

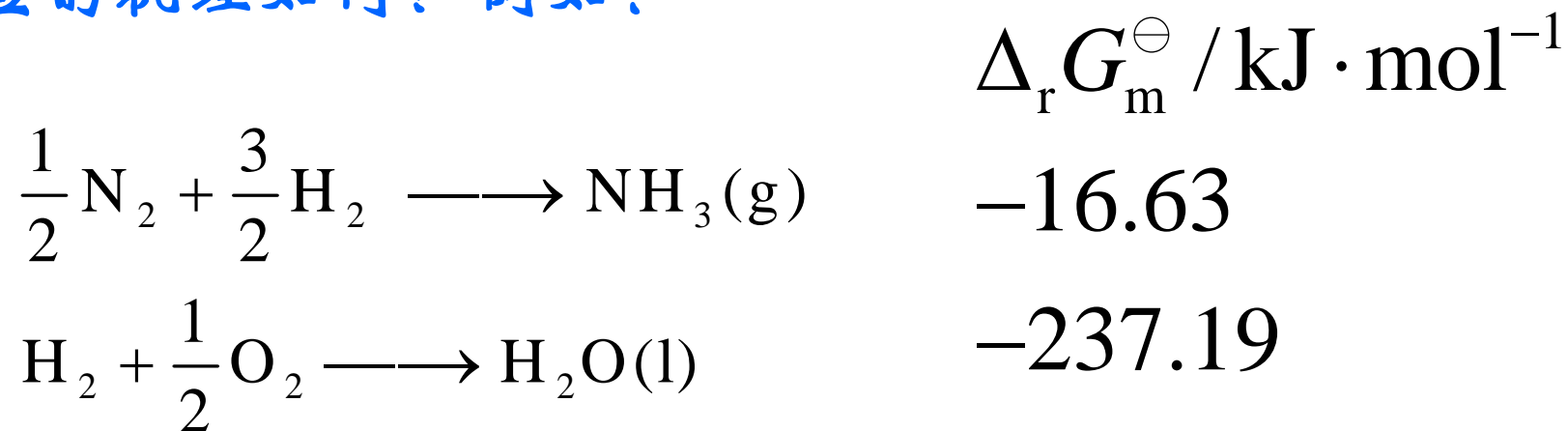


3.3 化学反应速率及其表示法



化学热力学的研究对象和局限性

研究化学变化的方向、能达到的最大限度以及外界条件对平衡的影响。化学热力学只能预测反应的可能性，但无法预料反应能否发生？反应的速率如何？反应的机理如何？例如：

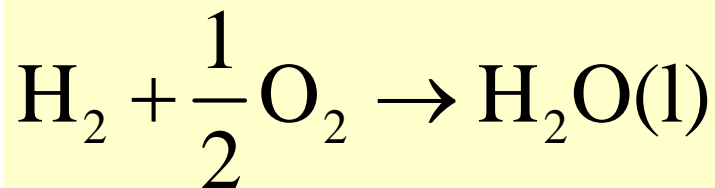
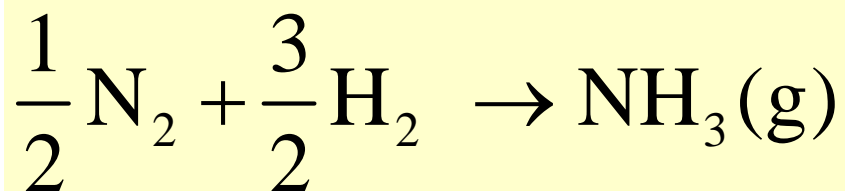


热力学只能判断这两个反应都能发生，但如何使它发生，热力学无法回答。



化学动力学研究化学反应的速率和反应的机理以及温度、压力、催化剂、溶剂和光照等外界因素对反应速率的影响，把热力学的反应可能性变为现实性。

例如：



需一定的 T , p 和 催化剂

点火, 加温或 催化剂



反应进度 (extent of reaction)

设反应为： $\alpha R \longrightarrow \beta P$

$$t = 0 \quad n_R(0) \quad n_P(0)$$

$$t = t \quad n_R(t) \quad n_P(t)$$

$$\xi = \frac{n_R(t) - n_R(0)}{-\alpha} = \frac{n_P(t) - n_P(0)}{\beta}$$

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

表示反应进度变化，B表示参与反应的各种物质， ν_B 表示各物质前面得系数



定义：转化速率为反应进度随时间的变化率。

$$\bar{J} = \frac{\xi_2 - \xi_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta\xi}{\Delta t} = \frac{1}{\nu} \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

(t_1 到 t_2 时间间隔内的平均转化速率)

反应速率(ν)：单位体积内的转化速率(对于等容反应)

$$\bar{\nu} = \frac{\bar{J}}{V} = \frac{1}{\nu} \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \left(\frac{1}{\nu} \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(Δc 是摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

(Δt 是时间的变化, 单位为 s 或 min 或 h)



瞬时反应速率：是 Δt 趋近于零时的平均速率的极限值，是某时刻的真实反应速率。

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{v} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{1}{v} \frac{dc}{dt} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{S}^{-1})$$

对于气相反应，可用气体的分压代替浓度。

理想气体：

$$pV = nRT$$

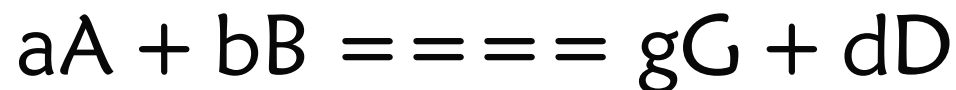
$$p = cRT$$

$$dp = RTdc$$

$$dc = dp / RT$$



反应速率的测定：通过实验测定，用化学或物理的方法测定不同时间反应物(或生成物)的浓度，然后作图($c \sim t$ 图)，求得不同时刻的瞬时反应速率。



$$\text{瞬时速率 } v_B = \frac{J}{V} = v_B^{-1} (dc_B / dt) = -\frac{1}{a} \cdot (dc_A / dt)$$

$$= -\frac{1}{b} \cdot (dc_B / dt) = \frac{1}{g} \cdot (dc_G / dt)$$

$$= \frac{1}{d} \cdot (dc_D / dt)$$



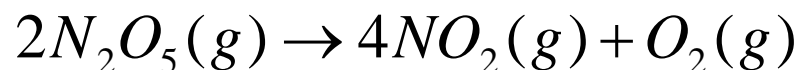
反应速率:

- ① 某一时刻的反应速率----瞬时速率;
- ② 平均速率 $v = (\Delta c_B / \Delta t) / \nu_B$
- ③ 用反应中的任何物质表示反应速率, 数值上都是一样的;
- ④ 瞬时速率的测定可以由作图法得到。



