

第 1 章 概 述

随着化学工业的发展，催化剂的研究和使用已成为广大化学工作者普遍关心的问题。值得指出的是，虽然催化剂这一名词人们并不陌生，但对催化剂的功效、特点、作用机理和合理应用等方面的问题可能并非人所共知，本章简要地介绍催化剂的一般情况。

1.1 催化剂

1.1.1 定义

由于催化科学和技术的飞速发展，在历史的不同阶段人们对催化现象的认识和应用也在不断更新。因而有关催化剂和催化作用的定义也曾有过不同的表述。在 20 世纪初，W. Ostwald 将催化作用定义为“加速反应而不影响化学平衡的作用”。其后，在文献中经常使用如下的定义，“催化剂是一种能改变化学反应速率但本身又不参与最终产物的物质，催化剂的这种作用称为催化作用。”在这种表述中改变二字意味着催化剂两方面作用：加速和抑制，即催化剂有正、负两类之分。

国际纯粹及应用化学协会（IUPAC）于 20 世纪 70 年代曾对催化作用公布了一个定义，“催化作用是一种化学作用，是靠用量极少而本身又不被消耗的一种称为催化剂的外加物质来加速化学反应的现象”。进一步又提出解释，催化剂的作用是能使反应按新的途径进行，这种新途径往往包括一系列的基元反应，而催化剂是其中第一步的反应物，也是最后一步的产物。可见催化剂并非不参与反应，只不过经过一条化学循环的途径后又恢复原来的组成。

有关催化剂定义的文字表述尽管还有不同，但就其实质而言，前面已有所介绍。有一点尚需提及，催化剂在反应体系中的含量并非必定是“少量的”。

在国家自然科学基金委员会组织编写的自然科学学科发展调查报告的《物理化学》一书中，对催化剂的定义是：“催化是加速反应速率，控制反应方向或产物构成，而不影响化学平衡的一类作用。起这种作用的物质称为催化剂，它不在主反应的化学计量式中反映出来，即在反应中不被消耗。”

催化剂定义简述如下：在一个反应体系中，若存在某一类物质，可使反应速率明显变化（增加或减少），而其本身的化学性质和数量在反应前后基本保持不变，这种物质称为催化剂。催化剂可以是正催化剂，也可以是负催化剂；一般如不特别说明，都是指正催化剂。

1.1.2 分类

在现代化学工业、石油加工工业、食品工业及制药工业等工业部门中广泛使用催化剂，因此催化剂的种类相当繁多。大体上可将催化剂划分为两类，即生物催化剂和化学催化剂。生物催化剂即通称为酶的一大类物质，它在生物体的新陈代谢、能量转换等生命过程中起着不可替代的重要作用，而且近年来逐渐兴起的固定化酶技术已在多种工业生产过程中获得广泛应用。生物催化剂的催化活性和选择性远比化学催化剂高得多，它是化学催化剂模拟的榜样。

本书所介绍的催化剂设计和制备工艺是侧重于化学催化剂的，因此，以下重点介绍化学

催化剂的分类，对于生物催化剂方面只简单触及。按照化学催化剂的聚集状态，可将其分为气体、液体和固体催化剂。但这种根据形态加以分类的方法显然对探索催化剂的作用机理、寻求各种催化剂的催化作用间的内在联系上并无什么指导意义，因而近年来很多学者提出了如下的分类方法。

(1) 按照化学键的类型分类催化反应和常见的化学反应一样都是按照一定的化学反应机理进行的，所有形式的化学键都可能在催化反应中出现，因此，可以按照化学键的类型对催化剂进行分类。表 1-1 列举了根据化学键类型对催化剂进行分类的一些实例。

从表 1-1 还可看出，所谓催化剂的多功能性，实质上是指反应中可以同时形成多种化学键，这种情况对催化剂的设计很有参考价值。例如在乙烯直接氧化制乙醛的 Wacker 方法中，催化剂 PdCl_2 在反应中除与 C_2H_4 形成 π 配合物外，还通过氧化还原作用使自身被还原成金属。

表 1-1 催化剂按照化学键类型的分类

化学键类型	催化剂实例	反应类别
金属键	过渡金属、活性炭	自由基反应
等极键	燃烧过程中形成的自由基	氧化还原反应
离子键	MnO_2 ，醋酸锰，尖晶石	氧化还原、酸碱反应（配合物形成反应）
配位键	BF_3 ， AlCl_3 ， H_2SO_4 ， H_3PO_4	酸碱反应（配合物形成反应）
配位键	Ziegler-Natta，Wacker 法	金属键反应
金属键	Ni，Pt，活性炭	金属键反应

(2) 按照元素周期表分类元素周期表将元素分为主族和过渡元素。主族元素的单质由于反应活性较大，其本身很少用作催化剂，它们的化合物几乎不具备氧化还原的催化性质，相反却具有酸 - 碱催化作用。过渡元素具有易转移的电子（d 或 f 电子），很容易发生电子的传递过程。所以这类元素的单质（金属）以及离子（氧化物、硫化物、卤化物及其配合物）都具有较好的氧化还原的催化性能，并且它们的离子有时还具有对酸 - 碱的催化性能。有关这类催化剂的实例列于表 1-2 中。

表 1-2 催化剂按周期律的分类

元素	存在状态	催化剂	反应类型
主族元素	单 质	强阳性： Na 强阴性： I_2 ， Cl_2 中 性：活性炭	供电子体(D) 受电子体(A) 电子供受体(D-A)
	化合物 含氧酸	Al_2O_3 、 AlCl_3 、 BF_3 H_2SO_4 、 H_3PO_4	酸碱反应 酸碱反应
过渡元素	单 质	Ni 、 Pt ……	氧化还原反应
	离 子	Ni^{2+} 、 V^{5+} ……	氧化还原反应 酸碱反应

(3) 按照催化剂成分及其使用功能分类这是根据实验事实归纳整理的一些结果，虽然它们之间并无内在的联系或理论依据，但可作为催化剂设计专家的系统参考。这种分类法的一些简单实例列于表 1-3 中。

(4) 按照工艺与工程特点分类对现在应用最广泛的催化剂，根据其组成、结构、性能差异和工程工艺特点，可分为多相固体催化剂、均相配合物催化剂和酶催化剂三大类，以利于进行“催化剂工程”的研究。

表 1-3 催化剂按照成分及功能分类

类别	功能	实例	类别	功能	实例
金属	加氢 脱氢 加氢裂解 (氧化)	Fe、Ni、Pd、Pt、Ag	绝缘性氧化物	脱水	Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、MgO
			酸	聚合	H ₃ PO ₄ 、H ₂ SO ₄ 、 SiO ₂ ·Al ₂ O ₃
半导体氧化物和硫化物	氧化 脱氢 脱硫 (加氢)	NiO、ZnO、MnO ₂ 、 Cr ₂ O ₃ 、Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ WS ₂	异构化		
			裂化		
			烷基化		

(5) 酶的分类根据国际酶学委员会 (EC) 的规定, 用“EC”, 和四个数字组成的号码代表一种酶的特殊编号。编号中的每一个数字都具有一定的含义, 第一个数字表示这个酶所属的类别, 可以将酶分为以下六类。

