

Lectures for Graduates at DICP-2007

催化反应动力学

Principal of Catalytic Kinetics

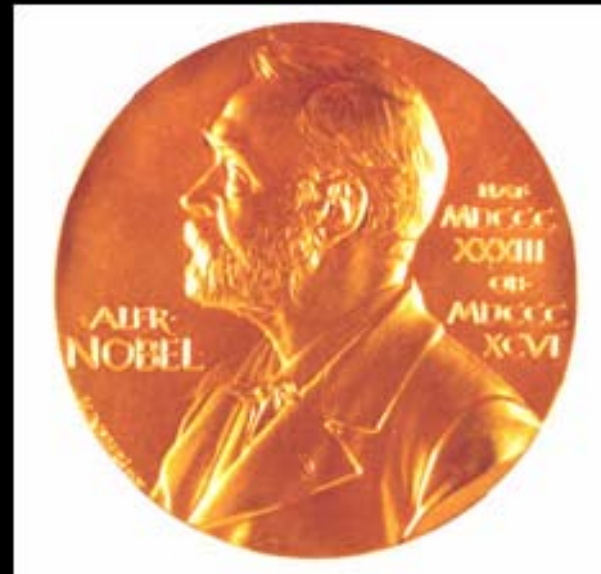
徐柏庆

bqxu@mail.tsinghua.edu.cn



Gerhard Ertl

格哈特·艾尔特



www.kva.se

格哈特·艾尔特

对气-固界面基本的分子（反应）过程的透彻研究

获得2007年诺贝尔化学奖

获奖背景一：表面化学的创立

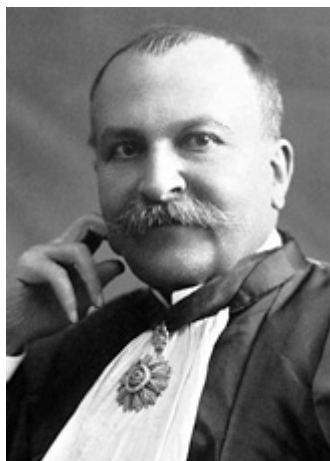
1909



Wilhelm Ostwald

催化、化学平衡与反应速率的本质

1912



Paul Sabatier

催化加氢

1918



Fritz Haber

化学固氮

1931



Carl Bosch

1932



Irving Langmuir

表面化学先驱

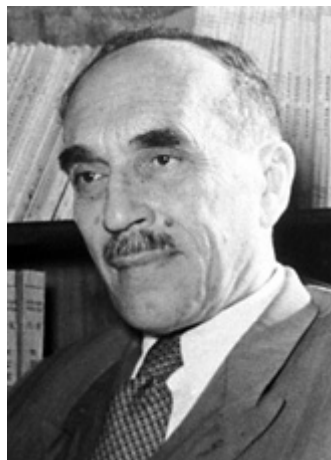
多相催化

获奖背景二： 化学反应动力学的创立

1956年



Sir Cyril Norman
Hinshelwood



Nikolay Nikolaevich
Semenov

1986年



Dudley R.
Herschbach



Yuan T. Lee



John C. Polanyi

化学反应动力学与机理

基元反应动力学（动态学）

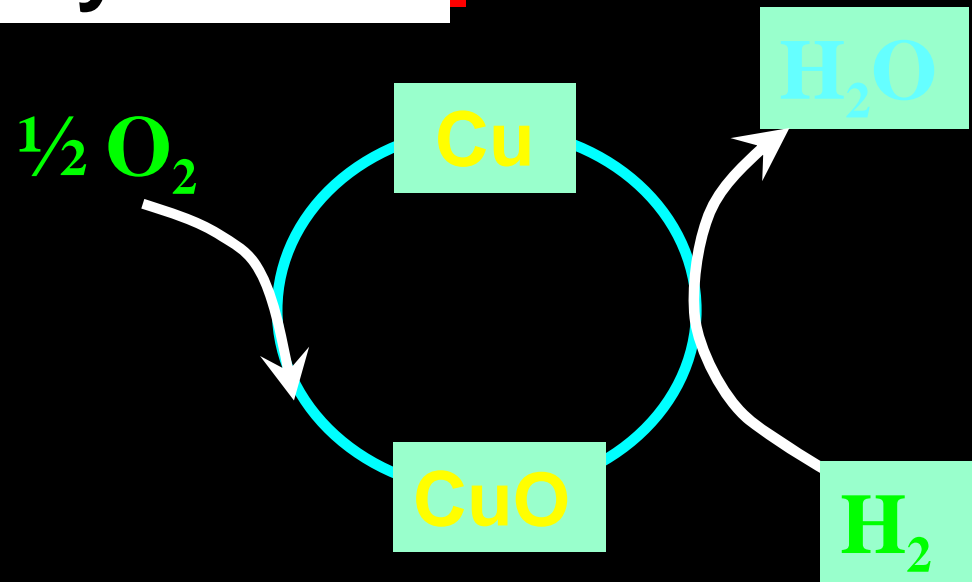
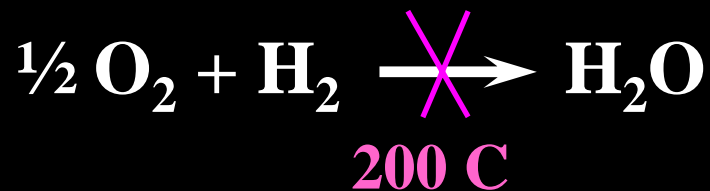
本课程的主要内容:

- 催化剂与催化作用: 催化剂、催化活化、催化活性、催化反应的基本特征、催化剂的活性位、助剂、毒物、自催化作用
- 均相催化反应动力学: **Arrhenius**中间物、**Van't Hoff** 中间物、特殊酸碱催化、络合(配位)催化
- 酶催化反应动力学: 酶反应基本特点、**Michaelis-Menten** (机理)动力学方程、**Michaelis** 常数、酶反应的影响因素、活化剂/抑制剂
- 表面反应(包括吸附、脱附反应)动力学及其影响因素
- 扩散动力学及其影响因素
- 测定动力学参数的实验方法

主要参考书:

- 1. Catalysis: An Integrated Approach (2nd Ed.), R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, J.A. Moulijn, and B.A. Averill, Elsevier, 1999.**
- 2. Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, P.L.Houston, McGraw-Hill, 2001.**
- 3. Kindtics of Heterogeneous Catalytic Reactions, M. Boudart and G. Djéga-Mariadassou, Princeton Univ. Press, 1984**
- 4. Chemical Kinetics and Catalysis, R.I. Masel, Wiley, 2001.**
- 5. K. Laidler, Chemical Kinetics, 3rd Ed., 1987**
- 6. 化学反应理论导论, 赵新生, 北京大学出版社, 2003.**

6.13 Kinetics of Catalytic Rxn

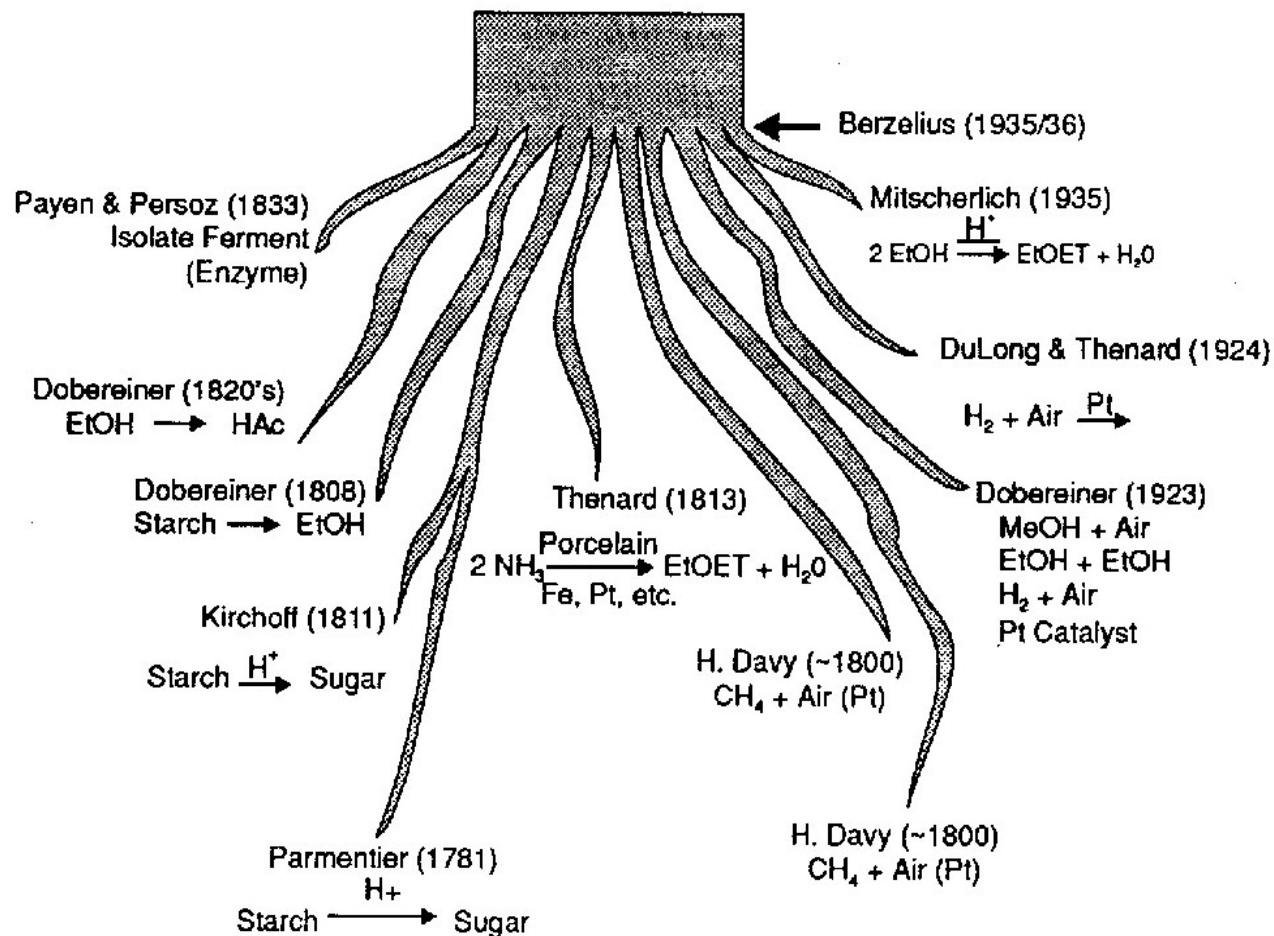


1. Catalyst, catalysis & catalytic rxn

催化作用 (catalysis) 一词源于希腊文，意思是破坏分解。catalysis (催化) 最早是由 Berzelies (1835) 明确地提出：由催化剂施加给反应体系的一种特别的力。

CATALYSIS

THE ROOTS



Schematic representation of some of the studies that serve as a background for the formulation of the concept of catalysis

This is a new power to produce chemical activity ...

When I call it a new power, I do not mean to imply that it is a capacity independent of the electrochemical properties of the substance. **On the contrary, I am unable to suppose that this is anything other than a kind of special manifestation of these, but as long as we are unable to discover their mutual relationship, it will simplify our researches to regard it as a separate power for the time being.** It will also make it easier for us to refer to it if it possesses a name of its own. **I shall therefore call it the catalytic power of the substances, and the decomposition by means of this power catalysis...**

Catalytic power actually means that substances are able to awaken affinities which are asleep at this temperature by their mere presence and not by their own affinity.

- **1888-1905 年 W. Ostwald 对催化(反应)进行了一系列的研究, 发展和明确了催化概念。 W. Ostwald (1895): Any substance that alters the velocity of a chemical reaction without modification of the energy factors of the reaction.**
- **1902: A catalyst is any substance that alters the velocity of a chemical reaction without appearing in the end product of the reaction.**
- **1902: A substance that changes the velocity of a rxn without itself being changed by the process.**

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC:1981)'s definition:

- **A catalyst is a substance that increases the rate of reaction without modifying the overall standard Gibbs energy change in the reaction,**
- **the process is called catalysis,**
- **and a reaction in which a catalyst is involved is known as a catalyzed reaction.**

Remark:

- 有时，某种物质的行为很象上面定义的催化剂，但经过一定时间后，会发生某些变化，比如分解。只要这种变化独立于主要的化学反应，仍然称它为催化剂。(AlCl₃ 催化剂分解、流失，F-Al₂O₃中 F⁻ 的流失，等等)
- 又比如，在碱存在时酯的水解反应中，碱分子起着加速反应的作用。但生成的羧酸产物会与碱作用变成羧酸盐，而消耗碱分子。因为碱的作用的确是加速（催化）酯的水解反应，通常也称它为催化剂。
- 对正反应有效的催化剂同样也对其逆反应有催化作用；催化剂（催化作用）加快反应到达平衡的速度，但对化学平衡没有影响。
- 尽管多数反应体系催化剂的量往往比反应物少许多，但催化剂的定义与其用量无关。有些体系催化剂可以是反应的溶剂。

催化在国民经济中的作用

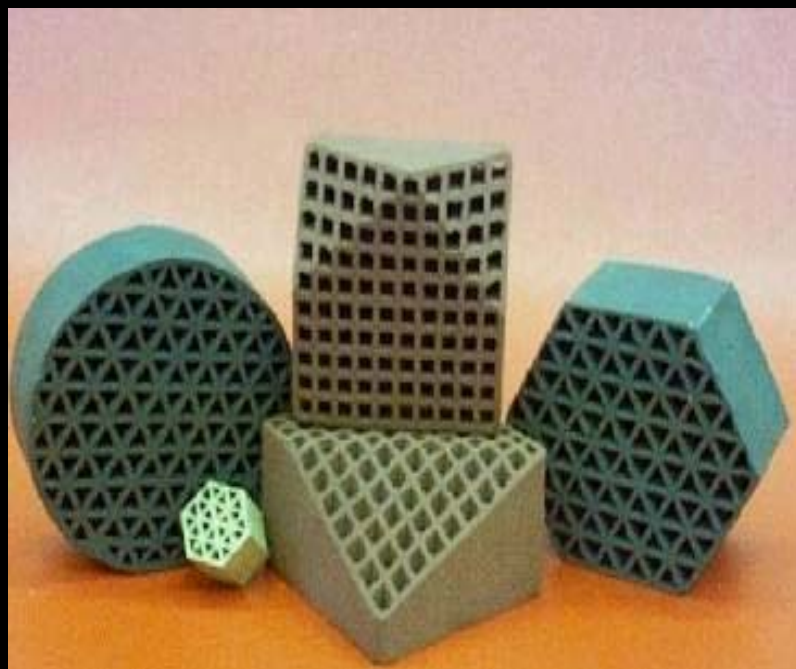
1999年CE&N:

- 催化在7000个化学化工、药物产品的生产中每年产生 **3 Trillion US\$**. 美国**GNP**的**1/3**与催化有关。中国近年达到**20%**。
- **80%** 化学化工产品, **90%** 生产过程用催化剂
- 催化剂年销售价值: **8.5 Billion US\$**

2004 年世界化学化工产值: **US\$1,800 B;**

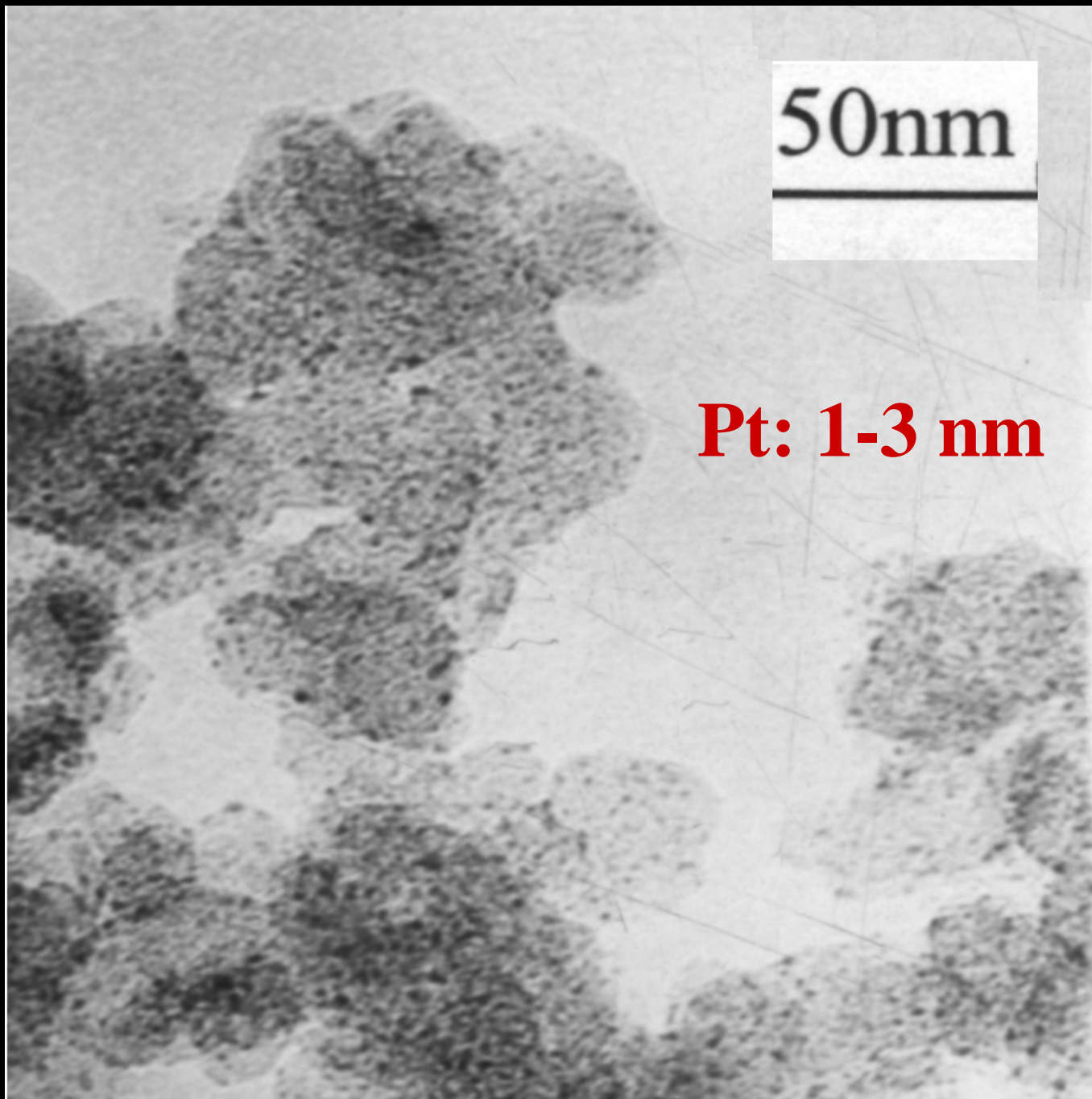
85% 的产品, **80%**的过程使用多相催化剂。 **1.0 \$ heterogen. catalyst produces a value of 250\$ on average.**

