

# 化学反应动力学-1

- **反应动力学**

- 研究反应机理和反应速率的科学（学科分支或方向）
- 反应机理 — 反应路径，其中主要反应途径和决速步骤等
- 反应如何发生，受哪些因素的影响？

- **反应动力学方程**

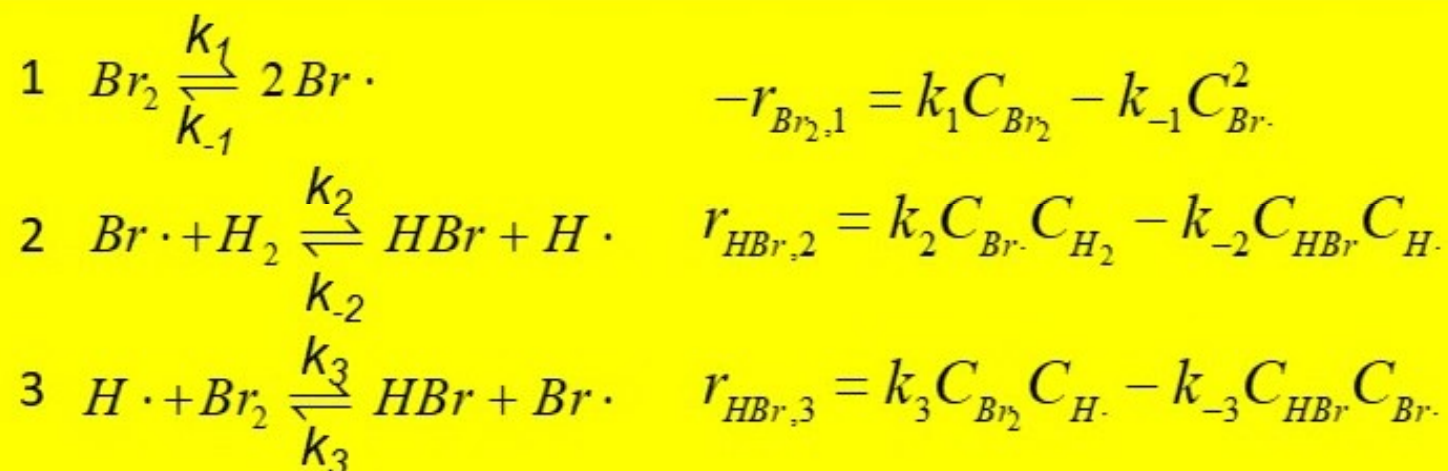
- 速率方程，给出确定浓度与温度下的反应速率
- 建立在反应机理基础上的速率方程

