

§ 11.13 催化作用的通性



1. 催化剂的定义

能显著改变反应速率，本身的组成、质量和化学性质在反应前后保持不变的物质。

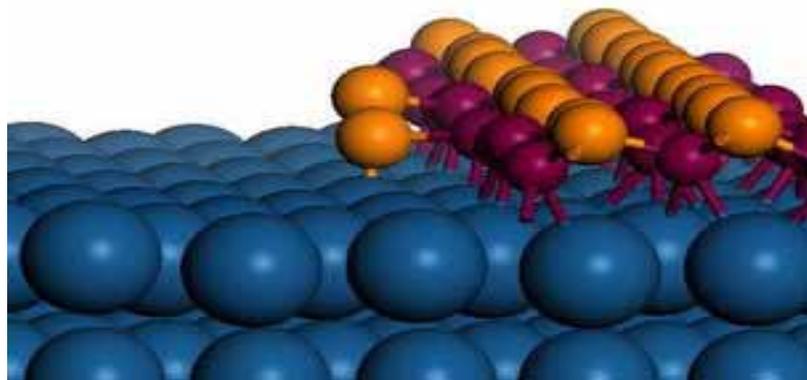


↑
催化剂

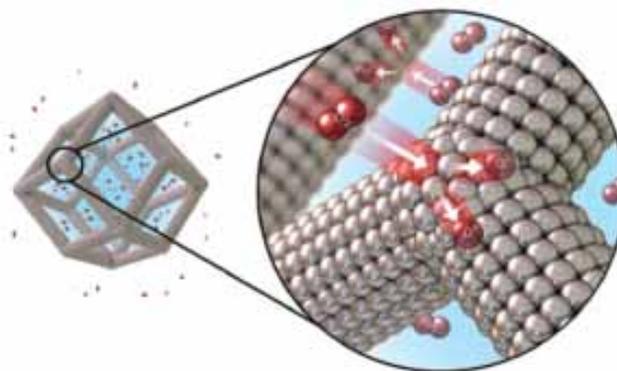
正催化剂：加快反应速率

负催化剂或阻化剂：减慢反应速率

自催化剂：反应的产物也具有加速反应速率



可见光下快速分解水的纳米催化剂



用于燃料电池的新型纳米催化剂



2. 催化剂的基本特征

- (1) 参与催化反应，反应终了时，其化学性质和数量不变
- (2) 只能缩短达到平衡的时间，不能改变平衡状态
能同时加速正、逆反应速率。
不能改变 G 及 K 。

为寻找催化剂提供了方便

例如合成氨反应需要高压，可在常压下用氨的分解实验来寻找合成氨的催化剂。

- (3) 不改变反应系统的始、末状态，若反应在恒压或恒容下进行，不会改变反应热。

为在较低温度下测定反应热提供了方便。

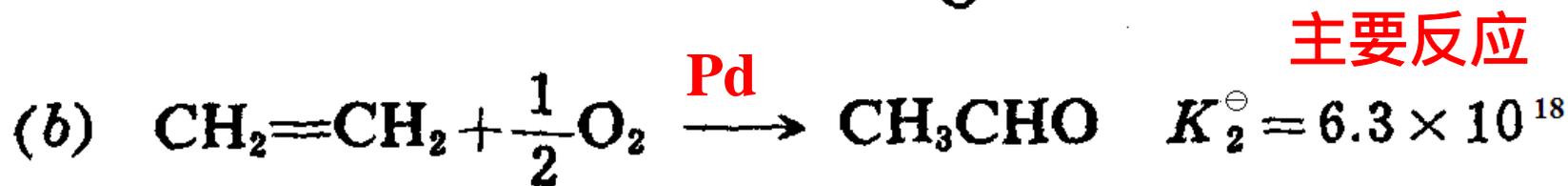
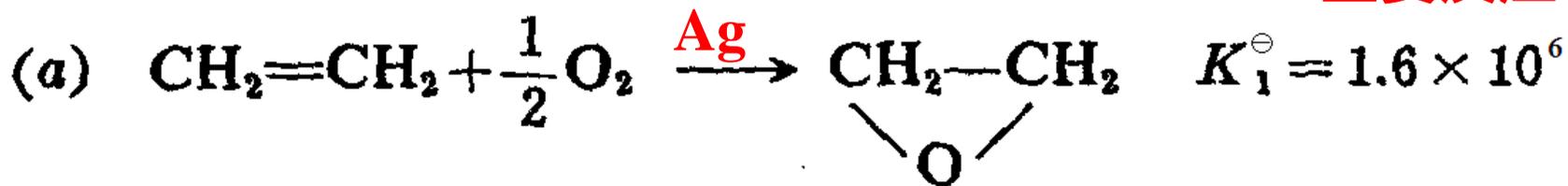
- (4) 对反应的加速作用具有选择性



