

# 催化剂改变反应历程认知模型的构建\*

董拥军

(南京师范大学附属扬子中学 江苏 南京 210048)

**摘要:**物质的微观结构决定了物质的宏观性质,则催化剂参与化学反应的宏观过程,必然由催化剂和反应物的微观结构来决定。由于所有的化学反应都涉及化学键的断裂与形成以及由此造成的微观结构变化,所以不管是总包反应还是基元反应,也一定涉及化学键的断裂与形成以及由此造成的微观结构变化。而正是催化剂的微观结构与反应物微观粒子产生相互作用的可能性,才使得催化剂参与到反应的过程中,进而可以改变反应历程。催化剂的活性位点与反应物粒子之间的电性作用,是影响催化剂改变反应历程的重要因素之一。

**关键词:**结构决定性质;催化剂;吸附与脱附;电性作用;反应历程;活化能;认知模型

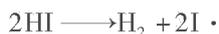
文章编号:1002-2201(2025)01-0040-06

中图分类号:G632.3

文献标识码:B

结构决定性质是化学学科的核心观念,是宏观辨识与微观探析素养的学科表现。元素的性质,可以通过元素“位”“构”的特点预测和解释;化合物的性质,则需要通过化学键的特点进行解释和预测;除化学键以外,影响物质性质的因素还有分子间作用力和氢键等。物质的微观结构决定了物质的宏观性质,催化剂参与化学反应的宏观过程必然由催化剂和反应物的微观结构决定。

目前,科学家普遍认为,催化剂之所以能改变化学反应速率,是因为它能改变反应历程,改变反应的活化能<sup>[1]27</sup>。研究发现,大多数化学反应并不是经过简单碰撞就能完成的,往往是经过多个步骤才能实现的。例如,  $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$  实际上是经过两步完成的:



每一步反应都称为基元反应,这两个先后进行的基元反应反映了  $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$  的反应历程。可以把所有能一步完成的简单变化过程称为基元过程。基元过程可以是化学变化即基元反应,也可以是物理变化。如果一个化学反应,反应物分子在碰撞过程中相互作用直接转化为生成物分子,这种化学反应称为

基元反应,否则就是非基元反应,也称为总包反应,简称总反应。一个复杂反应要经过若干基元反应才能完成,这些基元反应代表了反应所经过的途径,动力学上称为反应机理或反应历程<sup>[2]</sup>。由于所有的化学反应都涉及化学键的断裂与形成以及由此造成的微观结构变化,所以不管是总包反应还是基元反应,也一定涉及化学键的断裂与形成以及由此造成的微观结构变化。催化剂能显著地改变化学反应速率,是由于它参与了化学变化过程,与反应物之间形成了一种相对能量较低且不稳定的中间体,改变了反应的历程,而这种形成中间体的过程毫无疑问与催化剂和反应物本身的微观结构有关。正是催化剂的微观结构与反应物微观粒子产生相互作用,才使得催化剂参与到反应过程中,进而改变反应历程。

本文试着从“结构决定性质”的观念出发,考察催化剂和反应物的微观结构对化学催化反应的“吸附——作用——脱附”全过程,以便建构催化剂改变反应历程的认知模型,提高学生的化学学科核心素养。

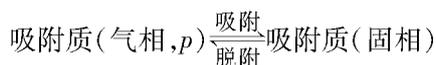
## 一、催化剂的吸附与脱附

化学催化可分为均相催化(反应物、生成物、催化剂状态相同)和非均相催化。当前高考化学试题中主要考查催化剂反应机理和分析非均相催化情况中催化

\* 南京市教育科学“十四五”规划2023年度重点课题“指向学科理解的高中化学大单元教学实践研究”(课题编号:ZD/2023/011)研究成果;南京市江北新区个人课题“大单元整合——指向学科理解的高中化学单元教学实验研究”(课题编号:KTGR20241389)研究成果。