- **研究反应动力学的意义**

- 为反应器设计提供速率方程
- 为催化剂设计提供理论指导

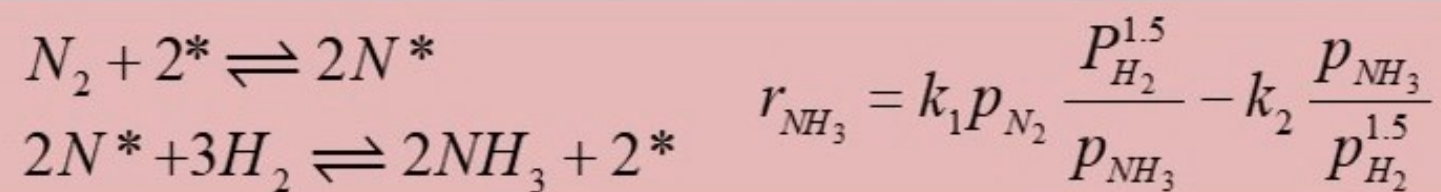
## • 基元反应

- 直接一步从反应物到产物，不涉及和经历任何其他步骤的反应
- 本质上是可逆的
- 速率方程由计量关系直接决定



## • 非基元反应

- 在从反应物到产物的过程中经历两个以上的基元反应步
- 是多个基元反应的集总
- 速率方程与反应计量关系没直接关系 — 可能一致，也可能不一致



- **微观动力学**

- 包括了所有基元步骤的动力学，方便理论研究

- **宏观动力学**

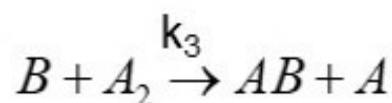
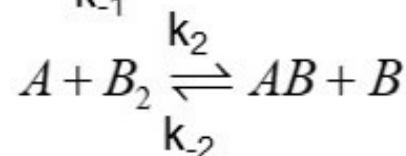
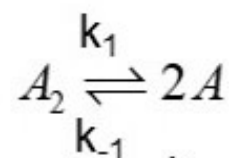
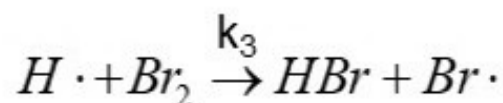
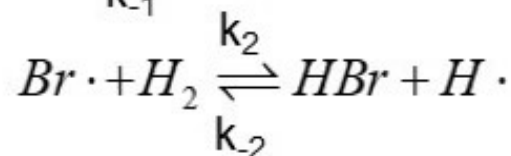
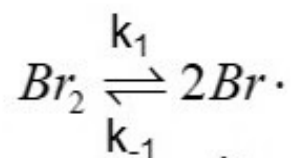
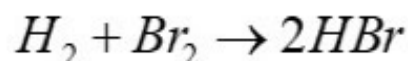
- 对基元反应进行了简化和集总的动力学，方便工业应用
- 简化：忽略一些反应途径
- 集总：忽略一个反应途径中的某些中间产物和反应步骤
- 某些中间产物（非常活泼，浓度低）
  - 自由基：有未配对电子的原子或分子碎片
  - 离子：带电的原子、分子、或分子碎片
  - 过渡复合物...

- **集总方法**
  - 拟定态假定
  - 决速步假定



# 宏观动力学建立 — 拟定态假定

## 链式反应



## 净生成速率

$$r_A = 2k_1A_2 - 2k_{-1}A^2 - k_2A \cdot B_2 + k_{-2}AB \cdot B + k_3B \cdot A_2$$

$$r_B = k_2A \cdot B_2 - k_{-2}AB \cdot B - k_3B \cdot A_2$$

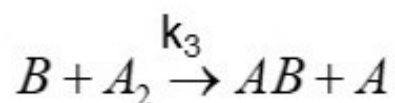
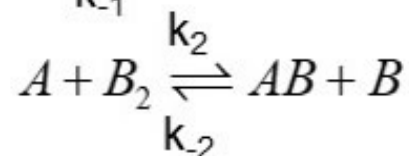
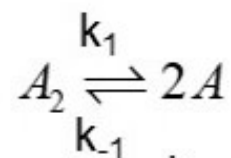
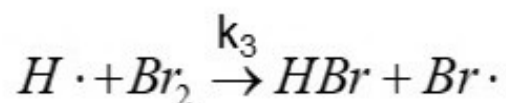
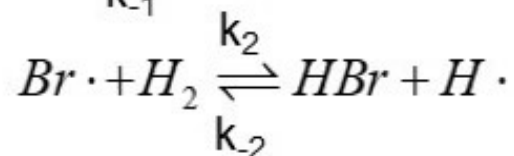
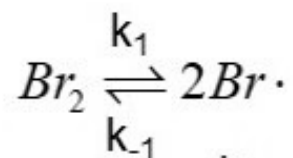
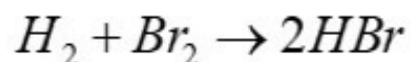
## 拟定态假定 (Pseudo-Steady-State Hypothesis)

$$r_A = r_B = 0 \quad \longrightarrow \quad A = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} A_2 \quad B = \frac{k_2 A \cdot B_2}{k_{-2} AB + k_3 A_2}$$

$$\text{HBr生成速率} \quad r_{AB} = k_2 A \cdot B_2 - k_{-2} AB \cdot B + k_3 B \cdot A_2 = \frac{k' [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k'' + [HBr] / [Br_2]}$$

# 宏观动力学建立 — 决速步假定

## 链式反应



第三步为**决速步**（最慢），其他两步达到平衡

决速步

$$r_{AB} = k_3 B \cdot A_2$$



$$r_{AB} = k''' \frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{[HBr]/[Br_2]}$$

