

有關催化劑的一些迷思概念

邱智宏
三重高級中學

壹、前言

教導現行高中化學課本第六章，有關反應速率及化學平衡的內容時，教師經常會強調下列觀念：「催化劑能使反應速率加快，卻不會影響化學平衡，也不能增加產率」。學生總也會適時提出下列相對應的問題及相關的疑問：

1. 催化劑有沒有參與反應？催化劑的多寡對反應速率有無影響？
2. 勻相催化劑(homogeneous catalyst)的催化效果較佳，但是工業界卻大量研發非均相(heterogeneous catalyst)催化劑，其理由為何？
3. 添加催化劑既然不能增加產率，那麼在可逆反應中為何還需要添加催化劑？
4. 對於活化能較高的反應，添加催化劑的效果是否較好？什麼類型的反應添加催化劑最有經濟效益。
5. 添加催化劑時正逆反應雖然等量降低，但是正逆反應的活化能不相等，因此降低比率並不相同，為何能使正逆反應速率等比率變快？以致不影響化學平衡。

本文就上列問題，試以學生能接受的觀點，加以說明及討論。

貳、本文

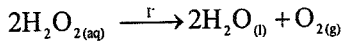
一、催化劑是否參與反應？量的多寡對反應速率有無影響？

首先讓我們來檢視幾種催化劑的定義：

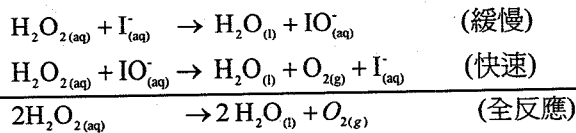
1. 催化劑是一種能加速反應，而在反應中不會消耗掉的物質。¹
2. 在國中理化課本第十八章中的定義為：化學反應中，某物質既不是反應物也不是生成物，但可以改變化學反應的速率，反應完成後本身質量既不增加，也不減少的物質稱為催化劑。
3. 在高中化學課本第六章中的定義為：催化劑是一種添加於反應混合物中，會改變反應速率的物質。它雖參與反應，卻不出現於全反應方程式中。

依國中理化課本的定義，催化劑既不是反應物也不是生成物，質量又不增不減。學生容易誤以為催化劑不參與反應。事實上，由高中化學課本的定義則清楚的說明，催化劑若不參與反應，則無法改變反應的途徑及降低原反應的活化能，反應速率自然無法加快。但在國中期間，學生尚無反應機構及微觀分子碰撞的觀念，因此無法了解一般反應常須分解

成幾個步驟才能完成，催化劑在某些步驟中參與反應，形成中間產物後，在接下來的步驟中又變回原物質。由於反應持續進行中，催化劑不斷被消耗又生成，可以循環使用，學生可能因而誤解，認為催化劑只要有就可以，其多寡對反應速率並無影響。事實上，由下列雙氧水分解的反應，我們將發現其分解速率和催化劑濃度的一次方成正比。



雙氧水的分解反應，在室溫下反應非常緩慢，若加入碘離子當催化劑，則氧氣產生的速率大增，其反應機構如下：



其中 IO^- 為中間產物， I^- 為催化劑於全反應中並沒有出現，但其反應速率定率式為：

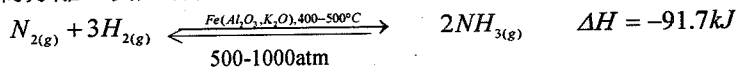
$$\text{Rate} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

亦即催化劑不但實際參與反應，其濃度的大小對反應速率也有直接的影響。

二、非均相催化劑會何在工業界大量使用？

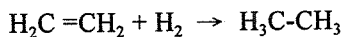
既然催化劑的濃度會影響反應速率，表示濃度愈大、和反應物的接觸面積愈多、或碰撞頻率愈高，則催化劑的效能愈好。勻相催化劑可以和反應物均勻混合，其效能應優於非勻相催化劑，但是工業界卻積極研發和反應系統不同相的催化劑，其理由為：

1. 氣態及液態的反應，常利用固體當催化劑，除了能使反應加速及重複使用外，更便於和反應物及產物分離。例如哈柏法製氨的反應



使用摻有少量氧化鋁及氧化鉀的鐵粉當催化劑，便是最佳的例證。若此法使用氣態的催化劑，則產物和催化劑的分離，勢必會增加工廠的生產成本。另外，為了增加和反應物的接觸面積，所以催化劑常製作成粉末或海綿狀。

