

十五章 化學動力學

- 化學最主要的應用在化學反應
- 化學反應的應用在日常生活隨處可見
 - 燃燒汽油提供汽、機車動力
 - 酵素催化反應使生命得以延續
 - 工業上製造各種化學品需利用化學反應

開發化學反應之用途須先了解其特性

- 反應物和產物須經由實驗得到
知道反應物和產物可得到平衡反應式
- 反應是否會自然發生可由熱力學得知
 $\Delta S(\text{宇宙}) > 0$ 可自然發生
- 但熱力學無法提供反應速率之訊息

自發反應之速率有可能極慢

- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HCl}(\text{g})$
- $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$

根據熱力學，這些反應都可自發，但速率極慢；
在常溫、常壓幾乎沒有產物生成

- 氫氣和氧氣在1 atm、25°C可無限期穩定存在
- 鑽石變成石墨也是自發反應，但速率極慢幾乎不發生

- 有用的反應必須可自發且速率不能太慢
- 每年需製造數千萬噸的氨用於肥料
氮氣和氫氣在常溫、常壓下混合，無法有效地製造氨
- 哈柏法製氨須在高溫、高壓及催化劑存在下進行

動力學探討的對象：

- 反應速率
- 速率定律：速率和濃度的關係
- 反應機構：反應進行的步驟
有助於找尋有利反應進行之方法
- 影響反應速率之因素：反應物的本質、溫度、濃度、壓力等
- 反應之模型：碰撞理論

反應速率

- 考慮NO₂之分解



- NO₂在 25°C 很安定；在 300°C 會分解
- 測量NO₂、NO、O₂在不同時間之濃度如右表
- 分析實驗數據已得到反應速率

時間 (秒)	[NO ₂] /M	[NO] /M	[O ₂] /M
0	0.01	0	0
50	0.0079	0.0021	0.0011
100	0.0065	0.0035	0.0018
150	0.0055	0.0045	0.0023
200	0.0048	0.0052	0.0026
250	0.0043	0.0057	0.0029
300	0.0038	0.0062	0.0031
350	0.0034	0.0066	0.0033
400	0.0031	0.0069	0.0035

平均反應速率

- 單位時間之濃度改變

- $$= \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$
 A為任一反應物或產物

- NO₂在前 50 秒之平均反應速率

$$\text{速率} = \frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = \frac{0.0079 - 0.0100}{50 - 0} = -4.2 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

- NO₂每隔50秒之平均反應速率如右表
- 反應物濃度隨時間增加而減少
- 反應物之反應速率為負值
- 不同時段之平均反應速率不同
- 不同時間間隔 (Δt) 所得之平均反應速率也不同

各時段之平均反應速率

時段	$-\Delta[\text{NO}_2]/\Delta t$
0 → 50	4.2×10^{-5}
50 → 100	2.8×10^{-5}
100 → 150	2.0×10^{-5}
150 → 200	1.4×10^{-5}
200 → 250	1.0×10^{-5}

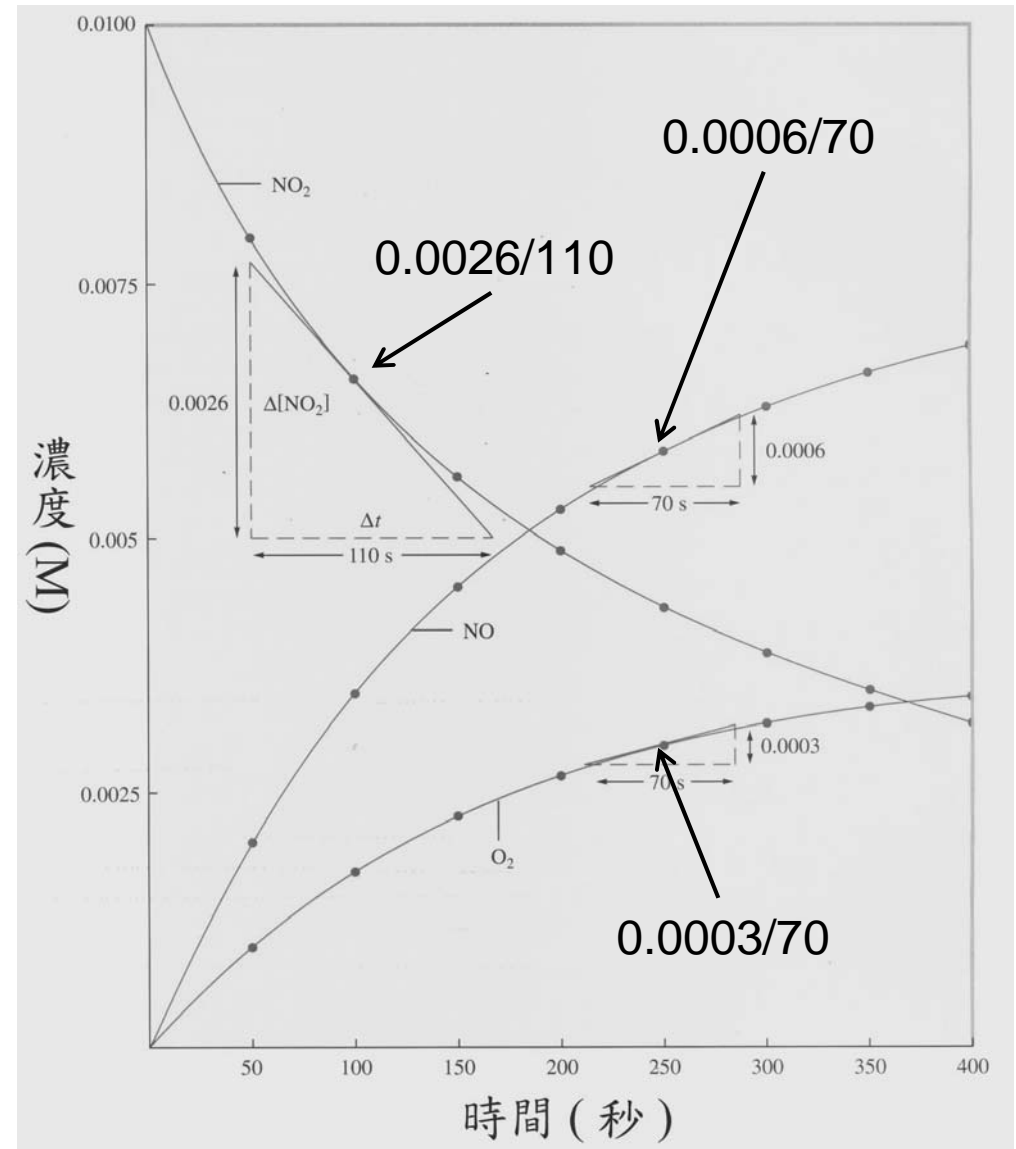
- 產物在前 50 秒之平均反應速率
速率(NO) = $4.2 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
速率(O₂) = $2.1 \times 10^{-5} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$
- [NO]、[O₂] 隨時間增加而增加
- 產物之反應速率為正值
- NO 之生成速率是 O₂ 的 2 倍

瞬間反應速率

- 任一時間之切線斜率

- $$= \frac{d[A]}{dt}$$

濃度對時間作圖



NO₂在第100 秒之瞬間速率

$$= -2.4 \times 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

NO、O₂ 在第 200 秒之瞬間速率

$$\text{NO} : 8.6 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{O}_2 : 4.3 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

- 不同反應物或產物之反應速率不同
- 各物種之反應速率大小與其係數成正比
- 速率(NO_2) : 速率(NO) : 速率(O_2) = 2 : 2 : 1
- 將各物種之反應速率大小除於其係數定義為該反應之反應速率 v

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

v 為正值，且與物種無關

- 許多反應都是可逆的；但反應的程度差異很大
- 例如，將 NO_2 置於密閉容器內
反應初期主要為正向反應 (NO_2 之分解)
$$2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$$

當產物逐漸累積，逆向反應也會發生
$$2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$$
- NO_2 之分解速率為正向速率和逆向速率之差

初速率法

- 初速率法探討反應初期之速率，可忽略產物之影響
- 初速率只與反應物的濃度有關
- $v = k[\text{NO}_2]^n$ 稱為速率定律
n 為 NO_2 之反應級數 (可為正或負值、整數或分數)
- 速率定律須由實驗獲得

速率定律分爲：

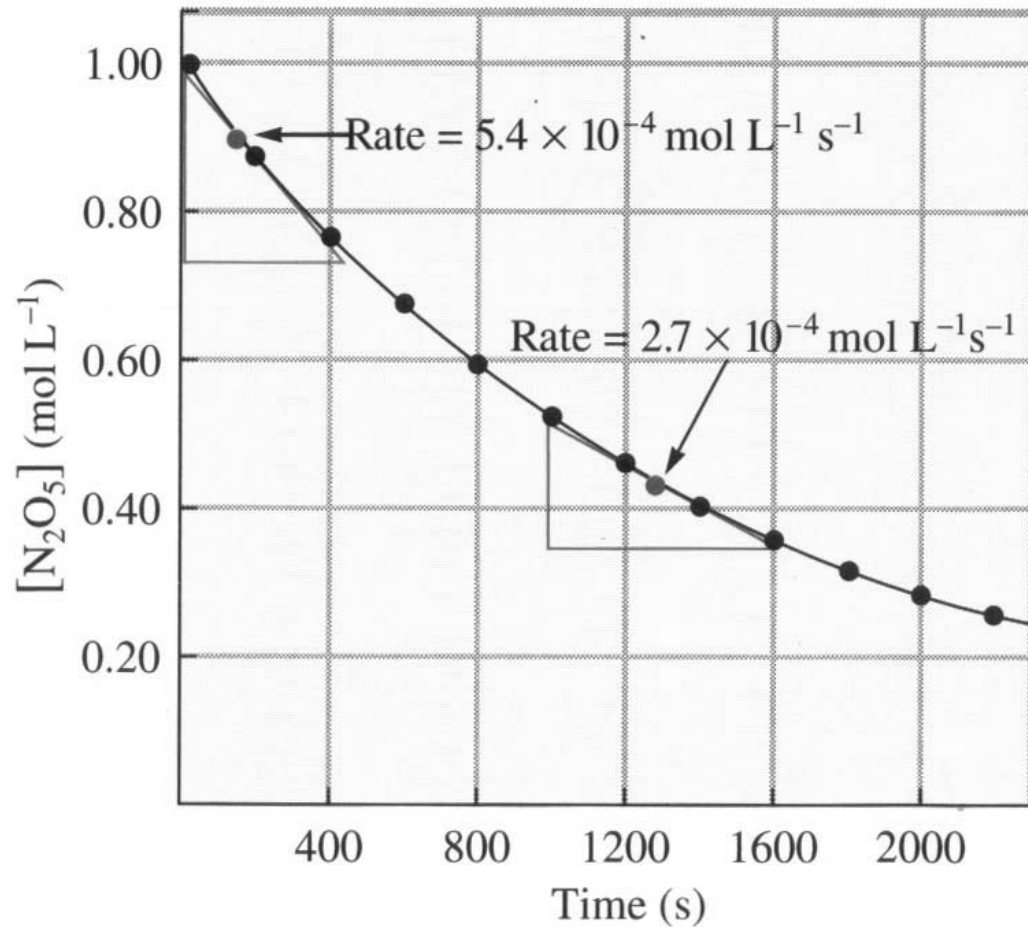
- 微分式速率定律：速率和濃度之關係
- 積分式速率定律：濃度和時間之關係
- 兩者有關連性；只需決定一種即可
- 要用哪一種定律決定於何種數據較易獲得

