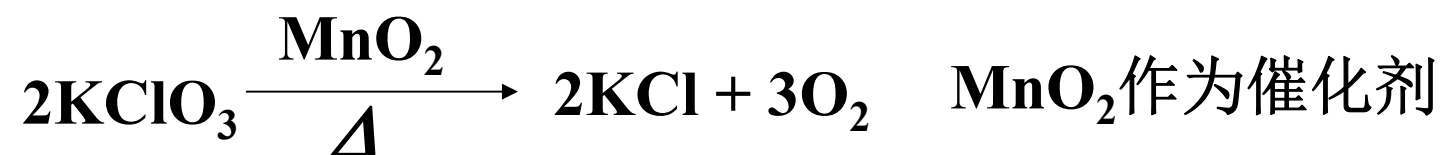


3.4 催化剂对反应速率的影响

(Effects of Catalyst on Rates of Reaction)

一 催化剂(触媒, Catalyst)

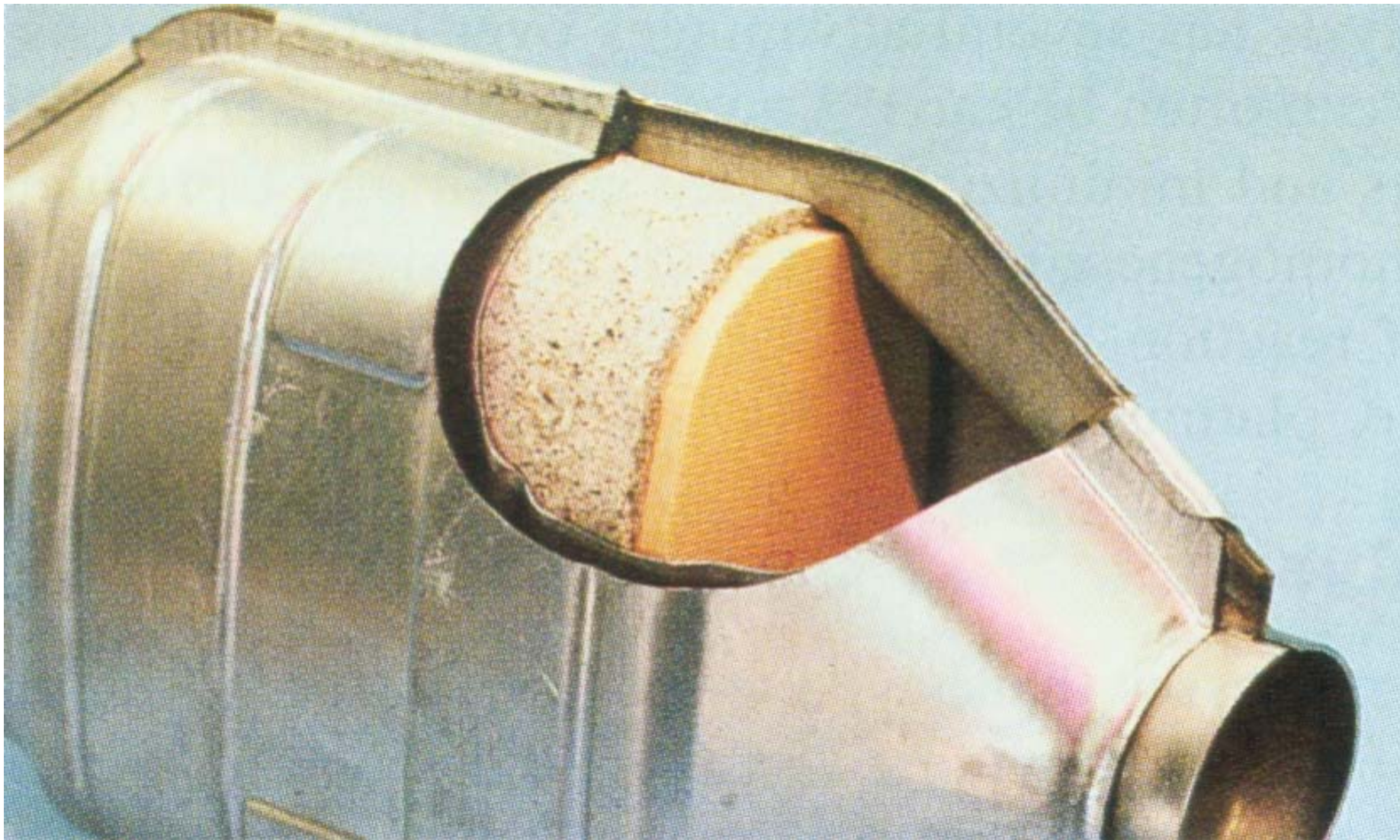


定义：能改变化学反应速率，而自身的组成，质量和化学性质在反应前后保持不变的物质。

但物理性质可能改变

催化剂 {
 正催化剂：加快反应速率
 负催化剂：减慢反应速率

汽车用三元催化器



二 催化作用理论

反应 $A + B = AB$ Ea_1

加入催化剂C

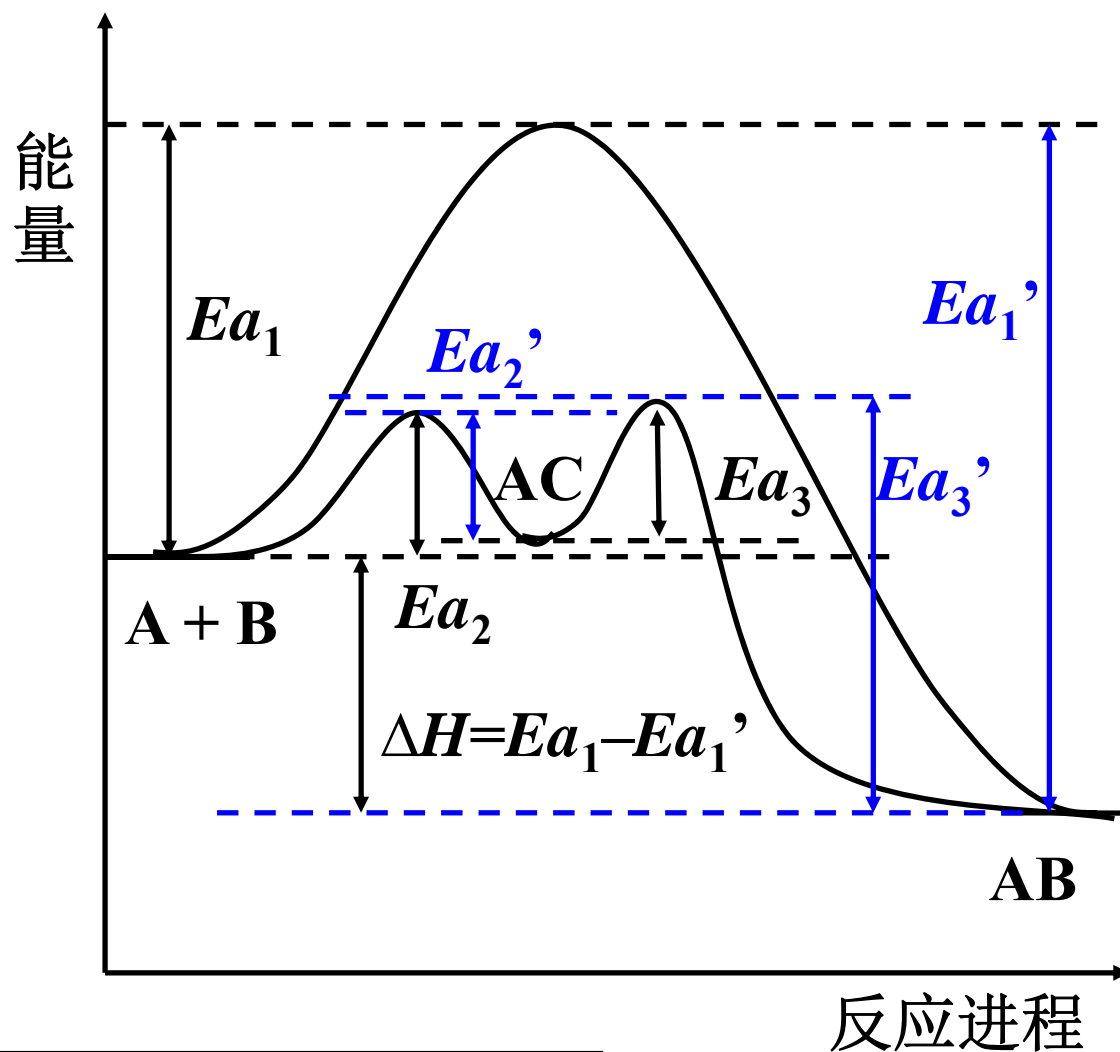
$A + C = AC$ Ea_2

$AC + B = AB + C$ Ea_3

Ea_2 、 Ea_3 均小于 Ea_1 ，
使反应加快

催化作用特点

- 改变反应途径，降低活化能，使 r 增加。
- 同时催化正，逆反应。
- 不影响热力学性质，不改变化学平衡。



热力学上不自发的反应，任何催化剂都无法促使其反应

催化反应与非催化反应活化能的比较

Reactions	Cat.	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{ac}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔE
$\text{H}_2 + \text{I}_2(g) = 2\text{HI}$	Au	184.1	104.6	79.5
$2\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	Fe/ Al_2O_3	326.4	175.5	150.9
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	V_2O_5	251.0	62.7	187.3
$\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$	I_2	190.0	136.0	54.0