平衡步



$$k_1 A_2 = k_{-1} A^2$$

$$k_2 A \cdot B_2 = k_{-2} AB \cdot B$$



$$B = \frac{k_2}{k_{-2}} \sqrt{\frac{k_1 A_2}{k_{-1}}} \frac{B_2}{AB}$$

$$A = \dots$$

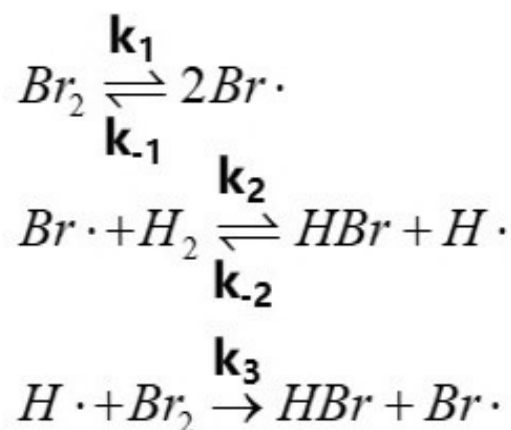


# 两种方法比较

拟定态

$$r_{AB} = \frac{k'[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k'' + [HBr]/[Br_2]}$$

[H] [Br] 净生速率为0;  
 [H] [Br]浓度很低时适用



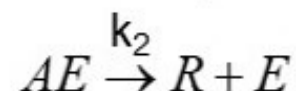
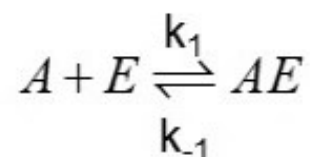
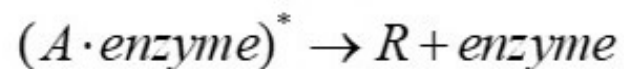
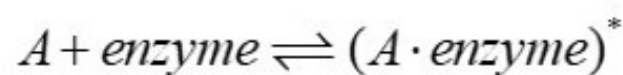
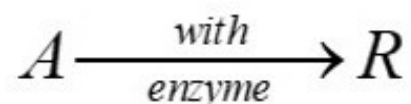
决速步

$$r_{AB} = k \frac{[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{[HBr]/[Br_2]}$$

第1、2步达到平衡  
 高[HBr]低[Br<sub>2</sub>]时适用

# 宏观动力学建立 — 拟定态假定

非链式反应



复合物净生成速率:

$$\begin{aligned} r_{AE} &= k_1 C_A C_E - (k_{-1} + k_2) C_{AE} \\ &= k_1 C_A (C_{E0} - C_{AE}) - (k_{-1} + k_2) C_{AE} \end{aligned}$$

酶总量守恒:

$$C_E + C_{AE} = C_{E0}$$

Pseudo-Steady-State Hypothesis

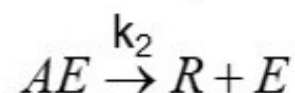
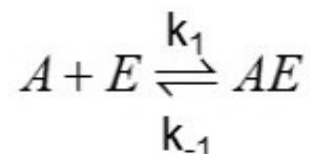
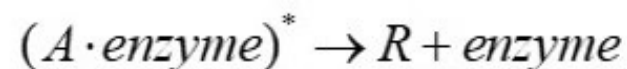
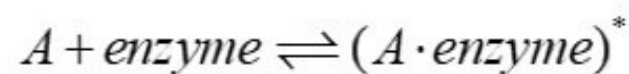
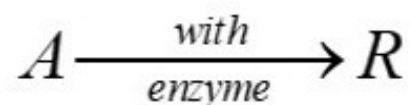
$$r_{AE} = 0 \quad C_{AE} = \frac{k_1 C_A C_{E0}}{k_{-1} + k_2 + k_1 C_A}$$

R生成速率

$$r_R = k_2 C_{AE} = \frac{k_1 k_2 C_A C_{E0}}{k_{-1} + k_2 + k_1 C_A} = \frac{k_2 C_A C_{E0}}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + C_A} = \frac{k_2 [S][E_0]}{M + [S]}$$

