

催化剂、活化能、速率常数问题讨论

C3H3化学整理



一、催化剂基本问题

- ①在适宜的温度(活化温度)下使用，否则会失去活性，降低效率。
- ②会中毒，工业上对原料要净化
- ③催化剂能改变活化能，但不能改变焓变
- ④催化剂对同一反应的正逆反应同时影响



催化剂不会影响平衡的移动，是不会影响平衡转化率的，但是可以影响物质的产率。

化工生产要考虑生产效率问题，不一定要等到反应达到平衡状态。化学反应往往是在非平衡状态进行，

化工上的产率，它包括生产效率的意思在内。

意思就是反应速率越快，单位时间生产效益提高了，某物质的产率就提高了。

使用催化剂可以提高物质的产率。

首先是使用催化剂可以加快反应速率，那当然就可以提高生产效率。

其次是催化剂有选择性和专一性，化工生产时，可以控制反应条件，选择一种合适的催化剂。

选择高效、高选择性的催化剂，只催化主反应，而对副反应不起作用，从而加快主反应的反应速率，减少了副反应，提高主反应中产物的产率。



二、活化能问题

苏教版选修四P38

根据另一种常用的反应速率理论(过渡态理论);反应物转化为生成物的过程中要经过能量较高的过渡状态。过渡状态的平均能量与反应物分子的平均能量的差为反应的活化能(如图2-7所示)。图2-7中, E_a 为正反应的活化能, E_a' 为逆反应的活化能。

