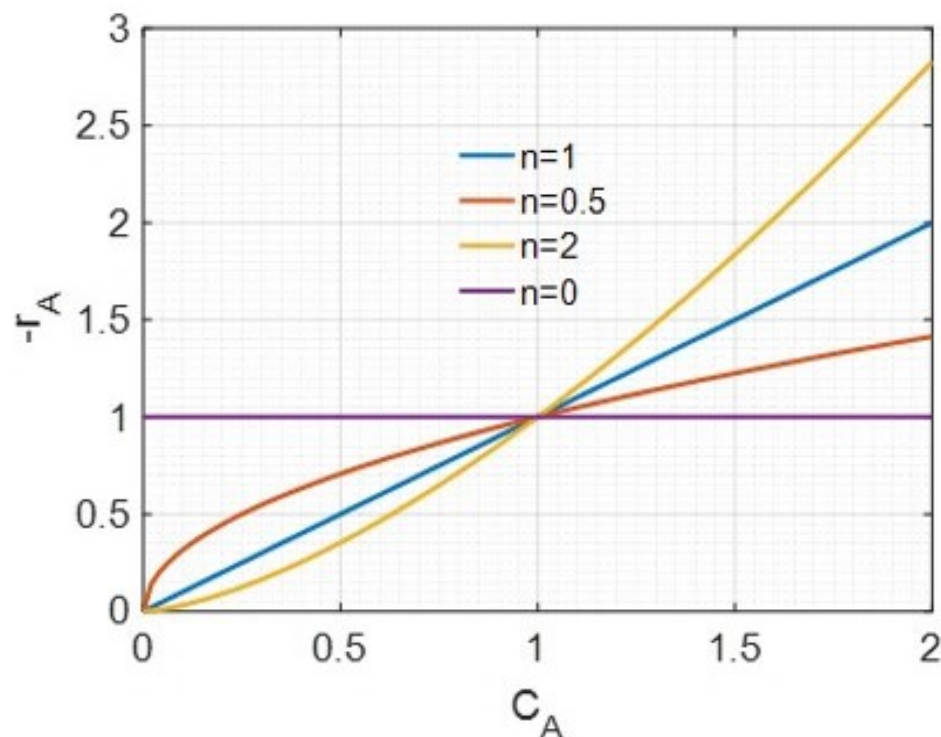
C_A	x_A	$r_1/r_{10}, n=1$	$r_2/r_{20}, n=2$
1	0	1	1
0.7	0.3	0.7	0.49
0.5	0.5	0.5	0.25
0.1	0.9	0.1	0.01
0.01	0.99	0.01	0.0001