# 宏观动力学建立 — 决速步假定

非链式反应



决速步

$$r_R = k_2 C_{AE}$$

平衡步

$$C_{AE} = \frac{k_1}{k_{-1}} C_A C_E$$

酶总量守恒:

$$C_E + C_{AE} = C_{E0}$$



$$C_{AE} = \frac{C_{E0} C_A}{\left(\frac{k_{-1}}{k_1} + C_A\right)}$$

R生成速率

$$r_R = k_2 C_{AE}$$



$$r_R = \frac{k_2 C_{E0} C_A}{\left(\frac{k_{-1}}{k_1} + C_A\right)}$$



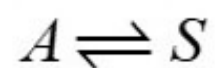
$$r_R = \frac{k_2 C_A C_{E0}}{\frac{k_{-1}}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} + C_A}$$

拟定态

决速步假定在  $k_2 \ll k_1$  时成立!

# 认识决速步和非决速步

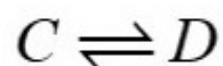
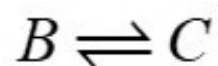
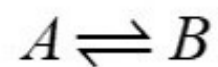
总包反应:



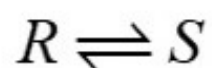
净反应速率

$$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_S = 100 \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}}$$

基元反应:



...



实际反应速率

$$+50000 \quad -49900$$

$$+10000 \quad -9900$$

$$+105 \quad -5$$

$$+...$$

$$+5000 \quad -4900$$

# 非均相催化反应动力学



# 催化反应的基本特征

## (1) 催化剂的存在改变了反应途径



## (2) 催化剂只能改变达到平衡的时间，不能改变最终能达到的平衡状态

平衡常数  $K$  决定于标准自由能变化  $\Delta G^0$

催化剂的存在与否不影响  $\Delta G^0$  的大小

## (3) 催化剂具有选择性 — 催化剂的突出优点

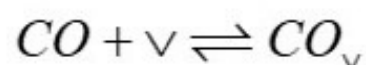
# 化学吸附的速率与平衡

气相在固体表面上的吸附分为物理吸附和化学吸附

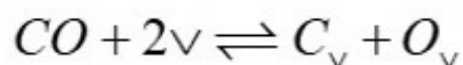
吸附类型	物理吸附	化学吸附
作用力	范德华力，静电力 吸附质可能发生极化，但与吸附剂之间无电子转移	化学键 有电子转移
吸附质	易在表面迁移	不易在表面迁移
吸附层	单层或多层	单层
吸附热	较小，相当于冷凝热	较大，相当于反应热
吸附速率	快，能垒接近0	较慢，能垒较大
吸附可逆性	易脱附	不易脱附，脱附时通常伴有化学反应
选择性	无	有
吸附温度	接近露点	远高于露点
温度效应	低温有利于吸附-热力学	高温有利于吸附-动力学

化学吸附在催化反应过程中起主要作用

# 分子吸附与解离吸附

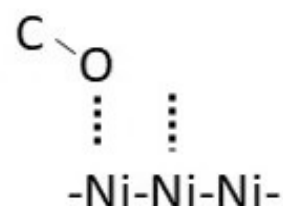
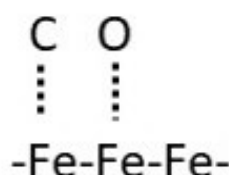


分子吸附，或非解离吸附



解离吸附

**v** — 吸附位



解离还是非解离吸附，决定于分子和表面的相互作用

表面吸附位浓度  $C_v$  (mol/g·cat, 或 mol/m<sup>2</sup>·cat)