氧化还原酶如乳酸脱氢酶、过氧化氢酶等;

② 转移酶如转甲基酶、转氨酶、磷酸化酶等;

水解酶如淀粉酶、胃蛋白酶、脂肪酶等;

裂解酶如碳酸酐酶、醛缩酶类等;

⑤ 异构酶如磷酸葡萄糖异构酶、消旋酶等;

⑥ 生合酶如谷氨酰胺合成酶、谷胱甘肽合成酶等。

由此可以从酶的编号中的第一个数字知道该酶所催化的反应类型。第二个数字表示类以下的大组, 例如对于氧化还原酶类, 第二个数字表示氧化反应供体基团的类型; 转移酶类表示被转移的基团的性质; 水解酶表示被水解键的类型; 裂解酶表示被裂解键的类型; 异构酶表示异构作用的类型; 生合酶表示生成键的类型。第三个数字表示大组下面的小组, 各个数字在不同类别、不同大组中各有不同的含义。第四个数字是小组中各种酶的流水编号。更详尽的说明请参阅有关专著。

1.1.3 组成

1.1.3.1 催化剂的组成

工业上用的催化剂往往不是单一的物质, 而是由多种单质或化合物组成的混合体, 因此常把催化剂分成主体和载体两部分, 主体由主催化剂、共催化剂和助催化剂构成。下面分别介绍它们在催化剂中的作用。

(1) 主催化剂主催化剂是起催化作用的本性物质, 没有它就不存在催化作用。例如合成氨的催化剂是由金属铁、Al₂O₃ 和 K₂O 组合而成的多组分混合体, 其中, 无论有无 Al₂O₃ 和 K₂O, 金属铁总是有催化活性的, 只是催化活性的大小和寿命的长短不同而已。但是, 如果催化剂中没有铁, 则根本没有催化活性。因此, 铁在合成氨催化剂中是主催化剂。

(2) 共催化剂如果在某一反应的催化剂中, 含有两种单独存在时都具有催化活性的物质, 但各自的催化活性大小不同, 则活性大的为主催化剂, 活性小的为共催化剂, 并且由于二者的组合使用导致催化活性大大提高。例如, 在脱氢催化剂 Cr₂O₃-Al₂O₃ 中, 单独使用的 Cr₂O₃ 就有较好的活性, 而单独的 Al₂O₃ 活性则很小, 如将二者复合使用时其催化活性明显高于单一催化剂, 因此, Al₂O₃ 可称为共催化剂。有时也有两种物质单独存在时各自的催化活性都很小, 难分主次的情形, 但二者组合起来却可制出活性很高的催化剂, 此时则彼此互为共催化剂, 例如, 在 MoO₃ 和 γ -Al₂O₃ 型脱氢催化剂中, MoO₃ 和 γ -Al₂O₃ 就彼此互为共

催化剂。

(3) 助催化剂助催化剂是提高主催化剂的活性、选择性以及改善催化剂的耐热性、抗毒性、机械强度和寿命等性能的组分。助催化剂本身并无催化活性，但只要在催化剂中添加少量的助催化剂，即可显著改进催化剂的性能。根据助催化剂的作用不同，可分为以下几种类型。

结构助催化剂具有能使催化活性物质粒度变小，表面积增大，能防止或延缓因烧结过程而降低活性等作用的助催化剂。

② 电子助催化剂由于合金化使空 d 轨道发生变化，通过改变主催化剂的电子结构来提高活性和选择性的助催化剂。例如，在双助合成氨催化剂（Fe-K₂O-Al₂O₃）中的 K₂O 它能使 Fe 的费米能级发生变化，从而改变主催化剂的电子结构得以提高活性和选择性。

晶格缺陷助催化剂这是使活性物质晶面的原子排列无序化，通过增大晶格缺陷浓度以提高活性的助催化剂。

扩散助催化剂用于工业生产的固定床催化剂，通常都加工成球状或柱状。这样，催化剂的有效利用率将显著下降。为了增大催化剂的表面积，往往将催化剂制成多孔型的球或柱状。为了防止孔径过细，而使在细孔内的扩散过程成为速率控制步骤，在焙烧时常加入一些可以分解的有机物或硝酸盐，使催化剂保持一定的孔隙率，这类可分解的有机物称为扩散助催化剂。

助催化剂是多种多样的，同一种助催化剂在不同反应中所起的作用不一定相同，而同一种反应也可以使用不同的助催化剂。表 1-4 中列出某些重要工业催化剂中的助催化剂及其作用。

表 1-4 助催化剂的类型及其作用

反应过程	催化剂	助催化剂	作用类型
氨合成 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	Fe ₃ O ₄ , Al ₂ O ₃ K ₂ O	Al ₂ O ₃ K ₂ O	Al ₂ O ₃ 结构性助催化剂 K ₂ O 电子助催化剂
CO 中温变换 $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Fe ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	结构性助催化剂
萘氧化 萘 + 氧 → 邻苯二甲酸酐	V ₂ O ₅ , K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	结构性助催化剂
合成甲醇 $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	CuO, ZnO, Al ₂ O ₃	ZnO	结构性助催化剂

(4) 载体载体是固体催化剂特有的组分。载体主要是作为沉积催化剂的骨架。很多物质虽然具有明显的催化活性，但难以制成高分散的状态，或者即使能制成细分散的微粒，但在高温条件下也难于保持大的比表面积，因而仍不能满足工业催化剂的基本要求。人们最初使用载体的目的是为了增加催化活性物质的比表面积。但是后来发现载体的作用是复杂的，它并非是惰性物质。概括起来，载体的主要功能如下。

a. 载体的作用

改善催化剂的机械强度，保证催化剂具有一定的形状。

改善催化剂的导热性和热稳定性。载体一般具有较大的热容和表面积，这有利于反应热的散发，因而可避免因局部过热而引起催化剂的熔结失活现象。

可增大活性表面，提供适宜的孔结构。

可提供活性中心。

减少催化剂用量。

⑥ 有时由于载体和催化剂之间发生化学反应，可导致催化活性的改善。

b. 载体的表面积和孔体积

将催化剂的活性组分附载于载体后，可以使催化剂得到大的活性表面和适宜的孔结构。催化剂的活性表面和孔结构对催化剂的活性和选择性有很大影响。常用载体可分为低表面积和高表面积两种。载体表面积和孔体积用比表面积和比孔体积表示。

比表面积是指每克载体所具有的表面积值。比孔体积是指每克载体中孔的体积值。

低表面积载体低表面积载体如碳化硅、钢铝石等具有无孔结构，其比表面积在 $1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。它们的特点是硬度高、导热性好和耐热性强，常用于放热量较大的反应，可避免深度氧化和反应产生的热过于集中等缺点。低表面积载体中的浮石、耐火砖和硅藻土等具有有孔结构，其平均孔径在 10nm 以上，属粗孔结构，其比表面低于 $30\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。它们的特点是在高温下有稳定的结构，故常用于高温反应。

高表面积载体它们的比表面积可达 $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上，平均孔径小于 10nm ，其孔结构因制法而异。高表面积载体如分子筛、氧化铝、活性炭和氧化镁等常具有酸性或碱性，因而会影响催化剂的性能，甚至其自身可提供反应的活性中心。