微分式速率定律的決定

考慮 N_2O_5 在溶液中的分解

- $2 \text{N}_2\text{O}_{5(\text{soln})} \rightarrow 4 \text{NO}_{2(\text{soln})} + \text{O}_{2(\text{g})}$
- O_2 逸出而無法與 NO_2 反應，可以不考慮逆反應
- 速率 = $k[\text{N}_2\text{O}_5]^n$
- 由速率和濃度的關係決定 n

N_2O_5 濃度隨時間之變化圖



決定 $[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.90 \text{ M}$
和 0.45 M 之反應速率

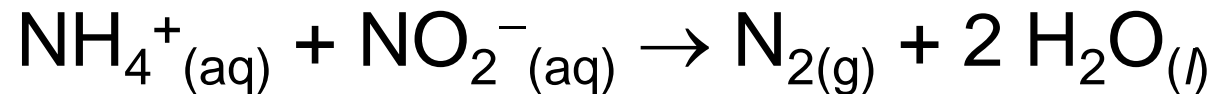
$[\text{N}_2\text{O}_5] / \text{M}$	速率 $\times 10^4 / \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$
0.90	5.4
0.45	2.7

- $[\text{N}_2\text{O}_5]$ 減半，速率亦減半
- 反應對 N_2O_5 爲一級

$$\text{速率} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

多反應物之速率定律

配製不同濃度之反應物，測其初速率以決定速率定律



實驗	$[\text{NH}_4^+] / \text{M}$	$[\text{NO}_2^-] / \text{M}$	速率 $\times 10^7 / \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$
1	0.100	0.0050	1.35
2	0.100	0.010	2.70
3	0.200	0.010	5.40

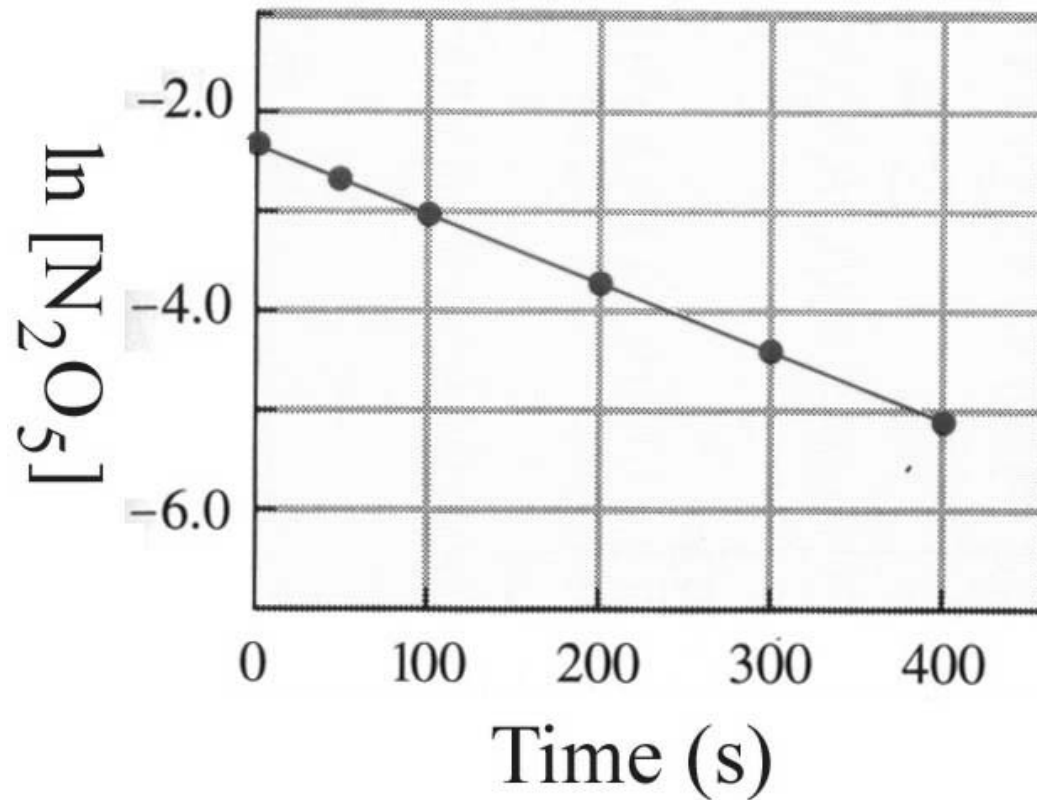
- 速率 = $k[\text{NH}_4^+]^n[\text{NO}_2^-]^m$
- 實驗1和2： $[\text{NH}_4^+]$ 固定， $[\text{NO}_2^-]$ 加倍，速率亦加倍； $m = 1$
- 實驗2和3： $[\text{NO}_2^-]$ 固定， $[\text{NH}_4^+]$ 加倍，速率亦加倍； $n = 1$
- 速率 = $k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$ ；對 NH_4^+ 和 NO_2^- 都是一級
- 全反應之級數 = $n + m = 2$
- 速率常數之決定可用任何一次實驗之數據
- 實驗 1：速率 = $k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$ ；
 $1.35 \times 10^{-7} = k \times (0.100) \times (0.0050)$; $k = 2.7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

積分式速率定律

- 反應： $a A \rightarrow \text{產物}$ 速率 = $k[A]^n$
- 一級反應： 速率 = $k[A]$
- 速率 = $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ 積分後得： $[A] = [A]_0 e^{-kt}$
- 知道 $[A]_0$ 和 k 可決定任何時間之 $[A]$

- 取對數得： $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
- 以 $\ln [A]$ 對 t 作圖為一直線，斜率 = $-k$
- 可用於驗證是否為一級反應
- 積分式亦可表示為： $\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) = kt$

N_2O_5 在氣相之分解反應；以 $\ln [\text{N}_2\text{O}_5]$ 對時間作圖

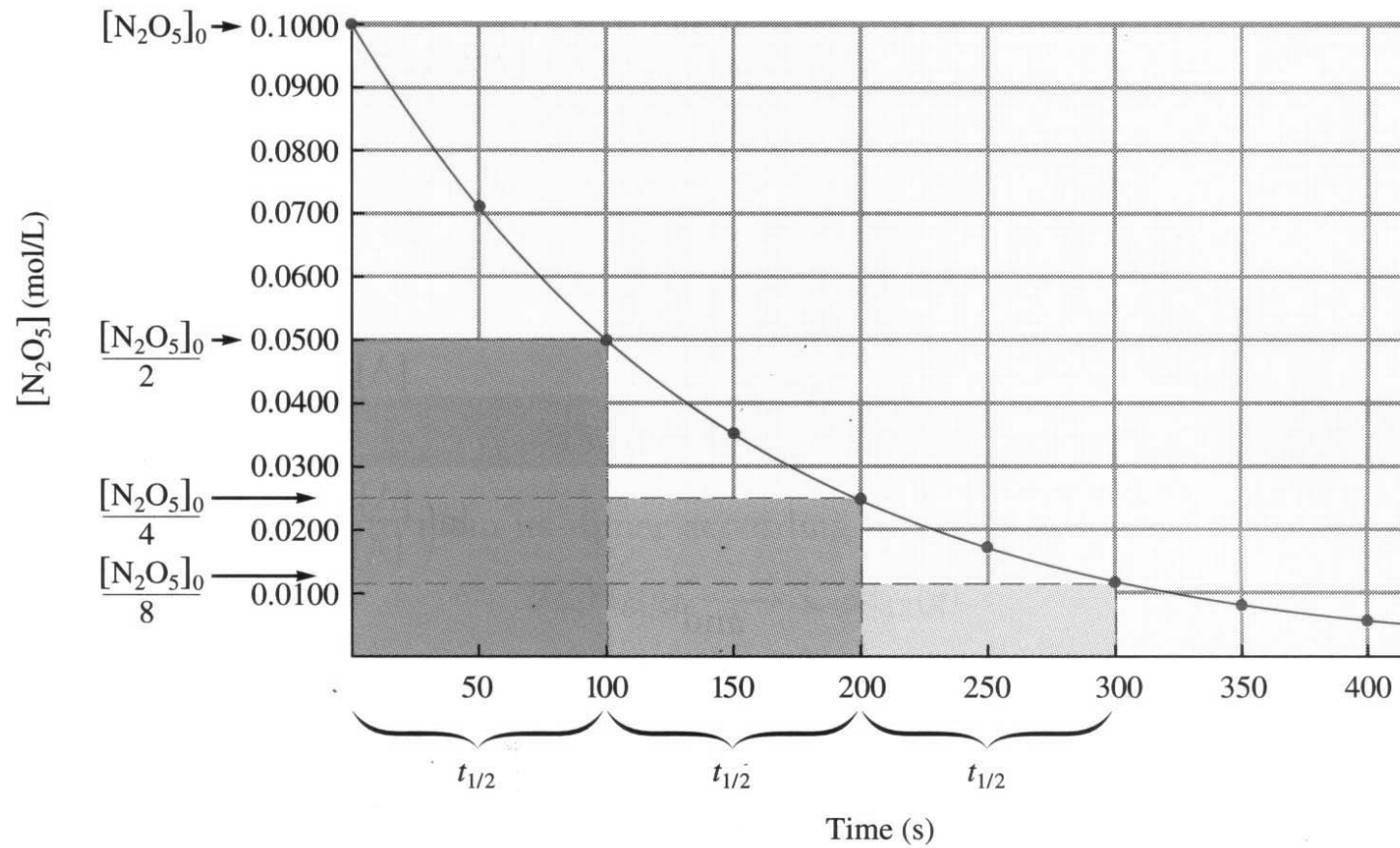


所得圖形爲一直線，由斜率可得 $k = 6.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

- 半衰期 ($t_{1/2}$)：濃度剩一半所需的時間
- $[A] = [A]_0/2$ ；代入 $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ 中
得 $kt_{1/2} = \ln 2$ ； $t_{1/2} = 0.693/k$
- k 和 $t_{1/2}$ 兩者之一知道，就可計算另一個
- $t_{1/2}$ 與 $[A]_0$ 無關；