反应热为 $\Delta H = E_a - E_a'$ 。

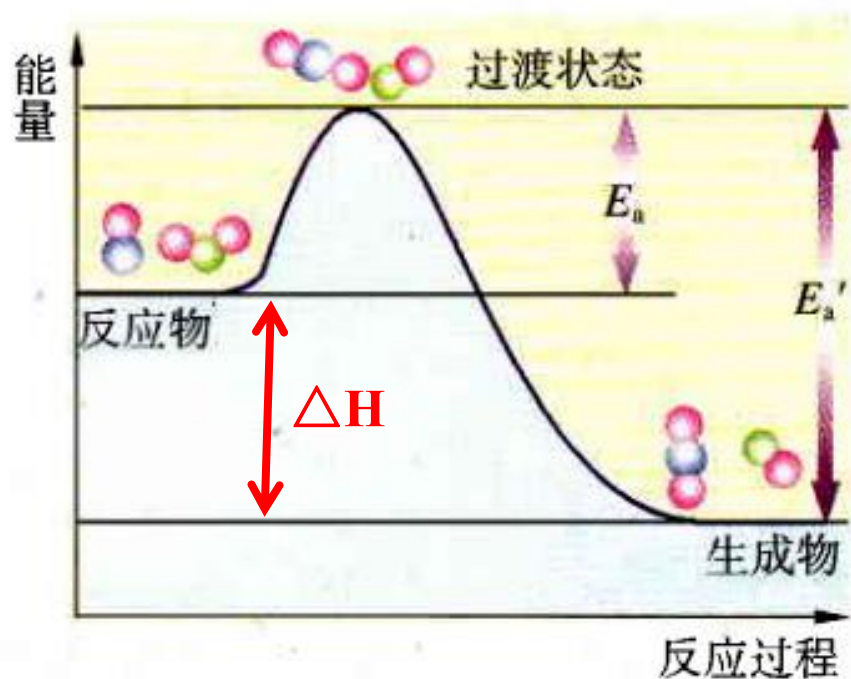


图 2-7 正反应与逆反应的活化能

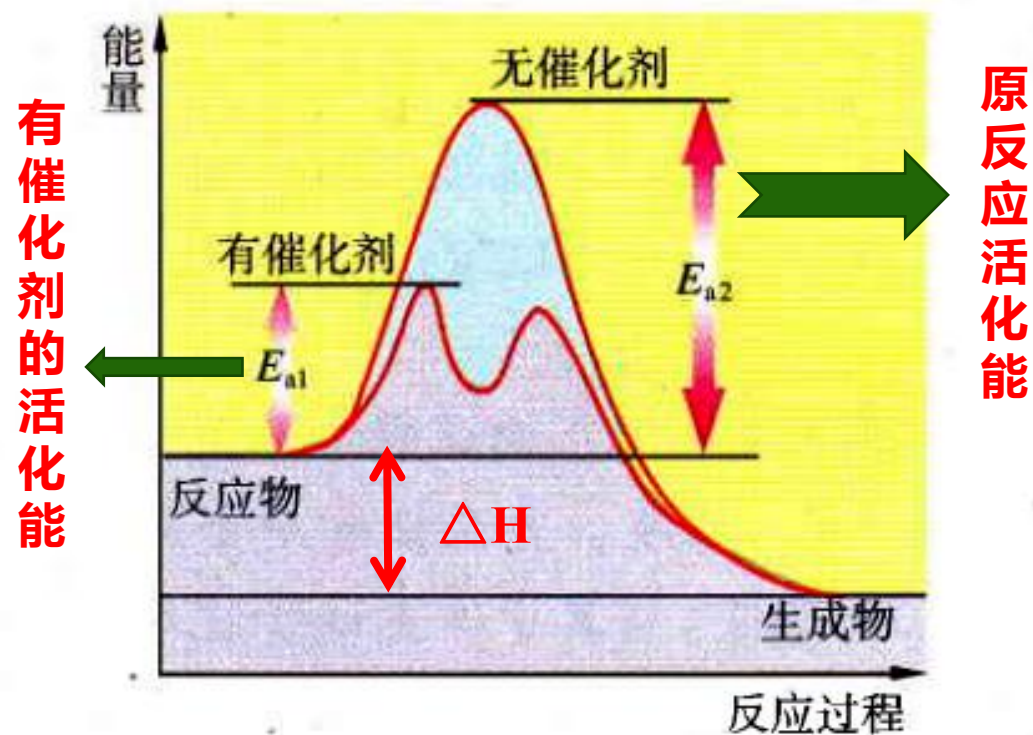
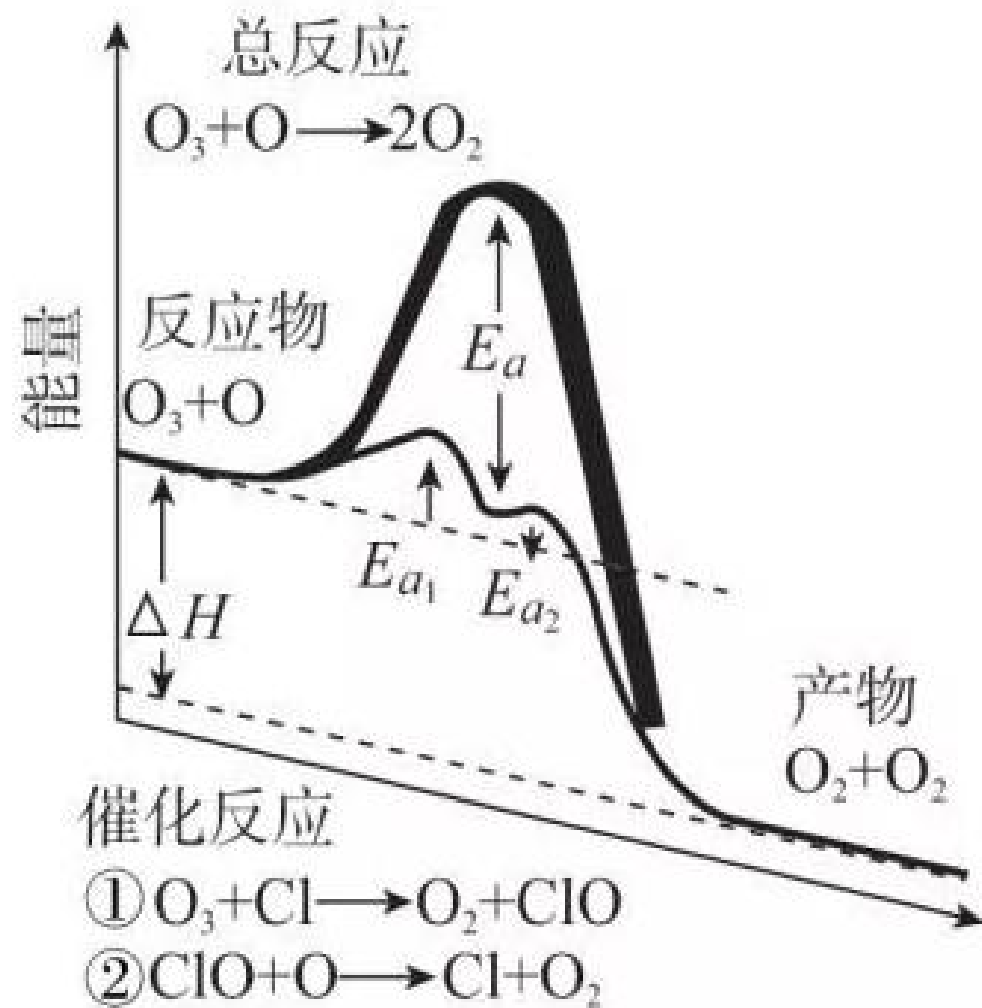
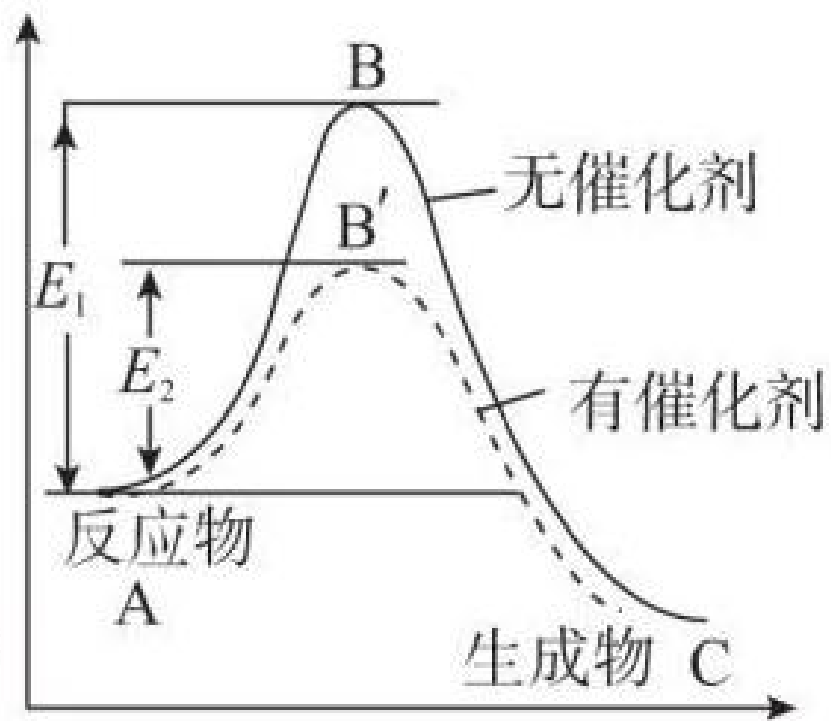


图 2-8 催化剂对反应活化能的影响



鲁科版插图

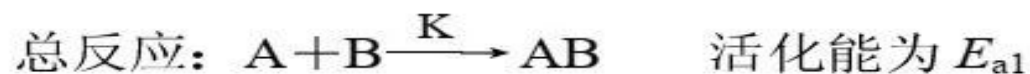


人教版插图 © C3H3 化学



如图 2-2-10 所示：反应 $A+B \rightarrow AB$ 的活化能为 E_a ，加入催化剂 K 后，反应分两步进行：

- ① $A+K \rightarrow AK$ 活化能为 E_{a1} （慢反应）
- ② $AK+B \rightarrow AB+K$ 活化能为 E_{a2} （快反应）



可以看出，加入催化剂 K 后，两步反应的活化能 E_{a1} 和 E_{a2} 均小于原反应的活化能 E_a ，因此反应速率加快。

仔细分析这两步反应可以看出：由于 $E_{a1} > E_{a2}$ ，第 1 步反应是慢反应，是决定整个反应快慢的步骤，称为“定速步骤”或“决速步骤”，第 1 步反应越快，则整体反应速率就越快。因此对总反应来说，第一步反应的活化能 E_{a1} 就是在催化条件下总反应的活化能。