2. 催化劑具有特異性，有些反應的反應物必須先吸附(adsorption)於固體表面的活性部位(active site)，才能加速反應，例如乙烯的氫化反應：



乙烯和氫分子先吸附在鎳、鈮或鉑的表面，此時分子的活性增高，使反應的活化能降低，接下來，氫分子的 H-H 鍵先打斷，形成兩個氫原子接在金屬表面上，再移至乙烯分子處，形成兩個新的 C-H 鍵，產生乙烷分子後離開金屬表面，此時催化劑上的活性部位便可空出來重複使用！

三、在可逆反應中添加催化劑的原因

平衡系統中添加催化劑，顯然是不會改變平衡狀態，也無法增加產率，例如圖 1(a)，添加催化劑之前，正逆反應的速率已經相等，增添催化劑僅使正逆反應同時、等量變快，並無法改變平衡狀態，產率自然也無法增加。因此催化劑若添加在反應已經達到平衡的系統中，似乎沒有任何用處。但若在反應之初就加入催化劑，情況則大不相同，如圖 1(b)，虛線部分表示未加催化劑，達到平衡所需要的時間為 t_1 ，實線的部分代表已加催化劑，由圖可看出，正逆反應均同時比原反應變快(曲線較陡)，達到平衡所需要的時間縮短為 t_2 ，兩者的產率雖然相同，但所須要的時間卻大幅縮短了 t_1-t_2 。例如，反應未加催化劑須三天才能達成 30%的產率，若加催化劑可能三分鐘就能達到相同的產率，就工廠的經濟效益而言，顯然非加催化劑不可。

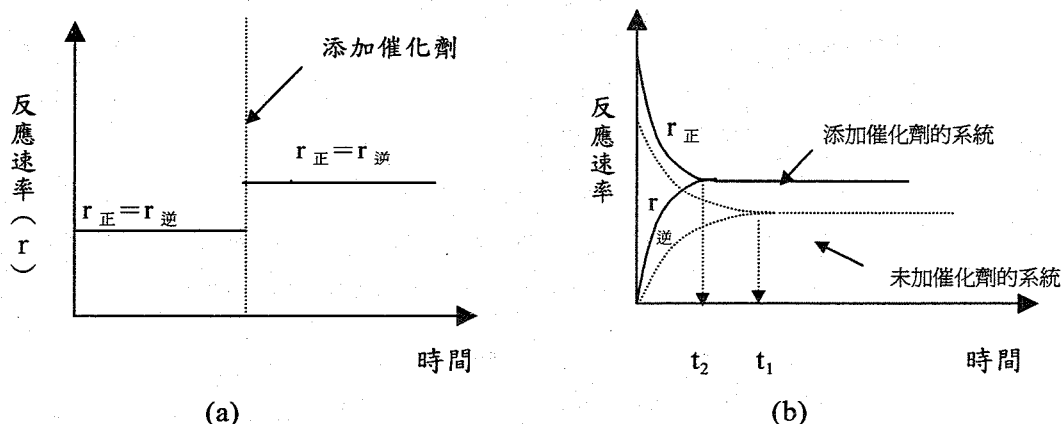


圖 1. (a)平衡系統中添加催化劑，正逆反應速率同時變快，無法改變平衡狀態。

(b)反應一開始添加催化劑和未加催化劑的反應，兩者達到平衡時所須要的時間不同。

四、何類型的反應添加催化劑最有經濟效益？

依動力學的觀點來看，活化能愈大的反應，添加催化劑其效果愈好。例如圖 2(a)及 2(b)，為兩種活化能不同的反應，在同溫下兩者分子的動能分佈曲線相似，(a)圖中，反應的活化能較大(虛線箭頭)，因此超過反應低限能的分子數很少，添加催化劑時活化能變小(實線箭頭)，超過低限能的分子數大幅增加約一倍。(b)圖中，反應的活化能較小(虛線箭頭)，原本超過反應低限能的分子已經很多，添加效能相似的催化劑，活化能雖和(a)圖相同等量左移而變小(實線箭頭)，但超過低限能的分子數僅增幅約 50%，因此催化的效能不如(a)圖的反

應來得好。

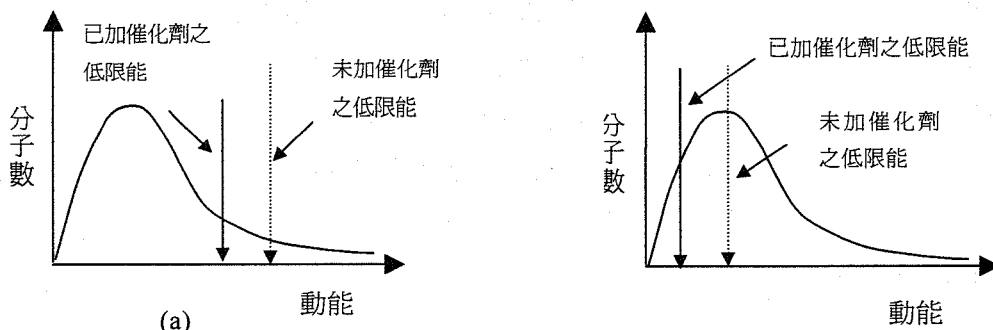
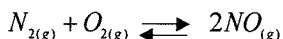
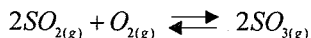