例： N_2O_5 的分解反应

340K时测得实验数据如下：



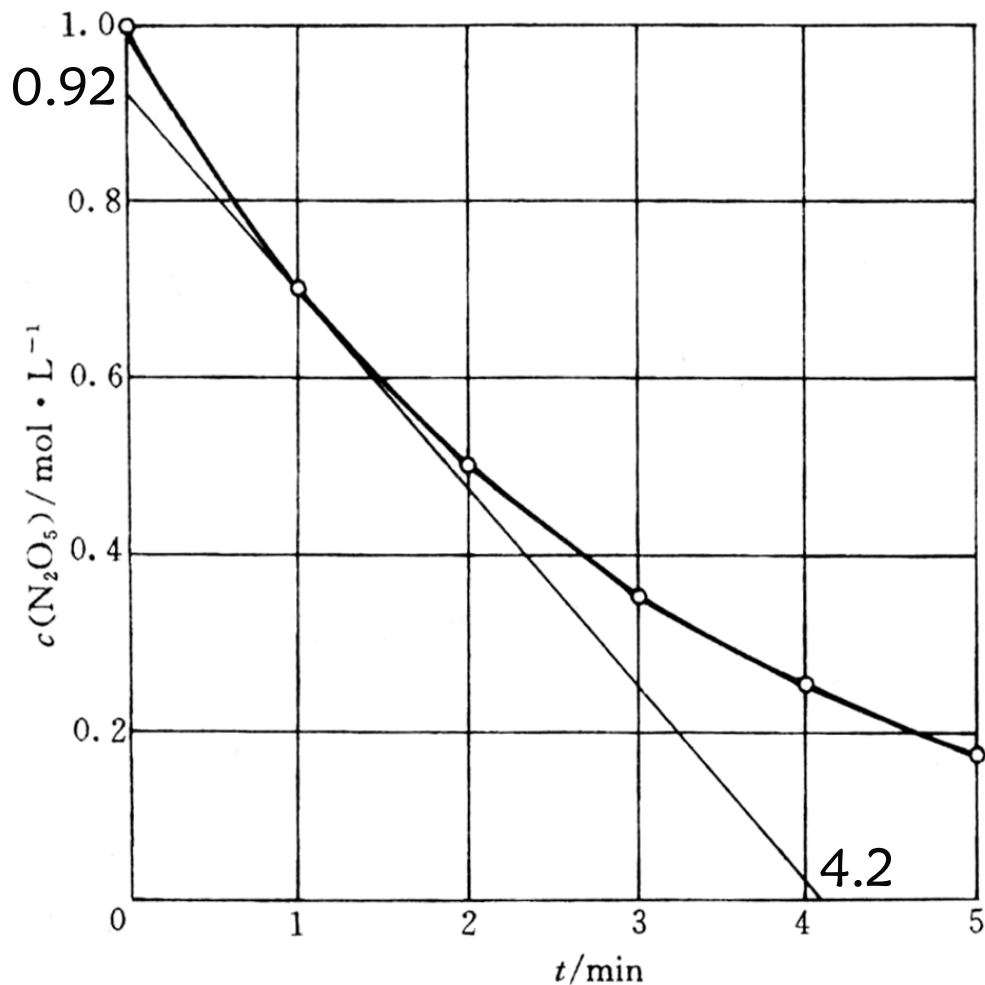
t/min	0	1	2	3	4	5
c (N_2O_5)/(mol·L ⁻¹)	1.00	0.70	0.50	0.35	0.25	0.17

求：该反应2min内的平均速率和1min时的瞬时速率。

解：以 N_2O_5 浓度为纵坐标，以 t 为横坐标作图。

2分钟内的平均反应速率：

$$\bar{v} = \frac{(0.50 - 1.00) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{-2(2 - 0) \text{ min}} = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$



N₂O₅ 分解的 c-t 曲线

在 c~t 曲线上任一点作切线，斜率 K 即为该时刻的 dc/dt ：

1 分钟时：

$$K = \frac{0.92 - 0}{0 - 4.2} = -0.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

1 分钟时的瞬时反应速率：

$$\begin{aligned} v &= \frac{1}{\nu} \frac{dc}{dt} = \frac{1}{-2} \times (-0.22) \\ &= 0.11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$



3.4 浓度对反应速率的影响

反应速率除取决于反应物质的本性(内因), 还受浓度/温度/催化剂等的影响(外因)。

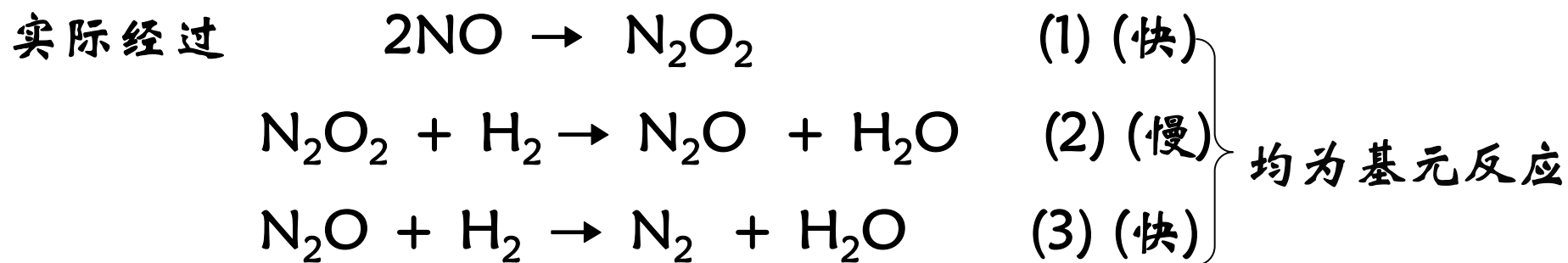
1. 基元反应和非基元反应

基元反应: 反应物分子在有效碰撞过程中一步直接转化为生成物分子的反应。

通常遇到的化学反应绝大多数是非基元反应, 基元反应甚少。

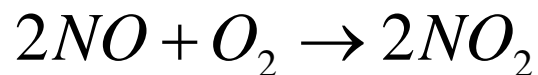
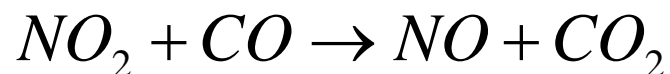


对于反应 $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (非基元反应, 不是一步完成)



(有时候非基元反应可用几个基元反应来表示其进行的过程)

基元反应:



2. 质量作用定律——基元反应的反应速率与反应物浓度以其方程式中化学计量数的绝对值为乘幂的乘积成正比（对基元反应而言；此处“质量”意味着浓度）

例如：一般的基元反应 $aA + bB \rightarrow dD + eE$

其速率方程式 $v = k (c_A)^a (c_B)^b$

其中： (c_A) , (c_B) ：表示反应物 A 和 B 的摩尔浓度；

v ：反应速率

k ：称为速率常数，随温度、溶剂和催化剂等而变化；不同反应其值不同，单位也不同（与反应级数有关）：

一级反应 单位 s^{-1} ，二级反应 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ，

n 级反应 $L^{n-1} \cdot mol^{-(n-1)} \cdot s^{-1}$

k 的物理意义：反应物浓度都等于单位浓度时的反应速率。



a, b : 反应对A或B的级数, $a+b$ 之和称为反应的级数。

如 $a+b=1$ 称为一级反应, $a+b=2$ 称为二级反应等。四级或四级以上的反应不存在, 但有零级或分数级的反应。

[注] ①参加反应的固体和纯液体, 因其本身为标准态, 即单位浓度, 因此不必列入反应速率方程式。

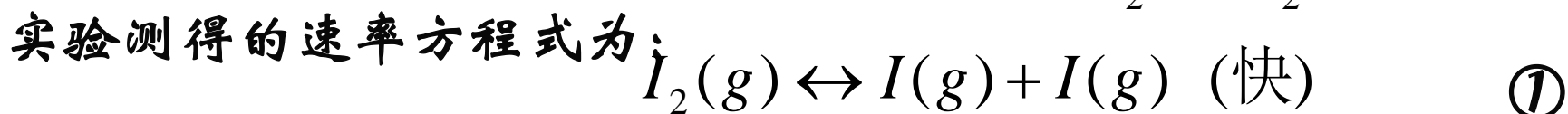


$$v = k' p_{O_2}$$

②反应物中的气体, 在速率方程式中可用气体的分压代替浓度。



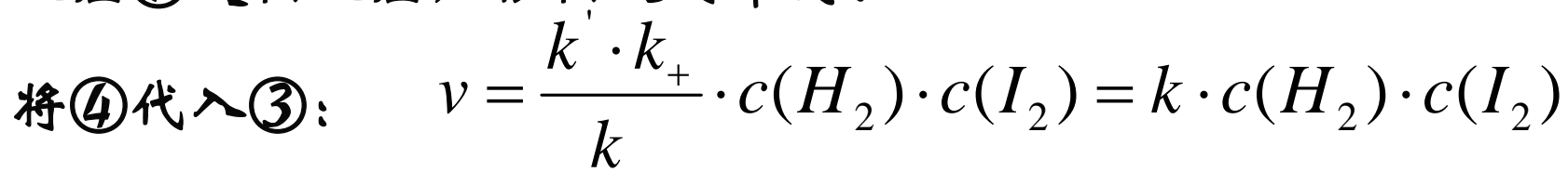
注意：即使实验测得的反应级数与反应中的反应物的化学计量数的绝对值相等，该反应也不一定就是基元反应。



但反应经历如下过程：



反应①是快反应，很快达到平衡：



虽然结果与按基元反应的质量作用定律写出的速率方程式一样，但它本质上不是基元反应。



例：对于反应 $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$ 的浓度变化和速率测定数据如下 (50°C)

序号	$c_{\text{NO}}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{\text{Cl}_2}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$V_{\text{NOCl}}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
1	0.250	0.250	1.43×10^{-6}
2	0.250	0.500	2.86×10^{-6}
3	0.500	0.500	11.4×10^{-6}

- 计算：
1. 写出该反应的速率方程式。
 2. 计算 50°C 时该反应的速率常数 k 。
 3. 计算当 $c(\text{NO})=c(\text{Cl}_2)=0.200\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的反应速率



1. 从(1)(2)组数据看： $c(\text{NO})$ 保持不变， $c(\text{Cl}_2)$ (2)比(1)的浓度增加一倍，反应速率也增大一倍。即 $v \propto c(\text{Cl}_2)$ 。

从(2)(3)组数据看： $c(\text{Cl}_2)$ 保持不变， $c(\text{NO})$ (3)是(2)的两倍，而(3)的反应速率是(2)的4倍，即 $v \propto c^2(\text{NO})$

则该反应速率方程为：

$$v = k \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{NO}}^2$$

2. 由三组数据中的任一组，代入速率方程式中都可求得 k 。

现代入第3组数据：

$$k = \frac{11.4 \times 10^{-6}}{0.500 \times 0.500^2} = 9.12 \times 10^{-5} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$3. v = (9.12 \times 10^{-5})(0.200)^2(0.200) = 7.30 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3. 非基元反应速率方程的确定

不能直接由反应方程式得出，须通过实验，获得相关数据，经过数学处理，求得反应级数，最后确定速率方程式。

一种比较简单的方法——改变物质数量比的方法

先假设其速率方程式为： $v = k \cdot c_A^x \cdot c_B^y$

然后通过实验确定 x 和 y 值：在一组实验中设法保持 A 的浓度不变，而改变 B 的浓度；在另外一组实验中设法保持 B 的浓度不变，而改变 A 的浓度。

本法特别适用于较复杂的反应。



例：非基元反应



实验编号	起始浓度		形成 $\text{N}_2(\text{g})$ 的起始速率 $v / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
	(NO) / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	(H_2) / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	
1	6.00×10^{-3}	1.00×10^{-3}	3.19×10^{-3}
2	6.00×10^{-3}	2.00×10^{-3}	6.36×10^{-3}
3	6.00×10^{-3}	3.00×10^{-3}	9.56×10^{-3}
4	1.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	0.48×10^{-3}
5	2.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	1.92×10^{-3}
6	3.00×10^{-3}	6.00×10^{-3}	4.30×10^{-3}

可得： $v = k (\text{H}_2)(\text{NO})^2$

$$k = (3.19 \times 10^{-3}) / (1.00 \times 10^{-3})(6.00 \times 10^{-3})^2$$

$$= 8.86 \times 10^{-4} \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$



3.5 反应物浓度与反应时间的关系

速率方程只表明了浓度对反应速率的影响，实际工作中更关注反应物或生成物浓度如何随时间而变。反应级数不同，浓度与时间关系就不同。

一) 零级反应

$A \rightarrow B$ 是零级反应

$$v = -dc_A/dt = k(c_A)^0$$

$$c_A = -kt + c_0$$

相当于 $Y = aX + b$ 型直线方程； $c - t$ ，得一直线，直线斜率的负值是速率常数 k



二) 一级反应

$A \rightarrow B$ 是一级反应, $v = -dc_A/dt = kc_A$

$$\ln c_A = -kt + \ln c_{A_0}$$

$$\lg c_A = -\frac{k}{2.303}t + \lg c_{A_0}$$

$Y = aX + b$ 型直线方程;

$\lg c_A - t$ 呈线性关系

直线斜率

$$S = -\frac{k}{2.303}$$

截距为 $\lg c_{A_0}$



半衰期：当 $c_A = \frac{1}{2}c_{A_0}$ 时，反应所需时间

$t = t_{1/2}$ 是反应物消耗了一半的时间，称为反应的半衰期。以 $c_A = \frac{1}{2}c_{A_0}$ 代入方程

∴

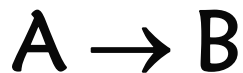
$$\lg \frac{c_A}{c_{A_0}} = \lg \frac{c_{A_0}/2}{c_{A_0}} = \lg \frac{1}{2} = -\frac{k}{2.303} t_{1/2}$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{2.303 \lg 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

一级反应半衰期与反应物起始浓度无关。



三) 二级反应



$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k(c_A)^2$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A_0}} = kt$$