参考陕西单老师文章。

活化能最大是慢反应，属于决速步骤。对于总反应来说，能垒最高峰所在位置的势能与反应物所在位置的势能之差为该反应的活化能。如上图所示总反应活化能是 E_{a1} 。

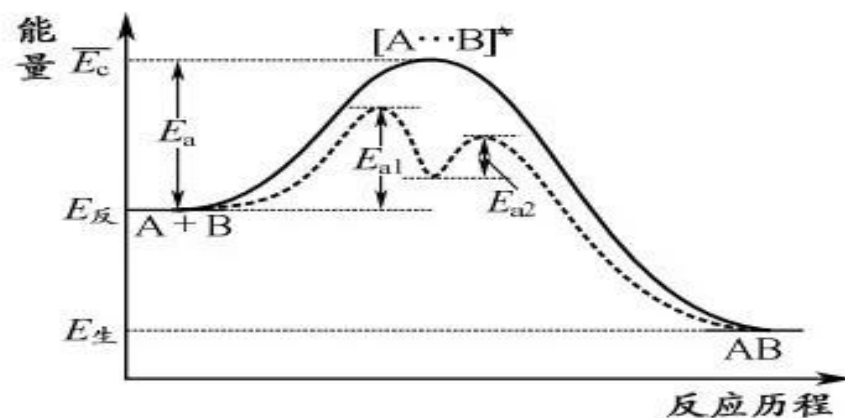


图 2-2-10



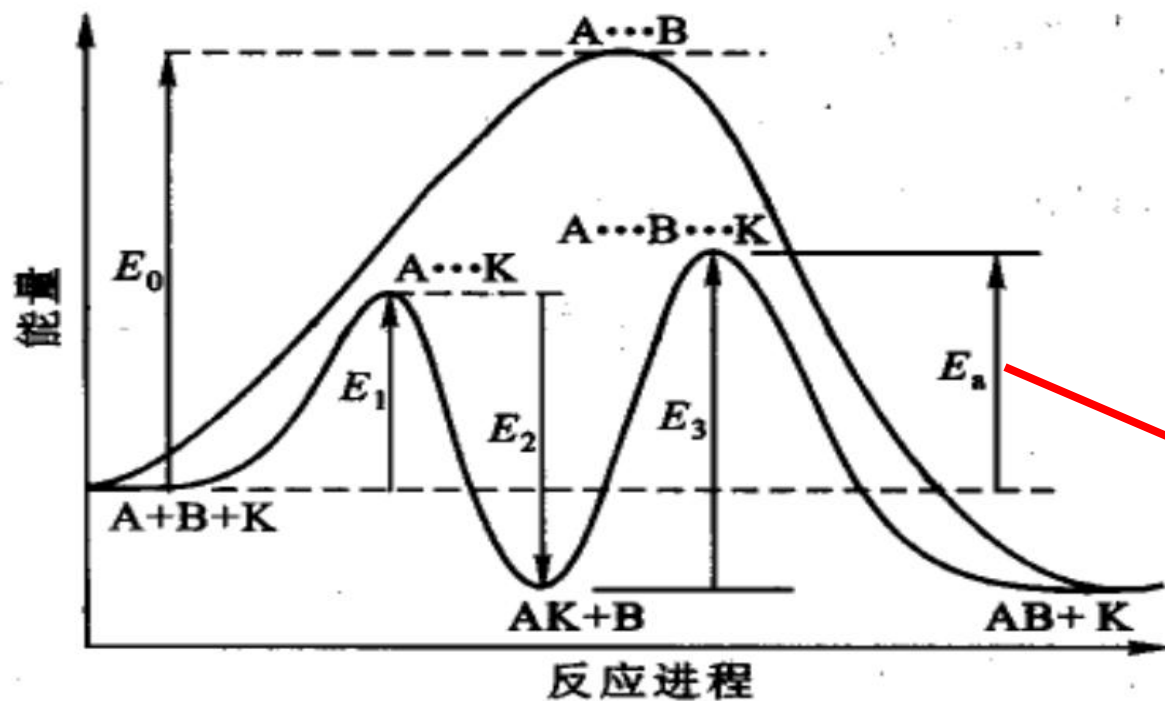


图 12.21 催化反应的活化能与反应的途径

《物理化学》第五版下册(南大, 傅献彩)P285

从右图可知，
对于总反应来说，能垒最高峰所在位置的势能与反应物所在位置的势能之差为该反应的活化能。
如右图所示总反应活化能是 E_a 。

故催化反应的表观活化能 E_a 为： $E_a = E_1 + E_3 - E_2$ 。

这表观活化能也称为总包反应活化能或实验活化能。



或

$$c_{AK} = \frac{k_1}{k_2} c_K \cdot c_A$$

《物理化学》第五版下册(南大, 傅献彩)P285

但总反应速率由反应(2)决定, 为

$$r = k_3 c_{AK} \cdot c_B = k_3 \frac{k_1}{k_2} c_B c_K c_A = k c_A c_B$$

在上式中, k 称为表观速率常数 (apparent rate constant), $k = k_3 \cdot \frac{k_1}{k_2} c_K$ 。上述各基元反应的速率常数可以用 Arrhenius 公式表示, 于是:

$$k = \frac{A_1 A_3}{A_2} c_K \exp \left(-\frac{E_1 + E_3 - E_2}{RT} \right)$$

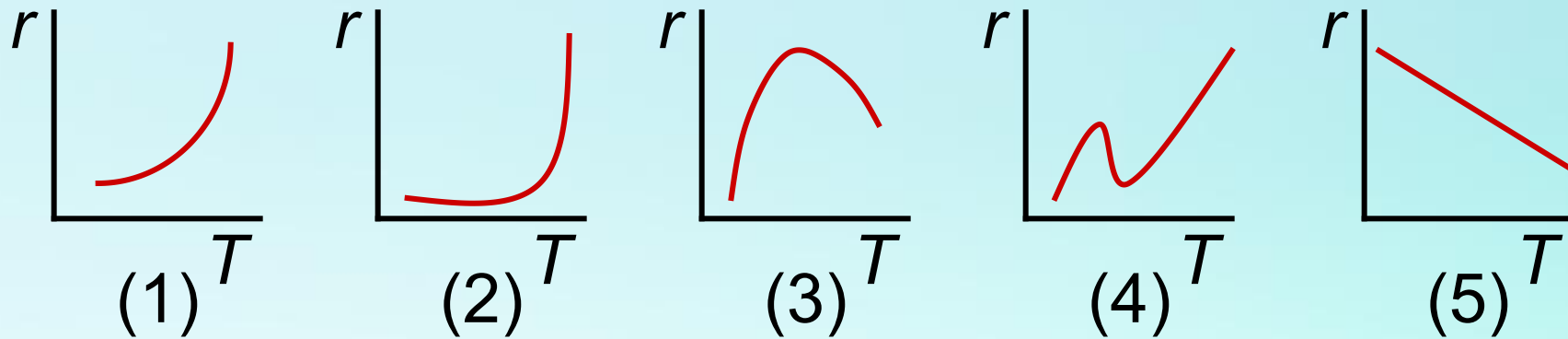
故催化反应的表观活化能 E_a 为: $E_a = E_1 + E_3 - E_2$ 。能峰的示意图如图 12.21 所示。而非催化反应(图中用上面的一条曲线表示)要克服一个活化能为 E_0 的较高的能峰, 而在催化剂的存在下, 反应的途径改变, 只需要克服两个较小的能峰(E_1 和 E_3)。



三、速率常数问题

通常有五种类型：

一般说来，温度越高，反应速率越快！但不是全部都是这样，如右图。



(1) 反应速率随温度的升高而逐渐加快，它们之间呈指数关系，这类反应最为常见。

(2) 开始时温度影响不大，到达一定极限时，反应以爆炸的形式极快的进行。

(3) 在温度不太高时，速率随温度的升高而加快，到达一定的温度，速率反而下降。**如多相催化反应和酶催化反应。**

(4) 速率在随温度升到某一高度时下降，再升高温度，速率又迅速增加，可能发生了副反应。

(5) **温度升高，速率反而下降。这种类型很少，如一氧化氮氧化成二氧化氮。**



阿仑尼乌斯公式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

描述了速率随温度而变化的指数关系。 A 称为指前因子， E_a 称为阿仑尼乌斯活化能，

阿仑尼乌斯认为 A 和 E_a 都是与温度无关的常数，这与大部分实验相符。

一般来说， E_a 都是正值，也可能为0，也可能为负值。
对不同反应， E_a 大， k 随 T 的变化也大。



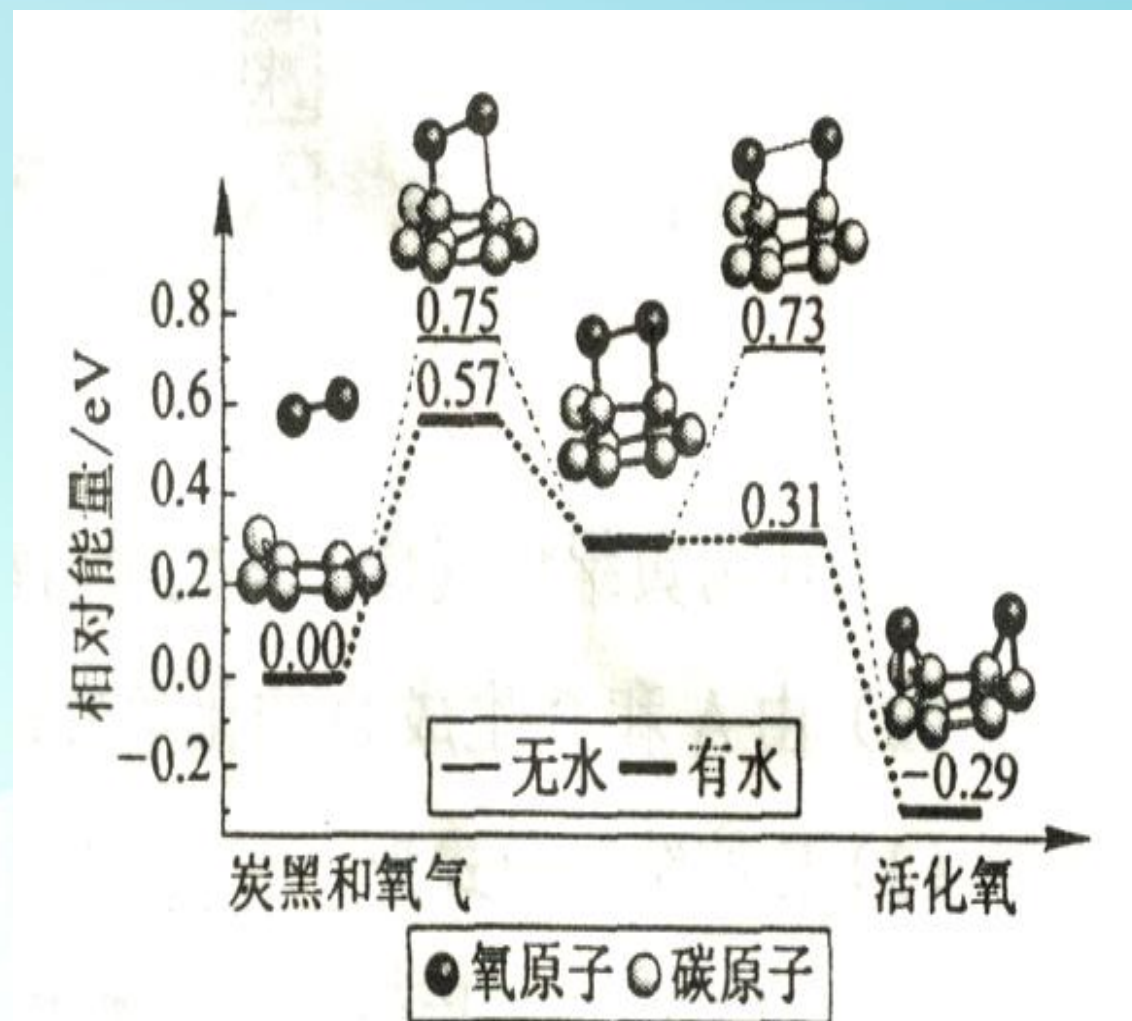
例1、（2018年海南）炭黑是雾霾中和重要颗粒物，研究发现它可以活化氧分子，生成活化氧，活化过程的能量变化模拟计算结果如右图所示。活化氧可以快速氧化二氧化硫。下列说法正确的是（ ） **CD**