——吸附位的摩尔浓度，单位催化剂质量或表面的吸附位数量除以Avogadro常数



# 吸附等温线

某一温度（等温条件）下、某一吸附质，在固体表面的吸附量与气相分压的关系

$$\theta_i = f(p_i)$$

表面覆盖度

气相分压

$$\theta_i = \frac{C_{iv}}{C_t}$$

吸附质*i*的浓度  
 吸附位的总浓度

*i*的表面覆盖率

$$\theta_v = \frac{C_v}{C_t}$$

空位的浓度

空位的表面覆盖率

## 朗格缪尔 (Langmuir) 吸附

### (1) 单层吸附

表面只发生单层吸附，一个吸附位被一个吸附质占有后不能再吸附其他分子

### (2) 均匀吸附

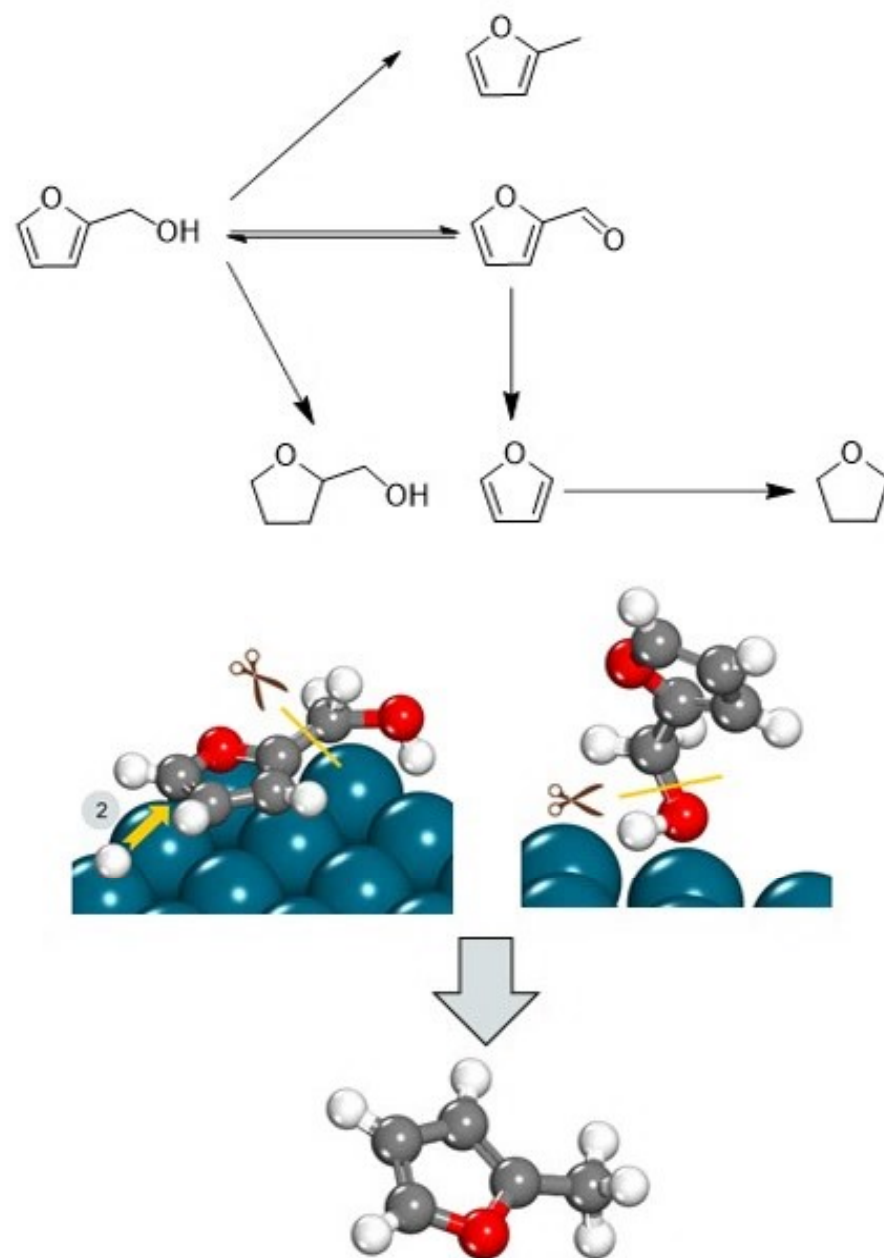
对一种气体，所有吸附位的具有相同的能量，吸附能力是均匀的

### (3) 独立吸附

一个（气态或吸附态）分子不影响另一个分子的吸附

### (4) 机理相同

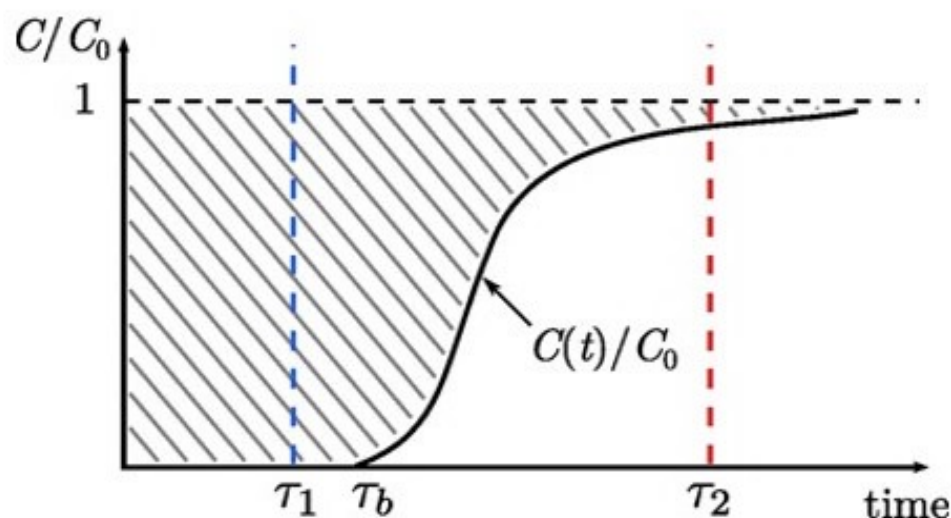
与吸附位的成键方式，键的强度，吸附质的几何构型...相同





# 气体吸附量测量

- 体积法
- 重量法
- 动态吸附法