剂活性变化的原因。所谓非均相催化,这类催化剂的主体是固态的过渡金属、金属氧化物或金属含氧酸盐,反应物是气体或液体,催化剂和反应物的状态不同。

在固体对气体的吸附方面,Langmuir 单层吸附理论的基本假设<sup>[3]</sup>包括:固体表面均匀一致;它的每一个吸附活性中心只能吸附一个分子;吸附是单层的;被吸附分子彼此之间无相互作用;吸附与脱附同时进行,平衡时吸附速率与脱附速率相等。吸附与脱附过程可以用化学反应式的形式表示如下:



此处未对物理吸附和化学吸附加以区分。

催化剂吸附中物理吸附与化学吸附的最大区别是:反应物或生成物与催化剂的活性位点有没有涉及化学键的形成与断裂。因所有的化学反应都涉及化学键的断裂与形成,若反应物或生成物与催化剂活性位点之间没有涉及化学键的形成与断裂,我们可以认为这种吸附是物理吸附;若反应物或生成物与催化剂活性位点之间涉及化学键的形成与断裂,我们可以认为这种吸附是化学吸附(见图1)。

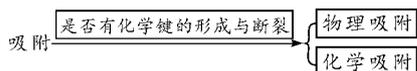


图1 催化剂吸附的种类

### 1. 催化剂吸附中的物理吸附

**例1.** (2019年高考理综全国卷28题,节选)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[CO(g) + H<sub>2</sub>O(g) = CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>(g)]的反应历程,如图2所示,其中吸附在金催化剂表面的物种用“\*”标注。

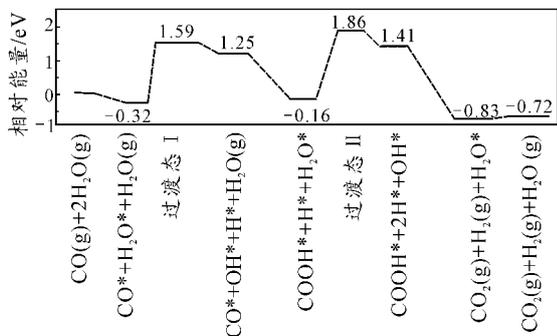
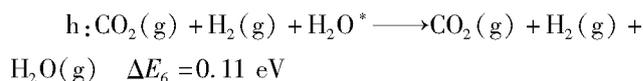
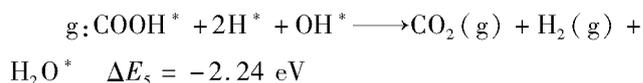
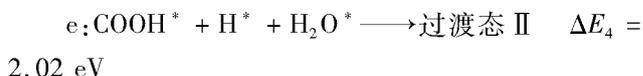
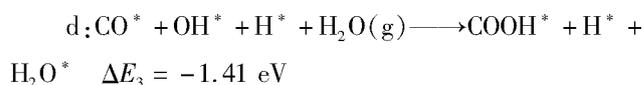
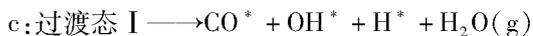
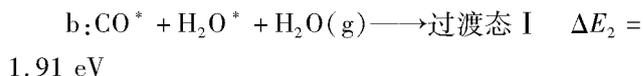
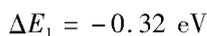
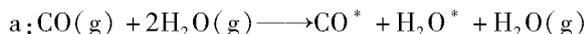


图2 金催化剂表面上水煤气变换[CO(g) + H<sub>2</sub>O(g) = CO<sub>2</sub>(g) + H<sub>2</sub>(g)]的反应历程

分析:本反应的历程可表示为如下过程。



过程 b 涉及 H<sub>2</sub>O\* 中 H—O 键的断裂,  $\Delta E_2 = 1.91 \text{ eV}$ ;过程 d 涉及化学键的形成,  $\Delta E_3 = -1.41 \text{ eV}$ ;过程 e 涉及化学键的形成,  $\Delta E_4 = 2.02 \text{ eV}$ ;过程 g 涉及化学键的形成,  $\Delta E_5 = 2.24 \text{ eV}$ ;而过程 a 的相对能量差值  $\Delta E_1 = -0.32 \text{ eV}$ ;过程 h 的相对能量差值  $\Delta E_6 = 0.11 \text{ eV}$ 。显然,过程 a、h 的相对能量差值与有化学键形成或断裂过程的相对能量差值存在明显的不同,说明过程 a、h 并不涉及化学键的形成或断裂。从而可以推断,过程 a 是催化剂与反应物之间发生了物理吸附,过程 h 是催化剂与生成物之间发生了物理脱附。