(5) 其他化学催化剂除上述几种主要组成外，有时还要添加抑制剂、稳定剂等组分。如果在主催化剂中添加少量的某种物质，能使主催化剂的催化活性适当降低，甚至大幅度下降，则所加的这种少量物质称为抑制剂。抑制剂的作用与助催化剂的作用正好相反。

在有些催化剂配方中加入抑制剂是为了使催化剂的各种性能达到均衡，以实现整体优化。例如过高的活性会导致副反应加剧，选择性下降。

稳定剂的作用与载体相似，也是某些催化剂中的常见组分，不过稳定剂的用量要比载体少得多。氧化铝、氧化镁等难还原的耐火氧化物，常作为易烧结催化组分的细分散态的稳定剂。

1.1.3.2 酶的组成

在生物体内起催化作用的催化剂是一类蛋白质（包括复合蛋白质）。这种由生物体产生的具有催化作用的蛋白质叫做酶。酶是活细胞的成分，由活细胞产生，但它们能在细胞内和细胞外起同样的催化作用，也就是说，虽然酶是细胞的产物，但并非必须在细胞内才能起作用。正是由于酶的这种独特的催化功能，导致它在工业、农业和医药等领域有着重要的作用。

酶可根据其化学组成为单纯酶和结合酶两类。单纯酶的催化活性仅由它们的蛋白质结构所决定，例如胰蛋白酶、胰脂肪酶等。而结合酶的催化活性，则除蛋白质部分（即酶蛋白）外，还需要辅助因子——非蛋白质物质。辅助因子可以是金属离子，也可以是一种有机化合物，这两者对酶的活性有时都是需要的。通常将后者称为辅酶。完整的“酶-辅助因子”复合物称为全酶。当全酶除去辅助因子后剩余的部分称为酶蛋白。辅助因子一般对热稳定，而酶蛋白则对热不稳定。在多数情况下，辅酶与酶蛋白的结合很疏松，易于脱落，例如通过透析即可将两者分离。但也有些辅酶与酶蛋白结合得很牢固，习惯上称它们为辅基。酶蛋白与辅助因子单独存在时均无活性，只有两者结合在一起构成全酶后才具有催化活性。表 1-5 列举某些以金属离子作为辅助因子的酶类。

表 1-5 某些需要金属离子作为辅助因子的酶类

金属离子	酶类	金属离子	酶类
Zn ²⁺	醇脱氢酶, 碳酸酐酶, 羧基肽酶	Fe ²⁺ 或 Fe ³⁺	细胞色素酶类, 过氧化物酶, 过氧化氢酶, 铁氧化还原酶
Mg ²⁺	磷酸水解酶类, 磷酸转移酶类	Cu ²⁺ (Cu ⁺)	酪氨酸酶, 细胞色素氧化酶
Mn ²⁺	精氨酸酶, 磷酸转移酶类	K ⁺	丙酮酸磷酸激酶(也需 Mg ²⁺)
Mo ⁶⁺	黄嘌呤氧化酶	Na ⁺	质膜的 ATP 酶(也需 K ⁺ 和 Mg ²⁺)

金属离子在这些酶中可能有以下几种作用：

作为酶活性中心的组成成分；②起桥梁基团的作用，将作用物与酶螯合成配合物；稳定酶蛋白催化活性所必需的分子构象等。

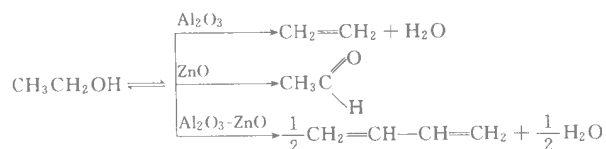
体内酶的种类很多，但辅酶的种类却较少。通常一种酶蛋白只能与一种辅酶结合，成为一种特异性的酶。但一种辅酶往往能与不同的酶蛋白结合构成许多种特异性的酶。例如：辅酶 I（尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸，NAD⁺）和辅酶 II（尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸，NADP⁺）可与许多种酶蛋白结合构成特异性很强的脱氢酶类。可见，决定酶的特异性的是酶蛋白部分，而辅酶在总的酶催化反应中可传递氢原子、电子及特殊基团（如酰基、氨基、甲基、亚甲基等）。

1.1.4 基本特性

根据前人多年来对催化剂的研究和实际应用成果，可概括出催化剂的基本特性（针对正催化剂而言）如下。

(1) 催化剂能够改变反应途径，降低反应的活化能，加快反应的速率，这是一切催化剂的共性。催化剂在参加化学反应的中间过程后，又恢复到原来的化学状态而被循环使用，所以仅用一定量的催化剂就可以促进大量反应物起反应，生成大量的产物。例如合成氨用熔铁催化剂，1t 催化剂能催化产出约 3 万吨氨的反应。

(2) 催化剂具有较强的选择性，许多反应物往往因选择不同的催化剂而促发不同的反应。可以用不同的催化剂，使反应有选择性地朝某一个所需要的方向进行。催化剂具有选择性包含两个含义，其一是不同的反应选择不同的催化剂；其二是同样的反应选择不同的催化剂，可获得不同的产物。例如可用不同的催化剂自乙醇制备出不同的产物：



这是因为催化剂在反应过程中是参与作用的，对某个或某种类反应有效的催化剂对另一个或另一种类反应并不一定有效，这就是催化剂有选择性的原因。

(3) 催化剂只能加速热力学上可能进行的化学反应，而不能加速热力学上不能进行的反应。所以一般在寻找某一反应的催化剂之前，要先了解或研究该反应本身在规定的条件下是否为热力学上可能发生的反应。为一个热力学所不允许的反应寻求催化剂是徒劳的。例如在常温、常压、无外界因素影响的条件下，水不能变成氢和氧，因而也不存在任何能加快这一反应的催化剂。

(4) 催化剂只能改变化学反应的速度，却不能改变化学平衡的状态，即不能改变平衡常数。在一定外界条件下，某化学反应产物的最高平衡浓度是受热力学变量所控制。也就是说催化剂只能改变达到这一极限值所需的时间，而不能改变这一极限值的大小。

(5) 催化剂既不改变化学平衡。这就表明对于任一可逆反应，催化剂既能加速正反应，也能同样程度地加速逆反应，只有这样才能维持平衡常数不变。这一原则，可以帮助人们寻找有效的新催化剂。例如以 CO 和 H₂ 为原料合成甲醇是一个效益很高、很有价值的方法：



但这一反应是在加压下进行的，并且包含两种气体，要找到合适催化剂进行直接实验是比较困难的。然而合成甲醇的上述反应的逆反应即甲醇的分解反应却是在常压下进行的。在常压下试验一些物质对甲醇分解反应的催化作用是很方便的。而对甲醇分解为优良的催化剂，也往往就是合成甲醇的优良的催化剂。有关这一反应的催化剂列于表 1-4 中。