A. 每活化一个氧分子吸收0.29 eV的能量

B. 水可使氧分子活化反应的活化能降低0.42eV

C. 氧分子的活化是O—O的断裂与C—O键的生成过程

D. 炭黑颗粒是大气中二氧化硫转化为三氧化硫的催化剂



【答案】CD

解析：由活化过程的能量变化模拟图可知，每活化一个氧分子放出 0.29eV 的能量，A项错误；

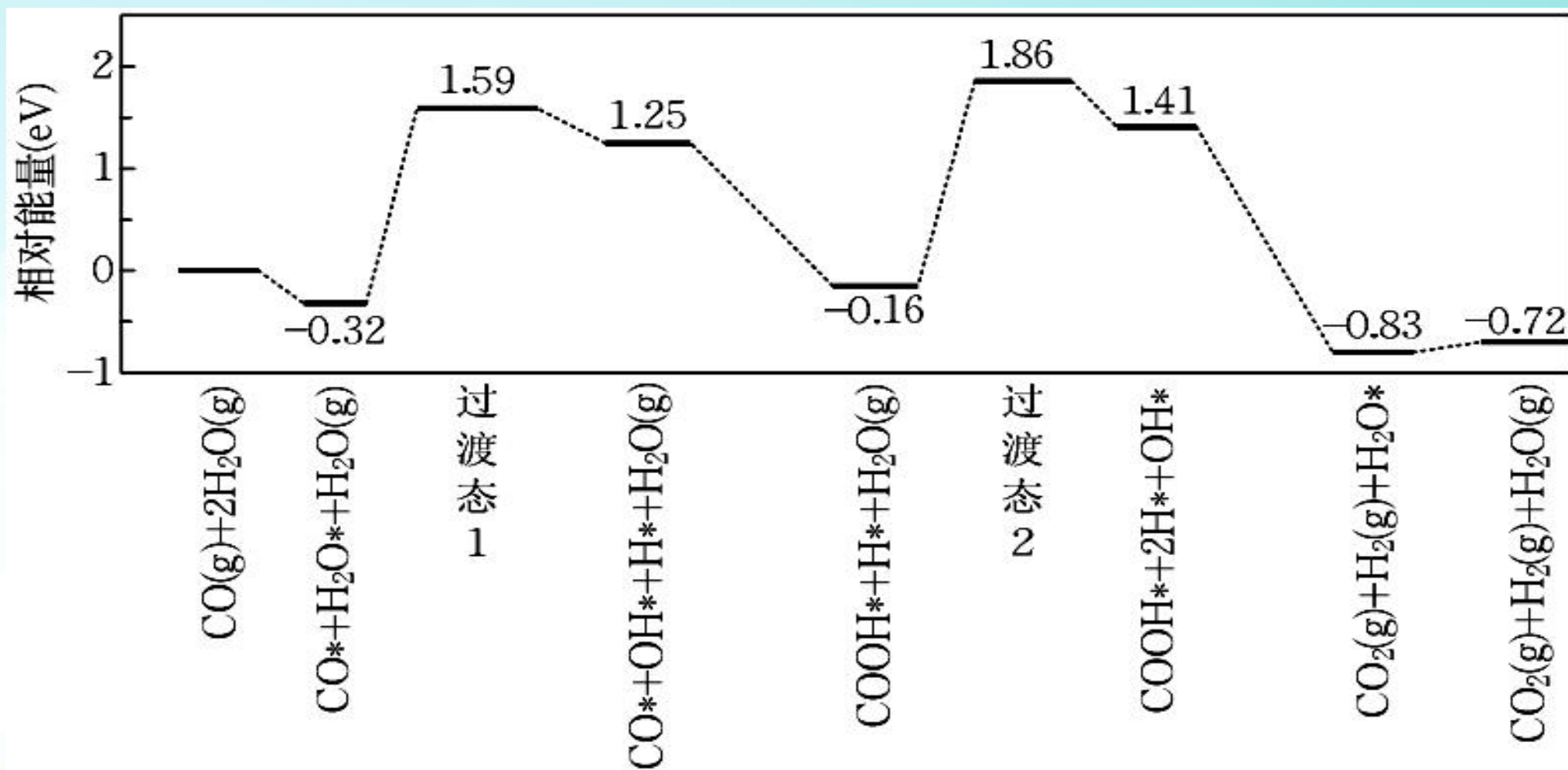
水可使氧分子活化反应的活化能降低包括两部分，类似前面示意图中的两个峰，但是活化能变化是第一个。所以炭黑与氧气生成中间产物使活化能降低 0.18eV ，