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{A_0}} + kt$$

$Y = aX + b$ 型, $\frac{1}{c_A}$ — t 呈线性关系

斜率 $s = k$; 截距为 $\frac{1}{c_{A_0}}$



四) 三級反应



$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k(c_A)^3$$

$$\frac{dc_A}{(c_A)^3} = -kdt \quad \int_{c_{A_0}}^{c_A} \frac{dc_A}{(c_A)^3} = -\int_0^t kdt$$

$$\frac{1}{(c_A)^2} = 2kt + \frac{1}{(c_{A_0})^2}$$

$$\frac{1}{(c_A)^2} \text{ — } t \text{ 呈线性关系}$$



总结：分别以 $c-t$, $\lg c-t$, $\frac{1}{c}-t$, $\frac{1}{c^2}-t$ 作图，

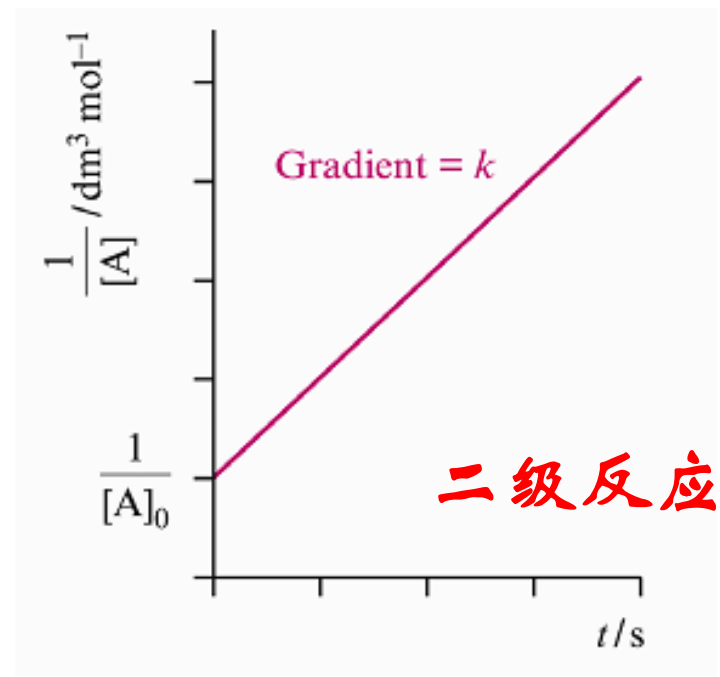
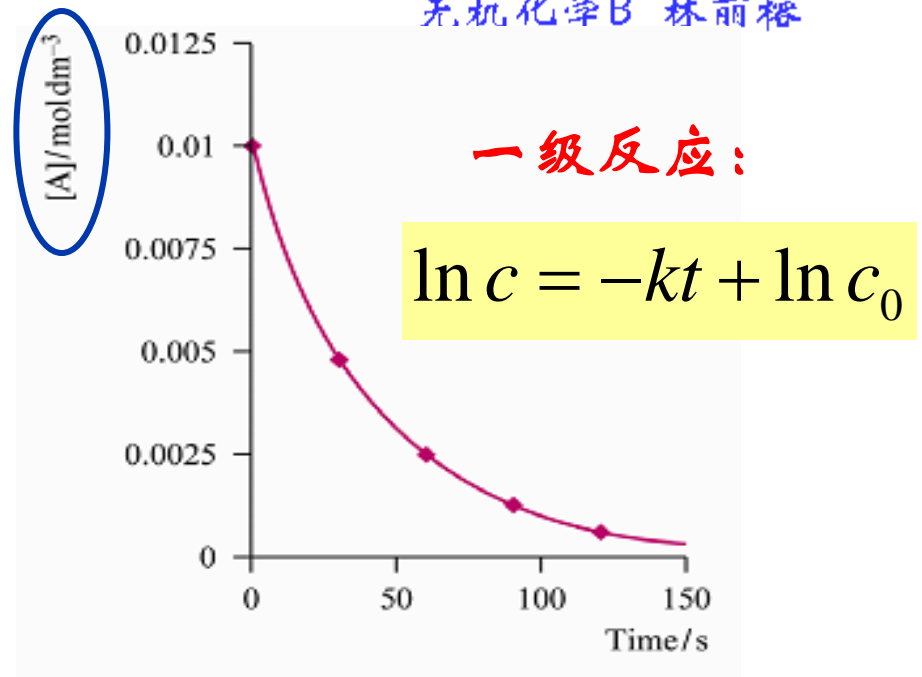
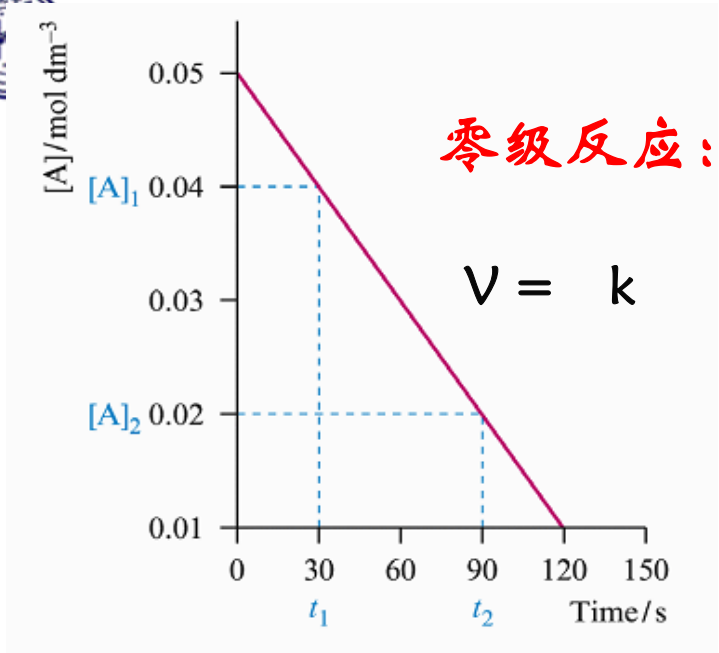
当图形显示是直线时，分别表示反应是零、一、二、三级反应。

速率常数的单位

零级反应： $v = k(c_A)^0$ k 的量纲为 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

一级反应： $v = kc_A$ k 的量纲为 s^{-1}

二级反应： $v = k(c_A)^2$ k 的量纲为 $\text{mol}^3\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$



$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0}$$



3.6 温度对反应速率的影响

多数化学反应随温度升高，反应速率增大。Van't Hoff 曾发现在室温附近，一般温度每升高10K，反应速率大约增加 2~4 倍。

1889年瑞典化学家阿累尼乌斯(Arrhenius S. A.)提出反应速率常数和温度的定量关系：

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln \frac{k}{[k]} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \frac{A}{[A]}$$

反应速率常数 k
与温度 T 成指数关系

E_a : 反应的活化能 ($J \cdot mol^{-1}$);