### 2. 催化剂吸附中的化学吸附

若催化剂发生了化学吸附,必定是因为催化剂与反应物分子之间涉及化学键的形成与断裂。

**例2.** (2024年南京、盐城一模17题,节选)某金属有机骨架负载的铜基催化剂上,CO<sub>2</sub>加氢生成C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH的部分反应机理如图3所示。

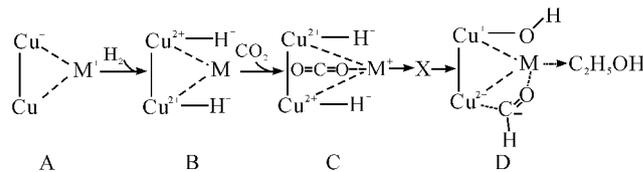


图3 CO<sub>2</sub>加氢生成C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH的部分反应机理

C → X 过程中两个 H<sup>-</sup> 均参与反应,画出 X 的结构式(注明电荷)\_\_\_\_\_。

分析:在 A → B 过程中,铜元素从 Cu<sup>+</sup> → Cu<sup>2+</sup>,氢元素从 H<sub>2</sub> → 2H<sup>-</sup>,说明有电子的得失与转移,铜与氢之间形成“Cu<sup>2+</sup>—H<sup>-</sup>”。对于形成

“ $\text{Cu}^{2+}-\text{H}^-$ ”的解读,教师有两种不同的看法:

(1)  $\text{Cu}^+$  与 H 形成共用电子对,共用电子对偏向 H,从而使 H 带负电荷。

(2)  $\text{Cu}^+$  与 H 作用时, $\text{Cu}^+$  失去一个电子从而带 2 个单位正电荷,变成  $\text{Cu}^{2+}$ ; H 得一个电子变成  $\text{H}^-$  从而带 1 个单位的负电荷; $\text{H}^-$  再提供一对电子给  $\text{Cu}^{2+}$ ,“ $\text{Cu}^{2+}-\text{H}^-$ ”之间的化学键属于配位键。

笔者认为,后一种看法更符合图 3 所示的意思。

虽然对“ $\text{Cu}^{2+}-\text{H}^-$ ”之间作用的解读有两种不同的看法,但都不可否认,氢与铜之间不是简单的物理吸附,而是发生了电子的得失与转移,涉及化学键的形成与断裂,是一种化学吸附。

### 3. 影响催化剂发生吸附的因素——催化剂的活性位点与反应物粒子之间的电性作用

微粒间的作用力主要包括分子间作用力、氢键、化学键(离子键、共价键、金属键)等,很多宏观上观察到的现象,在微观上也只是某些微粒间作用力的一种宏观表现,正如壁虎能在天花板上爬行自如,科学家已经证明其原因是壁虎的足与墙体之间存在作用力,本质上是它的细毛与墙体之间存在分子间作用力。

原子间用于形成化学键的电子称为键合电子,电负性用来描述不同元素的原子对键合电子吸引力的大小。电负性越大的原子,对键合电子的吸引力越大。电负性的大小也可以作为判断金属性和非金属性强弱的依据。形成极性共价键的两个原子由于对键合电子的引力不同,一个呈正电性( $\delta^+$ ),另一个呈负电性( $\delta^-$ )。判断一种分子是否有极性,必须依据分子中极性键的极性向量和是否等于零而定(我们也可根据分子的正电中心和负电中心是否重合来判断该分子是否是极性分子)。键的极性对物质的性质有重要影响,例如,氢键就是由已经与电负性很大的原子形成共价键的氢原子与另一个电负性很大的原子之间形成的作用力。微粒的性质和微粒间的作用,很多与粒子所带电荷的性质和多少有关。据此,笔者有理由对“影响催化剂发生吸附的因素”提出这样的假设:催化剂的活性位点与反应物粒子之间的电性作用,是影响催化剂发生吸附的重要因素之一。