- 转化率越高，反应速率越低
- 2级反应的速率对浓度更敏感 (反应级数的工程意义)
- 2级反应达到高转化率需要的反应时间或反应器体积更大

(2) 反应级数的实验测定

等温下测定 $(-r_A) \sim C_A$ 的关系

$n=0$	与浓度无关
$n<1$	对浓度不敏感
$n=1$	与浓度线性
$n>1$	对浓度敏感

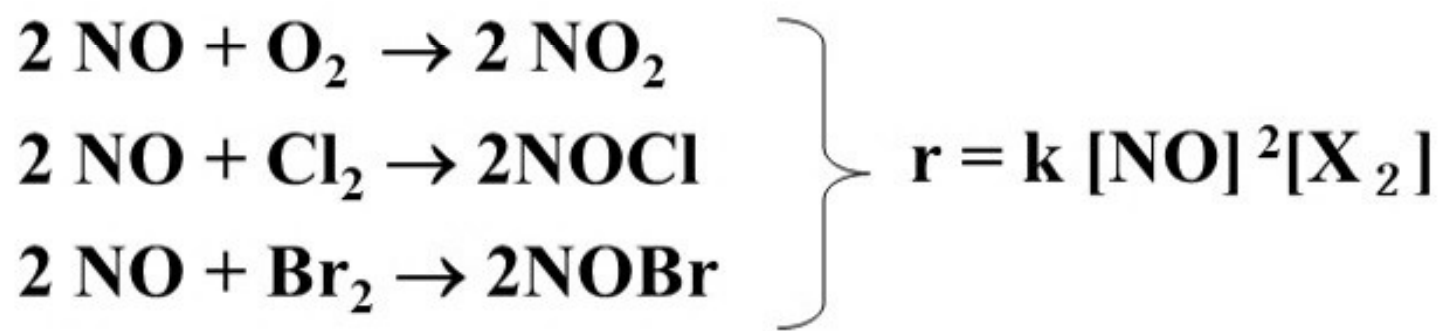


- ◆ 动力学实验要在反应器中进行
- ◆ 实验数据处理需要化学反应工程知识
- ◆ 动力学参数确定方法：微分法、积分法

三级反应



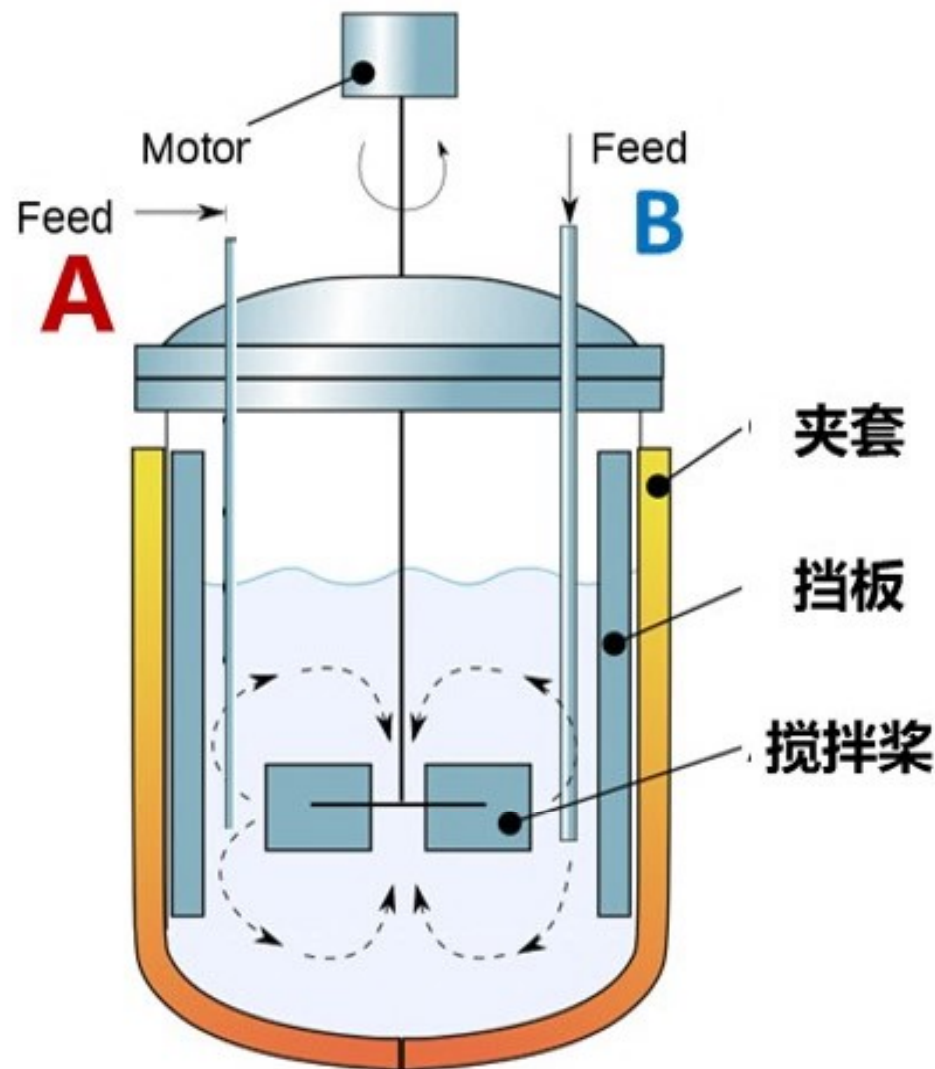
第二类型的三级反应最为常见，如



六、反应器中的混合

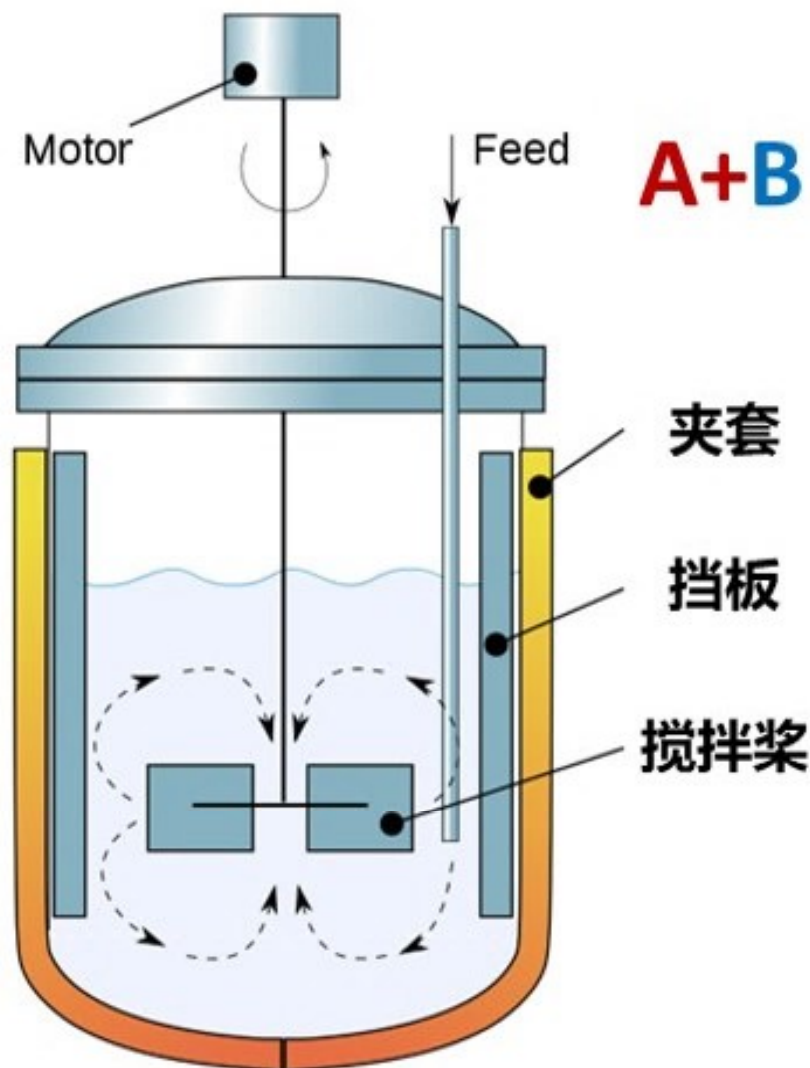
物料在反应器中混合，边混合，边反应

→ 原料A或B分别分散在反应器中的物料中



