



3.5 催化剂与反应速率



催化剂：是一种能改变反应速率，而在反应前后其自身的组成、数量和化学性质保持不变的物质。





在催化中，能加快反应速率的叫做**正催化剂**；能减慢反应速率的叫做**负催化剂**或**阻催化剂**。例如合成氨中的铁，硫酸生产中的 V_2O_5 均为正催化剂；减慢金属腐蚀的缓蚀剂，防止塑料、橡胶老化的防老剂等均为负催化剂。通常所说的催化剂一般是指**正催化剂**。



催化作用的特点：

- ①只能对热力学上可能发生的反应起作用。
- ②通过改变反应途径以缩短达到平衡的时间。
- ③催化剂有选择性，选择不同的催化剂会有利于不同种产物的生成。
- ④只有在特定的条件下催化剂才能表现活性。



均相催化：

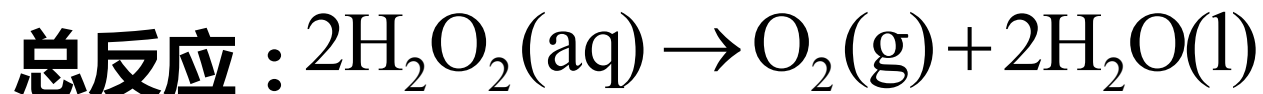
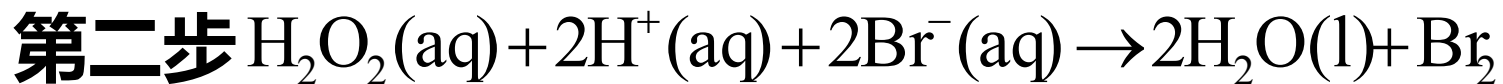
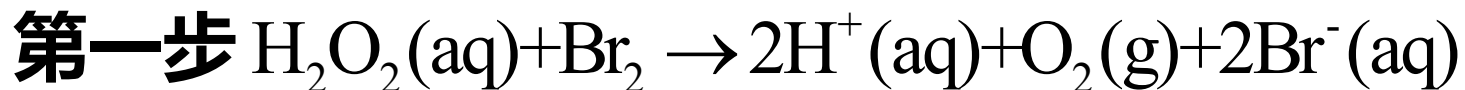
催化剂与反应物在同一相中反应。

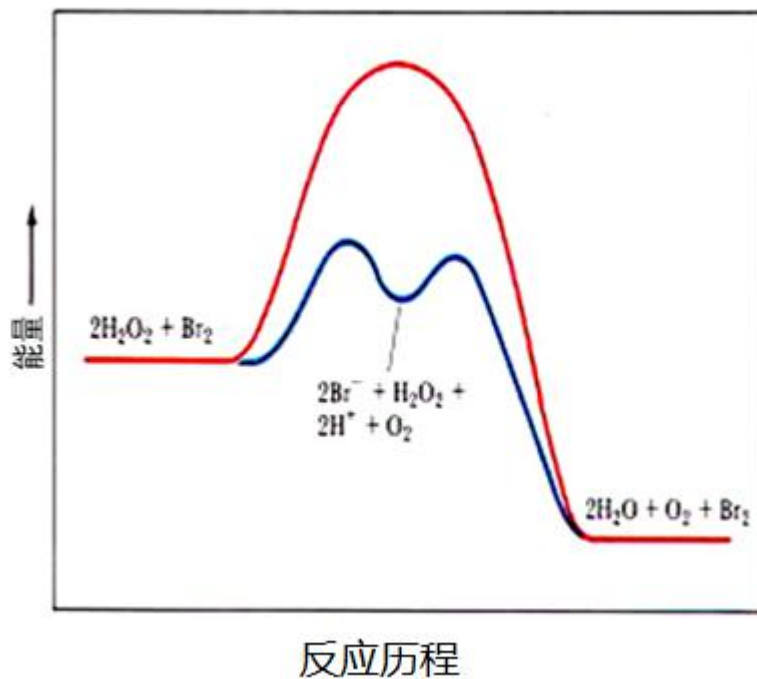
无催化剂时，过氧化氢的分解为：





加入催化剂 Br_2 ，可以加快 H_2O_2 分解，分解反应的机理是：



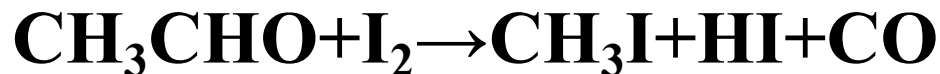


催化剂对反应活化能的影响



- ⊙ $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ $E_a = 190 \text{ kJmol}^{-1}$
- ⊙ $\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{I}_2} \text{CH}_4 + \text{CO}$ $E_a = 136 \text{ kJmol}^{-1}$