Multiple faces of catalysts



催化剂的品性：活性、选择性、稳定性、抗毒性

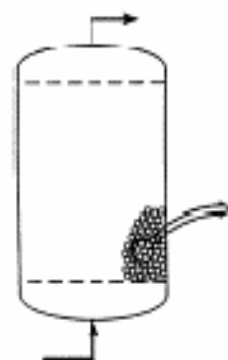
燃料电池用Pt催化剂



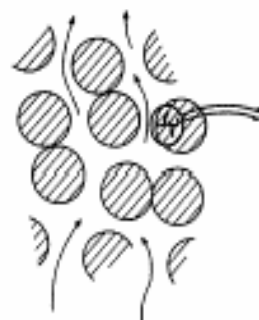
催化反应的时间和空间尺度



Chemical reactor



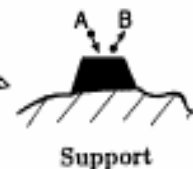
Reactor
(a few metres)



Pellets
(2-20 mm)



Pores
(2-50 nm)



Catalyst particles
(1-20 nm)

几种典型的催化反应器

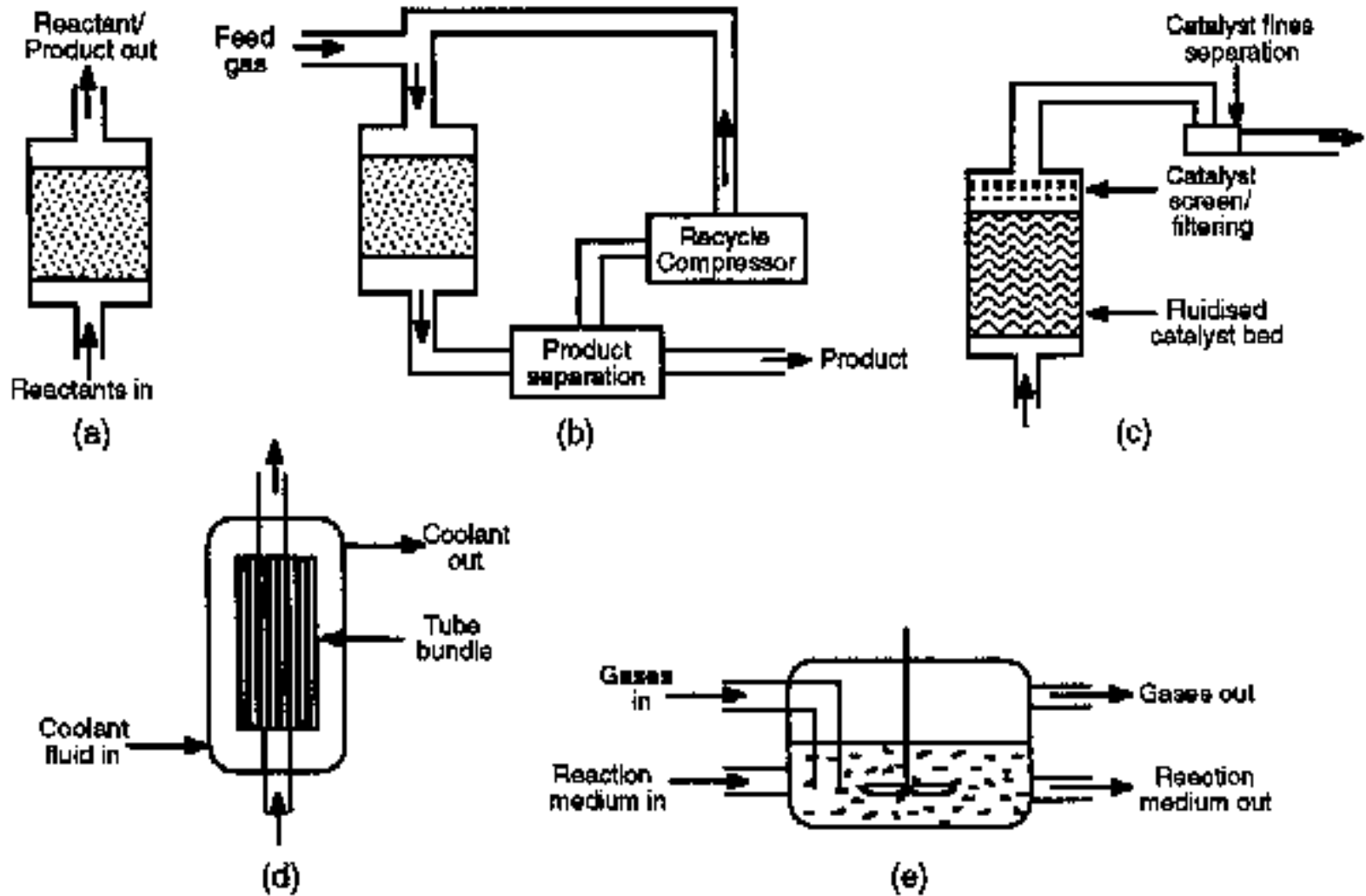
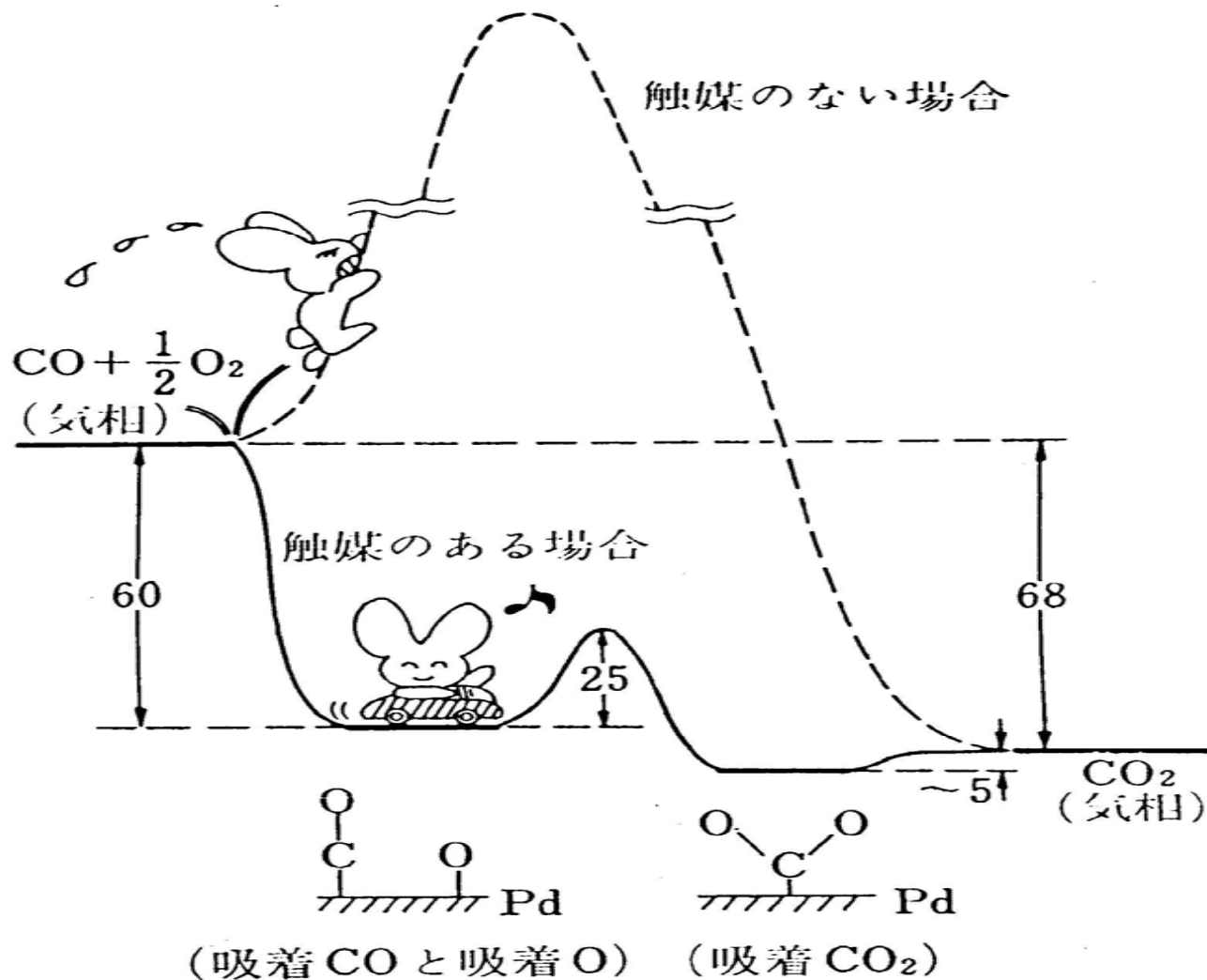


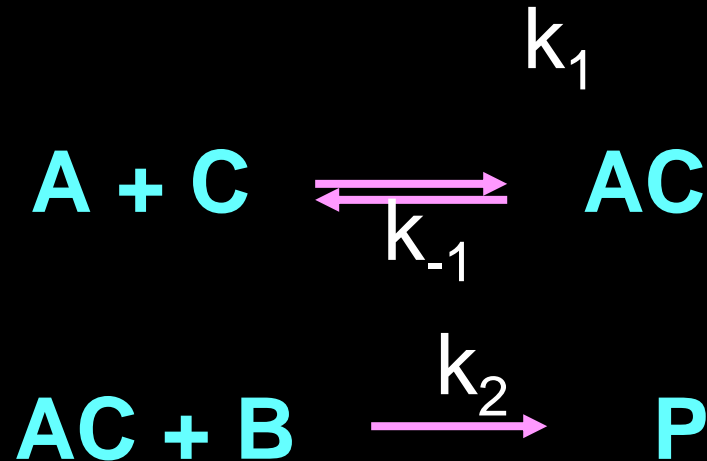
Fig. 6.2 Simplified schematic diagrams of various types of reactor (a) single pass (b) recycle (c) fluidised bed (d) multitubular (e) batch.

2. Mechanism of catalysis (催化活化)



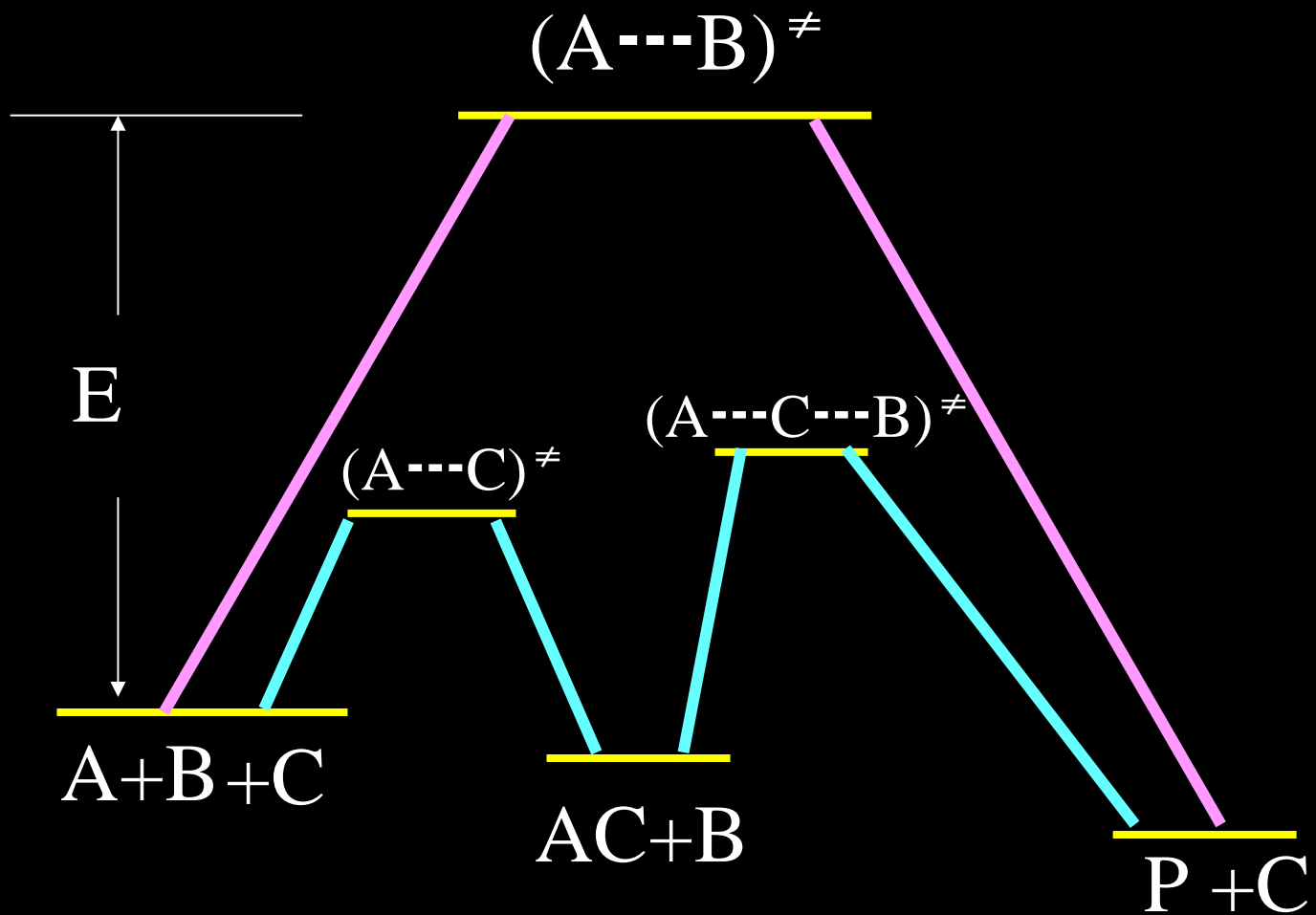


加入催化剂C:



$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][C]$$

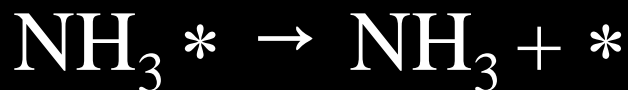
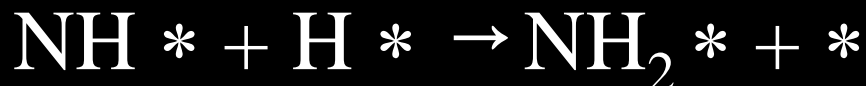
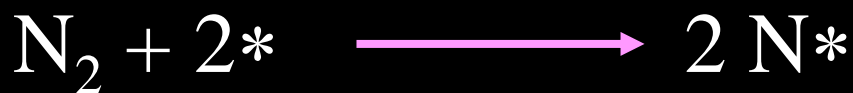
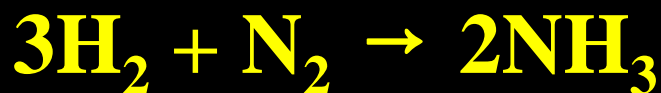
$$E_{cat} = E_1 + E_2 - E_{-1}$$



催化剂通过参与反应，寻找到降低活化能的反应途径，从而使反应得到加快。



加入KI



(解离吸附)

合成氨反应各基元步骤能量关系

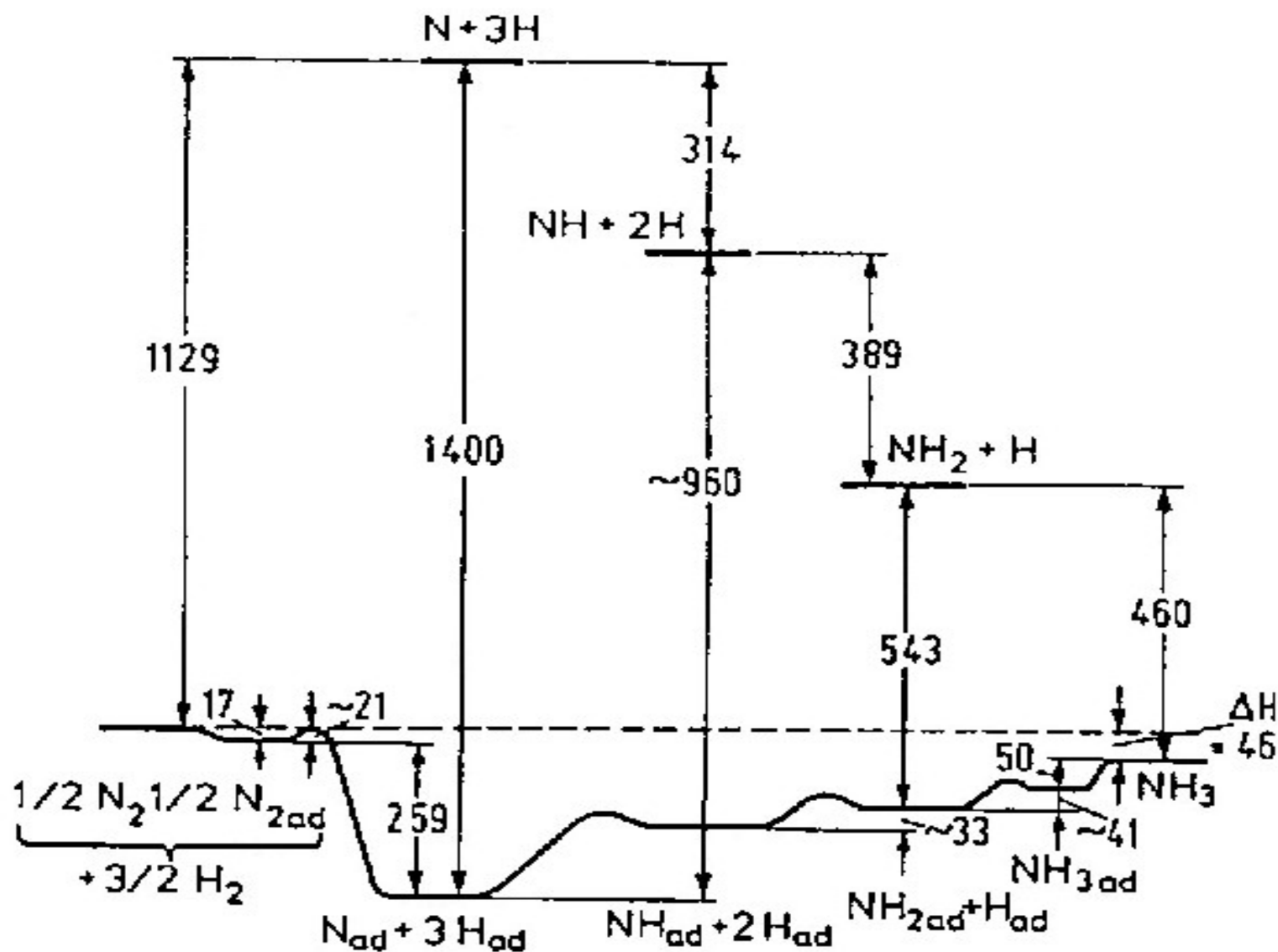


Figure 15. Energy profile of the progress of ammonia synthesis on Fe (energies are in kJ mol^{-1} ; reproduced from Ref. 94).