N_2O_5 濃度隨時間之變化圖

每經一個半衰期，濃度都減半



■ 二級反應：速率 = $k[A]^2$

■ $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ 積分得： $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

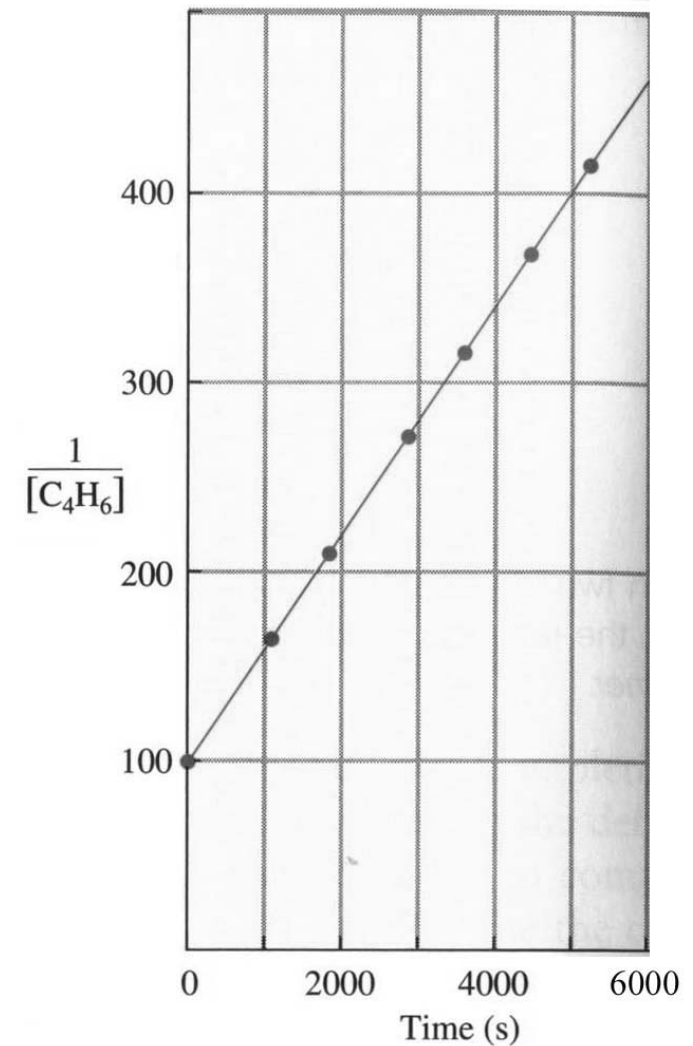
可用於計算任何時間之 $[A]$ (若 k 和 $[A]_0$ 已知)

■ $\frac{1}{[A]}$ 對 t 作圖為一直線，斜率 = k

■ 半衰期： $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ 與 $[A]_0$ 成反比

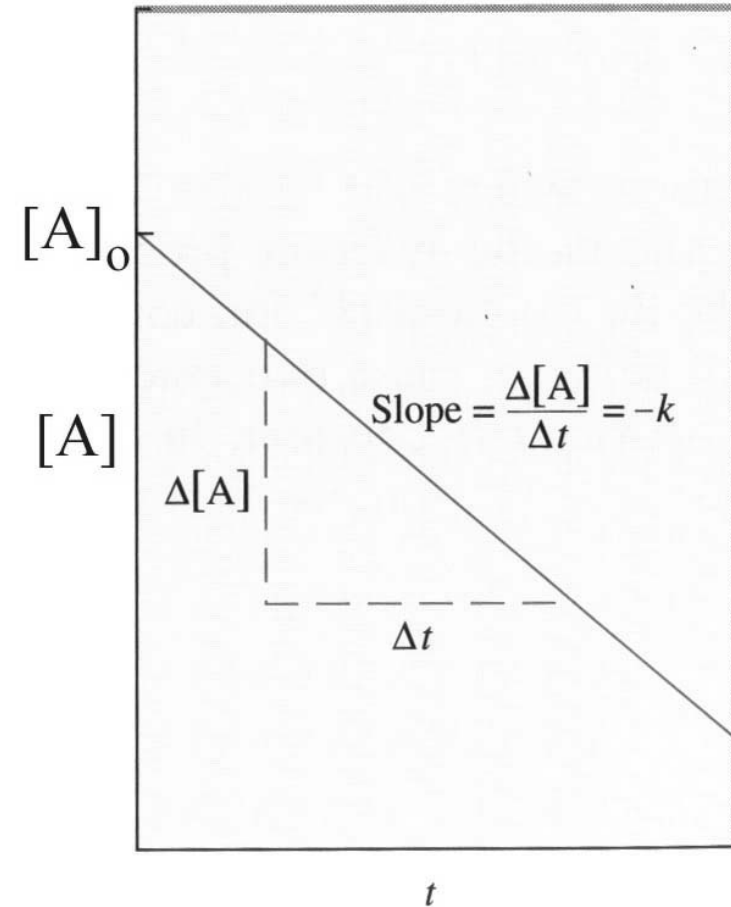


- $1/[\text{C}_4\text{H}_6]$ 對時間作圖為一直線
- 此反應為二級反應
- 斜率 = $k = 6.14 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- $[\text{C}_4\text{H}_6]_0 = 0.01 \text{ M}$ 時，
 $t_{1/2} = 1/(k[\text{C}_4\text{H}_6]_0) = 1630 \text{ s}$
- $[\text{C}_4\text{H}_6]_0 = 0.005 \text{ M}$ 時， $t_{1/2} = 3260 \text{ s}$
- 二級反應：初濃度減半，半衰期加倍

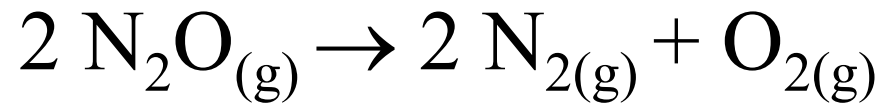


- 零級反應：速率 = $k[A]^0 = k$
- $$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

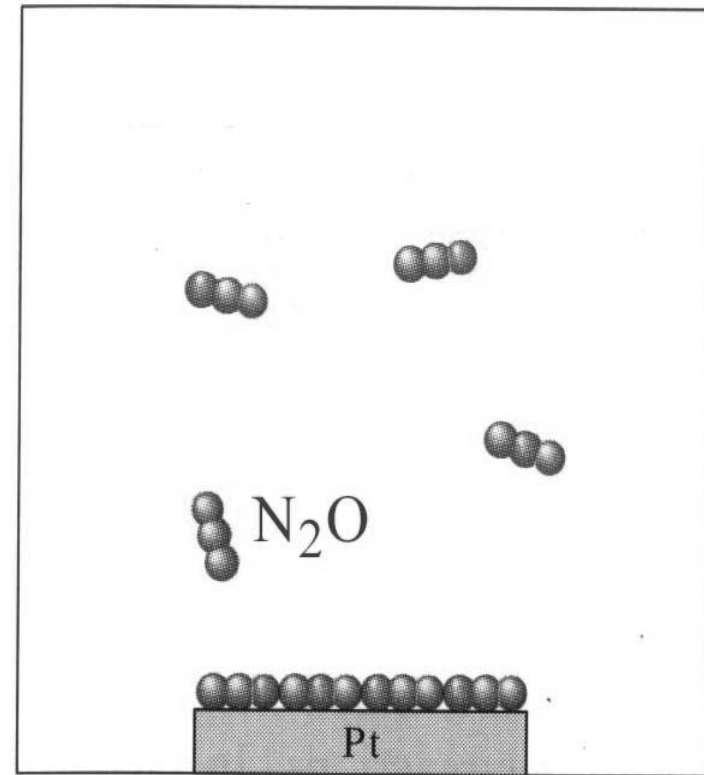
積分得： $[A] = [A]_0 - kt$
- $[A]$ 對 t 作圖為一直線，
斜率 = $-k$
- 半衰期 $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ 與 $[A]_0$ 成正比



- 零級反應較易發生在需要金屬表面或酵素催化的反應
- 例如：N₂O氣體在加熱的鉑 (Pt) 表面反應



- 當鉑表面完全覆蓋 N_2O 時， N_2O 濃度的增加對速率就不再有影響
- 因為只有吸附在金屬表面的 N_2O 才會反應
- 此時速率與 $[\text{N}_2\text{O}]$ 無關，為零級反應



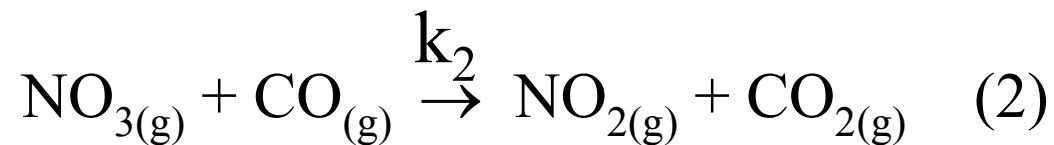
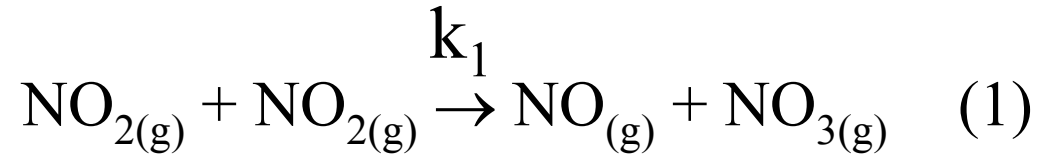
多反應物之速率定律