例3.6 乙醛分解为甲烷和一氧化碳的反应： $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ ， 500°C 时活化能为 $190 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，如果用碘蒸气做催化剂，则活化能降低为 $136 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试问反应若在 500°C 进行，使用催化剂后反应速率增加多少倍？

$$\text{解: } k_2 = A e^{-Ea_2/RT} \quad k_1 = A e^{-Ea_1/RT}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{(Ea_2 - Ea_1)}{RT}} = e^{\frac{-(136 - 190)}{8.314 \times 10^{-3} \times (273 + 500)}} = 4.46 \times 10^3$$

习题

选择:

1. 温度升高导致反应速率明显增加的主要原因是-----(**C**)

(A)分子碰撞机会增加 (B)反应物压力增加

(C)活化分子数增加 (D)活化能降低

2. 下列叙述中正确的是-----(**A**)

(A)非基元反应是由若干个基元反应组成的

(B)凡速率方程式中各物质的浓度的指数等于反应方程式中其化学计量数时, 此反应必为基元反应

(C)反应级数等于反应物在反应方程式中的化学计量数和

(D)反应速率与反应物浓度的乘积成正比

3. 反应 $\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m < 0$, 欲增加正反应速率, 下列措施中无用的是 (D)

(A) 增加氧的分压 (B) 升温 (C) 使用催化剂 (D) 减少 CO_2 的分压

4. 反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow 3\text{C}$ 正逆反应的活化能分别为 $m \text{ kJ/mol}$ 和 $n \text{ kJ/mol}$, 则反应的 $\Delta_r H_m / \text{kJ/mol}$ 为..... (A)

(A) $m - n$ (B) $m - 3n$ (C) $n - m$ (D) $3n - m$

5. 下列叙述中正确的是..... (D)