一些催化反应和非催化反应的活化能

反 应	E/kJ mol ⁻¹		催化剂
	非催化反应	催化反应	
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184.1	104.6	Au
$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	244.8	136.0	Pt
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	245	134.0	Pt
$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	334.7	167.4	Fe-Al ₂ O ₃ -K ₂ O
$2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_2$	335	159-176	Fe
		148.5	Fe/CNTs
		90.3	Ni/CNTs
		79.6	Ru/CNTs
		56.1	RuK/CNTs
		47.2	Ru/K-ZrO ₂ -KOH

尹双凤等, *J. Catal.* 224 (2004)
 384; *Appl. Catal. A.* 301 (2006)
 202; *Appl. Catal. B* 48 (2004)
 237 & 52 (2004) 287

催化在国民经济中的作用

1999年CE&N:

- 催化在7000个化学化工、药物产品的生产中每年产生 **3 Trillion US\$**. 美国**GNP**的**1/3**与催化有关。中国近年达到**20%**。
- **80%** 化学化工产品, **90%** 生产过程用催化剂
- 催化剂年销售价值: **8.5 Billion US\$**

2004 年世界化学化工产值: US\$1,800 B; 85%
的产品, **80%**的过程使用多相催化剂。 **1.0 \$**
heterogen. catalyst produces a value of 250 \$
on average.

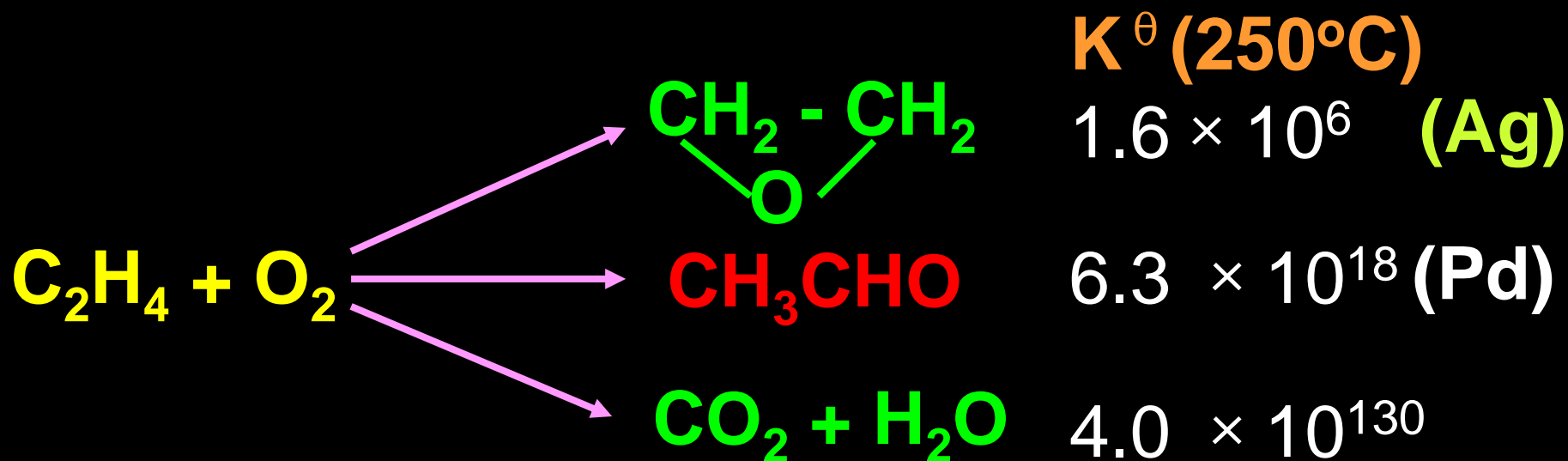
3. Basic Concepts in Catalysis

催化剂的主要性能指标:

- 催化（剂）活性
- 选择性
- 稳定性
- 抗毒性
- 机械强度

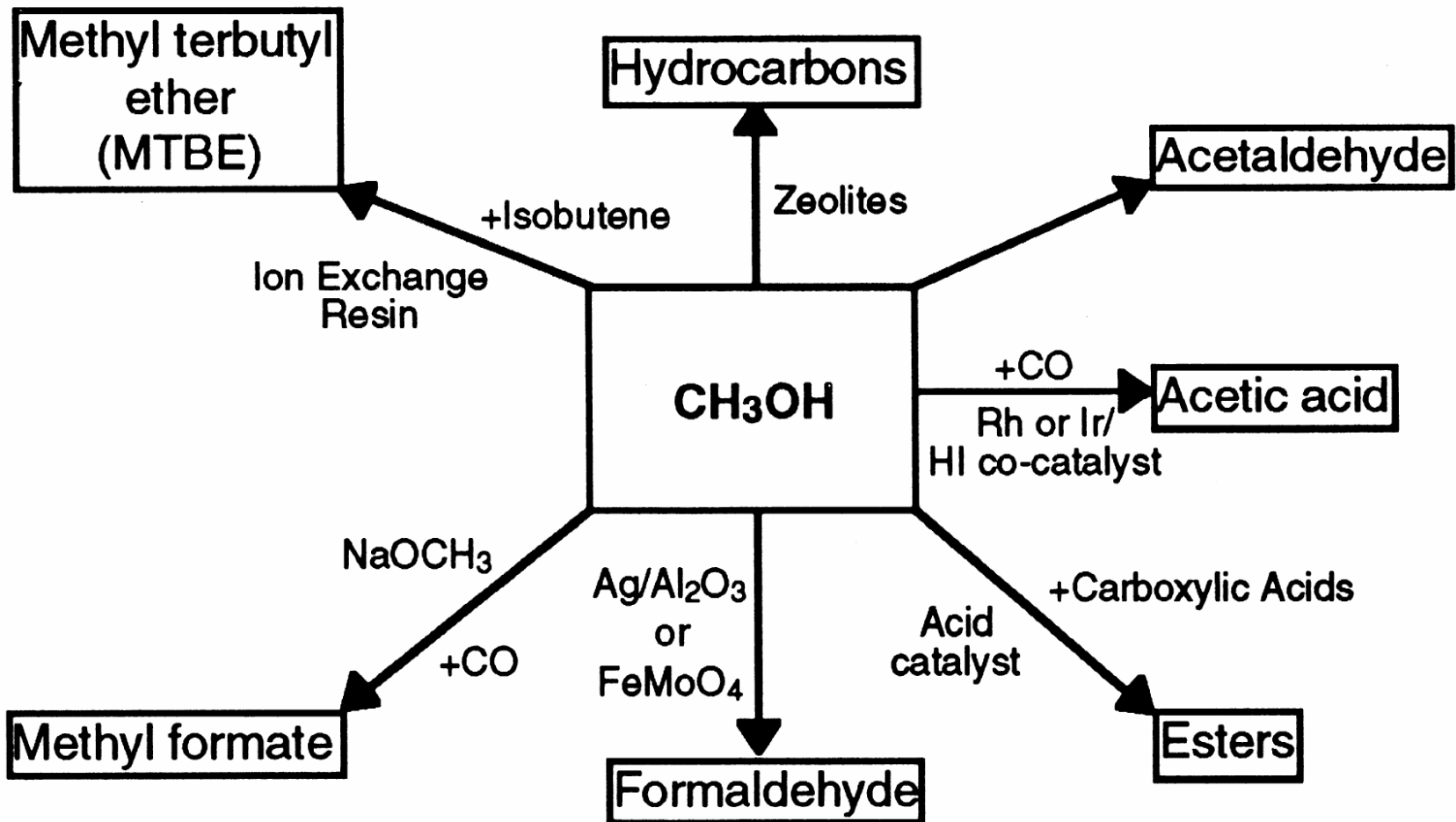
Selectivity of catalysis:

催化剂对反应方向的控制



$$\text{选择性} = \frac{\text{转化成所需产品的原料A的量}}{\text{原料A总的转化量}} \times 100\%$$

甲醇(为基本化工原料)的化学



4. 催化作用分类

多相催化/均相催化（络合催化）/生物催化

金属催化

酸碱催化（氧化物）

氧化还原催化（非计量氧化物）

多功能催化

表 1-3 固体触媒の代表的な機能と例

遷移金属		遷移金属酸化物		典型金属酸化物	
機能	例	機能	例	機能	例
水素化 (H ₂ 解離)	Ni Pd	選択的酸化 (O ₂ 活性化)	MoO ₃ V ₂ O ₅	クラッキング	SiO ₂
水素化分解 (C-H 解離)					
酸化 (O ₂ 活性化)	Ag	重合 (酸塩基作用)	MgO		
	Pt				

表 1-2 均一系触媒と不均一系触媒の比較

比較項目	均一系触媒	不均一系触媒
触媒の形態	水溶液, 有機溶媒に溶けている状態が多い	金属あるいは金属酸化物で, 無機担体に担持された場合が多い
反応相	多くは液相	多くは気相(反応物)/固相(触媒)
反応温度	溶媒の沸点以下 (多くは 200°C 以下)	触媒の耐熱温度(事実上無制限) (多くは室温~500°C)
触媒活性	低い	高い(反応温度を高くすることができるため)
選択性	高い	低い
触媒と生成物の分離	困難	容易
触媒の回収・再生	困難	容易

*** 几个化学动力学的基本概念

一般对反应，无论它是 **overall reaction** (总包反应) 还是 **elementary step**:



定义: $\mathbf{0} = \sum \nu_i B_i$

其中: ν_i 是组分 B_i 的化学计量系数。当 B_i 是产物时取正值, B_i 是反应物时, 取负值。

对于: $a A + b B \Leftrightarrow c C + d D$

有: $\mathbf{0} = c C + d D - a A - b B$

- 化学反应的反应度/反应进度 (ξ) :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

ξ 是时间的函数; n_i 和 n_{i0} 分别代表反应时间为 t 和 0 时物质 B_i 的量(摩尔), ν_i 是的化学计量系数。它表示反应进行的程度

- 化学反应的速率 (v) :

$$v = \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{mol/s})$$

$$\nu = \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{mol/s})$$

• 体积比速率 (ν_v):

$$\nu_v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{mol/m}^3 \cdot \text{s})$$

• 质量比速率 (ν_m):

$$\nu_m = \frac{1}{m} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{mol/g} \cdot \text{s})$$

• 面积比速率 (ν_m):
Areal rate

$$\nu_A = \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{mol/m}^2 \cdot \text{s})$$

- Turn over number
[转换 (化) 数]:

$$v = \frac{dn}{dt} \quad (\text{molec./s})$$

$$n = N_{AS} \xi$$

- Turn over frequency

[转换频率]:

$$v_t = \frac{1}{N_{AS}} \frac{dn}{dt} \quad (\text{molec./s})$$

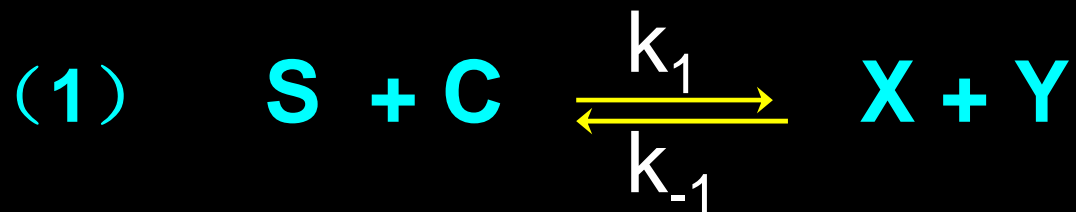
N_{AS} : 催化剂所具有的活性位 (活性中心) 的数目

v_t : 某反应分子在一定温度、压力和反应物配比, 以及一定的反应度下, 在单位时间内单个活性中心上发生的转换数 (转化了的分子的数目)。

5. Kinetics of homogeneous catalysis

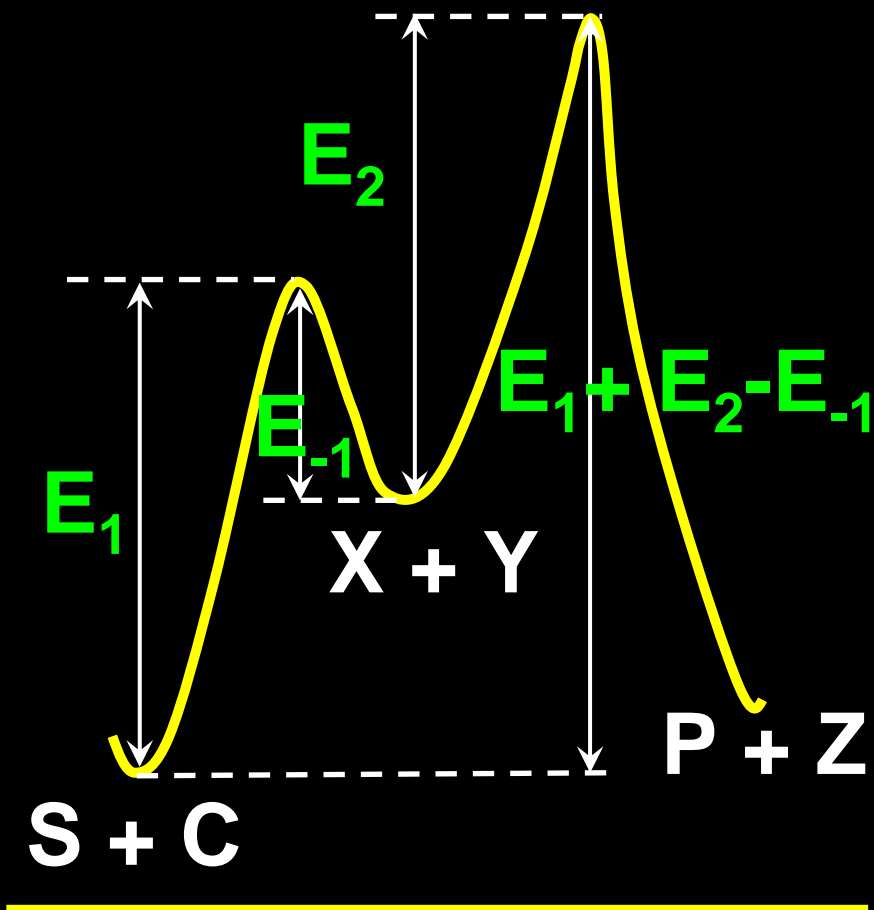
广义均相催化（络合催化）：反应物（至少是反应物之一）通过与结构明确的催化剂的活性中心 [H^+ 、 OH^- 、酶分子中某个基团、配合物 (络合物) 中心金属离子 (原子)，等等] 形成（配位）化学键而得到活化，并在活化的位置（或状态）进行反应，直至解离（解络）形成产物的过程。

均相催化反应的一般机理 / 一般性动力学处理）：



Arrhenius intermediate (平衡处理)

即: $k_2 \ll k_{-1}$



作业: 如果底物和催化剂的初始浓度分别为 $[S]_0$ 和 $[C]_0$, 试证明:

(1). 当 $[S]_0 \gg [C]_0$ 时,

$$r = k_2[X][W]$$

$$= k_2K [S]_0[C]_0[W]/(K[S]_0 + [Y])$$

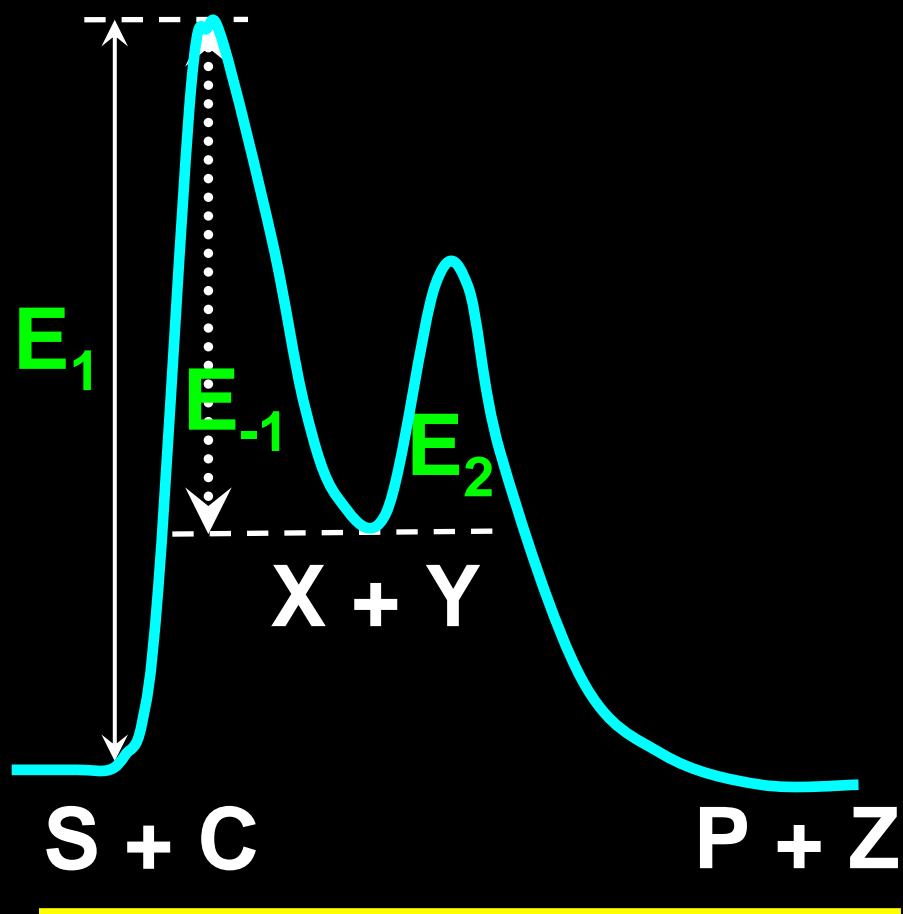
(2). 当 $[S]_0 \ll [C]_0$ 时,

$$r = k_2[X][W]$$

$$= k_2K [S]_0[C]_0[W]/(K[C]_0 + [Y])$$

van't Hoff intermediate (稳态处理)

即: $k_2 \gg k_{-1}$



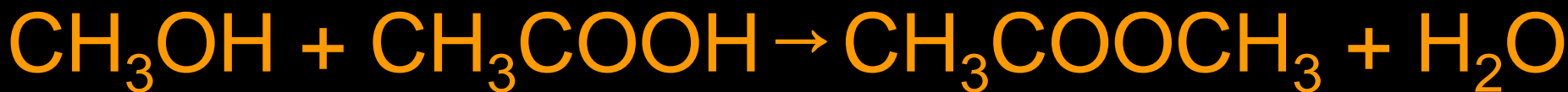
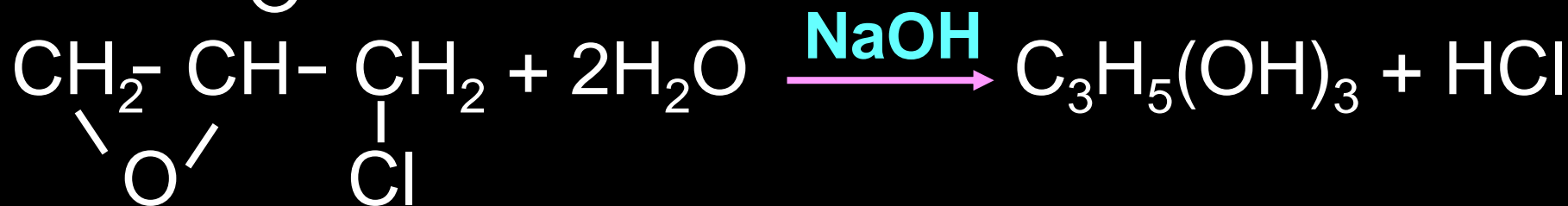
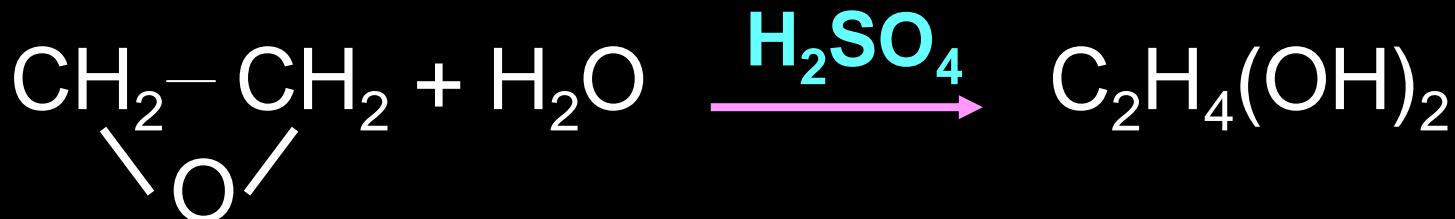
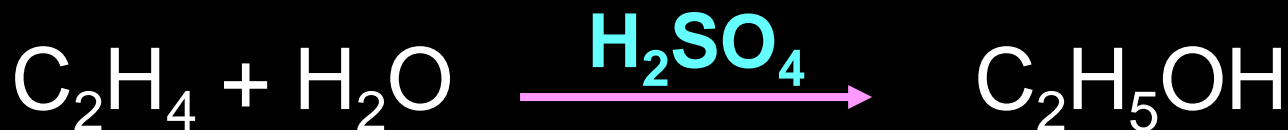
作业: 如果底物和催化剂的初始浓度分别为 $[S]_0$ 和 $[C]_0$, 且反应中没有 W 和 Y, 试证明:

$$r = k_2[X] = k_1 k_2 [S]_0 [C]_0 / A$$

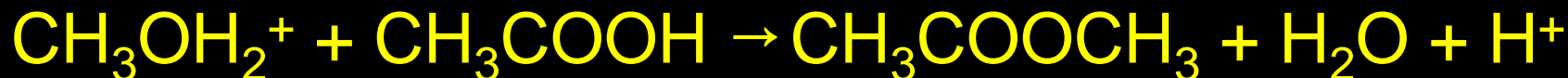
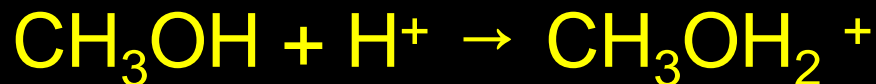
其中:

$$A = \{k_1([C]_0 + [S]_0) + k_{-1} + k_2\}$$

(1) Acid-Base Catalysis (酸碱催化)

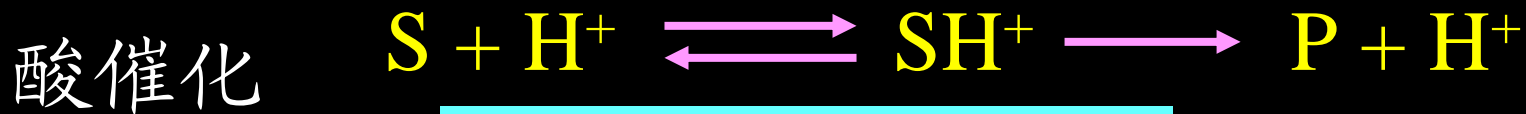


Mechanism of catalytic esterification:

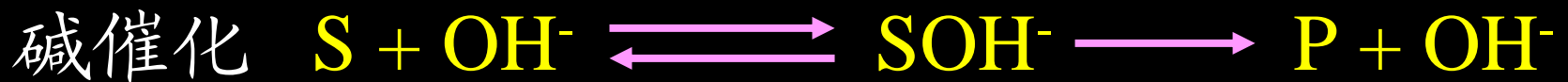


A: 特殊的酸碱催化反应: $S \longrightarrow P$

无催化剂时: $r = k_0[S]$ S : substrate (底物)



$$r_{H^+} = k_{H^+} [S][H^+]$$



$$r_{OH^-} = k_{OH^-} [S][OH^-]$$

$$r_{总} = r_0 + r_{H^+} + r_{OH^-}$$

$$= (k_0 + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-])[S]$$

$$r_{\text{总}} = k'[S]$$

$$k' = k_0 + k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$$

$$= k_0 + k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-} K_w / [\text{H}^+]$$

K_w : the ionic product of water

溶液中的酸碱催化反应的速率与 pH 有关.

* 酸碱催化活性与酸碱强度 (平衡常数) 的 Brönsted 关系 (1923): $k_a = G_a K_a^\alpha$ $k_b = G_b K_b^\beta$

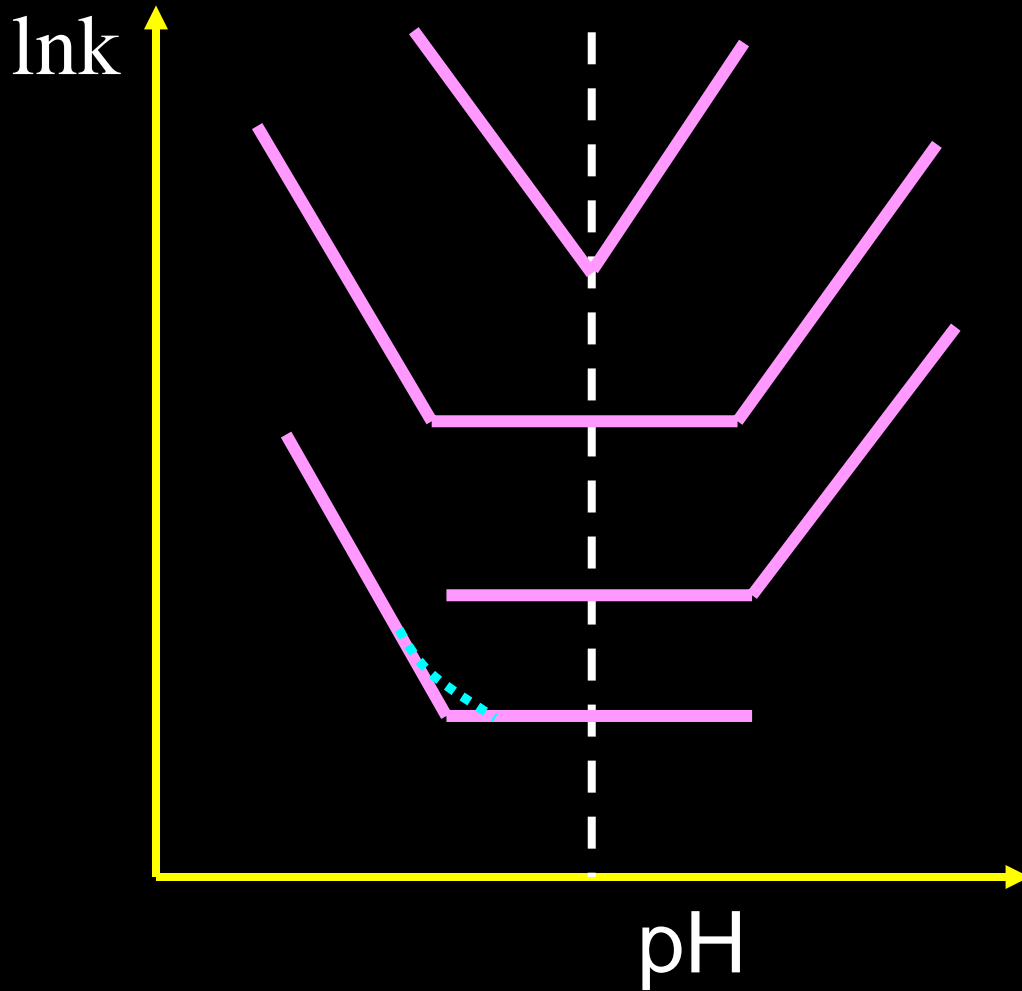
Wijs (1893) 通过测定乙酸乙酯的水解反应的酸、碱催化速率常数，获得了水的离子积常数 K_w ：

$$K_w = [H^+] [OH^-] = \text{常数}$$

- 当 $k_{H^+} [H^+] = k_{OH^-} [OH^-]$ 时，它们的和 (k) 有最小值 k_{\min} ：

$$\begin{aligned} \bullet k_{H^+} [H^+]_{\min} &= k_{OH^-} [OH^-] \\ &= k_{OH^-} K_w / [H^+]_{\min} \end{aligned}$$

$$K_w = k_{H^+} [H^+]_{\min}^2 / k_{OH^-}$$



B: 广义酸催化



广义碱催化



$$r = (k_0 + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-] + k_{HA} [HA] + k_B [B]) [S]$$

* Protolytic catalysis; Prototropic catalysis

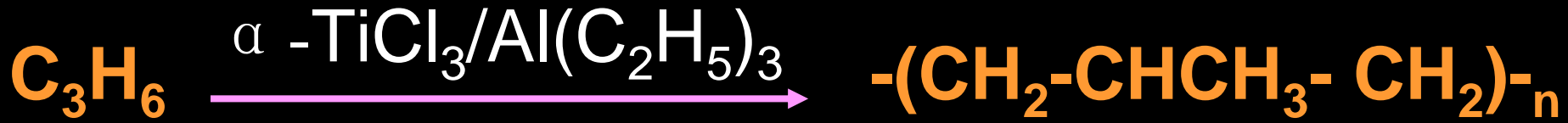
** 固体酸催化剂 (环境友好催化剂)

某些复合氧化物、沸石分子筛、磷酸铝、介孔分子筛、固体磷酸、有机-无机杂化材料、一些高分子树脂等均可作为固体酸催化剂。

(2). Coordination catalyst (络合 (配位) 催化)

反应物通过与催化剂的活性中心形成配位键而得到活化（形成活化络合物），并在配位圈内进行反应，以至解离形成产物的过程。配位催化剂多为过渡金属的配合物（络合物）。

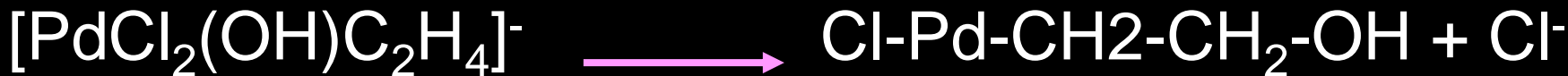
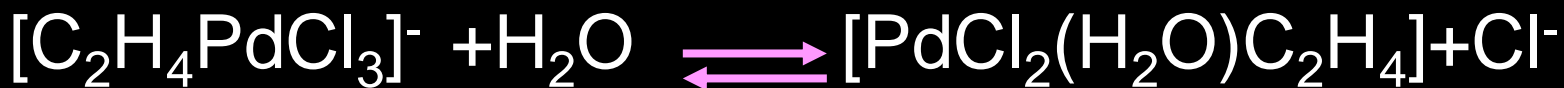
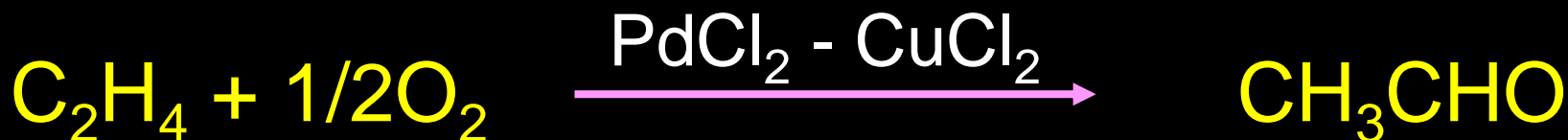
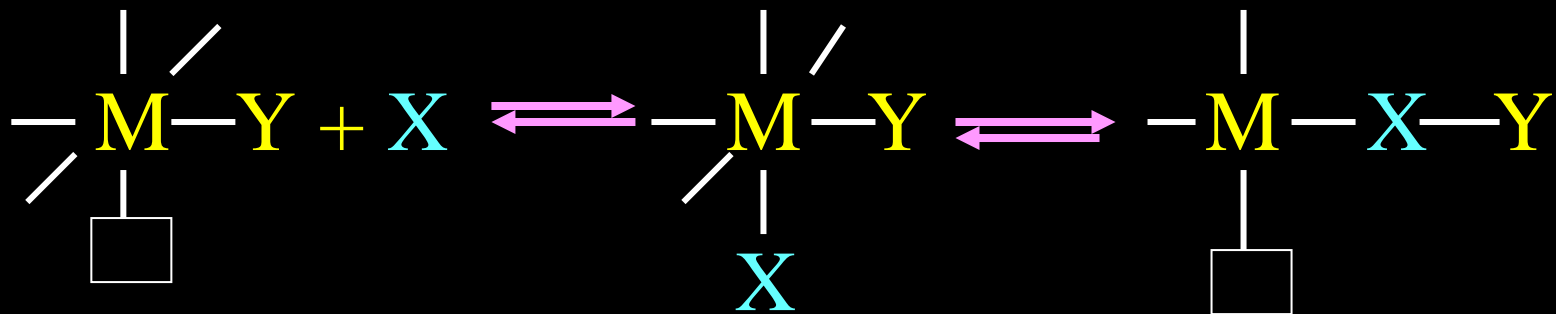
Ziegler-Natta catalyst (1957)



优点：高活性、高选择性、反应条件温和

缺点：产品不易分离。

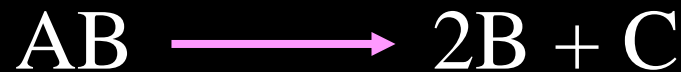
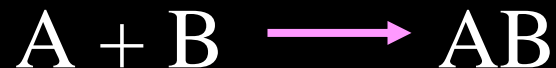
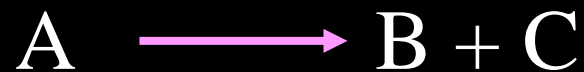
Mechanism:



6. 自催化---振荡反应

反应产物之一能够对反应起催化作用，称为自催化作用。

一般机理：



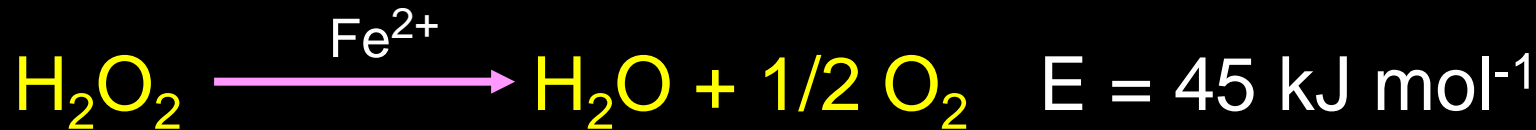
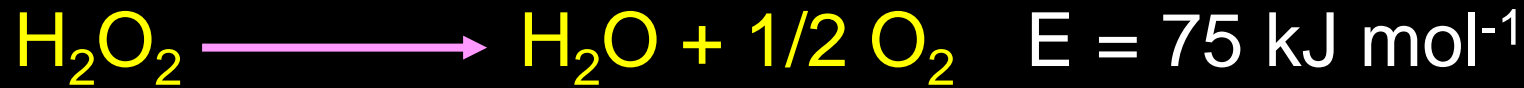
特点： 自催化反应体系会出现诱导期

振荡反应： 反应体系某些物种的浓度随时间（或空间）出现周期性变化的现象。自催化反应的存在是发生化学振荡的必要条件。

6.14 Kinetics of enzyme catalysis

1. Characteristics of enzyme catalysis

(1) High activity: 酶分子中的单个活性位的催化活性可以比一般催化剂中的高 $10^5 \sim 10^8$ 倍



(2) Specific selectivity: 通常, 一种酶只催化一个(类)反应

(3) Enabling reactions under mild conditions

(4) Often involving very complicated rxn mechanism

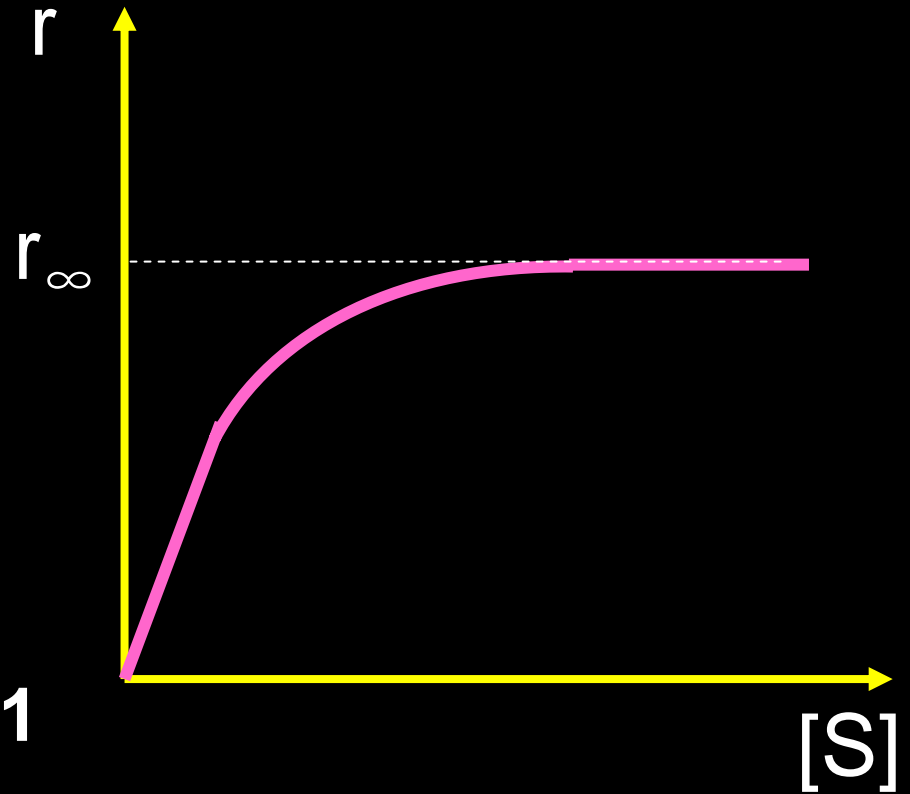
2. Rate equation of enzyme catalytic rxn

Experimental observation:



S : substrate

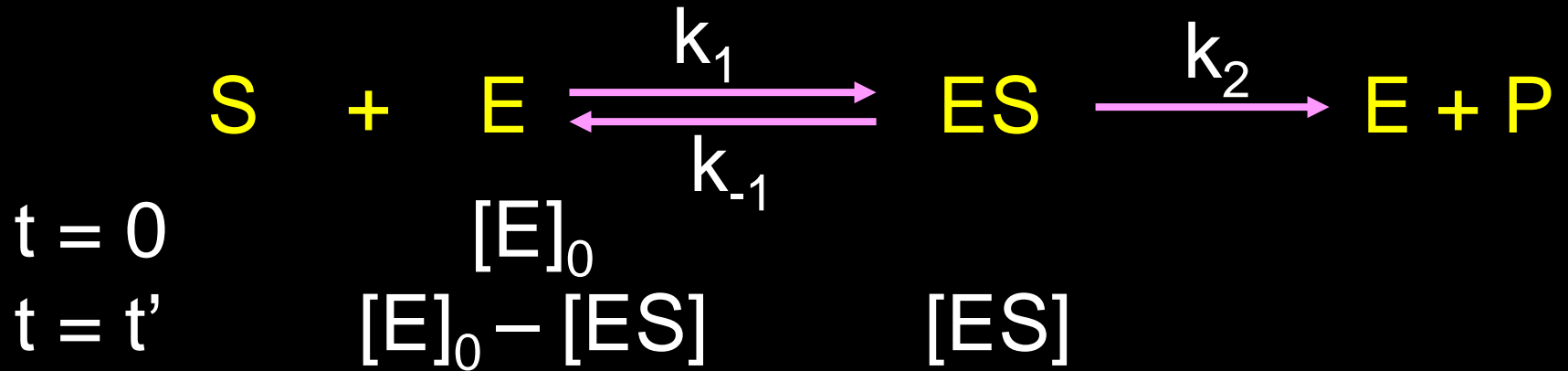
E : enzyme



• $[S]$ 较小时, $r \propto [S]$, $n = 1$

• $[S]$ 较大时, $r = \text{constant}$ $n = 0$

Michaelis-Menten Mechanism (1913)



酶催化反应中： $k_2 \gg k_{-1}$ ； $[S] \gg [E]_0$

(通常： $[E]_0 = 10^{-8}-10^{-10} \text{ mol/l}$ ； $[S] > 10^{-6} \text{ mol/l}$)

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S][E] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$$

ES : 活性中间产物

$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

$$[S] = [S]_0 - [ES] \approx [S]_0$$

$$[ES] = \frac{k_1[S][E]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

$$r = k_2[ES] = \frac{k_1k_2[S][E]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

Set

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Michaelis constant

Michaelis-Menten Eq.

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

Michaelis-Menten equation

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M + [S]}$$

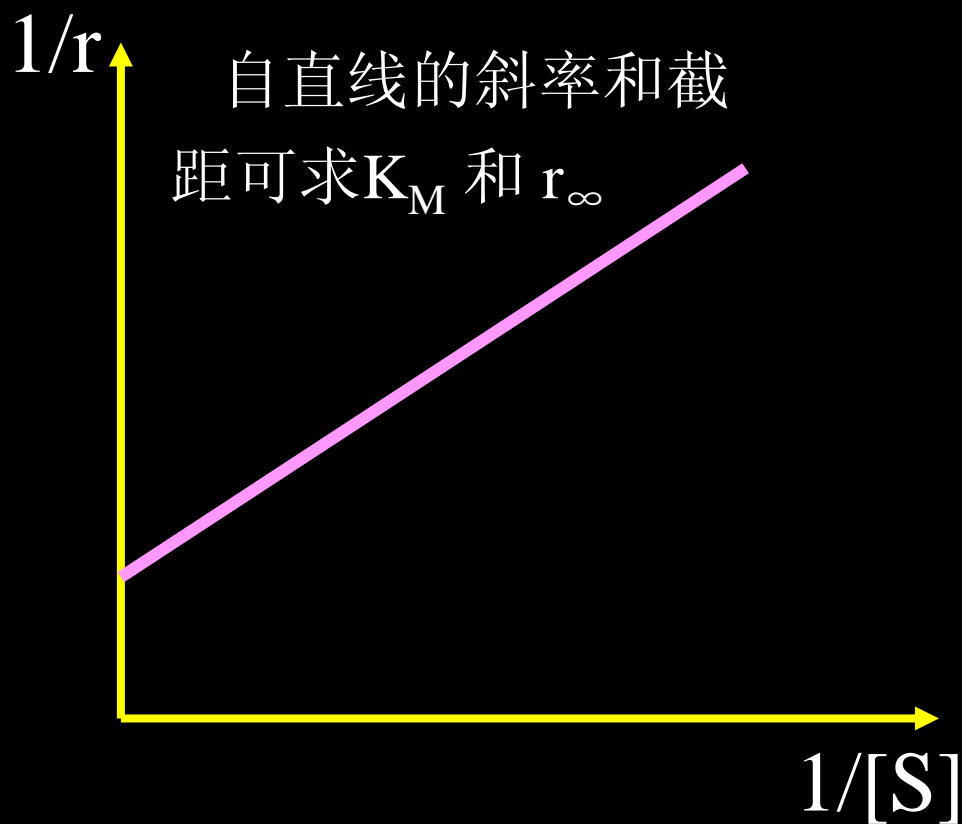
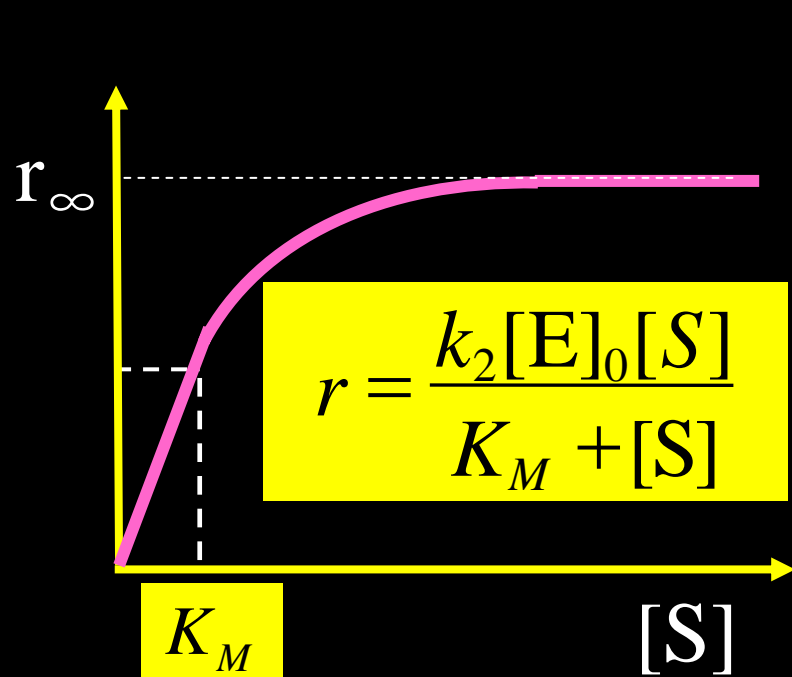
- $[S] \ll K_M$ $r = \frac{k_2}{K_M} [E]_0 \cdot [S] = k[S]$ 1st order rxn
- $[S] \gg K_M$ $r = k_2[E]_0 = r_\infty$ Zero order

$$\frac{r}{r_\infty} = \frac{[S]}{K_M + [S]}$$

当 $r/r_\infty = 1/2$ 时, $K_M = [S]$; K_M 是当反应速率为其最大速率的一半时的底物的浓度。

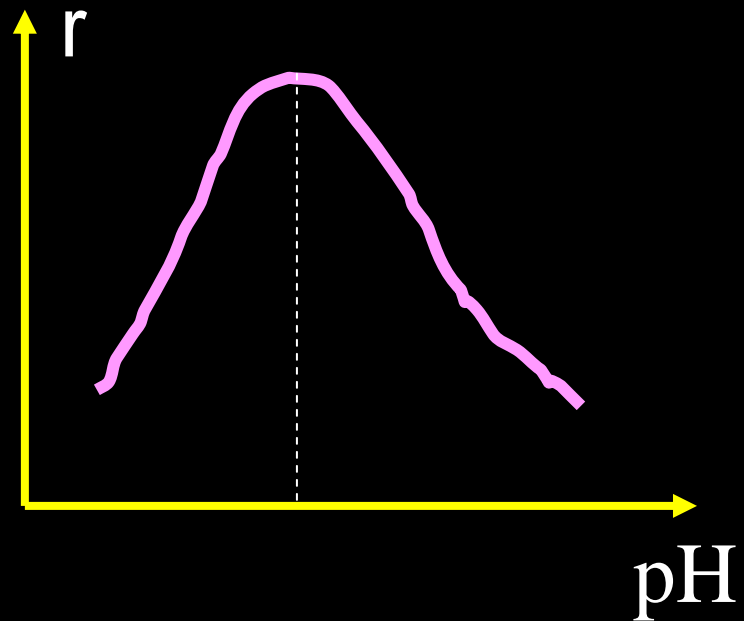
将M-M方程变换：

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_\infty} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_\infty}$$



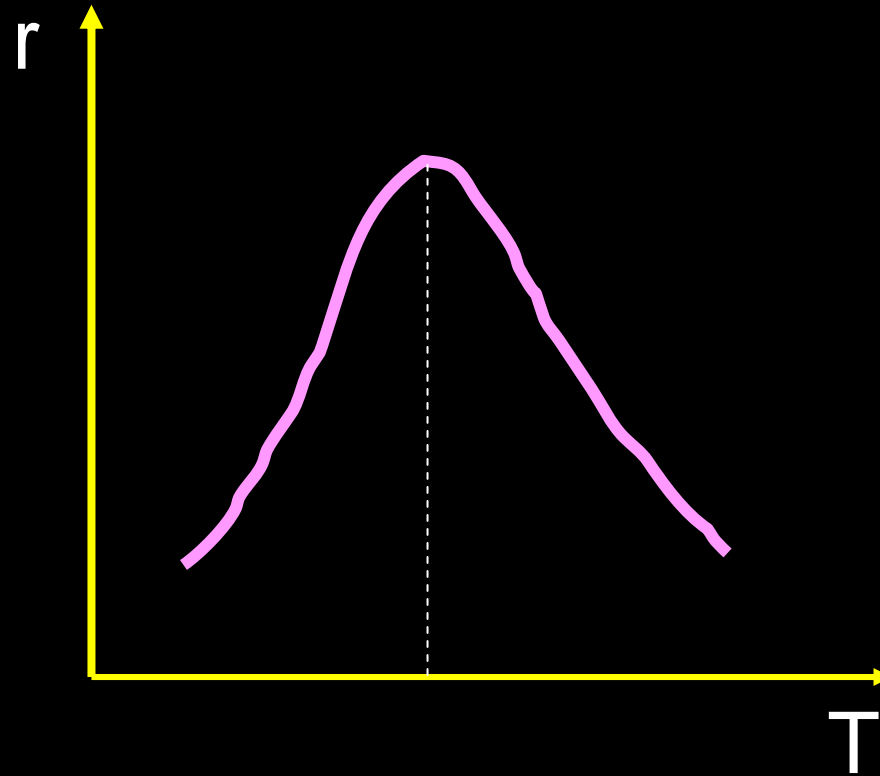
3. Factors affecting enzyme catalysis

(1) 溶液的pH值



酶	底物	最适pH
胃蛋白酶	鸡蛋清蛋白	1.5
	血红蛋白	2.2
淀粉酶	淀粉	4.5
α -葡萄糖苷酶	α -甲基葡萄糖苷	5.4

(2) Temperature



$$T = 20 \sim 35 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\frac{k_{T+10k}}{k_T} \approx 1.3 - 2.6$$

(3) 激活剂 (activator)

能提高酶活性的物质 (大部分是无机离子或简单有机物分子, 如: Cl^- , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , 半胱氨酸, 谷胱甘肽等)

(4) 抑制剂 (inhibitor)

某些物质并不引起酶蛋白变质, 但能使酶分子上的某些活性基团发生变化而导致酶活性下降甚至消失, 称为抑制剂。

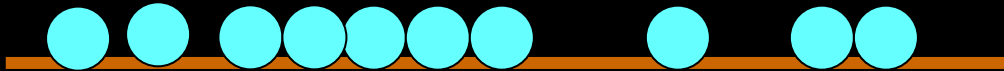
参考书: **K. Laidler, Chemical Kinetics, 3rd Ed., 1987**

4. Adsorption isotherms at ideal surface

(1) Langmuir isotherm/equation (1916)

Basic assumptions:

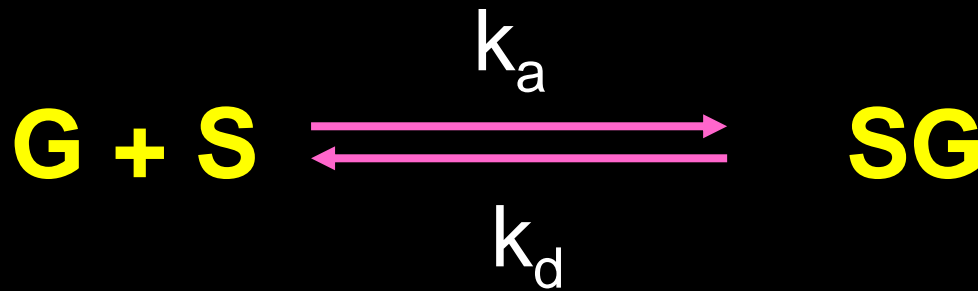
(a) Surface adsorption is limited by forming a monolayer at the surface



(b) The surface of solid is uniform

(c) Adsorbed molecules have no interaction with their neighbors on the surface.