圖 2 能大(a)及小(b)的反應，添加催化劑效能的比較。

依熱力學的觀點來看，平衡常數大的反應，較有研發催化劑的必要。因為催化劑無法改變產率，有些平衡常數小的反應，既使添加催化劑也沒有實際的效益，例如：氮氣和氧氣反應生成一氧化氮的反應



在 25°C 時，其平衡常數為 4.6×10^{-31} ，因此添加催化劑，雖能加速反應達成平衡，一氧化氮的產率依然很低。另外，工業上製備硫酸的重要步驟：二氧化硫和氧氣反應生成三氧化硫的反應



其平衡常數很大為 1.7×10^{26} ，代表達到平衡時，反應物幾乎全變成 SO_3 ，但是 SO_2 氧化成 SO_3 的速率非常緩慢，因此若沒有鉑或三氧化二鉛等催化劑的加速反應，則其生產效率將不符合工業上的需求。

五、添加催化劑正逆反應速率為何會等量下降

假設下列正逆反應均為基本反應(elementary reaction)，即一步驟完成：



其正逆反應的活化能變化可由圖 3 看出，均等量下降 20kJ。但是正逆反應的活能不相等，正反應為 50kJ，下降的比率為 40%，而逆反應為 80kJ，下降的比率僅為 25%，兩者活化能下降的百分比並不相等，為何平衡時，反應會等量變快而不影響平衡？

當原反應達成平衡時，正逆反應的反應速率相等

$$k_{正}[A][B] = k_{逆}[C][D]$$

加入催化劑以後，反應物及生成物的濃度不變，因此會使反應變快的原因，主要是速率常數變大了。若依據阿瑞尼士的公式(Arrhenius equation)， $k = Ae^{\frac{-AE}{RT}}$ ，加入催化劑以後 k 值的

變化如下：

$$k'_{\text{正}} = Ae^{\frac{-(\Delta E_{\text{正}}-20)}{RT}} = Ae^{\frac{-\Delta E_{\text{正}}}{RT}} \times e^{\frac{20}{RT}} = k_{\text{正}} \times e^{\frac{20}{RT}}$$

$$k'_{\text{逆}} = Ae^{\frac{-(\Delta E_{\text{逆}}-20)}{RT}} = Ae^{\frac{-\Delta E_{\text{逆}}}{RT}} \times e^{\frac{20}{RT}} = k_{\text{逆}} \times e^{\frac{20}{RT}}$$

定溫下 $e^{\frac{20}{RT}}$ 為一常數，正逆反應速率常數同乘此數，相當於等量放大，因此下式依然成立：

$$k'_{\text{正}} \times e^{\frac{20}{RT}} \times [A][B] = k'_{\text{逆}} \times e^{\frac{20}{RT}} \times [C][D]$$

由上面的討論可知，基本反應若添加催化劑，可使正逆反應同時等量變快，且不影響平衡狀態。其實，即使非一步驟完成的反應，添加催化劑所得的結果也是一樣，由於推導過程較為複雜，在此不予討論。

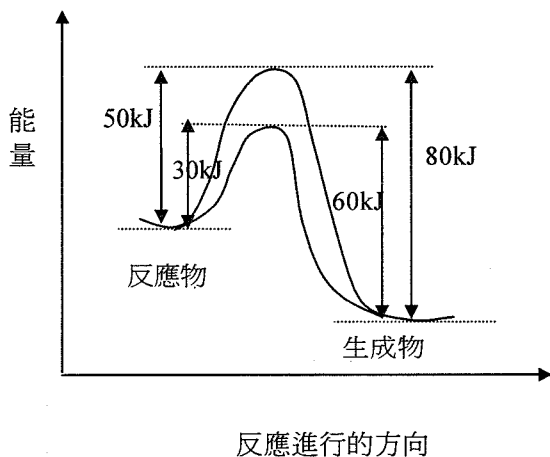


圖 3 添加催化劑前後正逆反應活化能的變化情形

參、參考資料

1. McMurry J., Fay, R. C., Chemistry, Prentice-Hall Inc., 1995.
2. 高級中學化學編輯小組，高級中學化學第二冊，第六章，國立編譯館，臺北，民 87 年。
3. 國民中學理化編輯小組，國民中學理化第三冊，第十八章，國立編譯館，臺北，民 84 年。