(A) 化学反应动力学是研究反应进行的快慢、机理及限度的

(B) 反应速率常数的大小即反应速率的大小

(C) 反应级数愈高, 反应速率愈大

(D) 要测定 $\text{H}_2\text{O}_2(aq) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l) + 1/2\text{O}_2(g)$ 反应速率应选择的实验方法是测定 $\text{O}_2(g)$ 体积随时间的变化.

6. 下列论述正确的是.....(A)

- (A) 活化能的大小不一定能表示一个反应的快慢, 但可以表示一反应受温度的影响是显著还是不显著
- (B) 任意两个反应相比, 速率常数 k 较大的反应, 其反应速率必较大
- (C) 任意一个反应的半衰期($t_{1/2}$)都与反应物的浓度无关
- (D) 任意一种化学反应的速率都与反应物浓度的乘积成正比

7. 对于一个确定的化学反应来说, 下列说法中正确的是.....(D)

- (A) $\Delta_r H_m$ 越负, 反应速率越快
 - (B) $\Delta_r H_m$ 越正, 反应速率越快
 - (C) 活化能越大, 反应速率越快
 - (D) 活化能越小, 反应速率越快
-

8. 反应 $A \rightarrow B$ 的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物A的初始浓度无关, 在 27°C 时 $t_{1/2} = 300\text{s}$, 在 37°C 时 $t_{1/2} = 100\text{s}$

(1) 试问此反应为几级反应? 并写出其速率方程;

(2) 试求此反应的表观活化能 E_a

解: (1) $t_{1/2}$ 与浓度无关, 所以是一级反应

速率方程 $r = k \cdot c_{(A)}$

(2) $k = 0.693/t_{1/2}$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2}$$

$$\ln \frac{300}{100} = \frac{E_a}{8.314 \times 10^{-3}} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right)$$

$$E_a = 85\text{kJ} / \text{mol}$$