**例 3.** (2022 年江苏卷 17 题,节选)②随着反应进行, $\text{FeCO}_3$  迅速转化为活性  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ ,活性  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$  是  $\text{HCO}_3^-$  转化为  $\text{HCOO}^-$  的催化剂,其可能反应机理如图 4 所示。根据元素电负性的变化规律。图 4 所示

的反应步骤 I 可描述为\_\_\_\_\_。

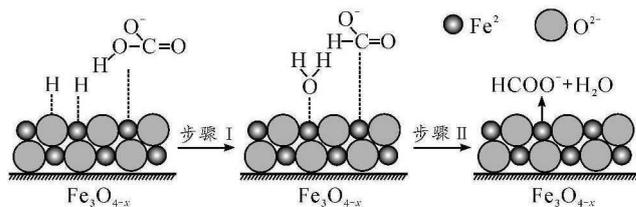


图 4  $\text{HCO}_3^-$  转化为  $\text{HCOO}^-$  的催化反应机理

分析:从图 4 可以看出,不带电荷的 H 可以分别吸附在  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  上。H 虽然呈电中性,但  $\text{Fe}^{2+}$  带正电荷,可以吸附 H 原子中带负电荷的电子,而  $\text{O}^{2-}$  带负电荷,可以吸附 H 原子中带正电荷的原子核。 $\text{H}_2\text{O}$  中的 O 吸附在  $\text{Fe}^{2+}$  上而不是  $\text{H}_2\text{O}$  中的 H 吸附在  $\text{Fe}^{2+}$  上,是因为  $\text{H}_2\text{O}$  中的 O 电负性大于 H 而带部分负电荷,与带正电荷的  $\text{Fe}^{2+}$  由于电性作用而发生了吸附。而  $\text{HCO}_3^-$  带负电荷,与带正电的  $\text{Fe}^{2+}$  发生了吸附;同样,生成的  $\text{HCOO}^-$  也因带负电荷而被带正电荷的  $\text{Fe}^{2+}$  吸附。

**例 4.** (2023 年江苏卷 10 题)金属硫化物( $\text{M}_x\text{S}_y$ )催化反应  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{CS}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ ,既可以除去天然气中的  $\text{H}_2\text{S}$ ,又可以获得  $\text{H}_2$ (见图 5)。下列说法正确的是( )。

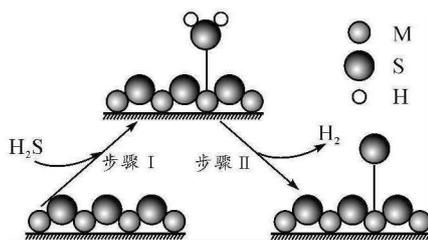


图 5 金属硫化物( $\text{M}_x\text{S}_y$ )催化反应机理

- A. 该反应的  $\Delta S < 0$
- B. 该反应的平衡常数  $K = \frac{c(\text{CH}_4) \cdot c^2(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{CS}_2) \cdot c^4(\text{H}_2)}$
- C. 图 5 所示的反应机理中,步骤 I 可理解为  $\text{H}_2\text{S}$  中带部分负电荷的 S 与催化剂中的 M 之间发生作用
- D. 该反应中每消耗 1 mol  $\text{H}_2\text{S}$ ,转移电子的数目约为  $2 \times 6.02 \times 10^{23}$

分析:从图 5 可以看出, $\text{H}_2\text{S}$  中 S 的电负性大于 H 带部分负电荷,金属硫化物( $\text{M}_x\text{S}_y$ )中 M 电负性小于 S 而带部分正电荷, $\text{H}_2\text{S}$  中带部分负电荷的 S 与催化剂中的带正电荷的 M 之间由于电性作用而发生了吸附。

2022 年和 2023 年江苏化学卷中的相关示例,完

全可以证明,催化剂的活性位点与反应物粒子之间的电性作用,是影响催化剂发生吸附的重要因素之一。

## 二、催化剂改变反应活化能的微观分析

催化剂改变反应,是因为催化剂可以改变反应的活化能,也改变了反应历程。而所有的化学反应都涉及化学键的断裂与形成,催化剂之所以能改变化学反应,也必定是因为催化剂可以改变化学键的断裂与形成历程。