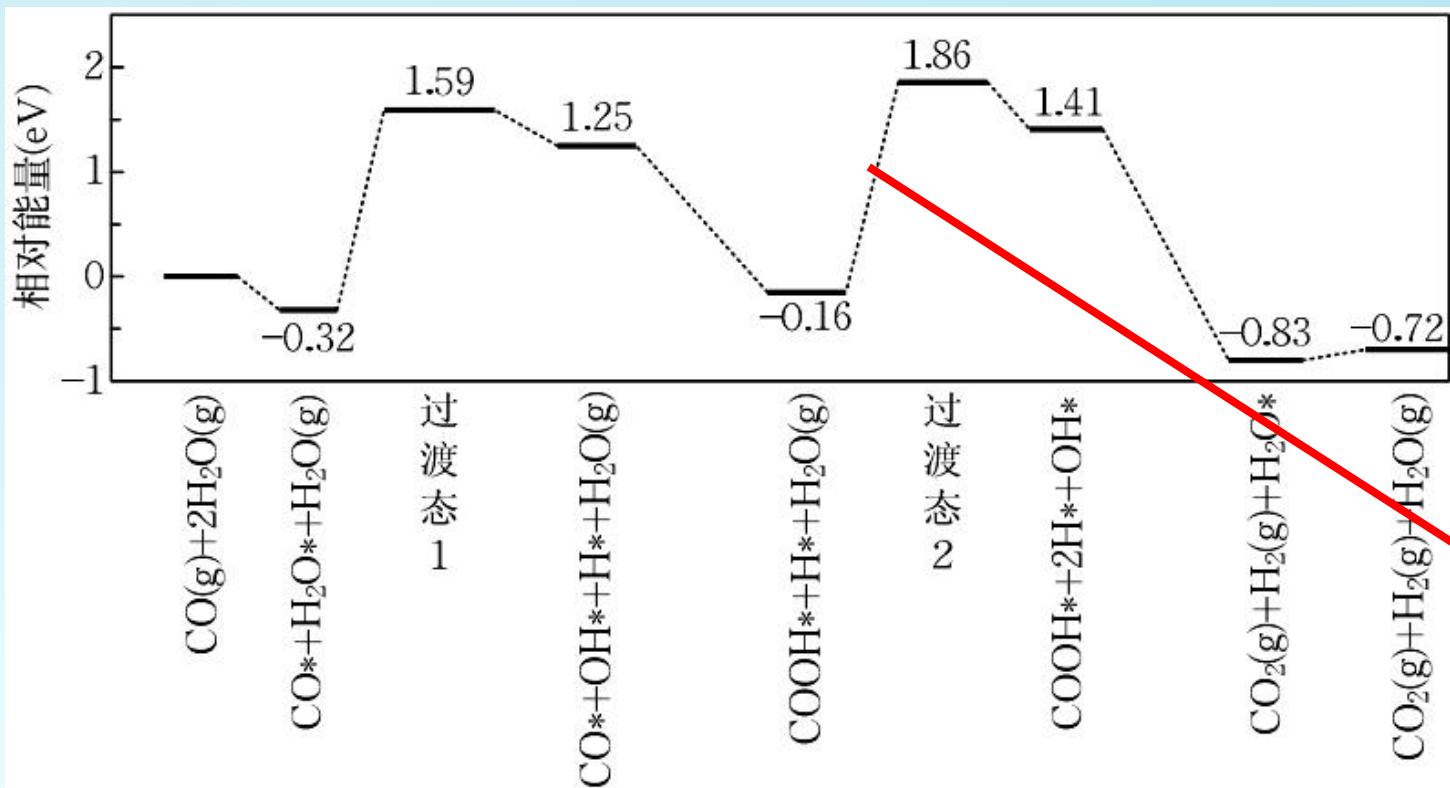
B项错误；结合图示，比较反应物与目标物质的结构可知，C项正确；

根据“活化氧可以快速氧化二氧化硫”可以判定，D项正确。



例2、（2019年全国卷1）我国学者结合实验与计算机模拟结果研究了在金催化剂表面上水煤气变换的反应历程，如图所示，其中吸附在金催化剂表面的物种用*标注





简单理解：
 能垒就像**爬坡**，
 正反应能垒就是所有的**上坡**，
 也就是能垒全部是**正值**。

最大能垒就是最高的坡。

最大能垒 = 某过渡态相对能量 — 中间产物的相对能量

交流与讨论：

- (1) 写出水煤气变换反应的总反应式 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ；
- (2) 水煤气变换的 ΔH 小于 0（填“大于”，“等于”或“小于”）；
- (3) 该历程中最大的能垒（活化能） $E_{\text{正}} =$ 2.02 eV，写出该步骤的化学方程式： $\text{COOH}^* + \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}^* = \text{COOH}^* + 2\text{H}^* + \text{OH}^*$ 或 $\text{H}_2\text{O}^* = \text{H}^* + \text{OH}^*$ 。

(3) 由题中图示可知水煤气变换时反应前相对能量0eV，反应后相对能量-0.72eV，反应为放热反应，故 ΔH 小于零。
该历程中最大的能垒（活化能）应是
 $\text{COOH}^* + \text{H}^* + \text{H}_2\text{O}^* = \text{COOH}^* + 2\text{H}^* + \text{OH}^*$ 反应时由相对能量-0.16eV
升至1.86eV 的过渡态2再降至1.41eV。
 $E_{\text{正}} = 1.86 - (-0.16) = 2.02(\text{eV})$ 。