$$\int_0^t u_i A C y_{k,i} dt = \int_0^t u_e A C y_{k,e} dt + \varepsilon A L y_{k,i} \frac{p}{RT} + m n_k$$

t时间内进入  
吸附床的量

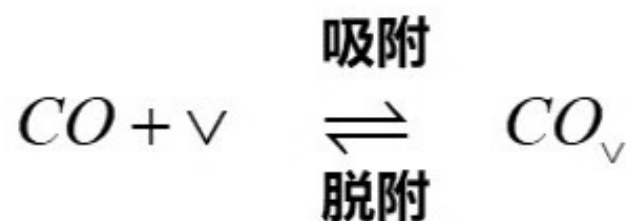
t时间内流出  
吸附床的量

床层空隙存  
留量

吸附量

m 为吸附剂的量

# 朗格缪尔吸附等温线-非解离吸附



## 基元步

吸附速率  $= k_A P_{CO} C_v$

脱附速率  $= k_{-A} C_{CO_v}$

净吸附速率  $r_{Aad} = k_A P_{CO} C_v - k_{-A} C_{CO_v}$   
 $= k_A (P_{CO} C_v - \frac{C_{CO_v}}{K_A})$

## 吸附位守恒

$$C_t = C_v + C_{CO_v}$$

$$1 = \theta_v + \theta_{CO}$$

空位覆盖率  $\theta_v$       CO覆盖率  $\theta_{CO}$

## 吸附平衡时:

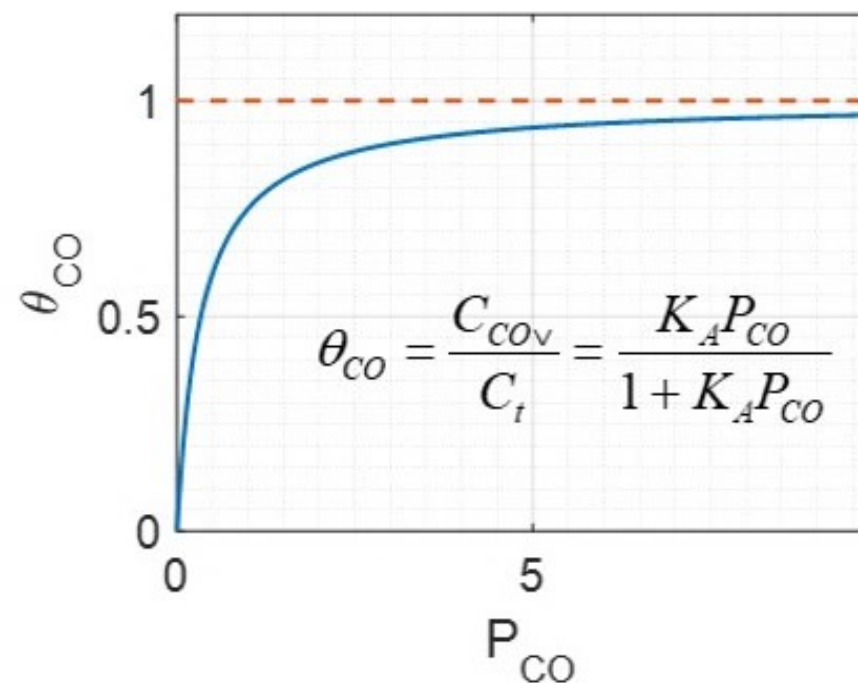
$$P_{CO} C_v - \frac{C_{CO_v}}{K_A} = 0$$