R: 摩尔气体常数 ($8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$),

A: 称为“指前因子”，对指定反应为一常数；

$e = 2.718$ ，为自然对数的底

[k]和[A]: 分别表示 k 和 A 的量纲

(任何一个量都可表示为 $B = \{B\}[B]$, {B}为该值的数量, [B]为该值的单位。K和A有单位，不能取对数，需除以它们的单位)

由实验测得某反应在一系列不同温度的 k 值，以 $\ln(k/[k])$ 对 $1/T$ 作图，从直线的斜率 $-E_a/R$ 可求得反应的活化能 E_a ，从截距可求得指前因子 A 。

也可由两温度下的速率常数求活化能。

$$\ln \frac{k_1}{[k]} = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln \frac{A}{[A]} \quad \text{①}$$

$$\ln \frac{k_2}{[k]} = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln \frac{A}{[A]} \quad \text{②}$$

②-①

$$\begin{aligned} \ln \frac{k_2}{k_1} &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \end{aligned}$$

若活化能已知，也可由某一温度下的速率常数，求算另一温度下的速率常数。

利用阿累尼乌斯公式计算活化能较简便，但作图法准确性较好。因为作图法能起到求平均值的作用。

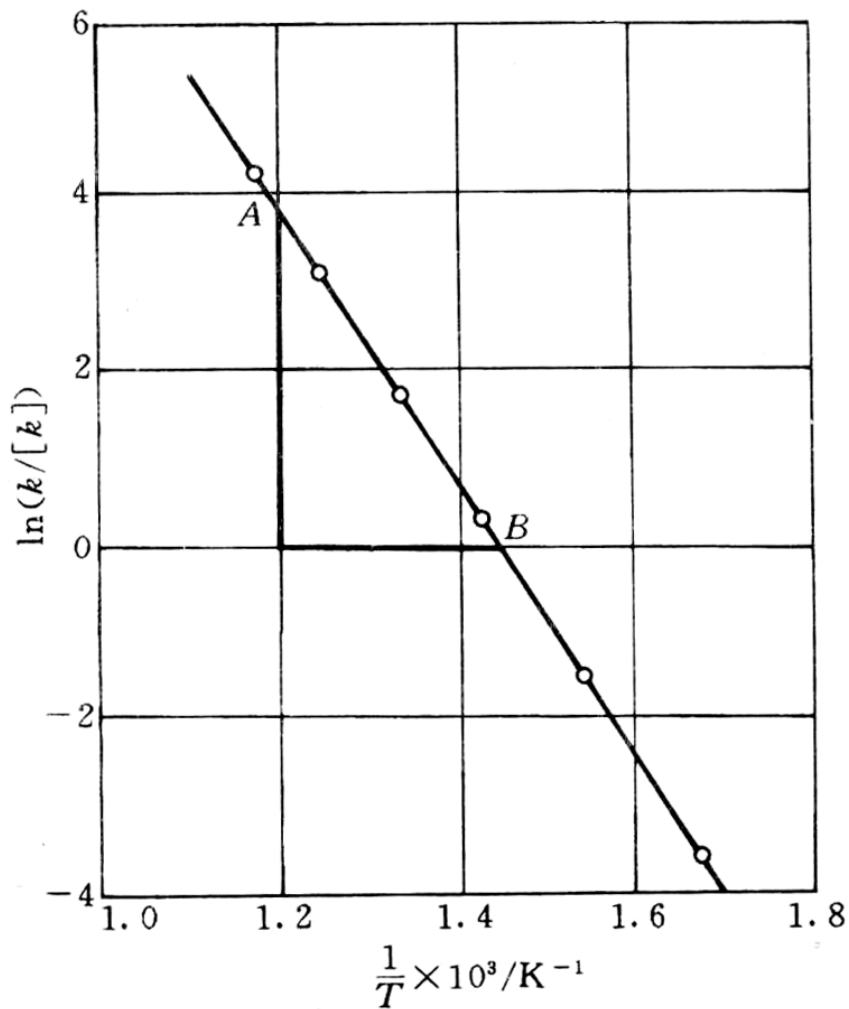
例：反应 $CO(g) + NO_2(g) = CO_2(g) + NO(g)$ 在不同温度下的
反应速率常数如下，求反应的活化能。

T/K	600	650	700	750	800	850
k/(mol ⁻¹ ·L·s ⁻¹)	0.0280	0.220	1.30	6.00	23.0	74.6

解：

T/K	600	650	700	750	800	850
(1/T) × 10 ³	1.67	1.54	1.43	1.33	1.25	1.18
ln(k/[k])	-3.58	-1.51	0.262	1.79	3.14	4.31

以 ln(k/[k]) 对 1/T 作图，取直线上 A, B 两点，得斜率：



$$-\frac{E_a}{R} = \frac{y_A - y_B}{x_A - x_B}$$

$$= \frac{3.90 - 0.00}{(1.20 - 1.45) \times 10^{-3}}$$

$$= -1.6 \times 10^4 \text{ K}$$

$$E_a = -(-1.6 \times 10^4) \times 8.315$$

$$= 133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



也可直接由阿累尼乌斯公式计算活化能：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \rightarrow E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

将 $T_1=600\text{K}$, $T_2=650\text{K}$ 的两组数据代入：

$$E_a = \frac{8.315 \times 600 \times 650}{650 - 600} \times \ln \frac{0.220}{0.0280} = 134 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将 $T_1=700\text{K}$, $T_2=750\text{K}$ 的两组数据代入：

$$E_a = \frac{8.315 \times 700 \times 750}{750 - 700} \times \ln \frac{6.00}{1.30} = 133 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将 $T_1=800\text{K}$, $T_2=850\text{K}$ 的两组数据代入：

$$E_a = \frac{8.315 \times 800 \times 850}{850 - 800} \times \ln \frac{74.6}{23.0} = 132 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



3.7 反应速率理论简介

目前提出的反应速率理论有两种，碰撞理论和过渡态理论

1、碰撞理论

①分子之间的碰撞是发生化学反应的首要条件，碰撞频率越高，反应速率越快。但并非所有的碰撞都能发生反应。因为反应不仅必须碰撞，而且必须有足够的能量和适当的取向使旧分子中的化学键断裂，新的分子才有可能形成。