后者反应历程为：

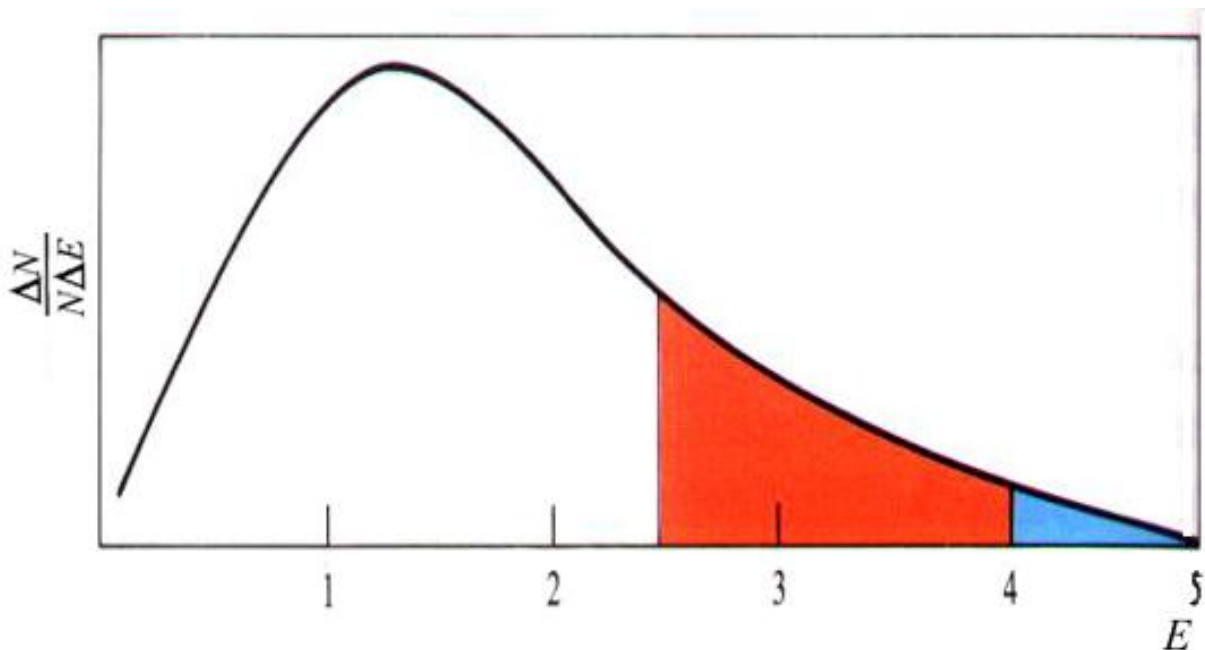




- ◎ 又如： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$
- ◎ 无催化剂时： $E_{a1} = 326.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ◎ 加铁做催化剂时： $E_{a2} = 176.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{A \frac{-E_{a1}}{RT}}{A \frac{-E_{a2}}{RT}} = 1.5 \times 10^{10}$$

$$T = 733\text{K}, R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$



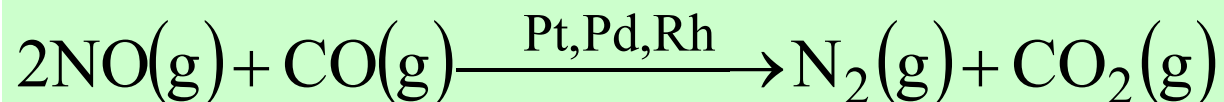
催化剂使活化分子数增加

实验结果表明，催化剂参与的分解反应，改变了**反应机理**，降低了**反应活化能**，增大了**活化分子百分数**，**反应速率**显著增大。



多相催化：催化剂与反应物种不属于同一物相。

汽车尾气(NO和CO)的催化转化：



反应在固相催化剂表面的活性中心上进行，催化剂分散在陶瓷载体上，其表面积很大，活性中心足够多，尾气可与催化剂充分接触。



对于多相催化，催化剂能降低反应的活化能，一般用“吸附作用”来说明。如 N_2O 分解为 N_2 和 O_2 的活化能是 **$250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** ，当它被催化剂Au粉吸附后，由于 N_2O 中的氧原子与金表面的Au原子成键，形成中间产物 **$\text{N} \equiv \text{N} \cdots \text{O} \cdots \text{Au}$** ，削弱了 $\text{N}-\text{O}$ ，使 N_2O 更易拆开，活化能降为 **$120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** ，反应就快得多。



酶催化

酶催化：以酶为催化剂的反应。

特点：

- ① 高效
- ② 高选择性
- ③ 条件温和