(6) 大多数催化剂对于少量杂质十分敏感。有的杂质可以使其催化作用大大加强（助催化剂），有的却能使其大大减弱（毒物）。

此外，化学组成相同的催化剂由于制备方法上的差异，可导致其物理性质或状态的不同，如晶体结构的不同、晶粒大小的不同等，都会使其催化效率发生很大变化。

1.1.5 酶催化作用的特点

作为生物催化剂的酶除具有上述催化剂的基本特性之外，与非酶催化剂相比还有其独特的特点。

(1) 酶具有很高的催化效率在相同的条件下，由于酶的存在使催化效率大为提高，要比非酶催化剂高 $10^3 \sim 10^{14}$ 倍。例如尿素的水解反应是一级反应，其非酶催化反应在 20.8℃ 时的一级反应速度常数为 $3 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ 。而尿素被脲酶催化水解的反应，在 20.8℃，pH = 8.0 时，一级反应的速度常数为 $3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 。可见，尿素水解的酶催化反应比非酶催化反应要快 10^{14} 倍。

(2) 酶具有高度专一性酶的专一性一般可分为两类：一类是对于被作用的反应物是专一的，另一类是对被催化的反应是专一的。被酶作用的反应物通常称为底物。

不同的酶其专一的程度很不相同。有的酶只作用于一种底物，这称为底物专一性。例如脲酶就只能催化尿素水解。这种专一性，在某种情况下，甚至可以把两种立体异构（如 D-或 L-乳酸）区别开。例如 L-乳酸脱氢酶只能催化 L-型乳酸脱氢，而不能催化 D-型乳酸脱氢。

还有一些酶，它能作用于某种类型的反应或某种化学键，即对被催化的反应是专一的，称为反应专一性。例如：脂肪酶不仅能水解脂肪，还能水解简单的酯类。蔗糖酶不仅能水解蔗糖分子中果糖与葡萄糖的结合键，而且也能水解棉子糖（一种三糖）中的这一结合键。磷酸酶则对一般磷酸酯都有作用，不论是甘油的、醇的或酚的磷酸酯，都能被磷酸酶水解。

(3) 酶催化反应要在温和条件下进行由于酶的本质是蛋白质，它极易受外界条件的影响而变性失活，所以它只能在常温、常压、接近中性的 pH 值条件下发挥作用。高温、高压、强酸、强碱、重金属盐及紫外光等因素，都能使酶失活，丧失其催化功能。

(4) 酶的活性可自动调节控制酶的活性在生物体内受到多方面的调节与控制。酶的调节控制方式主要有酶浓度的调节、生理调节、酶原的活化、抑制剂的调节等。

1.2 催化反应

1.2.1 催化反应的分类

有催化剂参加的反应称为催化反应，通常根据反应体系中催化剂和反应物的存在的物相

来分类，可分为均相催化和多相催化两大类型。

(1) 均相催化反应及其催化剂在某种均匀的物相（气相或液相）中进行的催化反应，称为均相催化反应。例如， NO_2 催化 SO_2 氧化成 SO_3 的气相反应，酸和碱催化酯水解的液相反应都是均相催化反应。

均相催化反应的催化剂可分为包括 Lewis 酸、碱在内的酸、碱催化剂；可溶性过渡金属化合物（盐类和配合物）催化剂；以及如 I_2 、 NO 之类的少数非金属分子催化剂等几种类型。均相催化剂是以分子或离子水平独立起作用的。

(2) 多相催化反应及其催化剂催化体系中催化剂和反应物属于不同的物相，其催化反应是在相界面上进行的，这类催化反应称为多相（或复相）催化反应。多相催化反应中最重要的是使用固体催化剂的体系，参阅表 1-6。

表 1-6 多相催化反应的相及其实例

催化剂	反应物	实例	催化剂	反应物	实例
液	气	烯烃被磷酸催化聚合	固	气	铁催化合成氨
固	液	过氧化氢被银催化分解	固	液+气	钨催化硝基苯氨化为苯胺

(3) 酶催化反应酶本身成胶体，均匀分散在水溶液中，但酶催化反应的反应物却从在酶表面上积聚开始反应的（多相），因此酶催化反应同时具有均相和多相的性质。

由固体催化剂催化的多相催化反应和均相催化反应与酶催化反应相比，具有一定的特殊性，这主要是由于反应是在固体表面上进行的缘故，导致固体催化剂的催化作用较为复杂。

1.2.2 催化反应的热力学与动力学

将催化反应用于生产实践主要有两个方面的问题：一是要了解反应进行的方向和最大限度以及外界条件对平衡的影响；二是要知道反应进行的速度及反应机理。前者属于化学热力学的研究范畴，后者则隶属化学动力学的内容。

1.2.2.1 催化反应的热力学

化学催化和酶催化反应与普通化学反应相类似，都受反应物转化为产物过程中的能量变化所控制。热力学是描述物理和化学过程中能量变化的规律，其主要内容可用两个统一的原理来表达，即热力学第一定律和热力学第二定律。下面先简要介绍这两个定律。

(1) 热力学第一定律热力学第一定律即能量守恒定律。能量有各种形式，能从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，但在转化和传递中，能量的总量是不变的。设反应开始时体系的总能量为 U_1 ，终了时为 U_2 ，则体系的能量变化 U 为：

$$U = U_2 - U_1$$

体系能量的改变值决定于从环境吸入热 Q 和对环境做的 W 功，则有：

$$\Delta U = Q - W \text{ 或 } Q = \Delta U + W \quad (1-1)$$

若体系在变化过程中，只做体积功不做其他功，则在恒压下，由于体积增加所做的功为：

$$W = p\Delta V \quad (1-2)$$

式中的 ΔV 为终态与始态的体积差。将式 (1-2) 代入式 (1-1) 则得：

$$Q = \Delta U + p\Delta V \quad (1-3)$$

或

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1-3a)$$

由于 $U + pV$ 的数值只由体系的状态决定，所以在热力学上将 $(U + pV)$ 称为焓或热函，用

符号 H 表示。由此可见：

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q_p \quad (1-4)$$

其物理意义是在恒压过程中体系所吸收的热量等于体系热函的增加。

(2) 热力学第二定律热力学第一定律说明一个体系从始态至终态，其能量的转化具有相应的当量关系，但有关变化的方向性和反应进行的程度（限度）单凭热力学第一定律则不能做出回答。这两个问题（反应的方向性和限度）的解决有赖于热力学第二定律。

热力学第二定律认为：所有体系都能自发地移向平衡状态，要使自发进行的过程再逆向进行，就必须消耗由别的体系提供的一定能量。例如一杯沸水放置于室温下，热能可以自发地从沸水流向室温的环境，直至沸水的温度降至室温时，达到热平衡，这就是过程限度。而如果没有另一体系（如热源）向室温下的水提供能量，则室温的水是不会自发地逆向转变为沸水的。在自然界中一切物质变化和能量迁移的过程，都符合这一规律——即热力学第二定律。

经过科学家长期探索，终于找出了一个物理量——熵，利用它的变化可以描述这些现象。熵也是体系的状态函数，用符号 S 表示，它是一定温度下体系随机性或无序性的尺度。当一个过程从始态 a 到达终态 b 时，体系的熵变则为：

$$\Delta S \geq \sum_a^b \frac{\delta Q}{T} \quad (1-5)$$

等式表示可逆，不等式表示过程为不可逆。此式也称为克劳修斯不等式，式中 δQ 是实际过程中的热效应， T 是环境的温度。式（1-5）可作为热力学第二定律的数学表达形式。