## 吸附等温线

$$C_{CO_v} = \frac{K_A P_{CO} C_t}{1 + K_A P_{CO}}$$

$$\frac{P_{CO}}{C_{CO_v}} = \frac{1}{K_A C_t} + \frac{P_{CO}}{C_t}$$

$$\frac{P_{CO}}{C_{CO_v}} \sim P_{CO} \quad \text{作图为直线}$$



# 朗格缪尔吸附等温线-解离吸附



## 基元步

吸附速率  $= k_A P_{CO} C_v^2$

脱附速率  $= k_{-A} C_{Cv} C_{Ov}$

净吸附速率  $r_{Ad} = k_A P_{CO} C_v^2 - k_{-A} C_{Cv} C_{Ov}$   
 $= k_A (P_{CO} C_v^2 - \frac{C_{Cv} C_{Ov}}{K_A})$

## 吸附位守恒

$$C_t = C_v + C_{Cv} + C_{Ov}$$

## 计量关系

$$C_{Cv} = C_{Ov}$$

## 吸附平衡时:

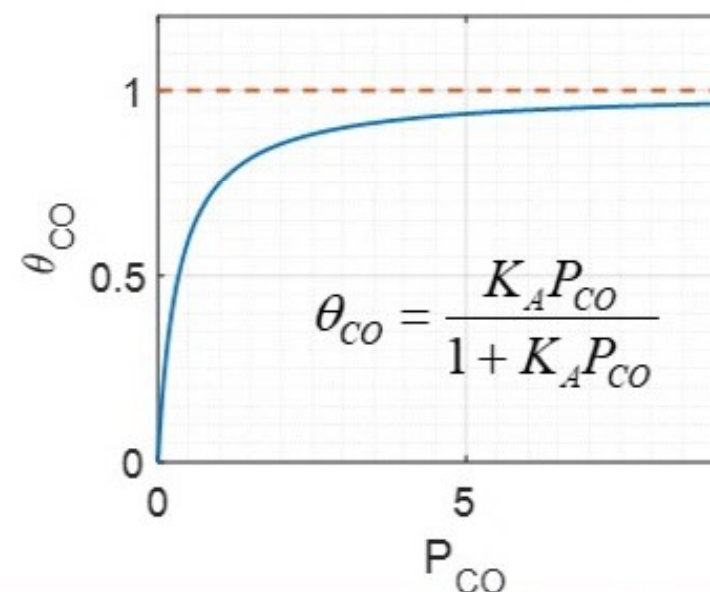
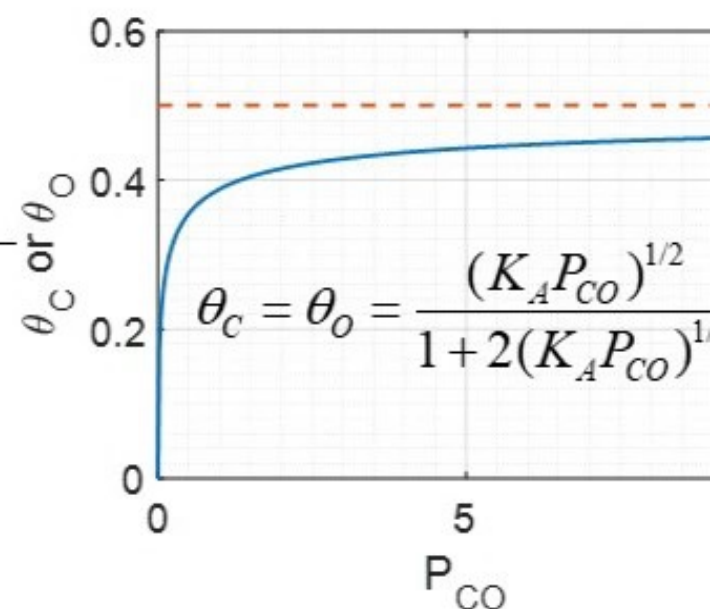
$$P_{CO} C_v^2 - \frac{C_{Cv} C_{Ov}}{K_A} = 0$$