Langmuir 的基本观点： 固体表面气体的吸附乃是气体分子在表面吸附与脱附两个相反过程达到平衡的结果； 吸附之所以发生是由于固体表面原子有剩余的成键能力。



θ : 吸附平衡时的表面覆盖度 / **surface coverage**

吸附速率:

$$r_a = k_a p (1 - \theta)$$

脱附速率:

$$r_d = k_d \theta$$

At equilibrium $r_a = r_d$

$$k_a p(1 - \theta) = k_d \theta$$

Langmuir equation of adsorption:

令: $a = k_a/k_d$ (吸附平衡常数)

$$\theta = \frac{ap}{1 + ap}$$

或

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{V}{V_{\max}} = \frac{ap}{1 + ap}$$

Question:

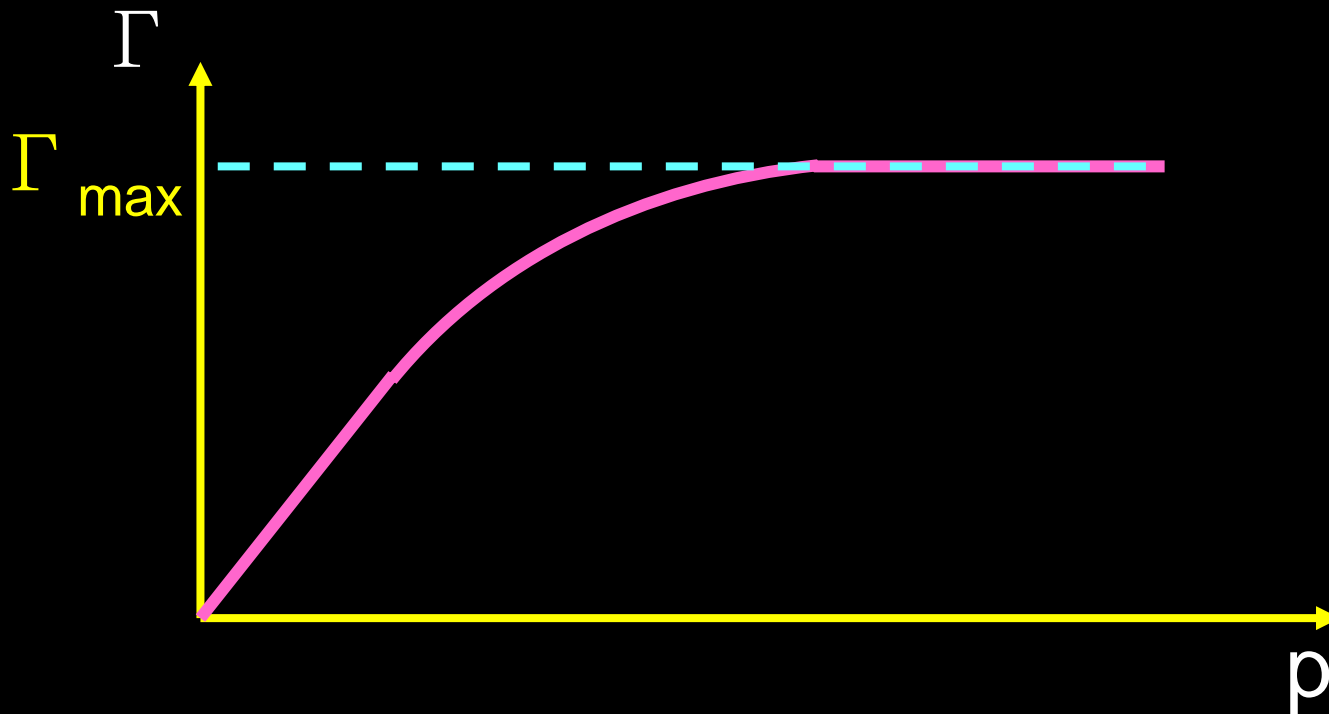
What is the molecular implication of θ for a real adsorption surface ?

Remark-1:

- At low pressure, $ap \ll 1$, $\theta = ap$, $\Gamma \propto p$
- At high pressure, $ap \gg 1$, $\theta = 1$, $\Gamma = \Gamma_{\max}$

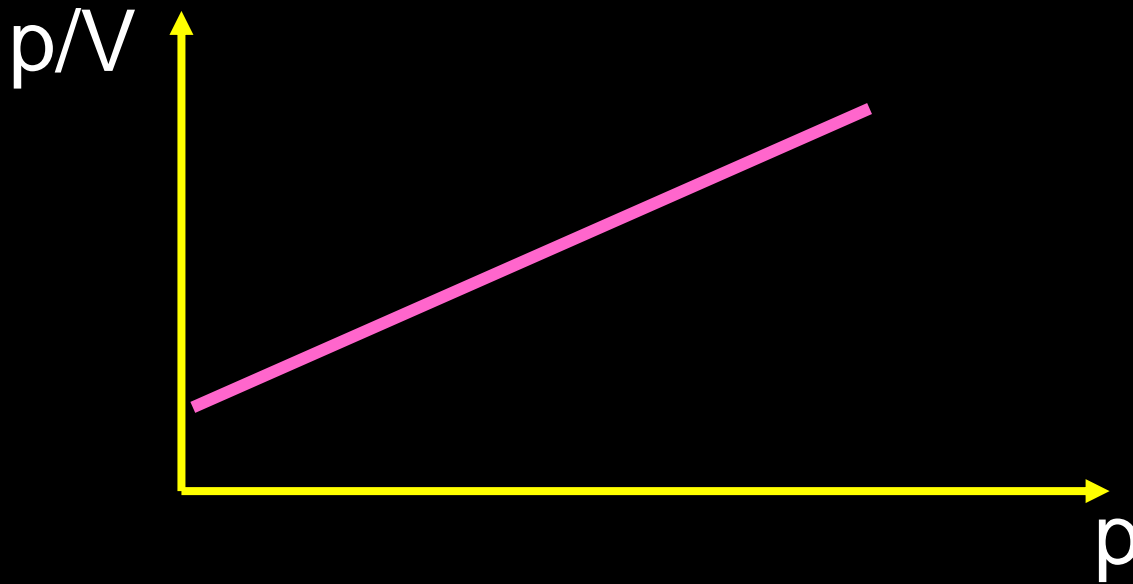
Γ_{\max} : Monolayer adsorption capacity

(在固体表面形成单分子层饱和吸附时的吸附量)



Remark-2: Another version of Langmuir eq.

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{p}{\Gamma_m} + \frac{1}{a\Gamma_m} \quad \text{or} \quad \frac{p}{V} = \frac{p}{V_m} + \frac{1}{aV_m}$$



以 p/Γ (或 p/V) 对 p 作图, 可求 Γ_{\max} (V_{\max}) 和 a .

Remark-3:

$$a = k_a / k_b = f(T)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_a}{RT^2}$$

$$a = a_0 e^{-\Delta H_a / RT} = a_0 e^{Q_a / RT}$$

ΔH_a : 等压吸附热 / adsorption heat at constant pressure

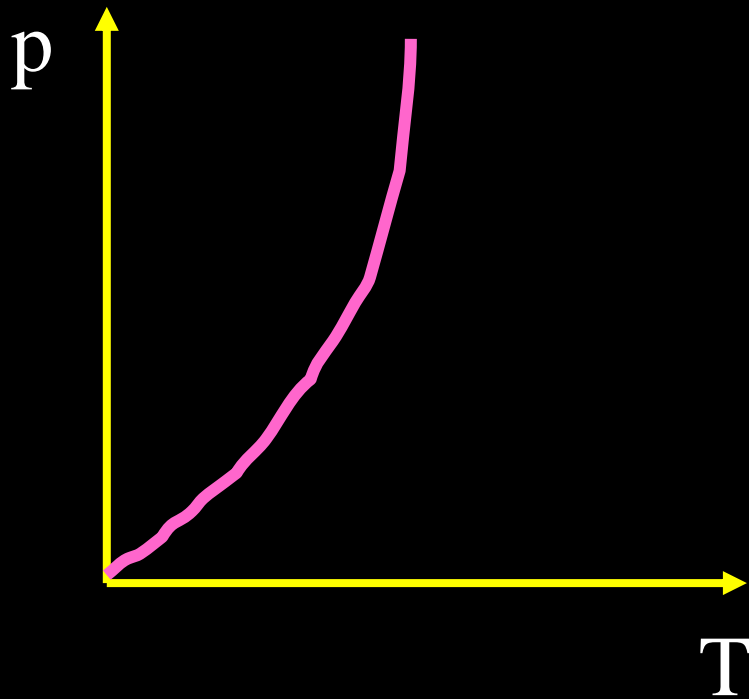
In general : $\Delta H_a < 0$

$T \uparrow$, $a \downarrow$, $\Gamma \downarrow$

测定吸附热的一个较常用关系式：

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma} = -\frac{\Delta H'_a}{RT^2}$$

$\Delta H'_a$: adsorption heat at constant amount



$$\Delta H_a \approx \Delta H'_a$$

Remark-4: Applicable for both physical and chemical adsorptions.

Question: Langmuir eq. 有哪些具体应用??

(2) Langmuir equ. for dissociative adsorption



$$k_a p(1 - \theta)^2 = k_d \theta^2$$

$$\theta = \frac{(ap)^{1/2}}{1 + (ap)^{1/2}}$$

(3) Langmuir equ. for competitive adsorption



$$a_A, \theta_A$$
$$a_B, \theta_B$$

$$k_{a,A} p_A (1 - \theta_A - \theta_B) = k_{d,A} \theta_A$$

$$k_{a,B} p_B (1 - \theta_A - \theta_B) = k_{d,B} \theta_B$$

$$\theta_A = \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A + a_B p_B}$$

$$\theta_i = \frac{a_i p_i}{1 + \sum a_i p_i}$$

(4) Chemisorption on Real Surfaces

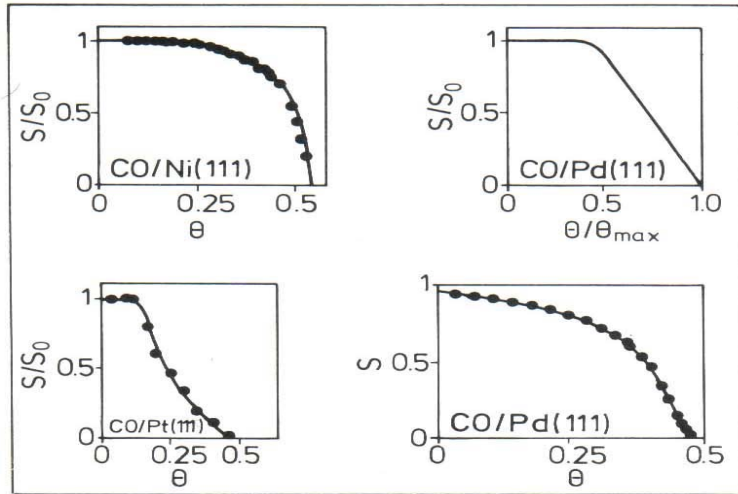


Figure 16. Relative and absolute sticking probabilities for carbon monoxide as a function of surface coverage [39, 120, 133, 134].

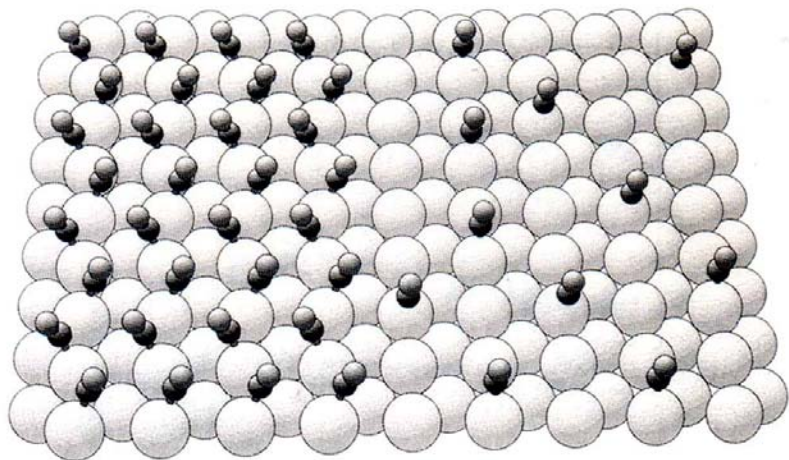


Figure 24. Geometric arrangement of CO molecules on a Ni(110) surface at low coverage (right) and high coverage (left).

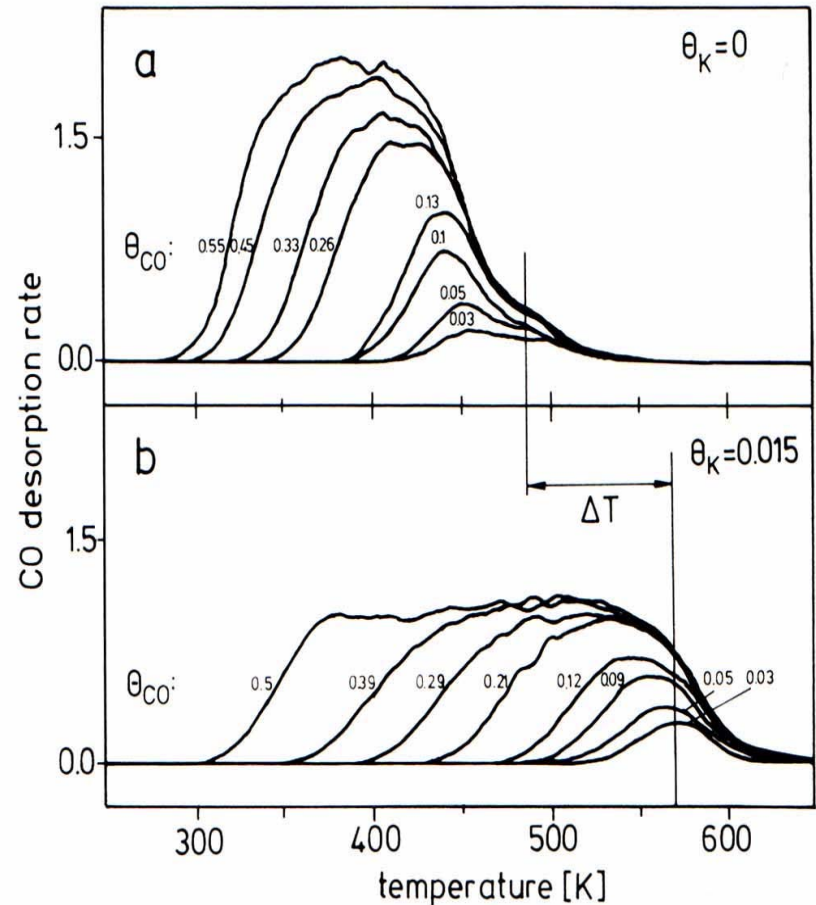


Figure 34. Thermal desorption spectra of (a) clean and (b) potassium covered ($\Theta = 0.015$) Pt(111). Various CO coverages are plotted indicating the population of sites close to the alkali at low CO coverage. On the unmodified Pt(111) surface at higher coverages similar sites are observed [265].

(a) Freundlich equation of chemisorption

$$\Gamma = kp^{1/n}$$

or
$$\ln \Gamma = \ln k + \frac{1}{n} \ln p$$

k、n为经验常数。后来发现可以用以下吸附（理论）模型得到解释：

(a) （吸附剂）表面只形成单分子层吸附

(b) 固体表面是不均匀的：

$$\Delta H_a = \Delta H_0 - A \ln \theta$$

(b) Temkin equation of chemisorption

$$\Gamma = A \ln(a_0 p) = \frac{RT}{\alpha} \ln(a_0 p)$$

理论模型:

(a) (吸附剂) 表面只形成单分子层吸附

(b) 固体表面是不均匀的: $\Delta H_a = \Delta H_0 - \alpha \theta$

Question: can you make the equation based on the above assumptions?

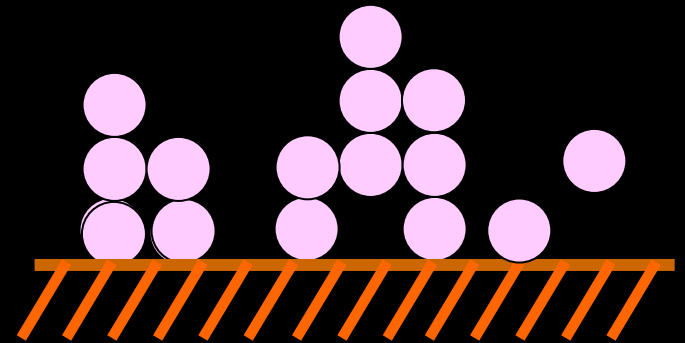
(6) BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation (1938) 多层物理吸附理论

Basic assumptions:

(a) 气体分子在固体表面可以形成多层吸附

(b) 固体表面是均匀的，表面上吸附分子之间无相互作用

(c) 第二层及其以上层分子的吸附热相同，且等于吸附气体的凝聚热，但与第一层分子的吸附热不同



S_0 代表空白表面, $S_1, S_2, \dots, S_i, \dots$ 代表吸附有 i 层吸附质分子的表面面积。吸附平衡时:

$$r_{\text{吸附}, i} = r_{\text{解吸}, i+1}$$

Q_i : i 层分子的
摩尔吸附热

$$a_1 p S_0 = b_1 S_1 e^{-Q_1/RT}$$

$$a_2 p S_1 = b_2 S_2 e^{-Q_2/RT}$$

⋮

$$a_i p S_{i-1} = b_i S_i e^{-Q_i/RT}$$

由于: (1) $E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L$ (气体的液化热)

(2) $b_2/a_2 = b_3/a_3 = \dots = b_i/a_i = g$

令:

$$y = (a_1 / b_1) p e^{Q_1 / RT}$$

$$x = (p / g) e^{Q_L / RT}$$

$$S_1 = y S_0$$

$$S_2 = x S_1$$

$$S_3 = x S_2 = x^2 S_1$$

⋮

$$S_i = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = c x^i S_0$$

其中: $C = y/x$

吸附剂的总面积:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i$$

吸附气体的总体积:

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i$$

V_0 : 以单分子层覆盖单位面积吸附剂表面所需气体吸附质的体积。

$$\frac{V}{AV_0} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (1)$$

V_m : 在吸附剂表面形成单分子层饱和吸附时, 所需气体的体积。。

代入式 (1)

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cS_0 \sum ix^i}{S_0(1 + c \sum x^i)}$$

又因:

$$\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} ix^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cX}{(1-x)(1-x+cX)} \dots\dots (2)$$

根据 BET 假设, 吸附层数不受限制,
当 $p \rightarrow p_0$ (液体的饱和蒸汽压) 时, $V \rightarrow \infty$ 。
于是有: $x = 1$ 时, 即

$$\left(\frac{p_0}{g}\right)e^{E_L/RT} = 1$$

$$x = \frac{p}{p_0}$$

代入式 (2):

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cp}{(p_0 - p)[1 + (c - 1)p/p_0]}$$

BET方程:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cp}{(p_0 - p)[1 + (c-1)p/p_0]}$$

V_m : adsorption amount to form a full **monolayer** / 单层饱和吸附量

c : constant dependent on adsorption heat

p_0 : vapor pressure of adsorbate in equilibrium with its liquid at the adsorption temperature / 饱和蒸汽压

在一些特定的吸附体系（多孔性吸附剂），所形成的吸附层数（比如： $n = 2-5$ ）有限。此时：

BET方程（吸附仅限于 n 层）

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cp}{(p_0 - p)} \left[\frac{1 - (n-1)(p/p_0)^n + n(p/p_0)^{n+1}}{1 + (c-1)(p/p_0) - c(p/p_0)^{n+1}} \right]$$

Remarks: (二参数方程:)

① 使用范围: $p/p_v = 0.05 \sim 0.35$

② 方程可改写为:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m c}$$

用 $p/V(p_0-p)$ 对 p/p_0 作图, 得一直线, 从直线的斜率和截距可求 V_m 与 c .