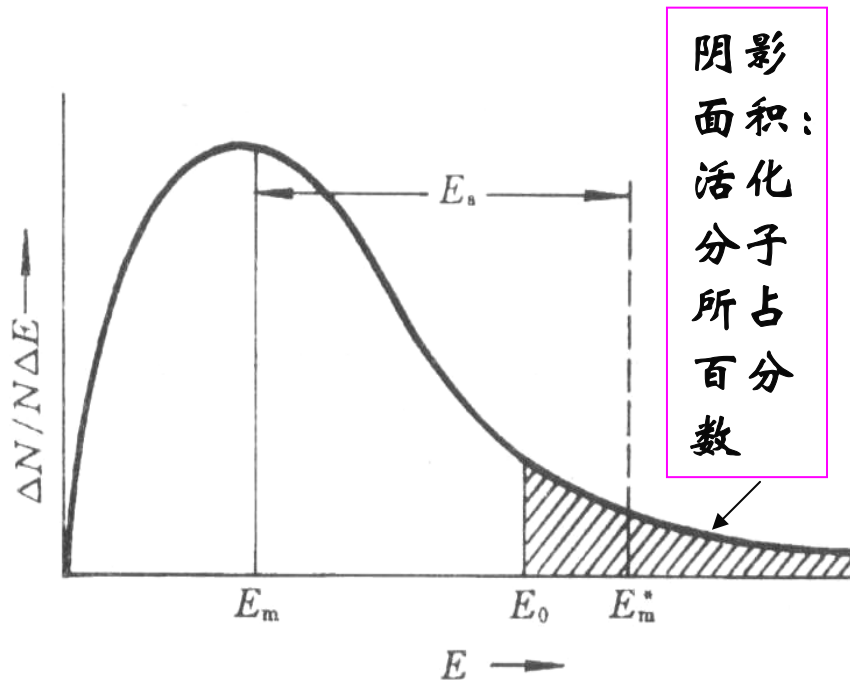
有效碰撞：能够产生化学反应的碰撞称为有效碰撞。

②在常温常压下气体分子间互相碰撞的机会是很大的，其数量级高达 $10^{29}/\text{cm}^3$ 。但只有极少数具有特别大动能的分子的碰撞才能发生化学反应。这种能够发生有效碰撞的动能特别大的分子称为活化分子。

一定温度下气体分子具有一定的平均动能 E_m :

$$E_m = \frac{3}{2}kT \quad (k \text{ 称玻尔兹曼常数})$$

但各分子的动能并不相同，气体分子的能量按照麦克斯韦 (Maxwell) 分布：大多数分子的动能在 E_m 附近，少数分子的动能比 E_m 低很多或高很多。



横坐标：分子的动能

纵坐标：动能在 $E \rightarrow \Delta E$ 区间内
单位能量区间的分子数
占总分子数的百分数；

E_0 ：达到有效碰撞的最低能量

E_m^* ：活化分子的平均动能

$$\text{活化能 } E_a = E_m^* - E_m$$



活化能：把反应物分子转变为活化分子所需的能量，是活化分子的平均能量(E_m^*)与反应物分子平均能量 E_m 之差。

$$E_a = E_m^* - E_m$$

一般化学反应的活化能 E_a 大约在 $40\sim 400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间，而大多数化学反应是在 $62\sim 250\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。当活化能小于 $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时，其反应的速率很快，甚至不能用一般方法测定，如中和反应等；当活化能大于 $400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时，其反应的速率将非常慢。



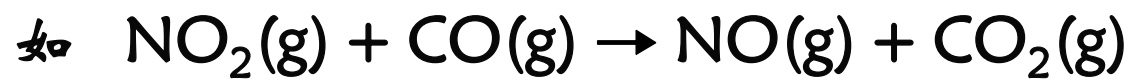
为什么化学反应中需要一定的活化能？

a) 活化能用来克服分子靠近时所产生的斥力，为分子的有效碰撞提供条件；

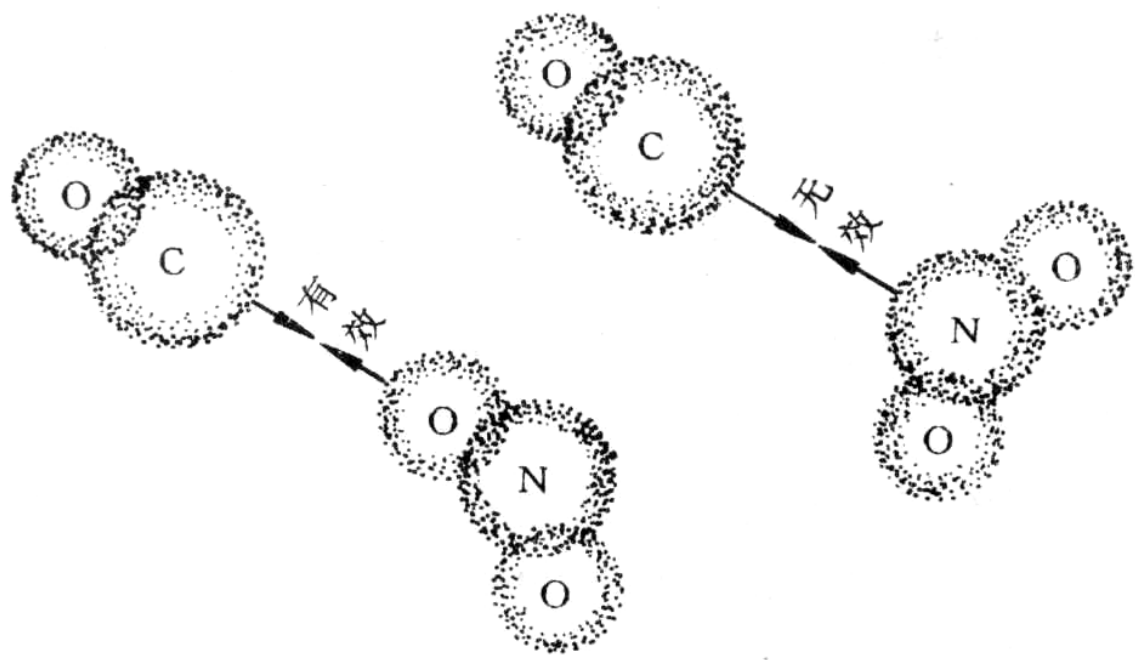
b) 化学反应过程是破坏旧化学键，建立新化学键的过程。只有有较高能量的活化分子，才能在碰撞时，把动能转化为分内部的势能，从而松动或被坏旧的化学键，形成新化学键，原子间重新组合生成新物质。