- $\text{BrO}_3^-_{(\text{aq})} + 5 \text{Br}^-_{(\text{aq})} + 6 \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow 3 \text{Br}_{2(l)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- 根據實驗得到：速率 = $k [\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$
- 若 $[\text{BrO}_3^-]_0 \ll [\text{Br}^-]_0, [\text{H}^+]_0$ ，反應過程中，
[Br⁻]、[H⁺]幾乎不變
- 速率 = $k'[\text{BrO}_3^-]$ $k' = k[\text{Br}^-]_0[\text{H}^+]_0^2$
- 稱為 pseudo-first order 反應

- $\ln [\text{BrO}_3^-]$ 對 t 作圖為一直線，斜率 = $-k'$
- 由 $k = k'/[\text{Br}^-]_0[\text{H}^+]_0^2$ 可決定 k
- 其他反應物也用相同的方法處理便可得到複雜系統的速率定律

反應機構

- 由一系列之基本步驟組成
- 考慮反應： $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$
其速率定律為：速率 = $k [\text{NO}_2]^2$
- 若反應機構包含二個步驟：



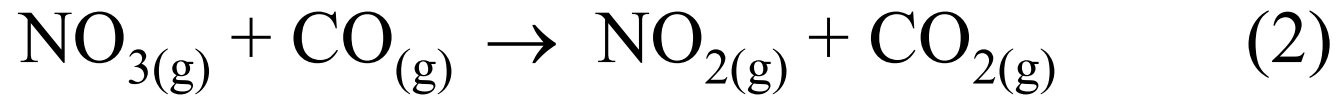
k_1 和 k_2 分別為步驟 1 和 2 之速率常數
 NO_3 為中間體

- 步驟 1 和 2 稱爲基本步驟
- 基本步驟不能再分解爲更簡單的步驟
- 基本步驟中參與反應之分子數目稱爲 molecularity
- 單分子反應爲一級；雙分子反應爲二級；叁分子反應爲三級
- 反應機構中之基本步驟通常爲一、二級
- 三級較少；三級以上幾乎沒有

- 基本步驟之速率定律可由反應式直接得到
- $A \rightarrow \text{產物}$ 速率 = $k[A]$
- $2 A \rightarrow \text{產物}$ 速率 = $k[A]^2$
- $A + B \rightarrow \text{產物}$ 速率 = $k[A][B]$

反應機構需符合

- 各基本步驟之總和需等於全反應
- 推導出之速率定律需和實驗獲得的定律相同



- 上述反應機構之步驟 1 和 2 相加與淨反應相同
- (1) + (2) : $\text{NO}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{NO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$
- 多步驟反應通常會有一個速率最慢的步驟
- 反應機構中速率最慢的步驟稱為速率決定步驟
- 全反應之速率決定於速率決定步驟

- 溶液經由漏斗倒入容量瓶中的速率決定於漏斗開口的大小，而不是傾倒的速率



- $\text{NO}_{2(g)} + \text{NO}_{2(g)} \rightarrow \text{NO}_{(g)} + \text{NO}_{3(g)} \quad (1)$
- 若步驟1是速率決定步驟則
- 速率 = $k_1[\text{NO}_2]^2$
- 符合實驗獲得的速率定律

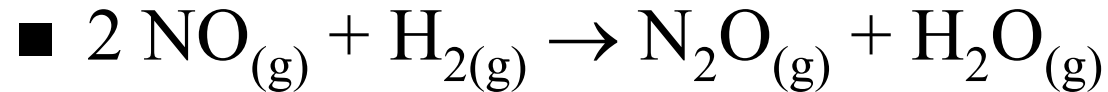
平衡法決定速率定律

- $2 \text{O}_{3(g)} \rightarrow 3 \text{O}_{2(g)}$ 速率 = $k[\text{O}_3]^2/[\text{O}_2]$
- 假設反應機構包含二個步驟
- $\text{O}_3 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{O} + \text{O}_2$ 及 $\text{O}_3 + \text{O} \xrightarrow{k_2} 2 \text{O}_2$
- 若第一步之正向和逆向速率都遠大於第二步的速率
- 第二步為速率決定步驟；速率 = $k_2[\text{O}_3][\text{O}]$
- 但中間體 O 不能出現在速率定律中；需消去 $[\text{O}]$

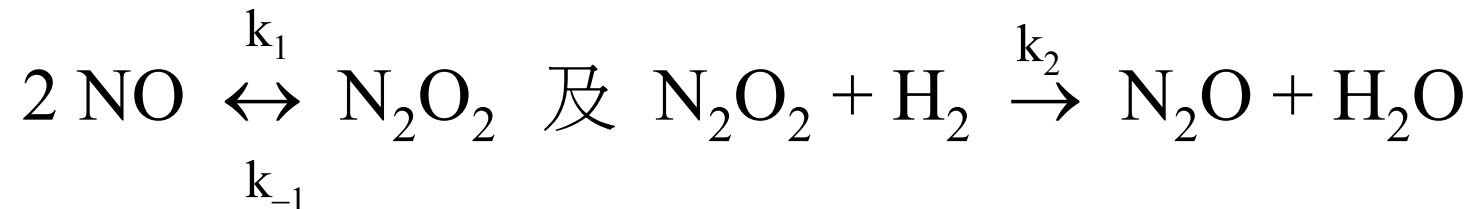
- 第一步可視為快速之平衡：
- 正向速率 = 逆向速率
- $k_1[O_3] = k_{-1}[O][O_2]$
- 解出 $[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]}$ 速率 = $\frac{k_1k_2[O_3]^2}{k_{-1}[O_2]}$
- 與實驗吻合

穩定狀態近似法決定速率定律

- 複雜、多步驟反應機構中，在不同條件下可能有不同的速率決定步驟
- 沒有確定的速率決定步驟時，可用穩定狀態法決定速率定律
- 穩定狀態法：所有中間體濃度幾乎沒有改變；
- 中間體濃度 ([I]) 隨時間變化為零；即 $d[I]/dt = 0$
- 中間體的形成速率 = 中間體的消耗速率
- 解出 [I]，自速率定律式中消去 [I]



- 若反應機構為：



- N_2O_2 為中間體

- N_2O_2 的形成速率 = $k_1[\text{NO}]^2$

- N_2O_2 的消耗速率 = $k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] + k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$

■ N_2O_2 達穩定狀態時：形成速率 = 消滅速率

■ $k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2] + k_2[N_2O_2][H_2]$

■ 解出 $[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[H_2]}$

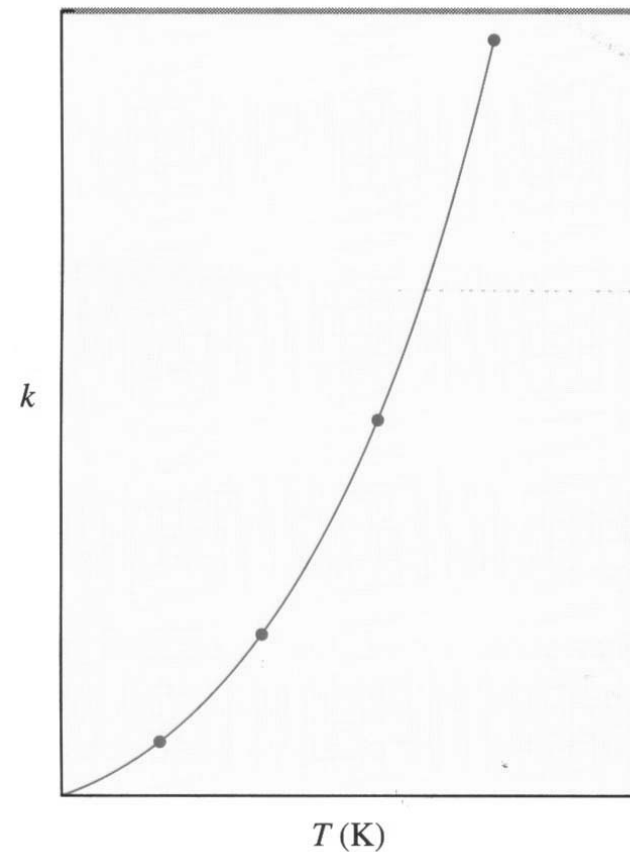
■ 速率 = $-\frac{d[H_2]}{dt} = k_2[N_2O_2][H_2] = \frac{k_1k_2[H_2][NO]^2}{k_{-1} + k_2[H_2]}$

- 穩定狀態法所得速率定律通常較為複雜
- 可選擇適當反應條件以簡化之
- $[H_2]$ 極大時， $k_2[H_2] \gg k_{-1}$ ；
速率 = $k_1[NO]^2$ 為NO之二級反應
- $[H_2]$ 極低時， $k_2[H_2] \ll k_{-1}$
速率 = $\frac{k_1k_2[H_2][NO]^2}{k_{-1}} = K_1k_2[H_2][NO]^2$
- $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ 為第一步之平衡常數；
- 此時，反應對 H_2 為一級，NO為二級

- 若將第一步視爲快速平衡則
- $K_1 = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$ 解出 $[N_2O_2] = K_1[NO]^2$
- 速率 = $k_2[N_2O_2][H_2] = K_1k_2[H_2][NO]^2$
- 結果相同

化學動力學之模型

- 化學反應究竟如何發生？
- 速率與濃度有關
- $a A + b B \rightarrow \text{產物}$
速率 = $k[A]^n[B]^m$
- 速率定律可以解釋濃度對反應速率的影響
- 低溫可減緩食物腐敗；高溫可加速烹調速率
- 爲什麼許多反應在溫度增加時，反應速率呈指數增加？