题中设问“该历程中最大能垒（活化能）”，需要对活化能加深认知，
为能量上升阶段，（**爬坡阶段**）可知最大的活化能为 - 0.16到1.86阶段。



例3、（2020山东新高考测试）下列说法正确的是（ ）（双选）

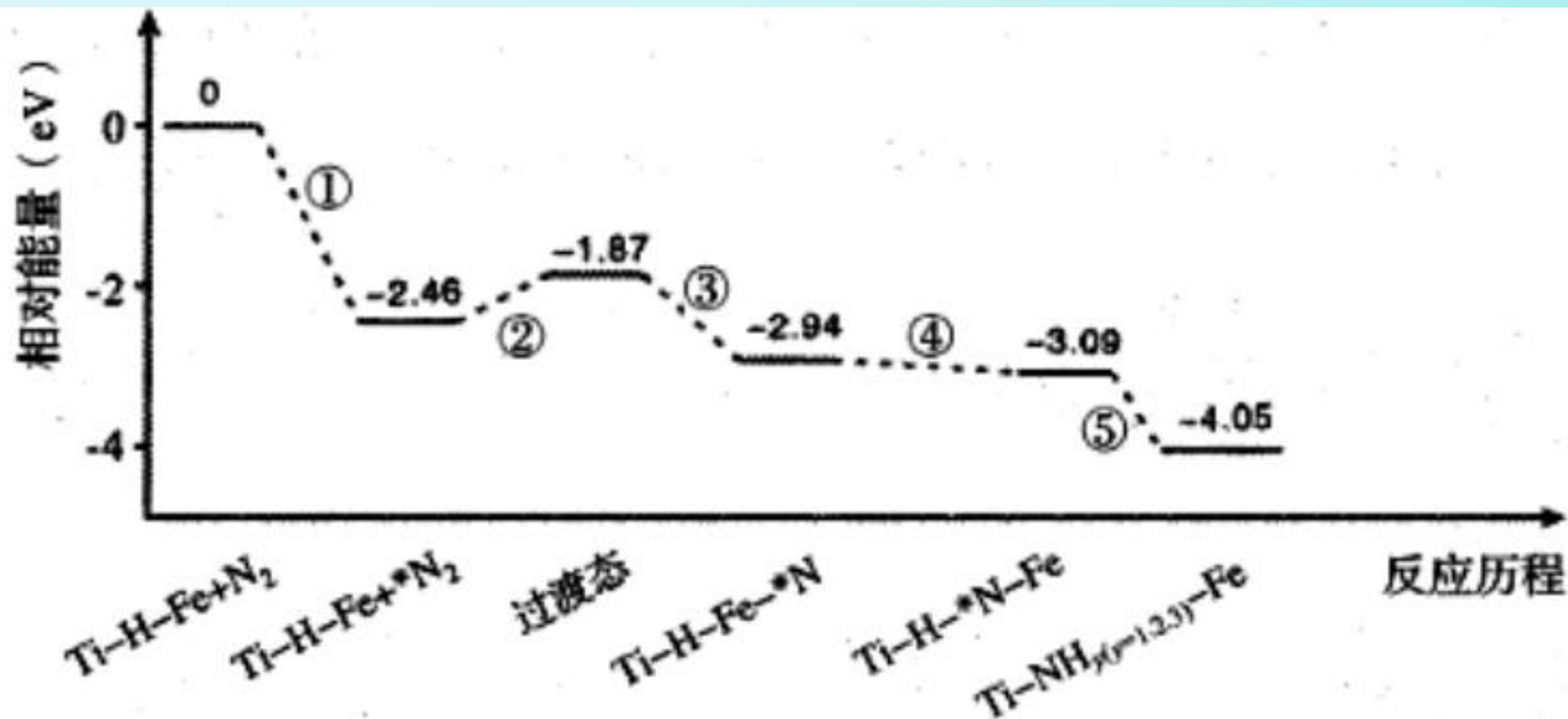
A.①为氮氮三键的断裂过程

B.①②③在高温区发生，④⑤在低温区发生

C.④为N原子由Fe区域向Ti-H区域的传递过程

D.使用Ti-H-Fe双温区催化剂使合成氨反应转变为吸热反应

BC



【答案】 BC

【解析】 A选项，经历①过程之后氮气分子被催化剂吸附，并没有变成氮原子，所以A错误。

B选项，①为催化剂吸附 N_2 的过程，②为形成过渡态的过程，③为 N_2 解离为N的过程，以上都需要在高温时进行。④⑤在低温区进行是为了增加平衡产率，所以B正确。

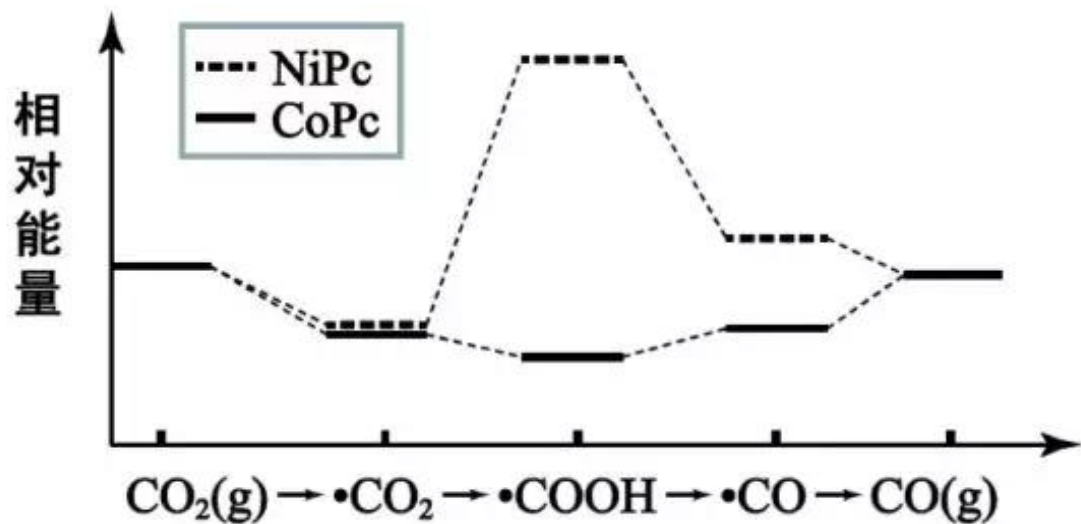
C选项，由题中图示可知，过程④完成了 $Ti-H-Fe-*N$ 到 $Ti-H-*N-Fe$ 两种过渡态的转化，N原子由Fe区域向Ti-H区域传递。C正确。

D选项，化学反应不会因加入催化剂而改变吸放热情况，所以D错误。



例4、 (2020北京新高考测试)

5. 最近, 中国科学院大连化物所 CO_2 催化转化为 CO 的研究获得新成果。下图是使用不同催化剂 (NiPc 和 CoPc) 时转化过程中的能量变化, 下列说法不合理的是



(其中吸附在催化剂表面的物种用“·”标注)

选B

- A. 转化过程中有极性键形成
- B. $\cdot\text{CO}_2$ 经氧化反应得到 $\cdot\text{COOH}$
- C. 吸附在 NiPc 或 CoPc 表面带有相同基团的物种其能量不同
- D. 该研究成果将有利于缓解温室效应并解决能源转化问题



练习1：已知 H_2O_2 的分解反应为： $2\text{H}_2\text{O}_2=2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2\uparrow$ $\Delta\text{H}<0$ ，在含有少量 I^- 的溶液中， H_2O_2 的分解机理为：