2. 催化剂的基本特征

(4) 对反应的加速作用具有选择性

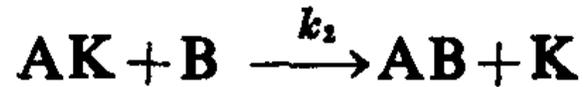
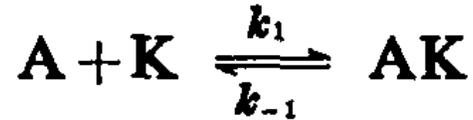
乙烯与空气中的氧,可能进行如下三个平行反应 **主要反应**





3. 催化反应的一般机理及速率常数

假设催化剂 K 能加速反应 $A + B \rightarrow AB$, 若其机理为



对行反应能很快达到平衡, 则 $\frac{k_1}{k_{-1}} = K_o = \frac{c_{AK}}{c_A c_K}$

总反应速率为

$$c_{AK} = \frac{k_1}{k_{-1}} c_K c_A$$

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k_2 c_{AK} c_B = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_K c_A c_B = k c_A c_B$$

∴ 反应速率常数: $k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_K$

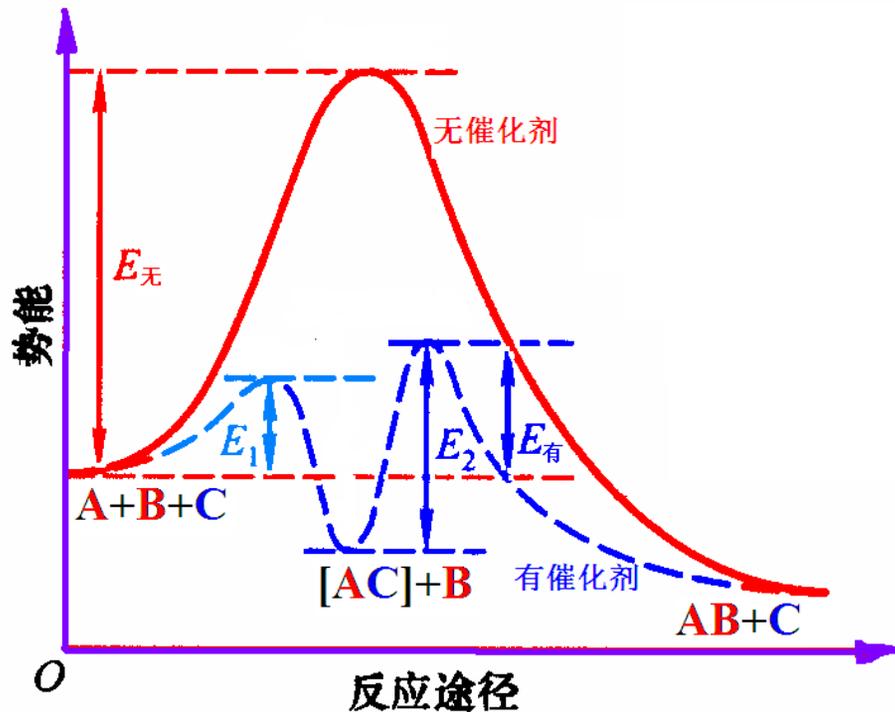


4. 催化反应的活化能

$$\therefore k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_K \quad \therefore k = A_2 \frac{A_1}{A_{-1}} c_K e^{-\frac{(E_1 - E_{-1} + E_2)}{RT}} = A c_K e^{-E/(RT)}$$

总反应的表观活化能与各基元反应活化能关系：

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



非催化反应要越过一个高的能峰，活化能为 E_0

催化剂 K 参与下，反应途径改变，只需翻越两个小的能峰，其活化能为：

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

不易与反应物作用，或生成稳定中间化合物的物质，不能成为催化剂。



4. 催化反应的活化能

有时活化能相差不大时，催化反应的速率有很大的差别

表 11.13.1 甲酸在不同表面上的分解速率

表 面	活化能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	相对速率
玻璃	102	1
金	98	40
银	130	40
铂	92	2 000
铑	104	10 000

可由活化熵的改变来解释

$$k = \frac{kT}{hc^{\ominus}} \cdot e^2 \cdot e^{\frac{\Delta S^{\ddagger}}{R}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

铑单位表面上的活性中心数目远超过玻璃，使铑上活化熵增大