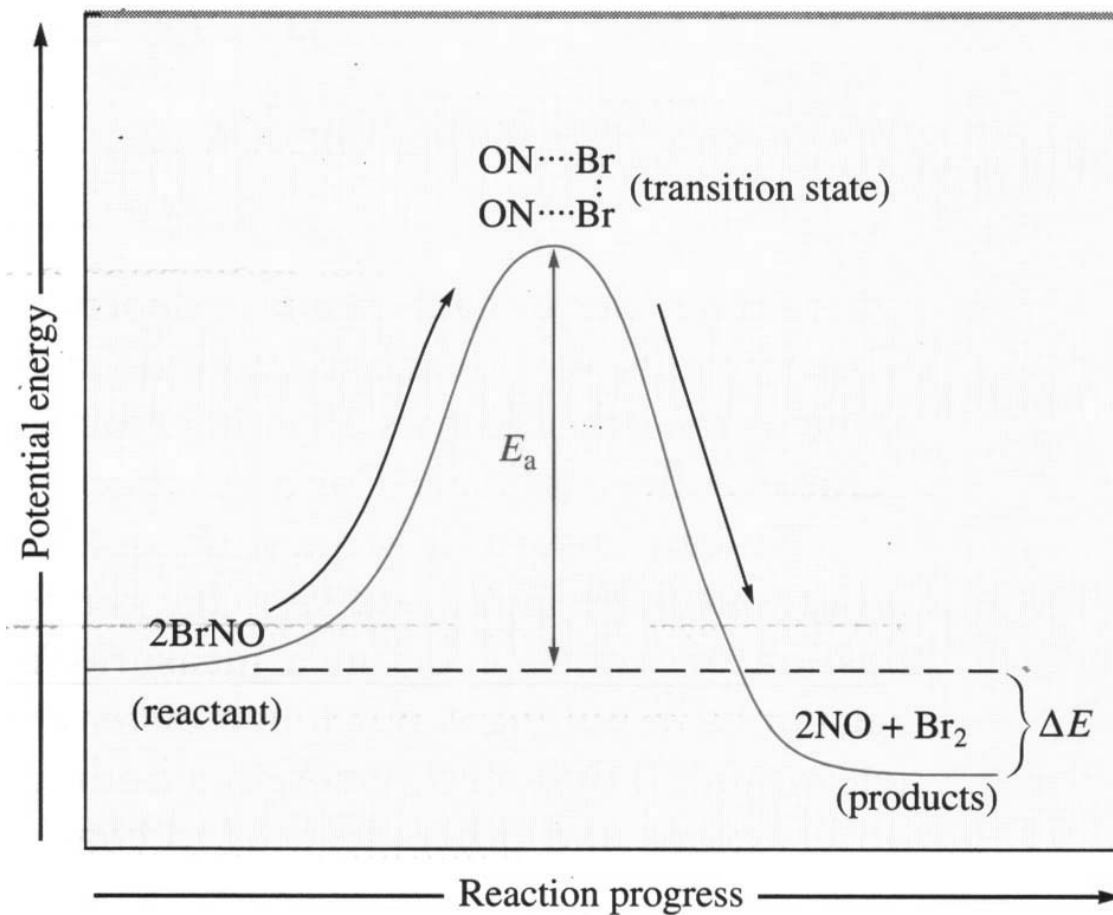


- 碰撞理論：分子必須碰撞才能反應
- 此理論可以解釋濃度對反應速率的影響
- 濃度增加，碰撞頻率增加，反應速率變快

- 碰撞理論能否解釋溫度對反應速率的影響？
- 氣體動力論：溫度增加，分子之運動速率、碰撞頻率都增加
- 可以定性的解釋：溫度增加，反應速率變快
- 實驗證實：反應速率 \ll 碰撞頻率
- 只有極少數的碰撞會產生反應，為什麼？

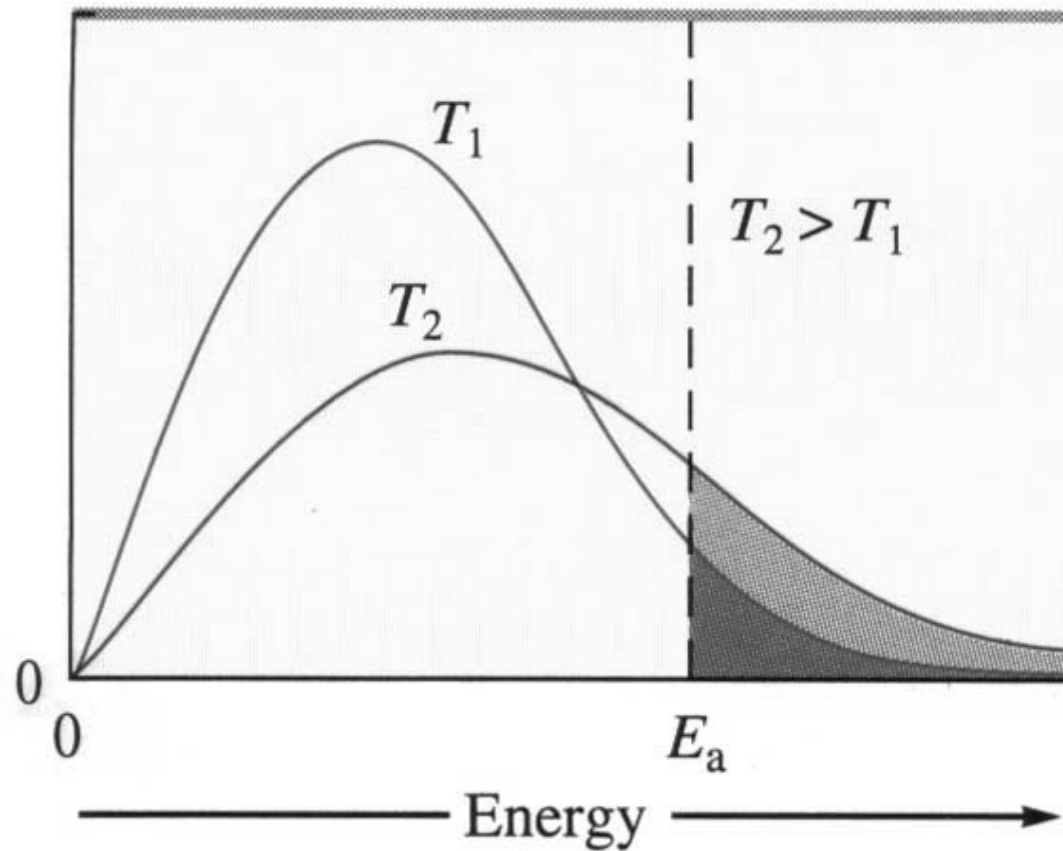
- 1880 年代，Arrhenius 首先提出活化能的概念
- 他認為反應物必須先克服活化能，反應才有可能發生
- 考慮BrNO的分解： $2 \text{BrNO}_{(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$
- 此反應需斷裂 2 個 Br-N 鍵並形成 1 個 Br-Br 鍵
- 斷裂Br-N鍵需要 243 kJ/mol 的能量，此能量來自何處？
- 碰撞理論假設此能量來自碰撞分子的動能
- 反應進行中，分子構型逐漸改變，動能逐漸轉為位能

反應過程中之位能圖



- 位能圖的最高點稱爲過渡態 (transition state)
- 處於過渡態之分子構型稱爲 activated complex
- BrNO的分解爲放熱反應；產物位能低於反應物；
 $\Delta E < 0$
- 但反應速率與 ΔE 無關，而是和活化能 E_a 有關
- 碰撞分子之總動能必須超過活化能才會反應
- 在一定溫度下，只有一定比例的碰撞分子具有足夠的能量

碰撞分子所具有的能量有一定的分佈



圖中也標示了活化能的大小

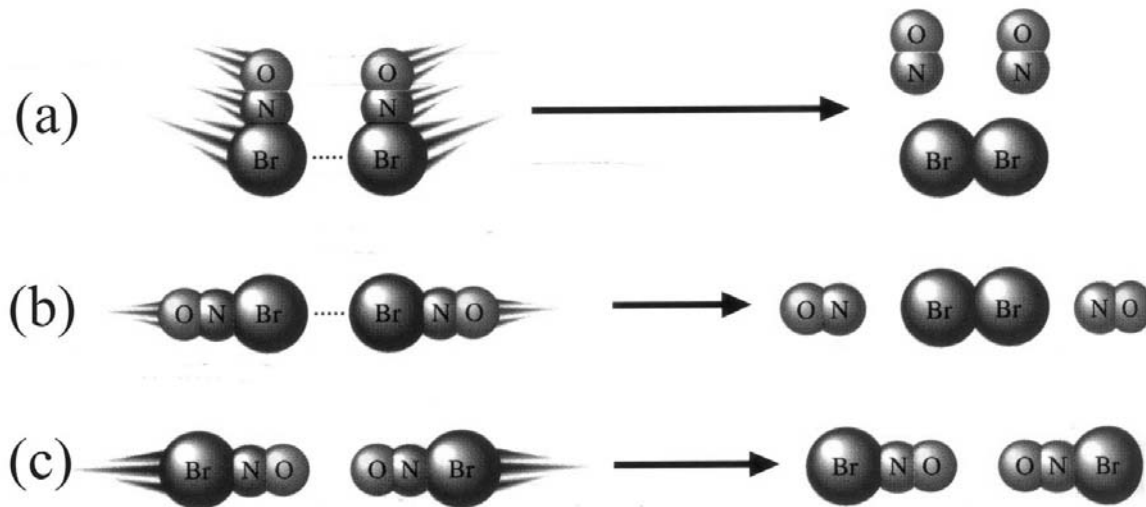
- 溫度較低時(T_1)，超過活化能之有效碰撞所佔的比例較小
- 溫度較高時(T_2)，超過活化能之有效碰撞的比例大為增加
- 超過活化能之有效碰撞的比例隨溫度增加呈指數增加，與反應速率增加的趨勢相同

- Arrhenius假設：超過 E_a 之碰撞次數為

總碰撞次數 $\times \exp(-E_a/RT)$

R：氣體常數； T：絕對溫度

- 具有足夠能量的碰撞分子，若位向 (orientation) 不對也不會反應
- 在BrNO之分解反應中；有些碰撞位向正確，可以發生反應 (a, b)
有些碰撞位向不正確，不發生反應 (c)