新人教版化学选择性必修1《化学反应原理》27页中的插图,如图6所示。

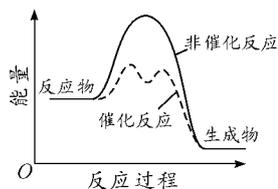


图6 催化剂改变反应历程、降低反应活化能示意图

从图中至少看得出两个结论:(1)催化剂改变了反应历程,使得原有可能是一步的反应变成了两步;(2)催化剂降低了反应的活化能。这两者是同步的,催化剂在改变反应历程的同时也降低了反应活化能。催化剂降低反应活化能是因为催化剂改变了反应历程,催化剂改变反应历程导致了反应活化能的降低。催化剂降低反应活化能是催化剂改变反应历程的因,催化剂使反应活化能降低是催化剂改变反应历程的果。催化剂可以降低反应活化能必然与催化剂可以降低化学键断裂所需的能量有关。

**例5.**(2024年扬州市第一学期高三期末试卷17题,节选)水合肼制氢过程中涉及肼在Ni—Pt催化剂表面的分解,如图7所示。催化剂表面存在Ni和Pt两种活性位点,两种活性位点分别带不同电性的电荷。已知:N—N键、N—H键的键能分别是 $286\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $360\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。肼在该催化剂表面反应断裂的化学键不是N—N键,而是N—H键,原因是\_\_\_\_\_。

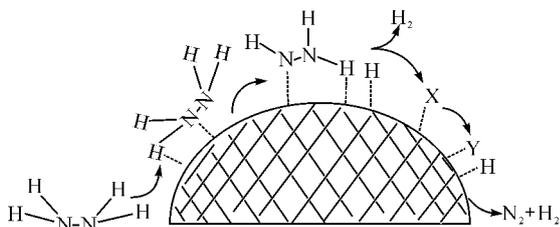


图7 肼在Ni—Pt催化剂表面分解示意图

分析:由于N—N为非极性键,N—H键极性较

强。Ni—Pt催化剂中Pt属于惰性金属,从而使Ni带部分正电荷( $\delta^+$ ),Pt带部分负电荷( $\delta^-$ ),而N—H键中N的电负性大于H,从而使H带部分正电荷( $\delta^+$ ),N带部分负电荷( $\delta^-$ )。N、H由于电性作用分别与催化剂表面活性位点原子之间形成作用,削弱了N与H之间的作用力,从而降低了反应的活化能。

催化剂可以降低断裂化学键所需的键能,正如 $\text{N}_2\text{O}$ 分解为 $\text{N}_2$ 和 $\text{O}_2$ 的活化能为 $250\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,当 $\text{N}_2\text{O}$ 在Au粉表面被吸附时, $\text{N}_2\text{O}$ 与Au形成中间产物 $\text{N}\equiv\text{N}-\text{O}\cdots\text{Au}$ ,其结果是这种作用力削弱了N—O键。 $\text{N}_2\text{O}$ 在Au粉表面分解时活化能降为 $120\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,大大加快了分解速率<sup>[4]</sup>。

## 三、催化剂失活的原因

工业上合成氨时若采用铁触媒作催化剂,通常选用的温度为 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的重要原因是铁触媒在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的活性最大。为了防止混有的杂质使催化剂“中毒”,原料气必须经过净化<sup>[1]46</sup>。

对以上叙述进行分析可以得出:(1)温度会使催化剂的活性发生改变,温度太低或太高都不能使催化剂的活性达到最大,但催化剂活性最大对应的温度受化学反应和使用的催化剂的影响。(2)一般来说,催化剂的活性会随着温度的升高先增加到最大值,当温度升高到一定的数值时,会随着温度的升高而下降。(3)催化剂会因吸附或沉积毒物而使催化剂活性降低或丧失。

### 1. 温度对催化活性的影响

一般来说,催化剂的活性位点与反应物粒子要发生作用,必然会像形成化学键一样对外释放能量:

粒子+催化剂活性位点( $*$ ) $\rightleftharpoons$ 粒子\*( $*$ 表示粒子吸附在催化剂表面)  $\Delta H < 0$

据此可以推出,温度越低,催化剂的活性位点吸附的反应物粒子就越多(吸附率越高),但温度低反应物活化分子百分数比较小,化学反应速率并不快,催化剂的活性也并不高。随着温度升高,虽然吸附在催化剂表面的反应物粒子数在减少(吸附率降低),但活化分子百分数增大的影响超过了吸附在催化剂表面的反应物粒子数减少(吸附率降低)的影响,催化剂的活性增大直至达到最大值。当温度再增大到一定数值时,活化分子百分数增大变得不再明显,而吸附在催化剂表面的反应物粒子(吸附率)由于温度的升高而造成分子运动加快,使得上述平衡逆向移

动,当吸附在催化剂表面的反应物粒子数减少(吸附率降低)的影响大于活化分子百分数增大的影响时,催化剂的活性开始下降(见图8)。

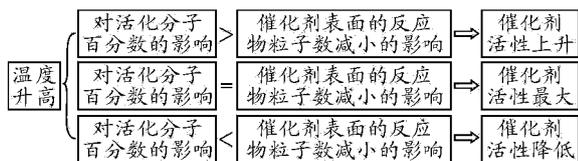


图8 温度升高对催化剂活性的影响

例6. (2023年江苏卷14题,节选)  $V_2O_5 - WO_3 / TiO_2$  催化剂能催化  $NH_3$  脱除烟气中的  $NO$ , 反应为  $4NH_3(g) + O_2(g) + 4NO(g) = 4N_2(g) + 6H_2O(g)$   $\Delta H = -1\ 632.4\ kJ \cdot mol^{-1}$ 。

(2) 催化剂的应用。将一定物质的量浓度的  $NO$ 、 $O_2$ 、 $NH_3$  (其余为  $N_2$ ) 气体匀速通过装有  $V_2O_5 - WO_3 / TiO_2$  催化剂的反应器, 测得  $NO$  的转化率随温度的变化如图9所示。反应温度在  $320 \sim 360\ ^\circ C$  范围内,  $NO$  转化率随温度变化不明显的原因是\_\_\_\_\_。

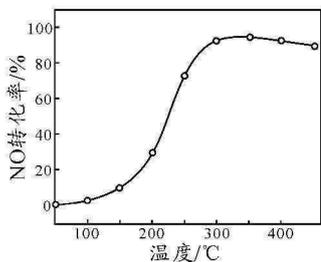


图9  $NO$  转化率随温度变化曲线

分析:  $100 \sim 320\ ^\circ C$  随着温度升高  $NO$  的转化率在快速升高, 一方面是因为温度升高使化学反应速率增大, 另一方面是因为温度升高催化剂的活性增强, 两方面的因素叠加使得  $NO$  的转化率在此温度变化阶段快速增加, 直至达到最大值。  $320 \sim 360\ ^\circ C$ , 温度升高催化剂的活性开始下降, 温度升高对催化剂活性下降的影响与温度升高对化学反应速率增大的影响大体相当, 从而造成  $NO$  转化率随温度变化不明显。

## 2. 催化剂“中毒”的原因

这里不由使人想起, 一氧化碳使人中毒的原因: 一氧化碳被吸入体内后与血红蛋白相结合, 形成碳氧血红蛋白, 一氧化碳和血红蛋白的结合能力是氧气与血红蛋白结合能力的  $200 \sim 300$  倍, 因此, 血红蛋白一旦与一氧化碳相结合, 将失去与氧气相结合的能力。

据此类推, 催化剂中毒也有可能是因为催化剂的活性位点吸附或沉积了“毒物”而使催化剂活性降低或丧失。

例7. (2021年江苏卷18题,节选) 利用铜-铈氧化物 ( $xCuO \cdot yCeO_2$ ,  $Ce$  是活泼金属) 催化氧化可除去  $H_2$  中少量的  $CO$ , 催化氧化过程中  $Cu$ 、 $Ce$  的化合价均发生变化, 可能机理如图10所示。将  $n(CO) : n(O_2) : n(H_2) : n(N_2) = 1 : 1 : 49 : 49$  的混合气体以一定流速通过装有  $xCuO \cdot yCeO_2$  催化剂的反应器,  $CO$  的转化率随温度变化的曲线如图11所示。