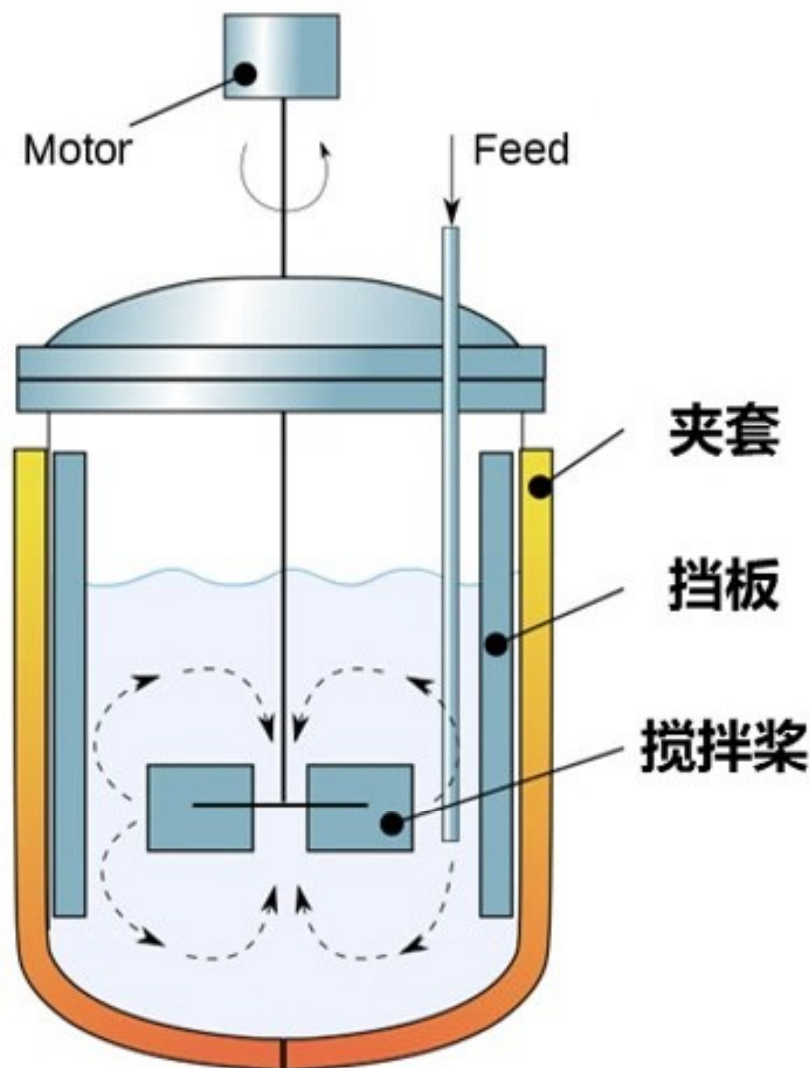
物料先在低温预混合好，
再进入反应器，与反应器
中的物料混合

→ 原料A和B混合之后再分散在反
应器中的物料中



新鲜物料与反应器中具有
一定停留时间的物料的混
合

反应器中不同停留时间物
料之间的混合





七、均相与非均相 (均相homogeneous) 非均相 heterogeneous

均相：只有一个相态

蔗糖水解

煤气燃烧

非均相：不只一个相态

甘油催化氧化

食用油变质

均相与非均相的矛盾和统一

理想均相与现实均相

理想的均相：同一相态，分子尺度均匀

现实的均相：分子尺度的不均匀、甚至其他相态的存在不影响反应结果

工程上，作为均相反应需满足以下条件：

- (1) 混合速率 \gg 反应速率
- (2) 传质速率 \gg 反应速率



对非均相体系：

- (1) 混合与传质速率较快，反应相对较慢，可作均相处理
- (2) 反应极快，混合（和传质）成为关键问题，可把反应器当作混合或传质设备进行设计

