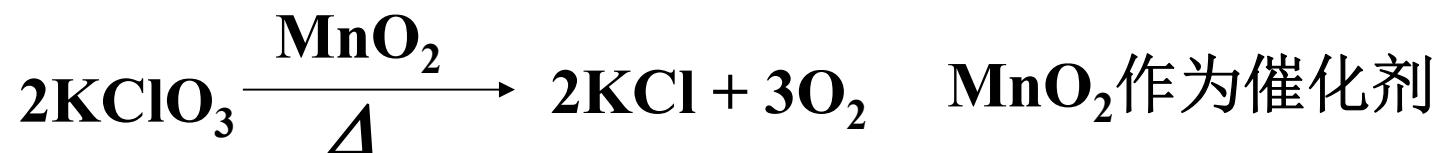


3.4 催化剂对反应速率的影响

(Effects of Catalyst on Rates of Reaction)

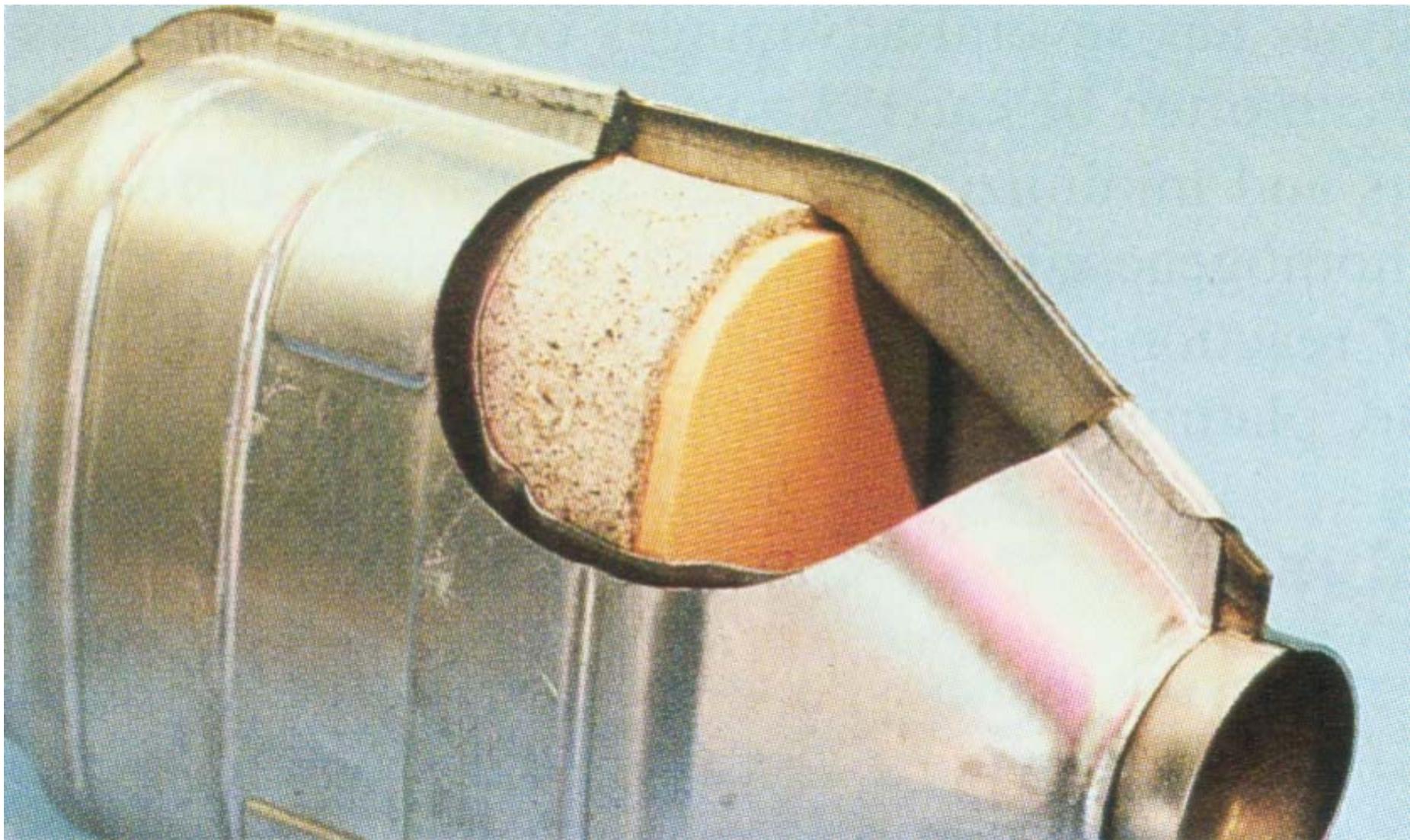
一 催化剂(触媒, Catalyst)