- 速率常數必須包含一位向因素 p 而表示為：

$$k = z p \exp(-E_a/RT) \quad z : \text{碰撞頻率}$$

- 此式通常表示為 Arrhenius 方程式的型式：

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

A 為 pre-exponential factor 或 frequency factor

- 將 Arrhenius 方程式兩邊取對數得

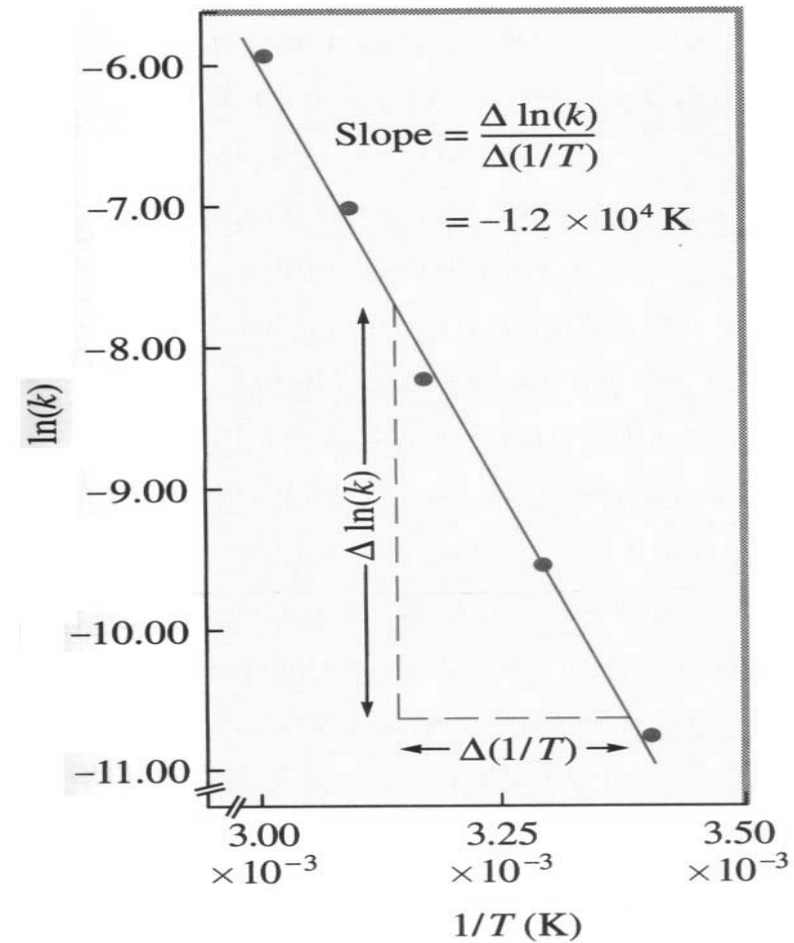
$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

- 若 A 和 E_a 不隨溫度而變則

$\ln k$ 對 $1/T$ 作圖為一直線；斜率為 E_a/R



- $\ln k$ 對 $1/T$ 之作圖爲一直線
- 斜率 $= -1.2 \times 10^4 = E_a/R$
- $E_a = 1.0 \times 10^5 \text{ J/mol}$
 $= 100 \text{ kJ/mol}$



■ 活化能亦可由兩個溫度之速率常數求得

■ 溫度 T_1 : $\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$

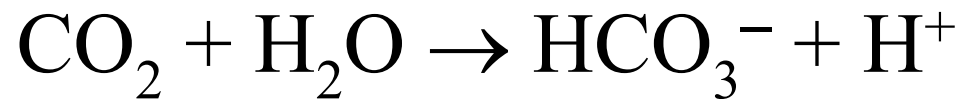
■ 溫度 T_2 : $\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$

■ 兩式相減得 : $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

催化作用

- 加熱可以加速反應，但有些反應不能用加熱使速率變快
- 例如，人體內的細胞都在體溫 37°C 工作
- 生物體內之反應不能用加熱使速率變快
- 這些反應必需靠酵素催化才能有效地進行

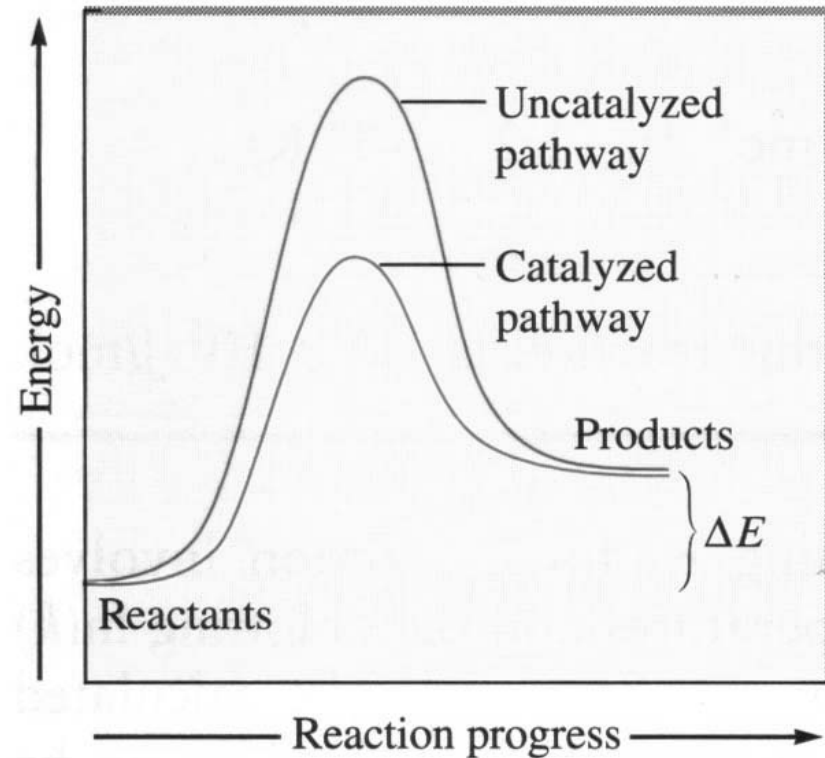
- Carbonic anhydrase 催化二氧化碳之水解



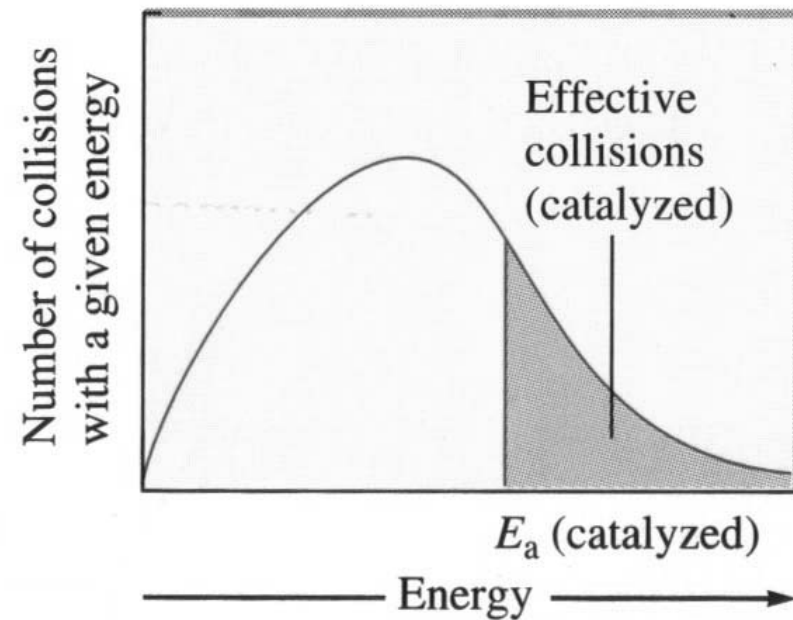
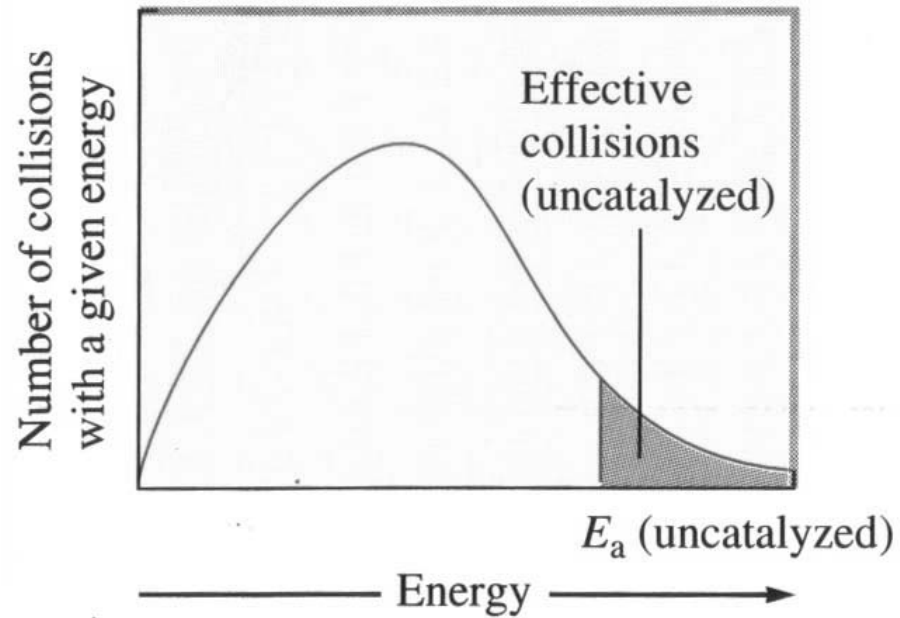
- 可幫助細胞排除 CO_2 ，過多 CO_2 累積會造成中毒
- 此反應在 37°C 極為緩慢
- 用酵素每秒可以催化 600,000 個 CO_2 分子之反應

- 工業製程之反應雖然可以用加熱加速反應，但加熱需消耗能源，成本大幅提高
- 因此尋找有效的催化劑在工業上極為重要
- 幾乎所有工業製程之反應都有使用催化劑
- 合成硫酸用氧化釩(V) 當催化劑
- 哈柏法製氨用鐵和氧化鐵當催化劑