将式（1-5）应用于无限小的过程上，即过程发生在两个无限接近的状态间，则得到：

$$dS \geq \delta Q/T \quad (1-6)$$

这是热力学第二定律的最普遍的表示式。

对于一个隔离体系，体系和环境之间没有功和热的交换，则由式（1-6）可得：

$$dS \geq 0 \quad \text{或} \quad S \geq 0 \quad (1-7)$$

即一个隔离体系的熵永不减少。式（1-7）中的不等号表示过程不可逆，等式表示过程可逆。由于通常体系都与环境有相互作用，如果把与体系密切有关的部分（环境）包括在一起，当作一个隔离体系，则应有：

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0 \quad (1-8)$$

我们知道，任何自发过程都是由非平衡态趋向于平衡态，到了平衡态时熵函数达到最大值，因此，自发的不可逆过程进行的方向是熵增加，进行的限度是熵函数达到最大值。

这里所提过程可逆地进行具有特定的意义。可逆过程是无限缓慢的变化过程，要保证过程中每一过程点都是平衡态，但它又可以进行平衡移动，故又叫准静态变化过程。而实际发生的过程往往都是不可逆的。

从实用的观点来看，当我们用熵变来判断自发过程的方向和限度时，遇到一个困难，就是环境的熵变难以计算。为此，吉布斯（J. W. Gibbs）引进一个新的函数——自由能，利用体系自身的自由能的变化，就可以判别自发变化的方向。

自由能用符号 G 表示，它的数学定义式是：

$$G = H - TS \quad \text{或} \quad H = G + TS \quad (1-9)$$

由于 H 、 T 、 S 都是体系的状态函数，所以 G 也是状态函数。用体系的自由能的变化来判别反应的自发性的判据是：在恒温恒压和只做体积功条件下，体系的自由能 $G_{T,p} < 0$ 时，反

应能自发进行；若体系的 $\Delta G_{T,p} = 0$ 时，此反应处于平衡；若体系的 $\Delta G_{T,p} > 0$ 时，则此反应不能自发进行。由于化学反应通常是在恒温下发生，所以用体系的自由能的变化 ΔG 作为判断反应自发进行的方向和限度是很方便的。

(3) 反应物和产物热力学参数差的计算为了了解催化剂是怎样影响化学反应的，需要知道反应路径中各点间的焓、熵和自由能的变化情况，即要测定反应物和产物之间的热力学参数差 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。

a. ΔH 不可逆反应中反应物和产物之间的焓变用量热法可以测出。由于反应的焓变和其他热力学参数的改变值一样，都受反应条件的影响，所以最好在标准状态下测定这些值。标准状态下各种参数的变化用 H^\ominus 、 ΔG^\ominus 、 ΔS^\ominus 表示。对溶液中的物质，标准状态是指温度为 $T^\circ\text{C}$ ，浓度（严格说来应是活度）为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

可逆反应的标准摩尔焓变 H^\ominus 可从该反应在不同温度下的平衡常数求出。根据范托夫 (Van't Hoff) 方程可求出以温度为函数的平衡常数的变化与反应的标准焓变之间的关系。

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad (1-10)$$

式中 R 为气体常数 ($8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$)。将上式积分可得：

$$\ln K = C - \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} \quad (1-11)$$

变为常用对数则为：

$$\lg K = \frac{C}{2.303} - \frac{\Delta H^\ominus}{2.303RT} \quad (1-12)$$

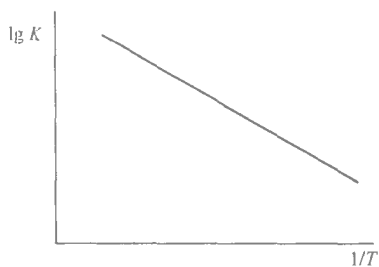


图 1-1 可逆反应的范托夫图

由式可见，用 $\lg K$ 对温度的倒数 $1/T$ 做图，可得一直线，如图 1-1 所示。

直线截距为积分常数 C 除以 2.303 。斜率为 $-\Delta H^\ominus/2.303R$ ，从而可求得 ΔH^\ominus 。并借此可算出反应进行所需的最低温度，以及算出实际反应温度时反应的最大产率。

b. ΔG 可逆反应中反应物和产物的自由能之差可根据平衡常数来求算。已知溶液中任何物质在给定状态下的自由能 G 和标准状态下的自由能 G^\ominus 有如下关系：

$$G = G^\ominus + RT \ln[A]$$

$[A]$ 是物质 A 的浓度（严格说应为活度），对可逆反应：



自由能的变化为 ΔG

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (1-13)$$

式中 $G^\ominus = G_C^\ominus + G_D^\ominus + G_A^\ominus + G_B^\ominus$ 。上述反应达平衡时 $\Delta G = 0$ ，因此式 (1-13) 可简化为：

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} = -RT \ln K \quad (1-14)$$

由式 (1-14) 可见，可逆反应的标准自由能变化值，可从平衡常数求出。 G^\ominus 的单位也是 kJ/mol 。根据 G^\ominus 值可判断各反应物和产物同时存在于标准态时的反应方向，如 G^\ominus 为负值，则反应可按箭头方向自发进行。如果 G^\ominus 为正值，则正反应在热力学上是不能实现的。

c. ΔS 因 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, 而反应的 H 和 G 都可由实验求出, 所以在给定温度下的熵变可直接从此式算出。 ΔS^\ominus 即在标准状态下反应的熵变也可查表求得。熵的单位是 $J/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

(4) 热力学活化参数的计算

a. 活化能 E_a 。化学催化反应和酶催化反应的反应速率都随温度的变化而改变。表示反应速率和温度之间的关系的 Arrhenius 方程如下:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1-15)$$

式中 k 是所研究反应的速率常数; E_a 是该反应的活化能。将式 (1-15) 积分后, 可得:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (1-16)$$

或

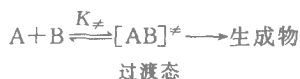
$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303} + \lg k_0 \quad (1-16a)$$

如果用给定反应的 $\lg k$ 对绝对温度的倒数 $1/T$ 做图, 则将得到一条直线 (参见图 1-2)。直线的斜率为 $-\frac{E_a}{2.303R}$, 在纵轴上的交点为 $\lg k_0$ (常数)。

从图 1-2 可见, 当温度增加时, 活化能较高的反应的反应速率增加的倍数比活化能较低的反应的反应速率增加的倍数大, 即温度升高有利于活化能较大的反应。

b. ΔH^\ddagger 由 H. Eyring 开创的过渡态理论可以更准确地以热力学项来描述反应的速率。过渡态理论认为, 反应物必须先达到过渡态 (或活化配合物), 且反应速率和过渡态的浓度成正比。H. Eyring 导出了计算反应速率常数的公式。

设反应为双分子反应:



可得:

$$k = \frac{RT}{N_0 h} K^\ddagger \quad (1-17)$$

式 (1-17) 为过渡态理论的基本公式 (推导从略)。式中 N_0 为阿佛加德罗常数; h 为 Planck 常数, $h = 0.662 \times 10^{-33} \text{ J} \cdot \text{S}^{-1}$; $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 三者皆为常数, 如果再知道平衡常数 K^\ddagger , 就能算出速率常数 k 。平衡常数 K^\ddagger 可以由热力学函数求得。

若以 G^\ddagger 、 ΔH^\ddagger 、 ΔS^\ddagger 分别代表形成活化配合物的平衡步骤中的标准自由能增量、标准焓增量和标准熵增量, 通常简称为活化自由能、活化焓和活化熵, 则有:

$$RT \ln k^\ominus = G^\ddagger = H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

或

$$k^\ominus = e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (1-18)$$

将式 (1-18) 代入式 (1-17) 得:

$$k = \frac{RT}{N_0 h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

对于液体和固体以活化能 E_a 代替 H^\ddagger , 误差不大, 所以

$$k = \frac{RT}{N_0 h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (1-19)$$

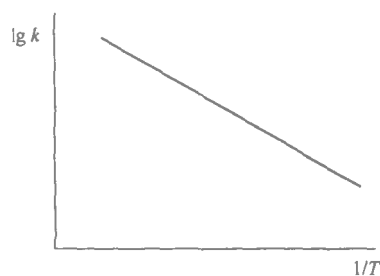


图 1-2 反应速度常数与温度的关系

因此，原则上讲只要知道活化配合物的结构，就可以根据光谱数据及统计力学方法，把 $\Delta S_{\ddagger}^{\ominus}$ 和 H_{\ddagger}^{\ominus} 计算出来。这样，就有可能把反应的速率常数计算出来。

再者如果把式 (1-19) 写成对数形式并进行微分，可得：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H_{\ddagger}^{\ominus}}{RT^2} + \frac{1}{T}$$

或

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H_{\ddagger}^{\ominus} + RT}{RT^2} \quad (1-20)$$

此方程在形式上与经验的 Arrhenius 方程式 (1-15) 类似，将二者对比可得：

$$E_a = \Delta H_{\ddagger}^{\ominus} + RT \quad \text{或} \quad H_{\ddagger}^{\ominus} = E_a - RT \quad (1-21)$$

由此可见，过渡态理论把 Arrhenius 的经验公式和热力学函数联系起来。

c. $\Delta G_{\ddagger}^{\ominus}$ 根据过渡态理论



其反应速率应为：

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[AB]_{\ddagger}$$

可以看出化学反应速率是过渡态形成平衡的函数。所以，活化自由能 G_{\ddagger}^{\ominus} 可以像可逆反应由平衡数据计算 G^{\ominus} 那样式 (1-14)，由速率数据计算出来。由方程 (1-14) 可解出：

$$K_{\ddagger} = e^{-\Delta G_{\ddagger}^{\ominus}/RT}$$

则得

$$\Delta G_{\ddagger}^{\ominus} = -RT \ln \frac{kh}{k_B T} \quad (1-22)$$

式中 k_B 为玻兹曼常数 ($k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)。为了保持单位的一致性，当从式 (1-20) 计算 G_{\ddagger}^{\ominus} 时，速度常数 k 必须用时间的倒数 (s^{-1}) 来表示。在 25°C 时，活化自由能可算得为：

$$\Delta G_{\ddagger}^{\ominus} = -5.770 \lg K_{\ddagger} + 72.80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d. $\Delta S_{\ddagger}^{\ominus}$ 因为对给定反应的 G_{\ddagger}^{\ominus} 和 H_{\ddagger}^{\ominus} 都可从动力学数据求得，所以，只要用方程 (1-23) 做简单的运算，即可算出恒温下的活化熵 $\Delta S_{\ddagger}^{\ominus}$ 。

$$\Delta G_{\ddagger}^{\ominus} = \Delta H_{\ddagger}^{\ominus} - T\Delta S_{\ddagger}^{\ominus} \quad (1-23)$$

(5) 热力学活化参数的物理意义上述的热力学活化参数对了解反应进程中的能量变化及反应机理是很有意义的。例如：Arrhenius 活化能 E_a 对说明非催化反应、化学催化反应以及酶催化反应中，形成活化配合物时所需能量方面具有很强的说服力。

表 1-7 催化和非催化反应的活化能

反 应	催 化 剂	活化能 $E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	反 应	催 化 剂	活化能 $E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
H_2O_2 分解	无	75.3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$ 水解	H^+	55.2
	胶态铂	49.0		胰脂肪酶	18.8
	肝过氧化氢酶	23.0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 水解	H^+	102.9
				脲酶	52.3

由表 1-7 中的数据可见，相同的反应在催化剂存在下活化能都较小，尤其是在酶催化下活化能更小。活化能小的反应与相应的活化能高的反应相比，可在较低的温度下进行，这对催化反应的条件控制非常有利。

关于反应的自由能 ΔG 和活化自由能 G_{\ddagger}^{\ominus} ，可由图 1-3 看出， ΔG 是用以引发反应的附

加能量。反应速率愈慢， $\Delta G_{\ddagger}^{\ominus}$ 愈大，反之亦然。非催化反应有一个相对大的 G_{\ddagger}^{\ominus} ，化学催化反应的速度比非催化反应的速率快，其 G_{\ddagger}^{\ominus} 也较小，酶催化反应则比化学催化和非催化反应的速率都快，因为其 G_{\ddagger}^{\ominus} 值最小。

Gibbs 活化自由能 G_{\ddagger}^{\ominus} 和反应速率之间的定量关系，是由式(1-22) 联系起来的， $\Delta G_{\ddagger}^{\ominus}$ 是影响反应速率能量因素的总和。活化焓 $\Delta H_{\ddagger}^{\ominus}$ 是衡量反应分子必须克服的能垒的尺度，可以定量地描述反应分子从反应物能级激发到过渡态能级时必须得到的热能。

活化熵在判别反应机理时相当重要，例如，在单分子反应中，反应分子无需在三维空间内取向，只要获得足以反应的能量（吸收了等于 H_{\ddagger}^{\ominus} 的能量）即可反应，所以活化熵 $\Delta S_{\ddagger}^{\ominus}$ 通常接近于零或正。相反，多分子反应的 S_{\ddagger}^{\ominus} 常常是负的。在其他因素相同的情况下，熵变化的负值表示反应分子要求在三维空间中有一定的取向，或在发生反应之前完成适当的空间接近。简单地说，负的熵变化包含着体系有序性的增加，当反应物分子在分解成产物之前已排列成具有一定构型的过渡态，也会使熵变化成为负值。

概括地说，催化反应的 G_{\ddagger}^{\ominus} 比非催化反应 G_{\ddagger}^{\ominus} 小，其原因是活化焓 $\Delta H_{\ddagger}^{\ominus}$ 的减少，或活化熵的增加，或二者兼而有之。