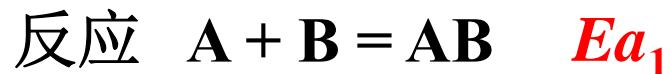
定义：能改变化学反应速率，而自身的组成，质量和化学性质在反应前后保持不变的物质。
但物理性质可能改变

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

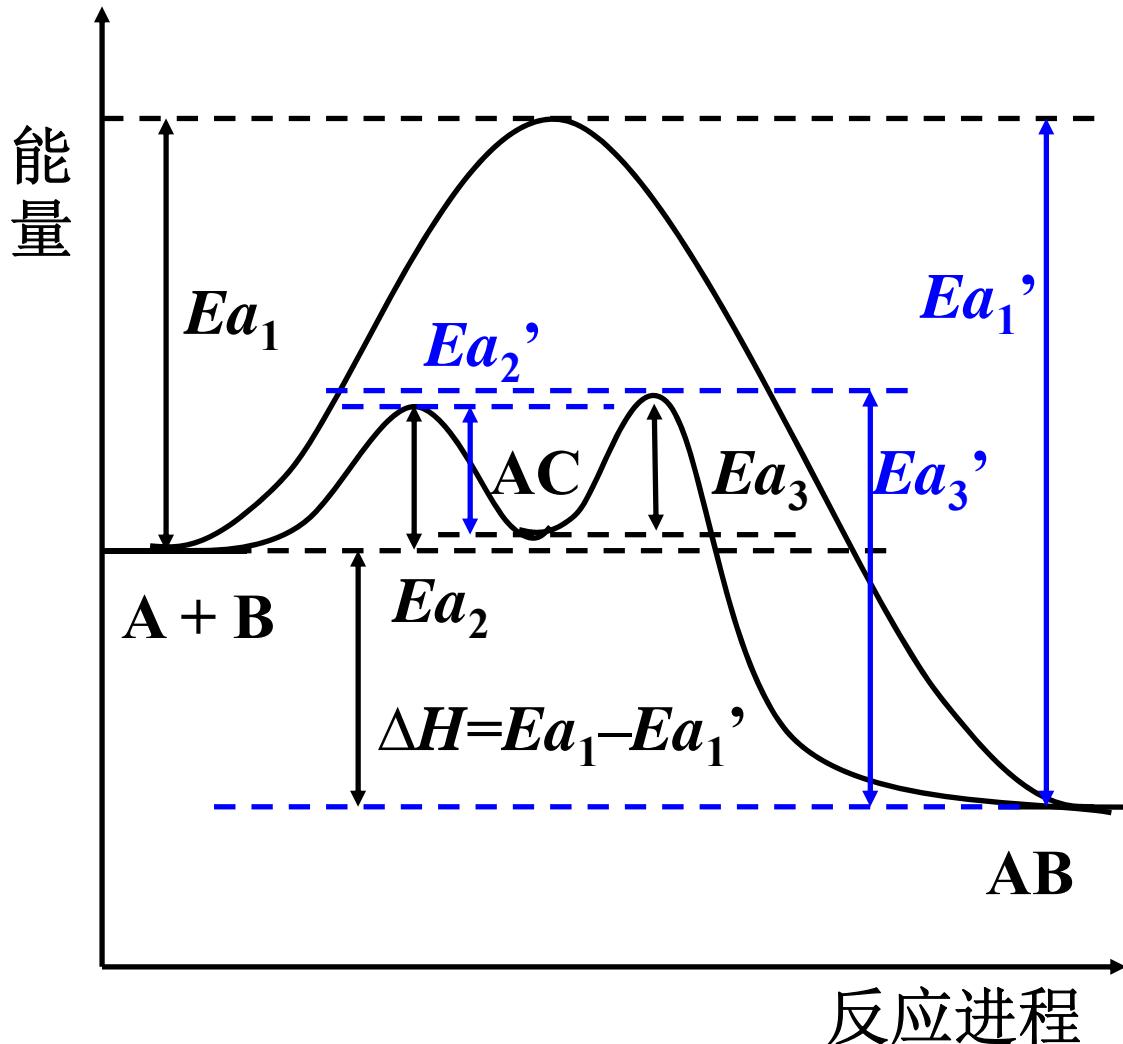


加入催化剂C



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 ₂ O ₃	326.4	175.5	150.9
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	V ₂ O 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 kJ·mol⁻¹, 如果用碘蒸气做催化剂, 则活化能降低为136 kJ·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?

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

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

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 $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ 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 $A + B \rightarrow 3C$ 正逆反应的活化能分别为 m kJ/mol 和 n 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 $H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O(l) + 1/2O_2(g)$ 反应速率应选择的实验方法是测定 $O_2(g)$ 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→B的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物A的初始浓度无关, 在27 °C时 $t_{1/2} = 300$ s, 在37°C时 $t_{1/2} = 100$ 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 Ea

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

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

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

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