- 酵素或催化劑可以加速反應，但不影響其平衡，本身也沒有消耗
- 催化劑如何加速反應呢？
- 催化劑可以提供一條活化能較低的新途徑



催化劑使超過活化能之有效碰撞數大為增加



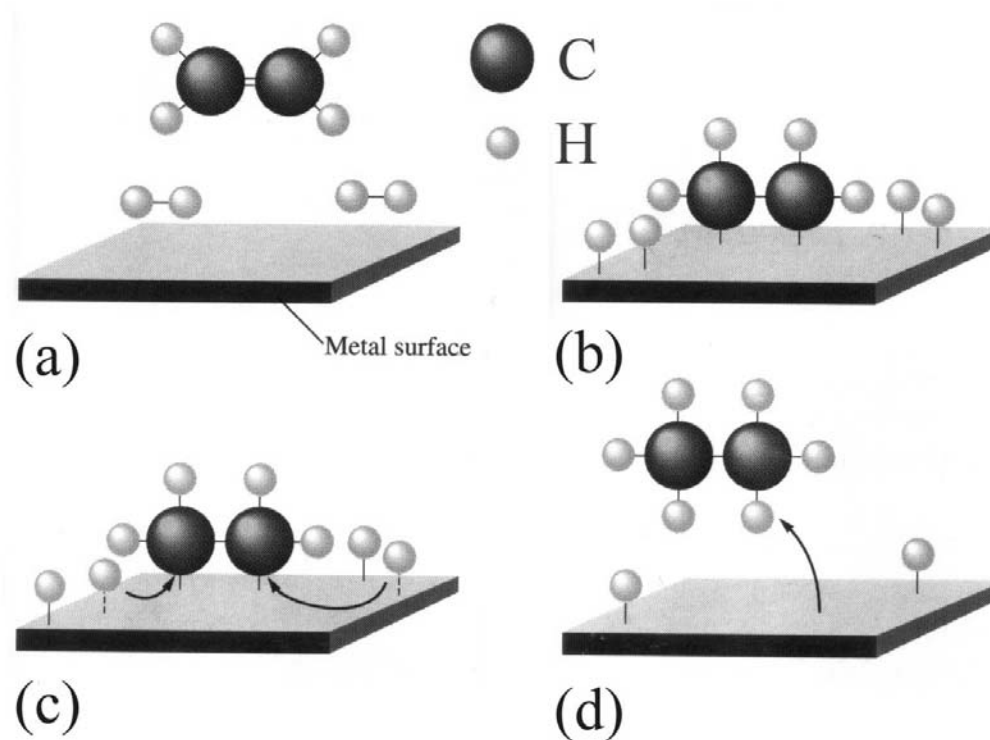
- 催化劑分爲異相 (heterogeneous)及勻相 (homogeneous)
- 異相催化牽涉到氣體反應物在固體表面之吸附
- 最早使用異相催化的例子是哈柏法製氨
- 哈柏在1909年測試了幾千種催化劑，發現鐵的效果最好

- N_2 和 H_2 吸附在鐵表面時，N-N及H-H鍵減弱
- 鐵是理想的催化劑，因為Fe-N鍵的強弱適當
- Fe-N鍵足夠強，使N和N無法再結合；
- Fe-N鍵足夠弱，使N可以和鐵表面移動之H結合產生氨

- 人造奶油：油狀不飽和脂肪之雙鍵經加氫反應形成固態飽和脂肪
- 乙烯加氫反應可用鉑(Pt)、鈀(Pd)、鎳(Ni)當催化劑



- (a) 乙烯和氫分子吸附在金屬表面
- (b) 金屬表面使H-H鍵減弱
- (c) 氫原子和乙烯結合形成乙烷
- (d) 乙烷脫離金屬表面

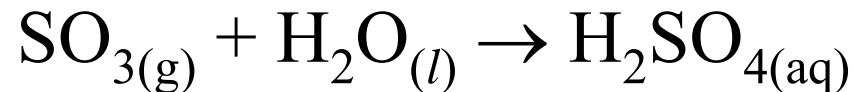
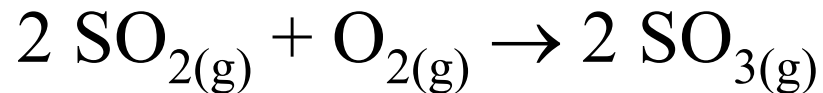


異相催化通常包含四個步驟

- 1.反應物吸附在金屬表面並被活化
- 2.活化反應物可在金屬表面移動
- 3.活化反應物在金屬表面進行反應形成產物
- 4.產物脫離金屬表面完成反應

酸雨也是異相催化反應造成的

- 灰塵顆粒、小水滴催化：



- 這是催化劑之負面效果
- 工業上製造硫酸用鉑(Pt)、氧化釩(V) 當催化劑
這是催化劑之正面效果

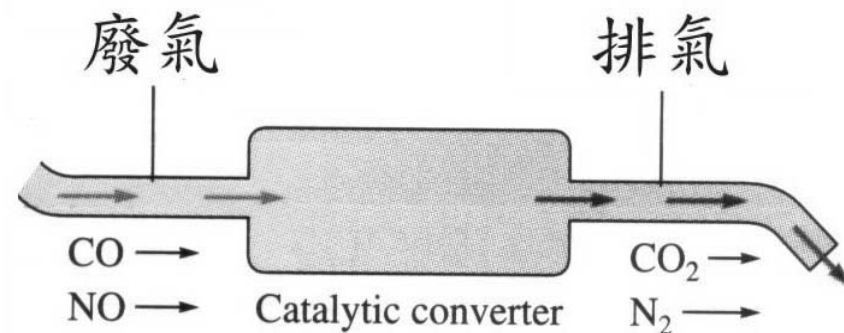
汽、機車催化轉化器(catalytic converter)

- 將 NO_x 變為 N_2 ； CO 變為 CO_2 ；碳氫化合物變為 CO_2 、 H_2O ； SO_2 變為 SO_3
- 須同時催化氧化及還原反應
- 利用過渡金屬氧化物及貴金屬(鉑、鈀)當催化劑
- 鉑和銻(Rh)附著在蜂窩狀陶瓷上以增加接觸面積，增進催化效果
- 銻促進NO在金屬表面還原產生 N_2

- 催化轉化器廣泛使用造成含鉛汽油的禁用
- 四乙基鉛為早期之抗爆震物汽油添加劑
- 四乙基鉛會快速破壞催化轉化器且鉛有毒



催化轉化器



石油去硫也需使用催化劑

- $R-SH \rightarrow R-H + S-M \rightarrow M$ 為金屬
- 以鉬(Mo)、鈷(Co)、硫混合物當催化劑
- R-SH結合在金屬表面；SH鍵斷裂；R-H 形成

TiO₂：光觸媒

- 應用最廣的材料之一
- 白色塗料：用於油漆、塑膠地板、遮陽板、合成纖維等

含TiO₂之白色塗料



TiO₂可催化有機材料之分解

- 含TiO₂之油漆用於建築物、汽車、隧道，可防止油污形成
- 含TiO₂之玻璃可防止車窗、車燈形成油垢
- 含TiO₂之抽風機扇葉可分解廚房排氣之油污
- TiO₂可分解空氣污染物 (香菸、NO) 並可殺菌

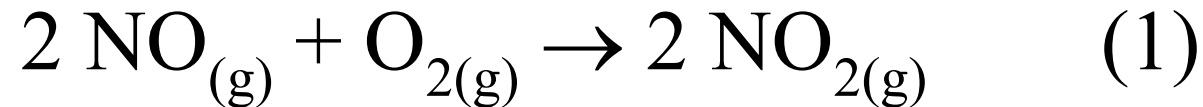
- TiO_2 屬於光觸媒；須有 O_2 和 H_2O 參與
- TiO_2 吸收光產生電子和電洞；在 TiO_2 表面形成極為活潑之 OH 和 O_2^- 自由基；這些自由基能分解有機物並可殺菌；也能催化
$$\text{NO}_x \rightarrow \text{HNO}_3$$

勻相催化 (homogeneous catalysis)

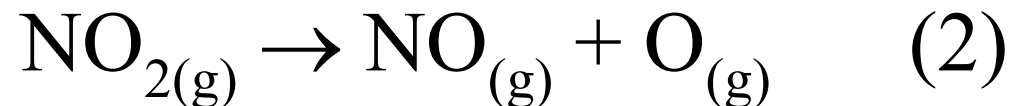
- 反應物和催化劑同相(氣相或液相)
- 例如：NO可以催化臭氧之形成及消滅
- 高溫之內燃機可產生NO
- $\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{NO}_{(g)}$

NO可以催化臭氧之形成

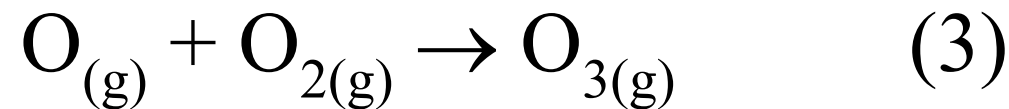
- NO和氧氣作用形成NO₂



- NO₂照光會分解

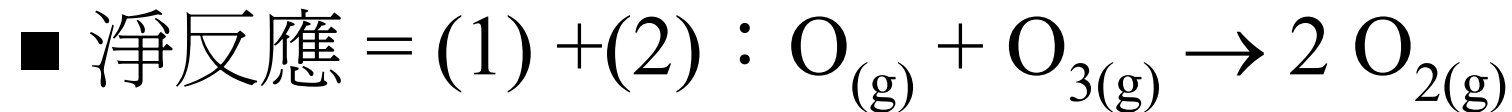


- O極為活潑，會和O₂結合形成臭氧



- 淨反應 = (1) + (2) × 1 + (3) × 2 : $3 \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{O}_{3(g)}$

在高空，**NO**也可以催化臭氧之消滅

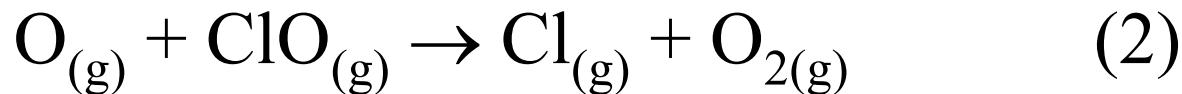
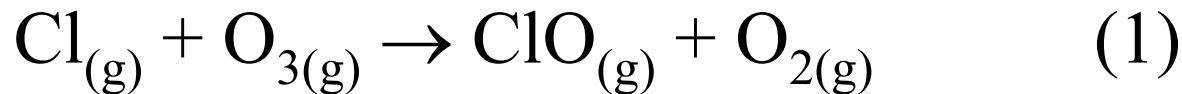


氟氯碳化合物(CFC) 會破壞臭氧層

- CFC：化性很安定；可在大氣中停留數百年；
- 當擴散至同溫層，被紫外線照射產生氯原子



- 氯原子會催化臭氧之分解(連鎖反應)



- 淨反應 = (1) + (2) : $\text{O}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 2 \text{O}_2(\text{g})$