1.2.2.2 催化反应动力学

反应动力学是研究化学反应速率的科学，它研究诸多因素对反应速率的影响，推断反应机理，查明反应物转化为产物时的历程。

(1) 反应速率的表示方法

对于一般的化学反应，例如，单分子反应 $X \rightarrow Y$ ，其反应速率可通过 Arrhenius 方程表示出来：

$$v = A e^{-E_a/RT} \cdot c_x^n \quad (1-24)$$

式中的 E_a 和 n 是反应的活化能和反应级数。

对于有催化剂参加的催化反应，反映催化剂和反应物影响反应速率的经验规则并不多见，但对于简单的均相催化反应，例如研究酸、碱催化剂作用时曾得出 Bronsted 法则：

$$\begin{aligned} \lg k_A &= \lg G_A + \alpha \lg K_a \\ \lg k_B &= \lg G_B + \beta \lg (1/K_a) \end{aligned} \quad (1-25)$$

式中，下标 A、B 分别代表酸、碱， G_A 、 G_B 是与反应物有关的数值； K_a 是与催化剂有关的数值； α 、 β 为系数， $\alpha > 0$ 、 $\beta < 1$ 。

(2) 单分子反应动力学

a. 中间化合物化学反应在催化剂作用下得以加速的原因，是由于催化剂参与了反应，并且在反应生成产物的最后阶段催化剂并未消失而是重新复原。为了说明这种构想，假设有如下的合成反应：



当反应处于平衡时，体系内主要产物是 AB，即逆反应可以略去不计。如果此合成反应

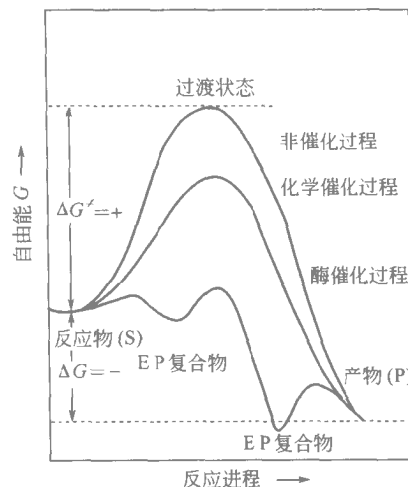
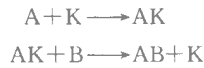
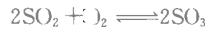


图 1-3 理想的非催化、化学催化及酶催化反应的反应坐标图

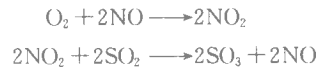
只有在催化剂K存在下才能发生，则上述的构想可设想按如下两个步骤进行，其中AK即为中间化合物：



若分步反应的速率都比非催化自发反应快时，则在K参与下合成反应得以加速，同时K的量并未改变。一个最简单的例子是用氧化氮作催化剂用铅室法生产硫酸，反应为：



反应必须在催化剂参与下才能有效地发生。事实证明，这个反应是按下列分步反应进行的：



现在，无论是均相催化、多相催化还是酶催化，都与中间化合物学说相吻合。所以在催化反应的过程中，总包括一个由催化剂和反应物生成中间化合物的步骤，已是普遍的客观规律。

b. 动力学公式以中间化合物理论为基础，可以导出多个单分子催化反应的动力学公式。

a) Michaelis-Menten 方程早在20世纪初Brown和Henri相继提出酶和底物的作用是通过酶和底物生成配合物而进行的。



式中，E表示自由酶；S表示底物（酶催化反应中的反应物）；ES表示酶-底物复合物；P表示产物； K_s 是ES的解离常数； k 为ES复合物分解的反应速率常数。此后，Michaelis和Menten在假设E、S、ES之间迅速达到平衡的前提下导出方程：

$$v = \frac{k[E_0][S]}{K_s + [S]} = \frac{v[S]}{K_s + [S]} \quad (1-27)$$

式中， $[E_0]$ 表示酶的总浓度； v 称为最大反应速率（ $v = k[E_0]$ ）。由于方程（1-26）长期以来与大量实验结果基本符合，已为广大酶学工作者所普遍接受，被称为Michaelis-Menten方程。

由于在推导方程（1-27）时引用一些假设，对于理解这个方程和应用它时应该注意以下条件：

式（1-27）中没有考虑 $E + P \longrightarrow ES$ 这个逆反应，要忽略这一步反应，必须有 $P \longrightarrow 0$ 。即Michaelis-Menten方程只适用于反应的初速度，因为在测量初速率时，P的浓度很低，可以忽略。通常把底物浓度变化在5%以内的速度作为初速率。

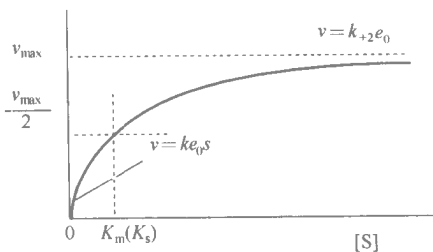


图 1-4 酶催化速率与底物浓度关系的典型曲线

② 底物的浓度是以初始浓度 $[S_0]$ 计算的，这就要求底物浓度远大于酶的浓度，否则由于ES的存在， $[S]$ 就不能用 $[S_0]$ 代替。

③ E和ES之间存在平衡，ES分解生成产物的速率不足以破坏E和S之间的平衡。

Michaelis-Menten方程和实验测定酶反应速率与底物浓度关系在大多数情况下是相符的（参见图

1-4）。

在式（1-26）中的 K_s 称为Michaelis常数。因为它是（ES）的解离常数，可以用来度量酶和底物之间的结合强度或亲和力。由式（1-27）（或

由于 K_s 是 ES 的离解常数), 可见, K_s 越小, 酶对底物的亲和性越大, 即酶为底物所饱和, (ES) 达到较高的浓度, 也就是所有的酶都以中间复合物形式存在, 此时, v 将有最大值 v_{\max}

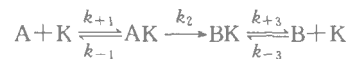
$$v_{\max} = k[E] \quad (1-28)$$

在式 (1-27) 中, 在给定的酶浓度下 v 恰好等于 v_{\max} 的一半时, 则可得:

$$K_s = [S] \quad (1-29)$$

即 K_s 等于反应速率为最大速率一半时的底物浓度。从图 1-4 也可推算出近似值。方程 (1-28) 是一个很重要的关系, 是所有酶分析方法的基础。从图 1-4 还可看出, 在 $[S]$ 很低的区间曲线几乎成直线, 反应速率和 $[S]$ 成正比, 反应对反应物是一级的。而当 $[S]$ 较高时, 反应速率达到了个极限值 v_{\max} , 在此之后, 反应速率和 $[S]$ 无关, 即反应变为零级。

b) Langmuir-Hinshelwood 方程发生在固体表面上的反应的速率, 取决于催化剂表面上反应物的浓度, 后者根据多相催化理论和表面覆盖度 θ 成正比, 对单分子多相反应需通过如下步骤完成:



式中, A 为反应物; K 为固体催化剂表面上的反应中心; k_{+1} 为吸附过程的速率常数; k_{-1} 为解吸过程的速率常数; k_2 为表面反应的速率常数; k_{+3} 代表产物解吸; k_{-3} 代表产物吸附; B 代表产物。在上述各步骤中吸附和解吸的速率都很快, 但表面反应的速率较慢, k_2 是总反应速度的控制因素。因此, 反应速率 v 为:

$$v = k_2 \theta_A \quad (1-30)$$

但是, 通常用 θ_A 表示的 A 在表面上的浓度是不能测定的, 只能用某种吸附等温线, 把反应物 A 的表面浓度用它的气相中的分压 p_A 来表示。例如用 Langmuir 等温线, 可有如下关系:

$$\theta_A = K_A p_A / (1 + K_A p_A) \quad (1-31)$$

将式 (1-31) 代入式 (1-30) 后可得:

$$v = k_2 K_A p_A / (1 + K_A p_A) \quad (1-32)$$

式中 k_2 、 K_A 均常数, p_A 是可以测量的, 所以反应速率可由式 (1-32) 计算, 式 (1-32) 根据具体情况可作如下简化。

如果压力很低, $K_A p_A \ll 1$

$$v = dp_A/dt = k_2 K_A p_A = k p_A \quad (1-33)$$

式中 $k = k_2 K_A$, 此时反应为一级反应。

② 如果反应物吸附很强 (或在反应开始时反应物的压力还相当大时), $K_A p_A \gg 1$, 式 (1-32) 成为:

$$v = dp_A/dt = k_2 \quad (1-34)$$

则反应为零级反应, 反应速率与反应物的气相压力无关, 此时相当于表面完全为吸附分子所覆盖。此时总的反应速率只依赖于被吸附着的分子分解速率。

将反应速率 v 对气相中反应物 A 的分压做图, 也可获得如图 (1-4) 所示的曲线。二者对比可见, 反应物和催化剂作用生成的表面中间化合物 (AK) 和酶催化反应中的 (ES) 二者是相当的。由于在推导反应动力学方程时 C. N. Hinshelwood 首先引入了 Langmuir 等温线, 所以将这类动力学表示式称为 Langmuir-Hinshelwood 方程, 它适用于许多表面催化反应。

多相催化动力学包括物理 (吸附、扩散) 和化学 (表面化学反应) 多个步骤。每一步骤

都有它们各自的历程和动力学规律，所以研究一个多相催化过程的动力学，既涉及到固体表现的反应动力学问题，也涉及到吸附和扩散动力学问题。以上我们只讨论了单分子反应的动力学，而且未涉及产物也被吸附的情况，其他尚有双分子吸附反应的问题，且除 Langmuir 吸附机理外，尚有 Rideal 机理、乔姆金机理等。总之，因本书的宗旨及篇幅所限，对催化反应动力学不能做更深入的探讨，需要者可参阅其他专著。

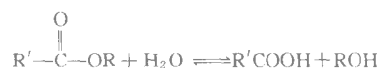
1.2.3 催化反应的催化机理简介

催化反应有均相和多相之分，二者的催化机理也各有不同，这里只能分别予以简要介绍。

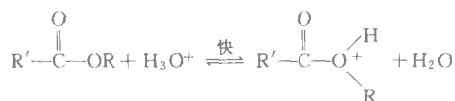
1.2.3.1 均相催化作用

(1) 均相酸、碱催化作用这里所说的酸、碱包括 Bronsted 的质子论酸、碱（以下简记为 B 酸、B 碱）和 Lewis 的电子论酸、碱（以下简记为 L 酸、L 碱）。

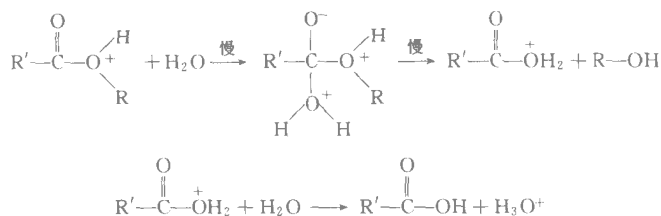
① B 酸、B 碱的催化作用机理 B 酸催化作用以羧酸酯的水解反应为例：



此反应的机理首先是质子转移到酯中醇基的氧原子上：



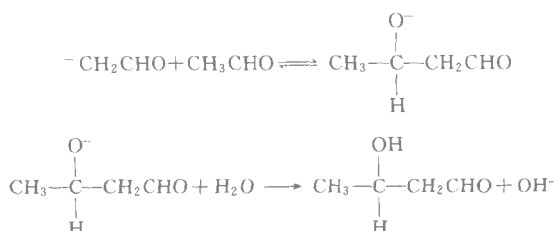
然后水分子进攻羧基碳原子生成中间物，中间物解离出醇分子，最后一步是放出质子生成酸：



B 碱催化的乙醛缩合制丁醇醛反应中，催化剂（ OH^- ）先使乙醛离解出 α -碳上的氢离子：

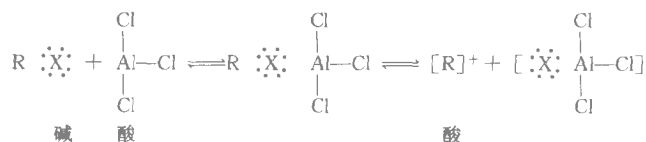


所形成的乙醛基负碳离子进攻另一个乙醛分子的羰基碳原子，最后与氢离子结合生成丁醇醛：

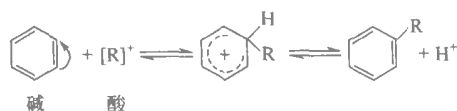


总之 B 酸、碱的催化反应，第一步是催化剂和反应物分子之间的酸碱反应，然后中间物再放出或吸收质子，同时形成产物，催化剂复原。

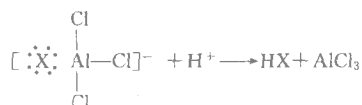
② L 酸催化作用机理下面用 L 酸 AlCl_3 为催化剂，催化卤代烃使苯烷基化为例，介绍 L 酸的催化机理。此反应的第一步是催化剂 AlCl_3 与卤代烃之间生成离子型配合物：



第二步为正碳离子对苯环的亲电进攻：



最后一步是催化剂复原：



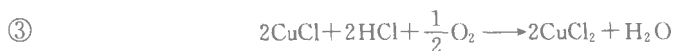
(2) 配位络合催化作用 配位络合催化作用（简称络合催化）是指在反应过程中，催化剂与反应基因直接构成配位键，形成中间配合物，使反应基团活化。金属特别是过渡金属有很强的结合能力，能生成多种类型的配合物，过渡金属配合物催化剂的活性和过渡金属原子或离子的电子结构、成键结构有关。

在现代石油、天然气化工领域中，广泛使用过渡金属化合物催化剂，其作用原理多属于配位络合催化作用。下面对烯类氧化取代反应的催化机理举例说明。

乙烯在氯化钯及氯化铜溶液中能氧化生成乙醛，此反应可表示为：

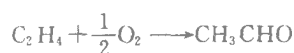


随后 CuCl_2 将 Pd 氧化成 PdCl_2 ，生成 CuCl 再由氧或空气中的氧氧化成 CuCl_2 ，即



通过上述 ①、②、③ 的反应， PdCl_2 、 CuCl_2 得以再生，如此循环往复，反应得以连续进行。

+ ② + ③ 综合起来得净反应为：



上述反应经过动力学研究和动力学同位素效应实验，得出如下的反应机理：