①  $Ce$  基态原子核外电子排布式为  $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$ , 图10所示机理的步骤(i)中, 元素  $Cu$ 、 $Ce$  化合价发生的变化为\_\_\_\_\_。

② 当催化氧化温度超过  $150\ ^\circ C$  时, 催化剂的催化活性下降, 其可能原因是\_\_\_\_\_。

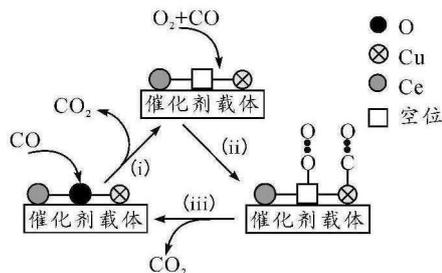


图10 铜-铈氧化物催化氧化  $CO$  机理示意图

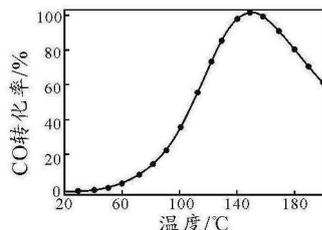


图11  $CO$  转化率随温度变化曲线

分析: 在催化氧化过程中,  $CO$  被氧气氧化为  $CO_2$  除去, 铜-铈氧化物 ( $xCuO \cdot yCeO_2$ ,  $Ce$  是活泼金属) 为催化剂, 由“ $Ce$  基态原子核外电子排布式为  $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$ ”可知  $Ce$  的价电子数为4; 由  $CeO_2$  推出催化剂中  $Ce$  的化合价为+4价; 由图10催化过程(i)可知  $CO \rightarrow CO_2$ ,  $C$  的化合价升高2, 根据化合价升降守恒,  $Cu$  与  $Ce$  的化合价应共降低2; “催化氧化过程中  $Cu$ 、 $Ce$  的化合价均发生变化”,  $Cu$  的化合价从  $+2 \rightarrow +1$ , 则可以推出“ $Ce$  的化合价从  $+4 \rightarrow +3$ ”。

当温度超过  $150\ ^\circ C$  时, 催化剂的催化活性下降。由于是“催化氧化除去  $H_2$  中少量  $CO$ ”, 应该不存在“ $2CO(g) \rightleftharpoons C(s) + CO_2(g)$ ”沉积“毒物” $C(s)$  的过程, 则不存在“催化剂的活性位点吸附‘毒物’而使催化剂活性降低”的可能性。由于“ $Ce$  是活泼金属”, “ $Cu$  是不活泼金属”, 当温度超过  $150\ ^\circ C$  时, 催化剂吸

附的  $H_2$  更容易将  $Cu(+2)$  价或  $Cu(+1)$  价还原为金属  $Cu$  而改变催化剂的组成和结构,从而使催化剂“中毒”。

例 8. (2023—2024 学年苏州市第一学期高三期末试卷 17 题,节选) 含结晶水的  $Ni_3(BO_3)_2$  晶体表面

存在结构“ $-Ni-Ni-$ ”。用加热后的  $Ni_3(BO_3)_2$  晶体作催化剂,以  $CO_2$ 、 $N_2$  为原料,电解  $KHCO_3$  溶液可获得尿素。加热后的  $Ni_3(BO_3)_2$  晶体表面会产生 LA 位点,LA 位点与 LB 位点共同形成 FLP 位点,其催化机理(部分)如图 12 所示。

②实验表明,在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  下加热  $Ni_3(BO_3)_2$  晶体得到的催化剂催化效果最好,温度过高或过低催化效果会降低的原因是\_\_\_\_\_。③电解质溶液中若存在  $SCN^-$  会极大地降低催化剂的活性,原因是\_\_\_\_\_。