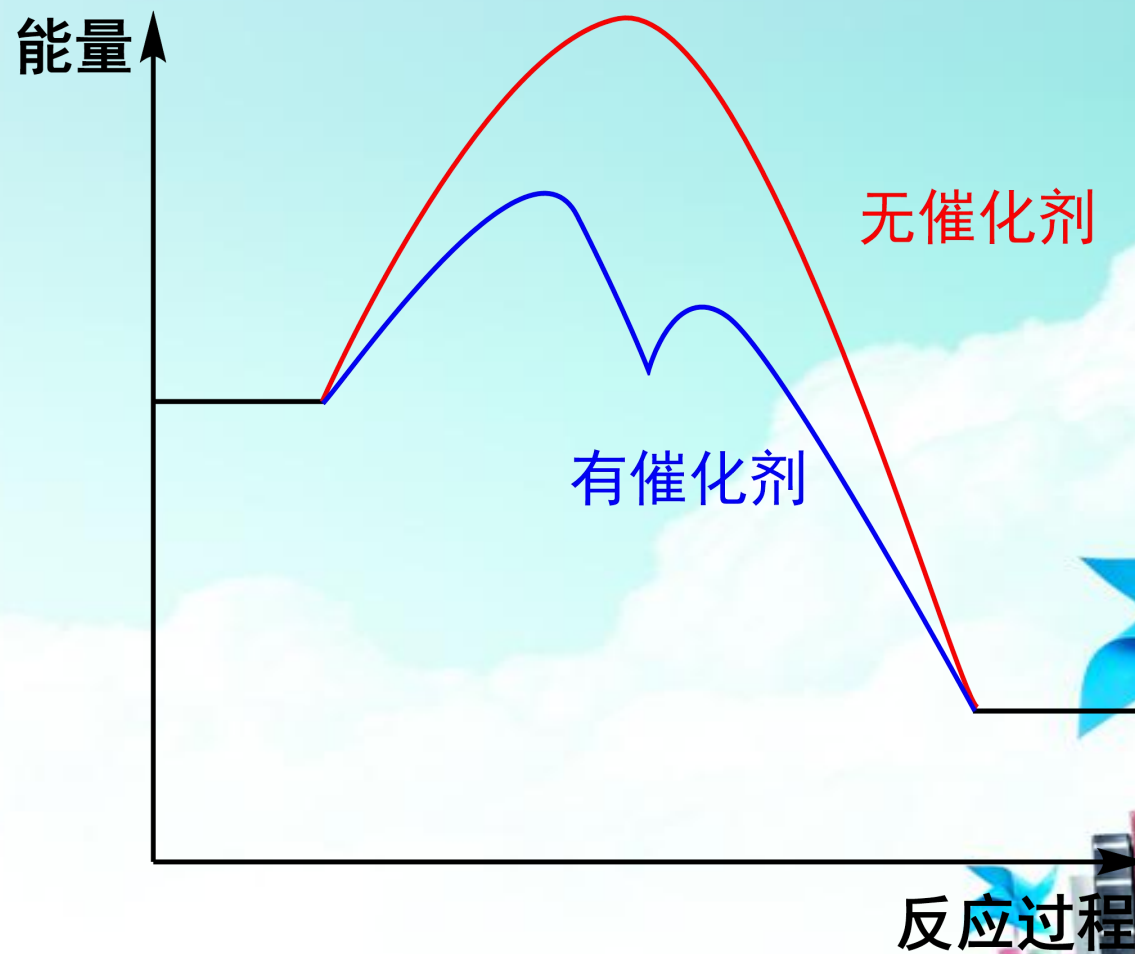


交流与讨论：

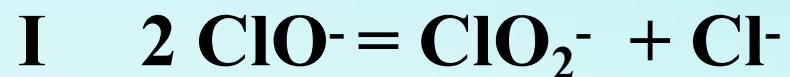
- (1) 写出反应②的离子方程式；
- (2) 此过程机理中 **失而复得** 是催化剂，**自生自灭** 是中间产物；
- (3) I^- 的浓度能否影响双氧水的分解速率？
- (4) 画出此反应过程中无催化剂和有催化剂的能量变化图像。

(4) 画出此反应过程中无催化剂和有催化剂的能量变化图像。

解决两个问题
(1) 反应热的大小
(2) 活化能的大小



练习2、（2016.10浙江选考）有研究表明，生成 NaClO_3 的反应分两步进行：

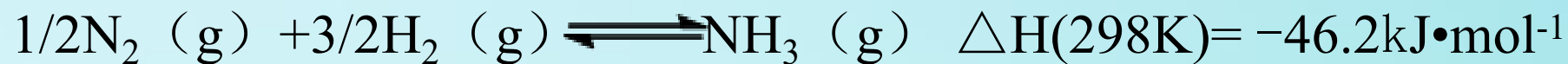


常温下，反应II能快速进行，但氯气与 NaOH 溶液反应很难得到 NaClO_3 ，试用碰撞理论解释其原因：_____。

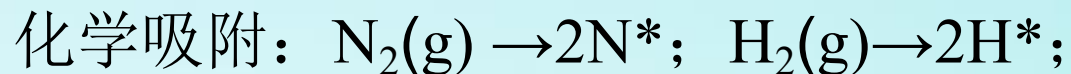
反应I的活化能高，活化分子百分数低，是一个慢反应，不利于 ClO^- 向 ClO_3^- 转化。



练习3、(2018.11浙江选考) 2018年是合成氨工业先驱哈伯 (P•Haber) 获得诺贝尔奖100周年。 N_2 和 H_2 生成 NH_3 的反应为:



在Fe催化剂作用下的反应历程为 (*表示吸附态)



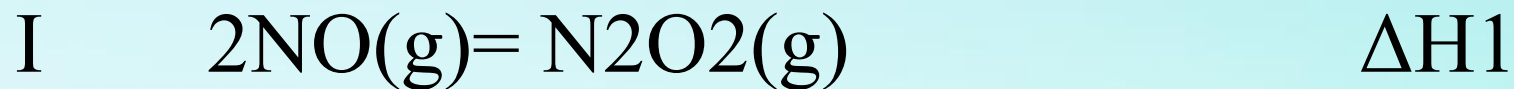
其中, N_2 的吸附分解反应活化能高、速率慢, 决定了合成氨的整体反应速率。

实际生产中, 常用工艺条件: Fe作催化剂, 控制温度773K, 压强 $3.0 \times 10^7\text{Pa}$, 原料中 N_2 和 H_2 物质的量之比为1:2.8。

分析说明原料气中 N_2 过量的理由

原料气中 N_2 相对易得, 适度过量有利于提高 H_2 转化率; N_2 在Fe催化剂上的吸附是决速步骤, 适度过量有利于提高整体反应速率。

练习4、(2020.1浙江选考) (2) NO氧化反应： $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 分两步进行，其反应过程能量变化示意图如图2。



①决定NO氧化反应速率的步骤是_____ (填 “I” 或 “II”)。

II