CFC代替物

- 冷媒 Freon-12 (CF_2Cl_2) 用 CH_2FCH_3 代替；Freon-11 (CFC_l_3) 用 CHCl_2CF_3 代替

這些物質較活潑，在擴散至同溫層前已被分解

- 滅火器使用 Halon-1301 (CF_3Br)，用 CF_3I 代替； CF_3I 在空氣中之壽命僅數天

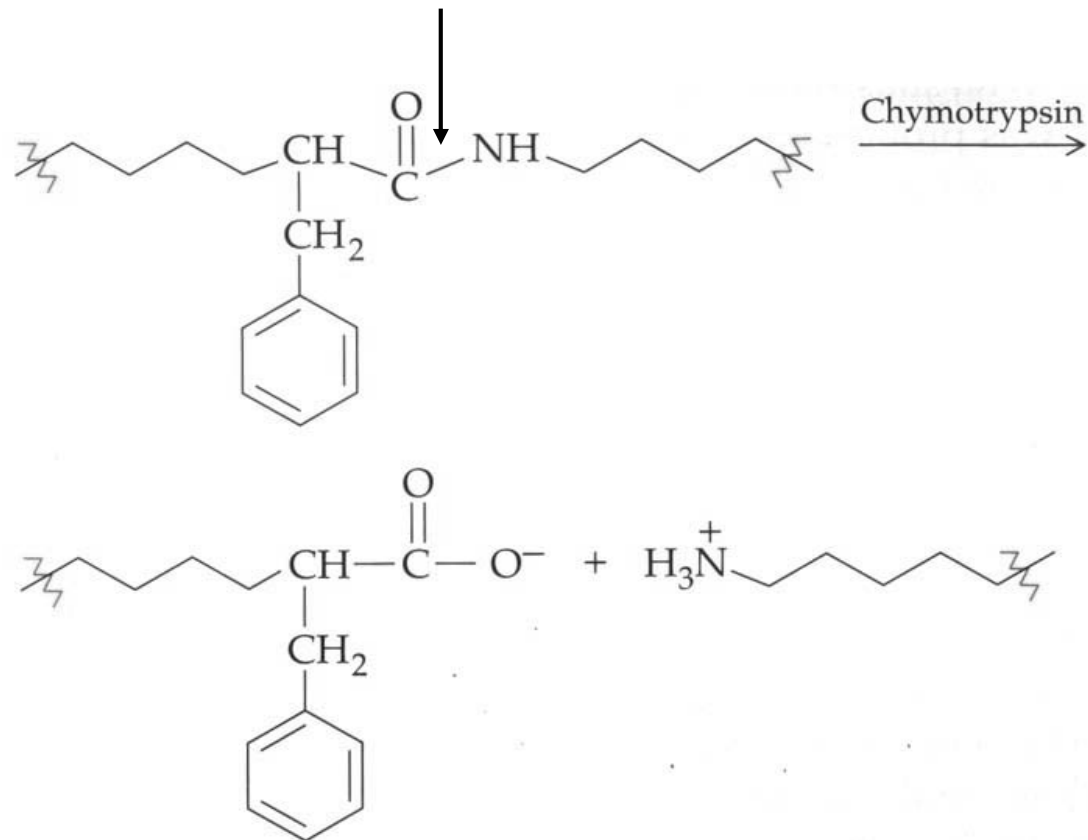
酵素

- 酵素是最神奇之天然勻相催化劑
- 酵素通常為蛋白質，由胺基酸組成
- 酵素具有特殊之立體結構，能有效的辨識及催化受質之反應

蛋白質水解酵素 chymotrypsin

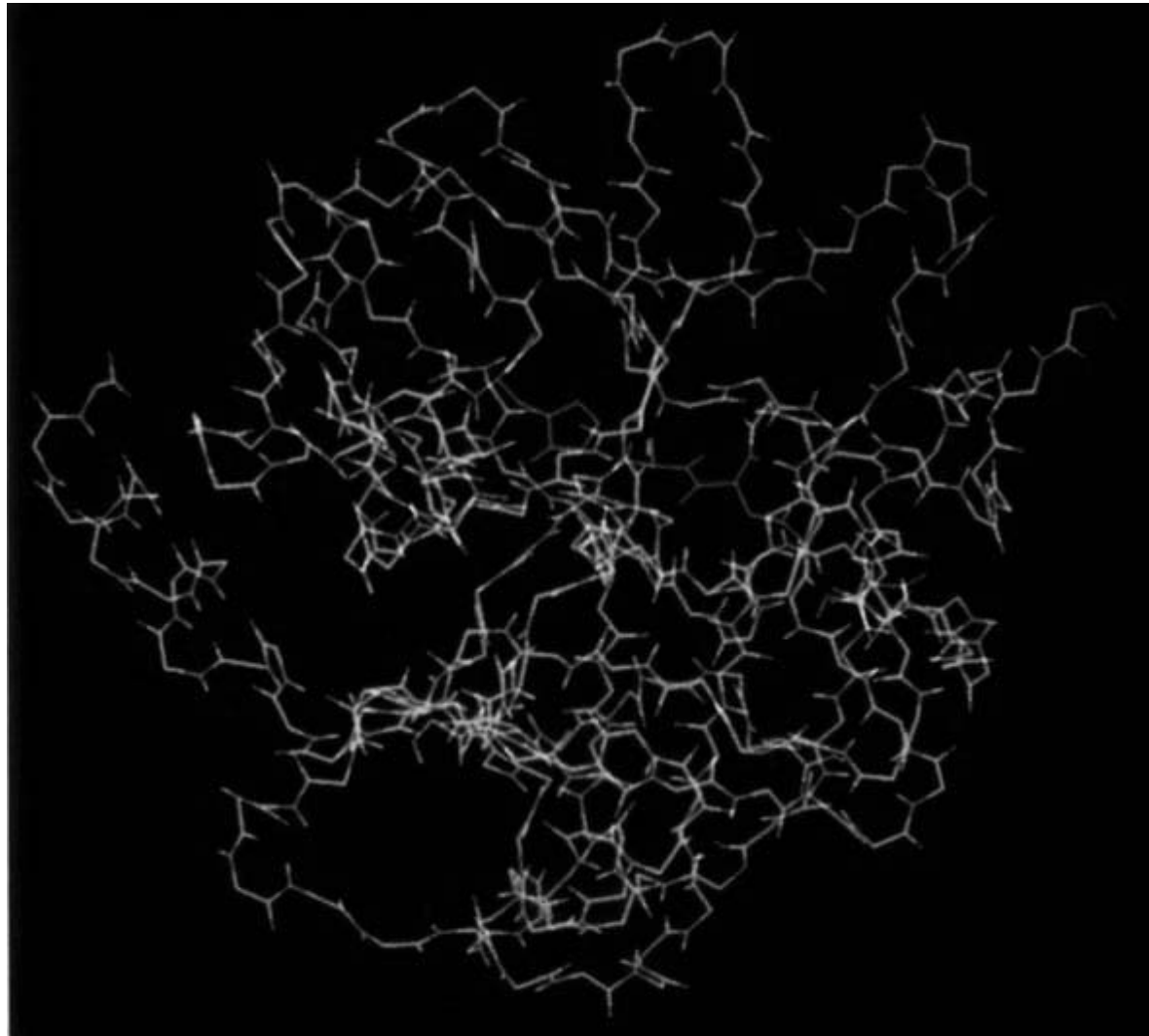
催化蛋白質之水解：

水解 peptide 鍵



酵素之立體結構適合和受質結合

- Chymotrypsin
之骨架結構；
紅色為受質

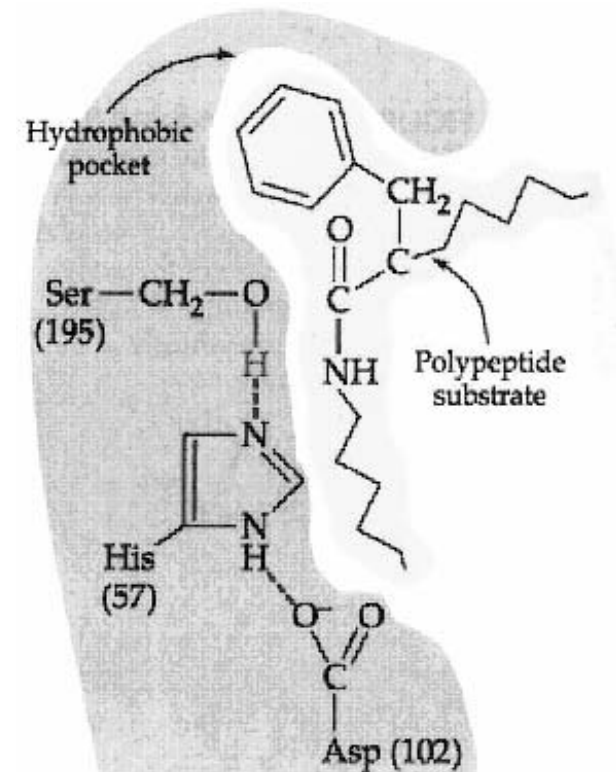


酵素和受質的結合

受質疏水基團和酵素疏水袋結合

相關反應團彼此接近

受質peptide鍵接近His-57、Asp-102、Ser-195

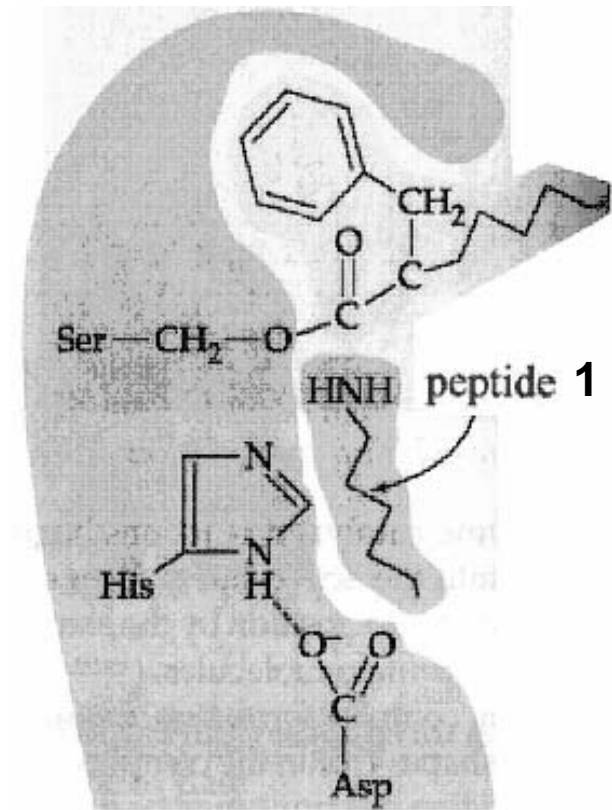


提供催化所需之基團

提供 His-57、Asp-102、
Ser-195 基團

幫助斷裂 peptide 鍵

形成 peptide 1 並離開酵素



降低活化能

共價結合之形式位能較高

水解所需之活化能降低

形成 **peptide 2** 並離開酵素

復原之酵素可催化其他受質之反應