## 吸附等温线

$$\theta_c = \theta_o = \frac{(K_A P_{CO})^{1/2}}{1 + 2(K_A P_{CO})^{1/2}}$$

$$\frac{(P_{CO})^{1/2}}{C_{Ov}} = \frac{1}{C_t (K_A)^{1/2}} + \frac{2(P_{CO})^{1/2}}{C_t}$$

$$\frac{(P_{CO})^{1/2}}{C_{Ov}} \sim (P_{CO})^{1/2} \quad \text{作图为直线}$$



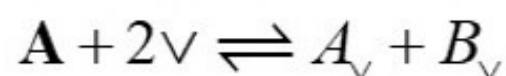


# 朗格缪尔吸附等温线-归纳



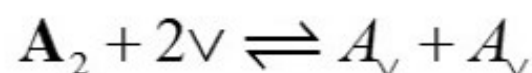
$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

CO



$$\theta_A = \theta_B = \frac{(K_A P_{CO})^{1/2}}{1 + 2(K_A P_{CO})^{1/2}}$$

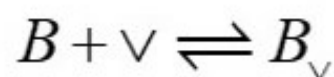
H<sub>2</sub>



$$\theta_A = \frac{(K_A P_{CO})^{1/2}}{1 + (K_A P_{CO})^{1/2}}$$



$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B^+ P_B^+}$$



$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B^+ P_B^+}$$

...

# 非理想吸附



**吸附速率**  $= k_{A0} e^{-(E_a + \alpha \theta_N)/RT} P_{N_2} f(\theta_N) = k'_A P_{N_2} e^{-g \theta_N}$

**脱附速率**  $= k_{-A0} e^{-(E_d - \beta \theta_N)/RT} f'(\theta_N) = k'_{-A} e^{h \theta_N}$

$$r_a = r_d \quad \theta_N = \frac{1}{g+h} \ln\left(\frac{k'_A}{k'_{-A}} P_{N_2}\right) = \frac{1}{f} \ln(K_A P_{N_2})$$

$f(\theta_N)$   $f'(\theta_N)$  不变, 适用于吸附覆盖度不大不小的情况



# 非理想吸附

## 弗伦德利契 (Freundlich) 吸附

$$\theta_A = \frac{K(q)P_A}{1 + K(q)P_A} \quad \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} = K(q)P_A = A_0 e^{\frac{q}{RT}} P_A \longrightarrow = A_0 e^{-\frac{q_m \ln \theta_A}{RT}} P_A$$

朗格缪尔吸附

吸附热随覆盖度  
增大而指数减小

$$q = -q_m \ln \theta_A$$

q为吸附热  
q<sub>m</sub>为平均吸附热

$$\ln \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} = \ln(A_0 P_A) - \frac{q_m \ln \theta_A}{RT} \quad \xrightarrow{\theta \approx 0.5} \quad \ln(A_0 P_A) - \frac{q_m \ln \theta_A}{RT} \approx 0$$

$$\ln(A_0 P_A)^{\frac{RT}{q_m}} = \ln \theta_A \quad \theta_A = (A_0 P_A)^{\frac{RT}{q_m}} = b P_A^{\frac{1}{n}}$$

## 弗伦德利契 (Freundlich) 吸附

$$\text{吸附速率} = k_A P_A \theta_A^{-\alpha}$$

$$\text{脱附速率} = k'_A \theta_A^\beta$$

$$r_a = r_d$$

$$\theta_A = \left( \frac{k_A}{k'_A} P_A \right)^{\frac{1}{\alpha+\beta}} = b P_A^{\frac{1}{n}}$$