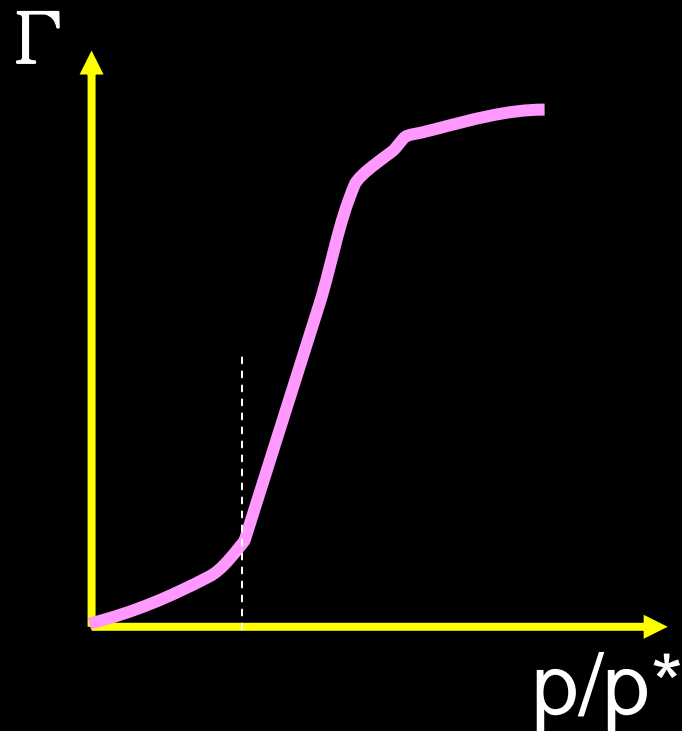
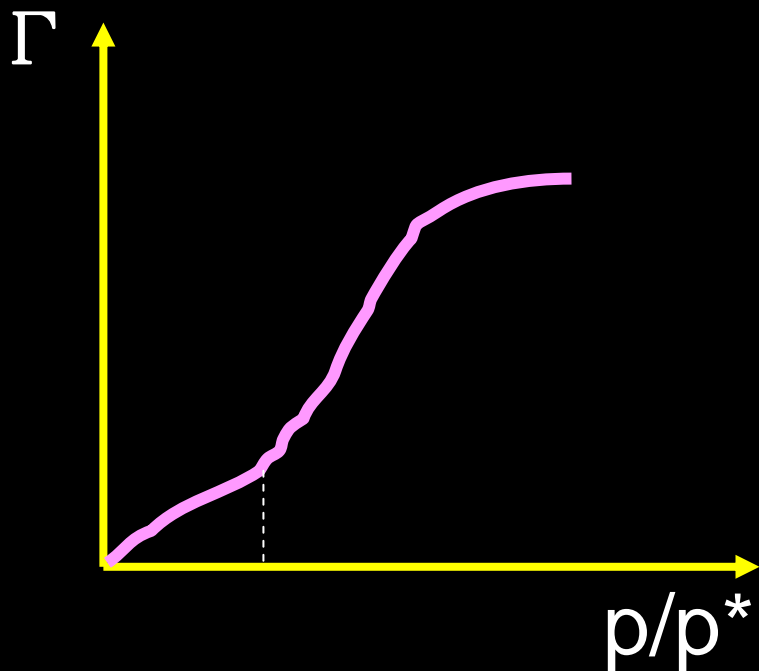
③ BET方程的主要应用: 测定固体的比表面积

* N_2 是测定固体表面积时常用的吸附剂, 单个分子的截面积为: 0.162 nm^2

6. 多孔固体的吸附性质--- 毛细凝结理论

多孔吸附剂的特殊现象

(1) 毛细凝结现象



Kelvin equation:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma M}{rRT\rho_l} = \frac{-2\gamma V_m \cos \theta}{r_K RT}$$

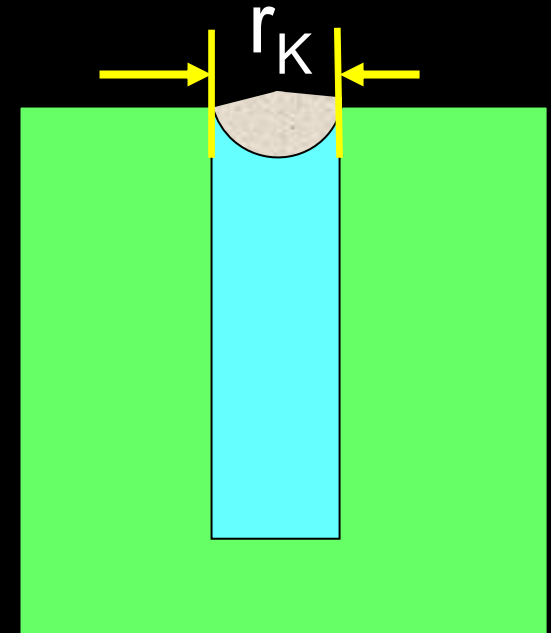
γ : 吸附体系的界面张力

θ : 接触角

r_K : 毛细凝结的孔半径, r_K

r : 吸附质形成弯月面时的曲率半径

d : 孔壁上吸附层的厚度

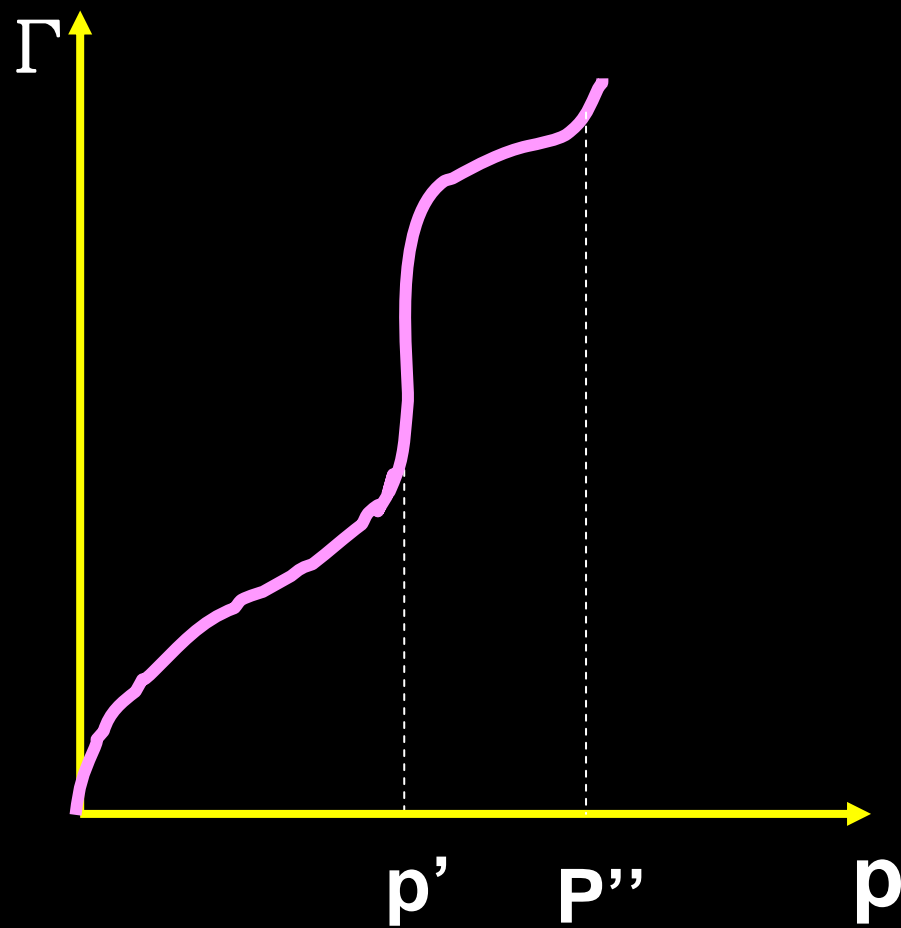


*** 毛细管越细, 气体在其中发生凝结的压力就越低!**

IUPAC 对多孔材料体系孔大小的定义:

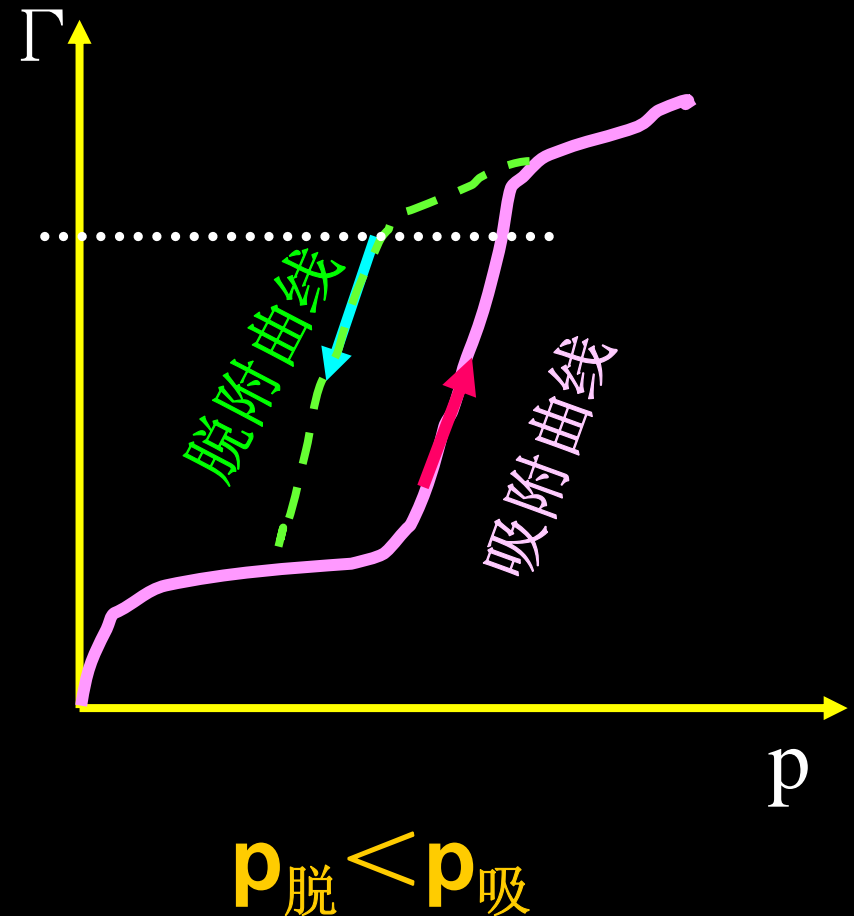
- 微孔 / micropore:
 $\leq 2.0 \text{ nm}$
- 中孔 / mesopore:
 $2.0 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$
- 大孔 / macropore:
 $\geq 50 \text{ nm}$

* 具有微孔和较多中孔的多孔固体材料的吸附等温线



(2) 吸附滞后现象：多孔固体的吸附-脱附等温线在某中间压力范围内呈现相互分离的现象。

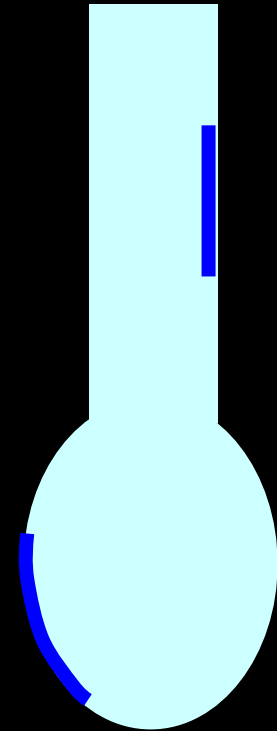
吸附滞后环：在气体的吸附-脱附等温线上，由吸附曲线与脱附曲线的分离部分所构成的环形圈。



墨水瓶效应:

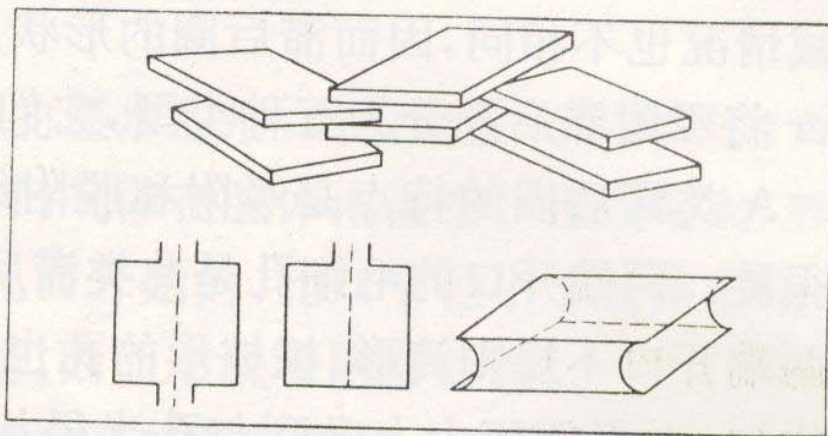
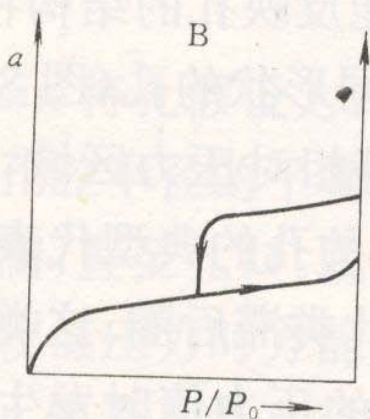
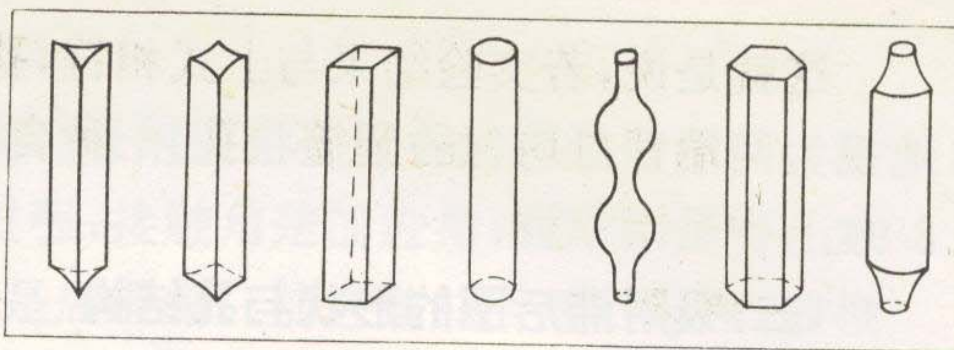
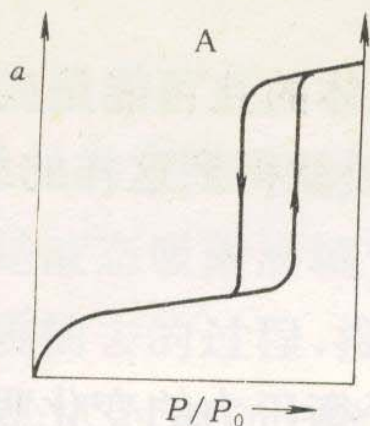
- 吸附自半径大的瓶底开始
- 脱附自半径小的瓶口开始

$$\therefore p_{\text{吸附}} > p_{\text{脱附}}$$

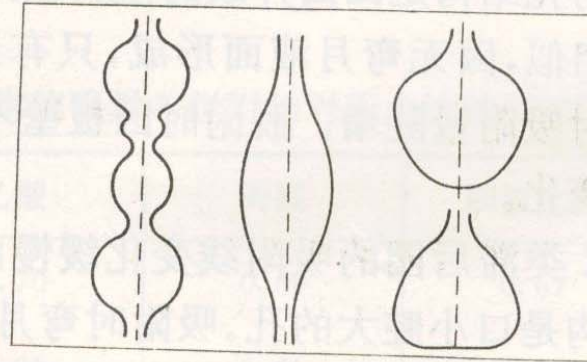
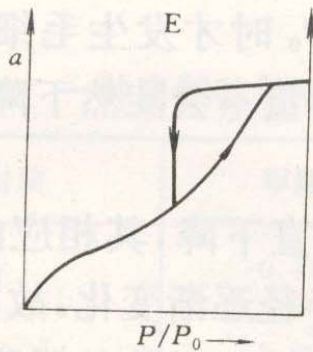
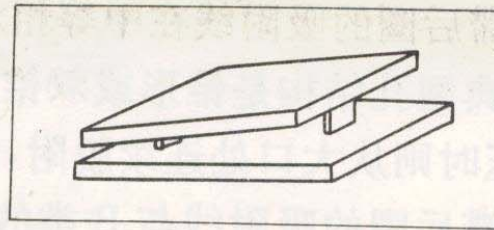
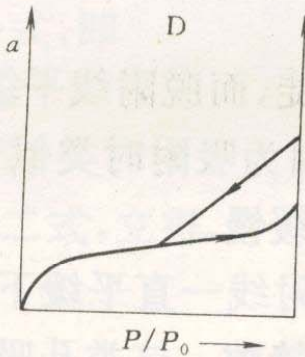
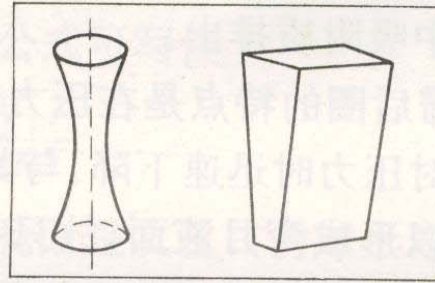
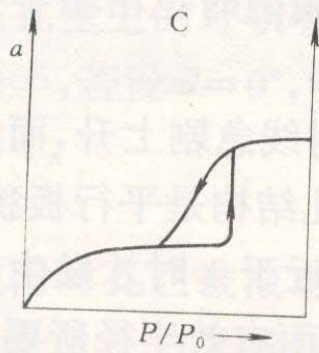


* 通常用液氮温度 (77.4 K / -196 °C) 下, N₂ 的物理吸附测定固体材料的孔径分布, 液氮的表面张力为: 0.0105 N/m; 密度为: 0.805 g/cm³; 摩尔体积为: 103 cm³/g.