③除了能量因素以外，碰撞时**分子间的取向**也是一个重要因素。



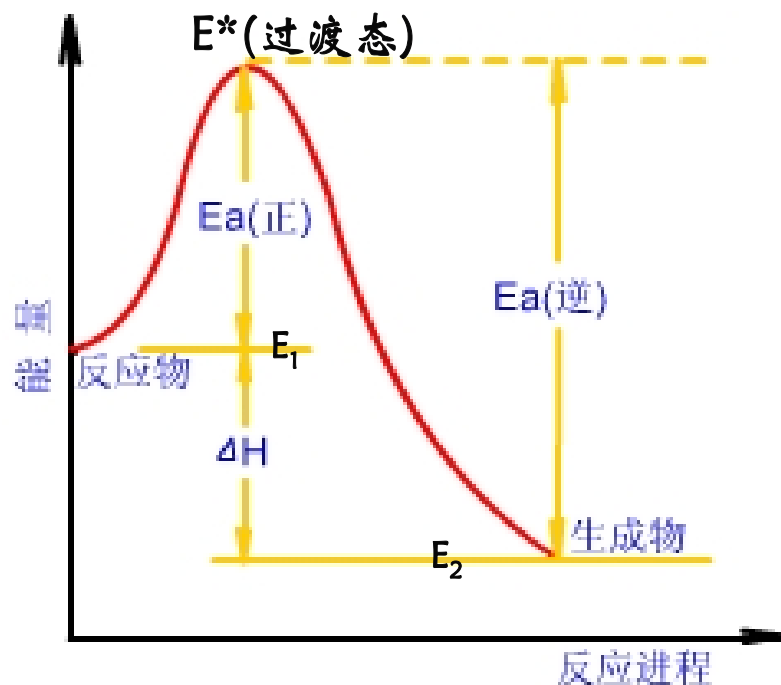
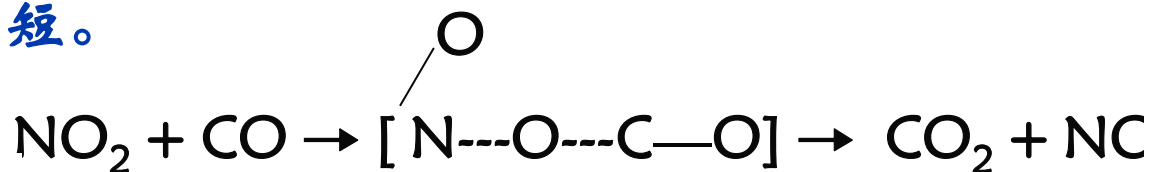
只有CO中的C原子与NO中的O原子迎头相碰才可能发生反应，其它方位的碰撞都是无效碰撞。





2. 过渡态理论

该理论认为：化学反应不是只通过简单碰撞就得到产物，而是要经过一个由反应物分子以一定的构型而存在的过渡态：原来反应物分子中以化学键结合的原子间的距离变长，而没有结合的却准备形成生成物分子的原子间的距离变短。



E_1 : 反应物分子的平均势能

E_2 : 生成物分子的平均势能

E^* : 过渡态分子的平均势能

ΔH : 反应的热力学焓变 (严格说 ΔU)

活化能实际上是分子反应时必须越过的一定的“能垒”。能垒越高表明活化能越大，分子活化越困难，反应速率也就越小。



对于基元反应： $A + B \rightarrow C$

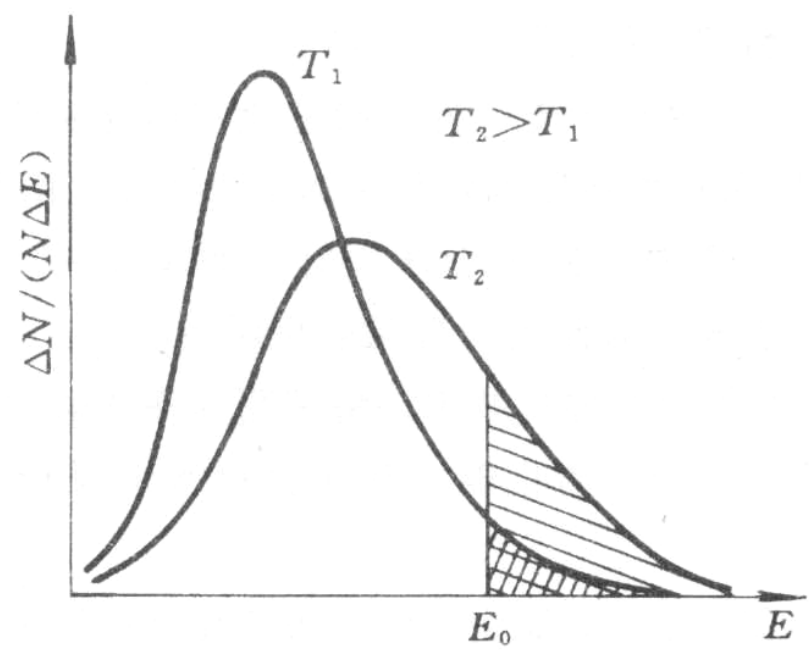
A, B间碰撞频率 Z 与A, B的浓度成正比： $Z = k C_A C_B$ (k 为比例常数)

碰撞频率扣除能量因素所打的“折扣”(f)和方位因素所打的折扣(p)

即为反应速率： $v = p \cdot f \cdot Z = p \cdot f \cdot k C_A C_B = k C_A C_B$

(一定温度下, p, f, k 均为常数, 令 $k = p \cdot f \cdot k$)

这就是质量作用定律。



温度对反应速率的影响包括：

- ① 温度升高, 分子的运动速率加快, 增加了分子间碰撞的频率;
- ② 温度升高, 活化分子百分数增加, 增加了有效碰撞的频率。

(主因)



3.8 催化剂对反应速率的影响

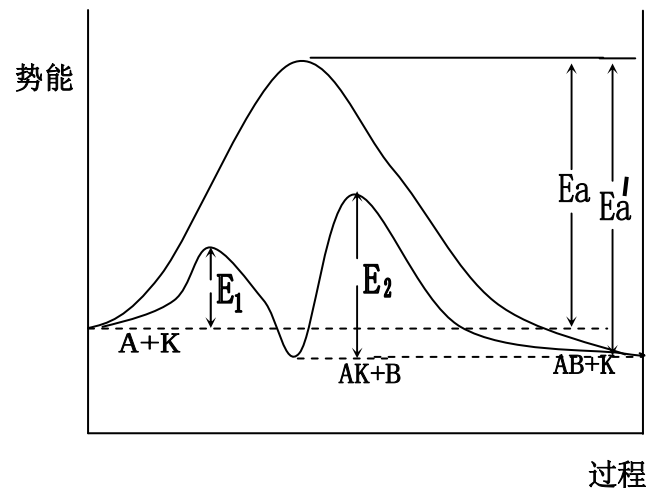
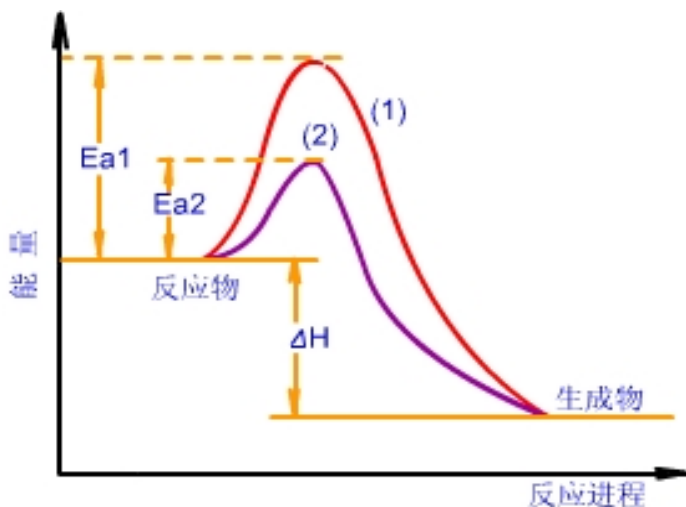
催化剂：能改变化学反应速率，而本身质量、组成和化学性质在反应前后保持不变的物质。