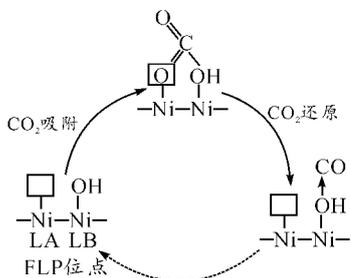


图 12 加热后的  $Ni_3(BO_3)_2$  晶体作催化剂的催化机理

分析:含结晶水的  $Ni_3(BO_3)_2$  晶体表面存在结构

为“ $-Ni-Ni-$ ”,对比 FLP 位点可知,加热的作用是提供能量,断裂晶体表面部分  $Ni-O$  键,使得部分

“ $-Ni-$ ”(LB 位点)变成“ $-Ni-$ ”(LA 位点)。如图 12 所示,当 LA 位点与 LB 位点(最佳比为 1:1)共同形成 FLP 位点时,催化剂的活性可以达到最大。LA 位点与 LB 位点在催化过程中的作用并不相同:因断裂  $Ni-O$  键使得 LA 位点上的  $Ni$  留下空穴而带正电性,会吸附  $CO_2$  分子中带负电荷的  $O$ ;LB 位点上羟基  $O$  带负电荷,会吸附  $CO_2$  分子中带正电性的  $C$ 。LA 位点和 LB 位点上的电性作用共同起到了催化剂的吸附作用。当温度低于  $150\text{ }^\circ\text{C}$  时,LB 位点过多而 LA 位点少,当温度高于  $150\text{ }^\circ\text{C}$  时,LA 位点过多而 LB 位点较少,都会导致  $CO_2$  吸附率与活化效率下降。当电解质溶液中的  $SCN^-$  被 LA 位点吸附时,催化中的

LA 位点减小,从而使得催化剂的活性降低(催化剂的活性位点吸附了“毒物”而中毒)。

#### 四、构建催化剂改变反应历程的认知模型

从宏观看,催化剂在化学反应前后质量和性质都没有发生改变,以至于在很长时间内,人们都认为“催化剂”没有参加化学反应。随着科学技术的发展,尤其是各种测量手段的不断进步(时至今日甚至能观察和操纵微观粒子的运动),人们才发现催化剂事实上参与了化学反应。

反应物分子不断扩散,温度越高分子运动速率越快,这种扩散的速率就越快。当这种扩散的分子与催化剂表面进行接触,就会因电性作用而产生吸附(物理吸附或化学吸附);吸附在催化剂表面的粒子因与催化剂的活性位点产生作用而削弱了粒子内部的化学键(或形成过渡态),从而降低了化学反应所需要的活化能;微观粒子在催化剂表面发生化学反应,生成中间体或生成物粒子,直至生成物粒子吸热脱离催化剂表面而扩散,空出活性位点,循环往复,直至反应完成。虽然宏观上观察不到催化剂质量和性质的改变,但微观上催化剂参与了整个化学反应,改变了反应历程,也改变了反应的活化能,以此构建的催化剂改变反应历程的认知模型如图 13 所示。

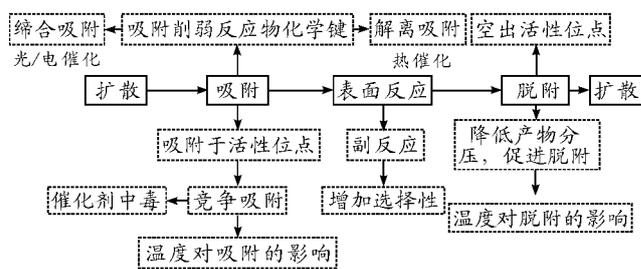


图 13 催化剂改变反应历程的认知模型

#### 参考文献

- [1] 人民教育出版社课程教材研究所化学课程教材研究开发中心. 普通高中教科书化学选择性必修 1 化学反应原理[M]. 北京:人民教育出版社,2020.
- [2] 房喻,徐端钧. 普通高中化学课程标准(2017 年版 2020 年修订)解读[M]. 北京:高等教育出版社,2020:130.
- [3] 邓景发,范康年. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,1993.
- [4] 华彤文,王颖霞,卞江,等. 普通化学原理[M]. 4 版. 北京:北京大学出版社,2013:149.

(本文编辑:阳 木)