滞后环形状与孔结构的关系



- 经典参考书: S.J. Gregg & K.S. Sing, "Adsorption Surface Area and Porosity", Academic Press, 1982.



中文参考书: 吉林大学化学系 《催化作用基础》编写组,
《催化作用基础》, 科学出版社, 1980.

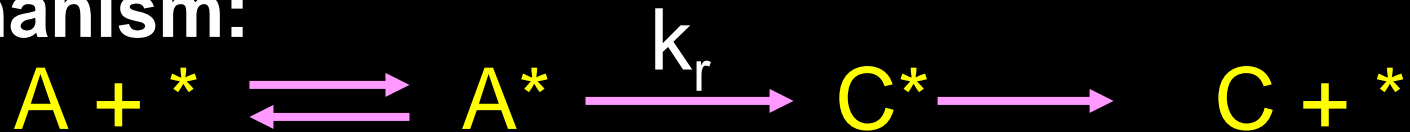
7. Rate equation of surface catalysis

(1) 表面反应为决速步骤的催化反应速率

① 单一反应物



Mechanism:



$$r = k_r \theta_A$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + (b_A p_A + b_C p_C)}$$

Assuming $b_A \gg b_C$
(产物 C 为弱吸附)

$$\approx \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

$$r = \frac{k_r b_A p_A}{1 + b_A p_A}$$

when $P \rightarrow 0$

$$r = k_r b_A p_A$$

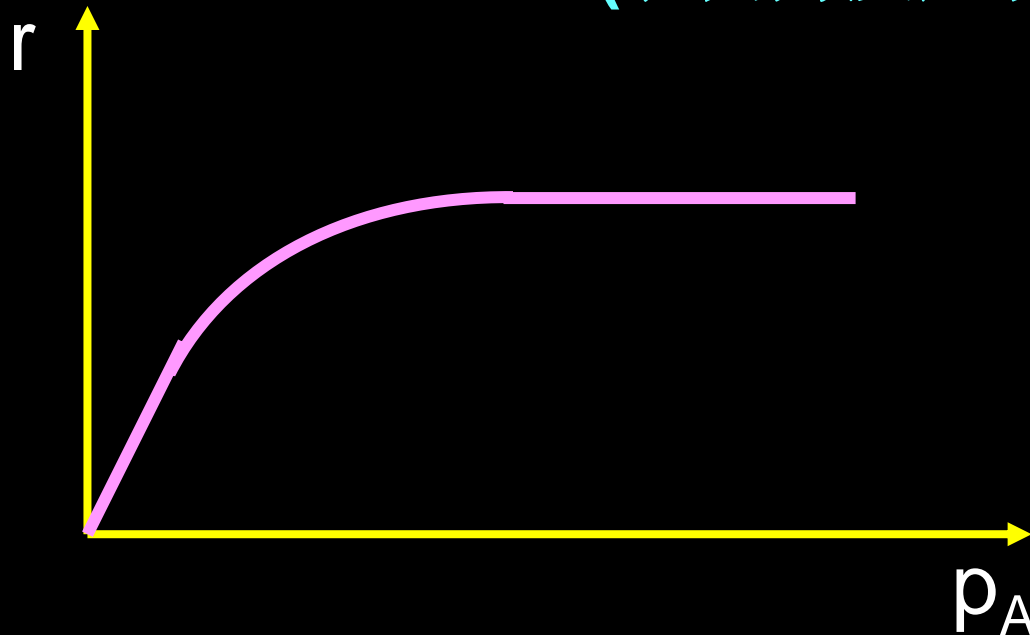
First-order rxn

$P \rightarrow \infty$

$$r = k_r$$

Zeroth-order rxn

(表面为反应物所饱和)



a). 若A 为弱吸附, $b_A \ll 1$,

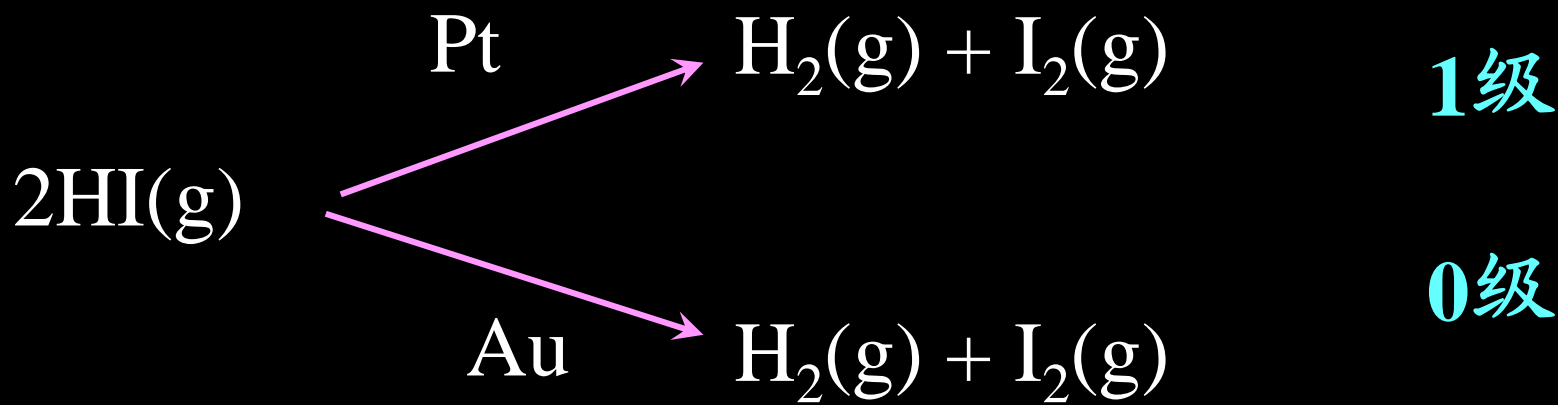
$$r = k_r b_A p_A = k' p_A$$

反应为**1**级

若 A 为强吸附, 即 $b_A \gg 1$,

$$r = k_r$$

反应为**0**级

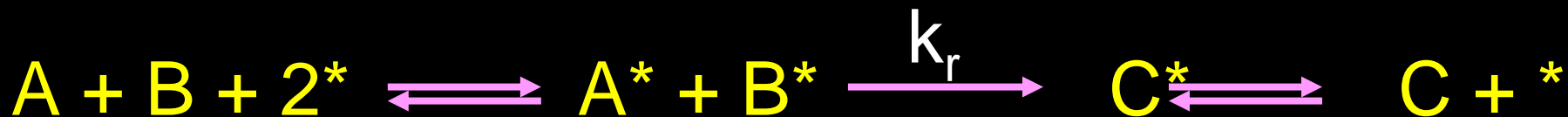


② 两种反应物的表面反应



(a) L- H (Langmuir-Hinshelwood) Mechanism

催化剂表面两种吸附反应物之间的反应为 rds



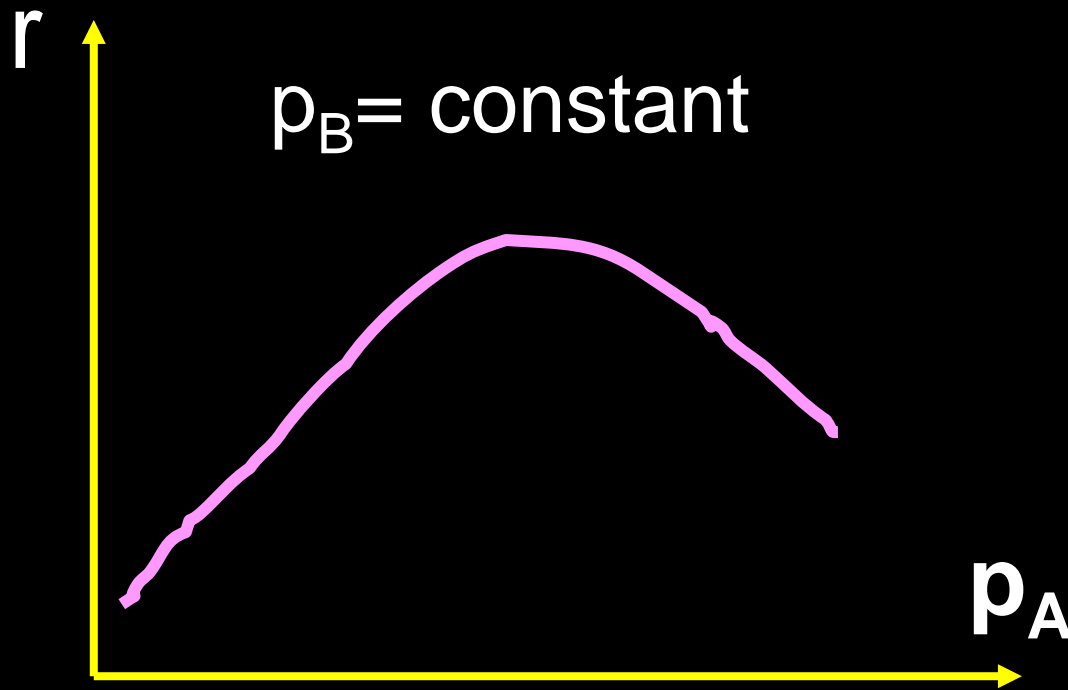
$$r = k_r \theta_A \theta_B$$

不考虑产物
吸附时:

$$= \frac{k_r b_A b_B p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}$$

If p_B is kept constant:

$$r = \frac{k' p_A}{(1 + b_A p_A + b_B p_B)^2}$$



思考对于L-H反应:

- A、B 均为弱吸附，而产物 P 为强吸附时的速率方程
- A、B 分别各为强吸附时的速率方程
- 以上情况下，速率常数与强吸附物的吸附速率常数之间的关系；表面反应活化能与吸附热的关系。

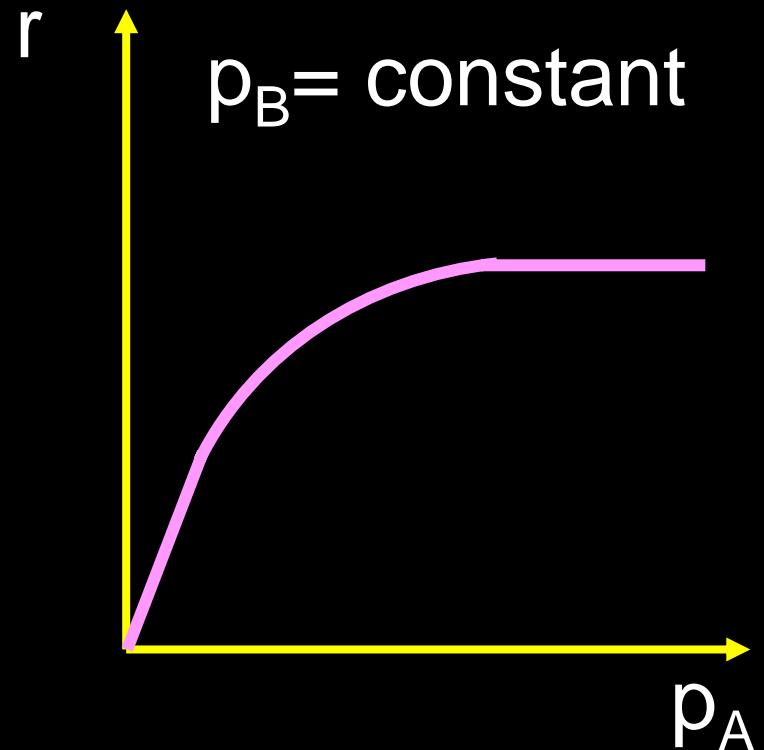
(b) Eley-Rideal Mechanism

气体反应物与催化剂表面吸附的分子相碰撞而反应

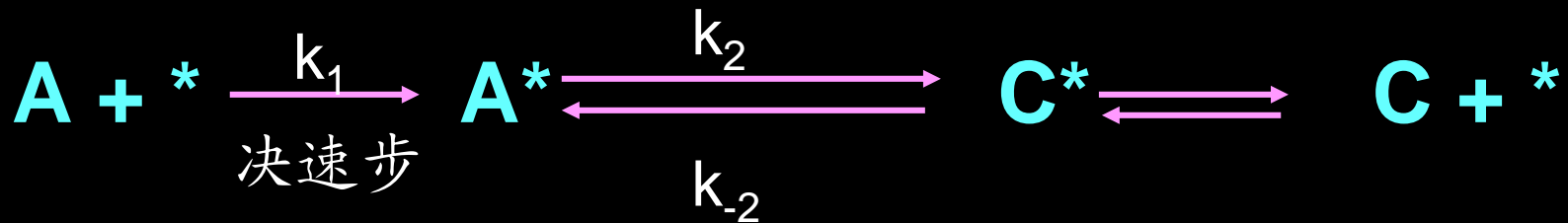


$$r = k_r \theta_A p_B$$

$$= \frac{k_r b_A p_A p_B}{1 + b_A p_A}$$



(2) 反应物的吸附是决速步骤的反应



$$r = k_1 p_A (1 - \theta_A - \theta_C)$$

$$\theta_A = \frac{b_A p_A'}{1 + b_A p_A' + b_C p_C}$$

$$\theta_C = \frac{b_C p_C}{1 + b_A p_A' + b_C p_C}$$

p_A' : 与 θ_A 处于平衡时所需 A 的分压

现在的情况是 θ_A 与 p_A 不平衡，而与 p_A' 平衡。
此时，对于总包反应的平衡有：

$$K = K_1 K_2 K_3^{-1} = \frac{p_C}{p_A'}$$

于是有：

$$p_A' = \frac{p_C}{K}$$

$$r = \frac{k_1 p_A}{1 + b_A p_C / K + b_C p_C}$$

- A、C均为弱吸附时:

$$r = k_1 p_A$$

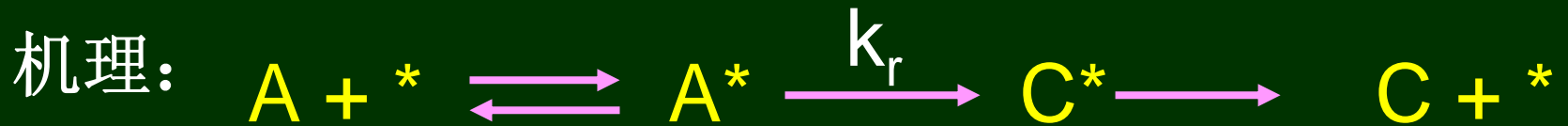
- C为强吸附时:

$$r = \frac{k_1 p_A}{b_C p_C}$$
$$= k \frac{p_A}{p_C}$$

此时产物对反应有
阻逆作用!

习题：请同学们推导出产物 C 为速控步骤时的速率表达式。

** 考虑逆反应时的 rate equation



基元步骤	速控步	动力学项	推动力项	吸附项	n
$A + * \rightleftharpoons A^*$	I	k_1	$P_A - P_C / K$	$1 + (1 + 1/K_2) P_B / K_3$	1
$A^* \rightleftharpoons C^*$	II	$k_2 K_1$	$P_A - P_C / K$	$1 + K_1 P_A + P_B / K_3$	1
$C^* \rightleftharpoons C + *$	III	$k_3 K_1 K_2$	$P_A - P_C / K$	$1 + (1 + K_2) K_1 P_A$	1

$$\text{rate} = \frac{(\text{kinetic factor})(\text{driving force})}{(\text{adsorption term})^n}$$

Kinetic factor — 总是包含决速步骤速率常数，活性位的浓度和吸附平衡常数。

Driving force — 代表总反应到达热力学平衡的化学结合力。它跟反应物浓度与它平衡浓度间的差。不含跟催化剂相关参数，反映催化剂不影响化学平衡。

Adsorption term — 代表由于吸附造成的总反应速率的减小，包含每一项能反映活性位在不同表面吸附物种和表面空位中的分布。

*** 如果发生解离吸附，就包含分压的平方根项。速率表达式中的 n 代表参加决速步骤的活性位数目，一般 $n = 0, 1, 2$ 。