催化作用：催化剂的这种改变反应速率的作用。

正催化剂：加快反应速率（一般情况指的催化剂）

负催化剂：减慢反应速率（称为抑制剂）

机理：催化剂能降低活化能，或改变反应的历程，使更多的分子成为能越过活化能垒的活化分子，从而提高了反应的速率。





催化剂具有的特点(1-5)

(1) 催化剂具有程度不同的活性，少量催化剂常能使相当大量的反应物发生反应。同时少量的杂质常可强烈影响催化剂的活性(如助催化和催化剂中毒)。

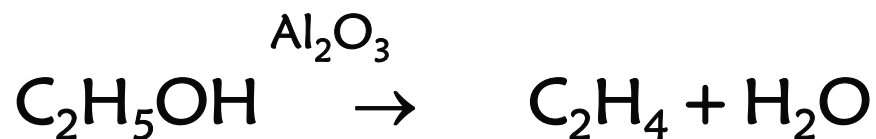
(2) 催化剂只改变达到化学平衡的时间，而不能改变化学平衡的位置。

(3) 催化剂在加速正反应的同时，也同样加速逆反应的反应速率。



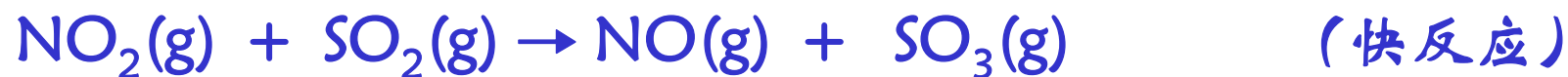
(4) 催化剂能改变反应的活化能，但不能改变反应的 ΔG 。添加催化剂不能实现热力学上不能发生的反应。

(5) 催化剂具有特殊的选择性。同一反应选择不同的催化剂，可以得到不同产物。催化剂有使化学反应沿着某一专门方向进行的特殊本领。



①*单相催化：又称均相催化，其中反应物质与催化剂都处于同一相中(如都为气体或为均匀溶液)。

单相催化的类型很多，如气相反应、溶液中的酸碱催化和配合催化等。如NO催化氧化SO₂为SO₃的反应。SO₂氧化反应的活化能很高($E_a = 251\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，反应速率很慢，加入NO后，可发生下列两步反应：



②*多相催化：又称非均相反应，其中催化剂与反应物分属不同的相，主要是固体催化气相反应和液相反应。

多相催化是在气-固、液-固界面上发生的界面反应。催化反应至少是连续地通过下列过程进行的：

a) 反应物被吸附到催化剂表面上，化学键松弛而活化；



- b) 反应物在催化剂表面上进行化学反应，生成产物；
- c) 产物在表面上解吸、脱离反应区，向外扩散。

由于反应的活化能降低，使活化分子的份额增加；同时因吸附而增大在催化剂表面上反应物的浓度，这都将加快反应速率。

例如碘化氢的分解反应，无催化剂时，活化能为 $183 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；
如果以 Au 作催化剂，活化能降为 $104.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；
如果以 Pt 为催化剂，活化能降为 $58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

多相催化主要由于化学吸附，且催化剂表面只有一小部分能起催化作用，这部分称活化中心。反应物只有被吸附在活性中心上，才能变形并活化，从而加速反应。

化学吸附带有化学键性质，故一种催化剂只能催化某些特定的反应，这就是催化剂选择性的原因。

③*酶的催化作用

酶是一类结构和功能特殊的蛋白质。它在生物体内起催化作用。生物体内的各种生物化学变化，几乎都要在各种不同的酶的催化下才能进行。如果缺少某种酶，生物体就会发生病变。

酶的催化具有如下的特征：

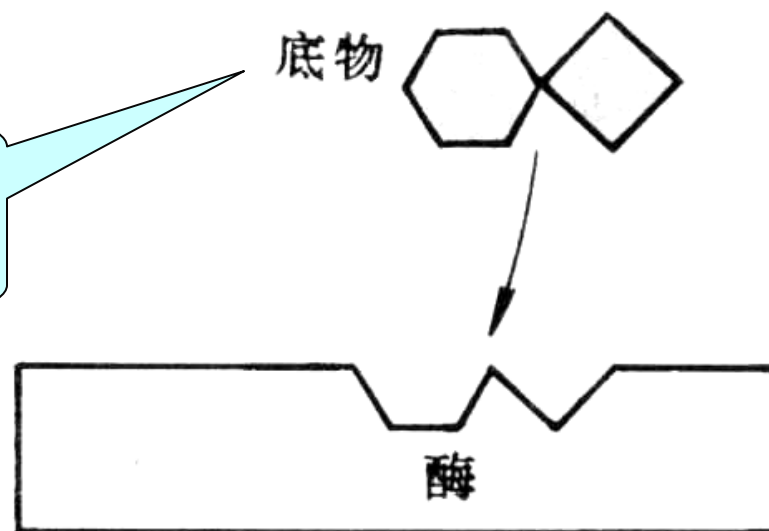
- a) 高度的专一性：一种酶往往只对一种特定的反应有效；酶催化的选择性甚至达到原子水平；
- b) 极高的催化效率：比无机或有机催化剂的效率高 $10^8 \sim 10^{12}$ ，因为酶能大大降低反应的活化能；
- c) 温和的催化条件：一般常温常压下即可；
- d) 特殊的酸碱环境要求：酶只在一定的 pH 范围内才表现出其生物活性。



酶催化机理的“锁钥模型”

酶表面的各个部位是不同的，只有一部分称为“活性中心”的部位才能促使反应发生。这种活性中心是一些具有一定大小和几何构型的空穴，只用那些与其大小和形状都相匹配的底物分子才能被活性中心吸附(专一性)；吸附后酶的构型往往发生变化，这种变化有利于打开底物分子的某种键，从而使反应速率增加。

讨论酶催化作用时常
把反应物称为底物



- 1 李大珍. 浅谈关于活化能的两个问题. 化学教育, 1980, (5): 14
- 2 罗渝然. 什么是活化能. 化学通报, 1981, (4): 50
- 3 冯宝义. 关于化学反应活化能教学的探讨. 化学通报, 1980, (12): 42
- 4 华彤文. 化学反应速度——大一化学教学问题讨论. 化学教育, 1983, (1): 16
- 5 袁天佑. 催化剂不影响化学平衡的简单推论. 化学教育, 1984, (3): 33
- 6 汤定华. 氢—碘反应不是双分子反应, 是三分子反应. 化学通报, 1974, (4): 63
- 7 李远哲. 化学反应动力学的现状与将来. 化学通报, 1987, (1): 1
- 8 肖学山, 董运达, 沈嘉年. 汽车尾气催化净化研究开发现状及其发展趋势. 自然杂志, 1998, 20(3): 167
- 9 王莹, 朱元海. 反应进度概念与化学反应体系. 大学化学, 2000, (3): 47
- 10 陈宪岳. 关于反应级数的确定方法. 大学化学, 2000, (6): 49
- 11 周长山, 董玉环. 化学反应在不同温度下进行到任意程度所需时间的计算公式. 大学化学, 1997, (5): 5920