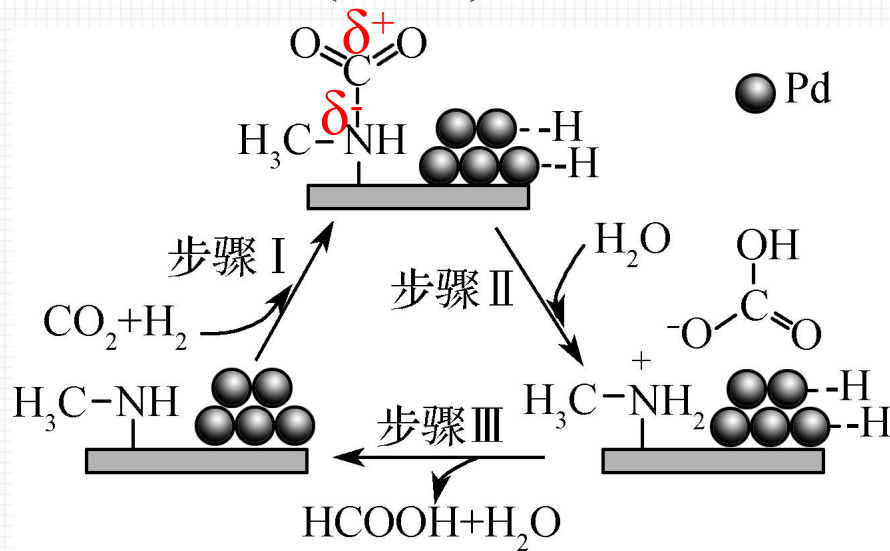


能力提升

催化机理

例 (2025·南京、盐城一模)反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{HCOOH}(\text{l})$ 可用于储氢, 可能机理如图所示。下列说法正确的是(B)



电负性: $\text{O} > \text{N} > \text{C}$

- A. 该反应的 $\Delta S > 0$
- B. 步骤 I 中 CO_2 带正电荷的 C 与催化剂中的 N 之间作用
- C. 步骤 III 中存在非极性键的断裂和形成
- D. 反应中每消耗 1 mol CO_2 , 转移电子数约为 $4 \times 6.02 \times 10^{23}$

[催化循环机理图]

(2025·江苏卷) CO_2 与 NO_3^- 通过电催化反应生成 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 可能的反应机理如图所示(图中吸附在催化剂表面的物种用“*”标注)。下列说法正确的是(A)

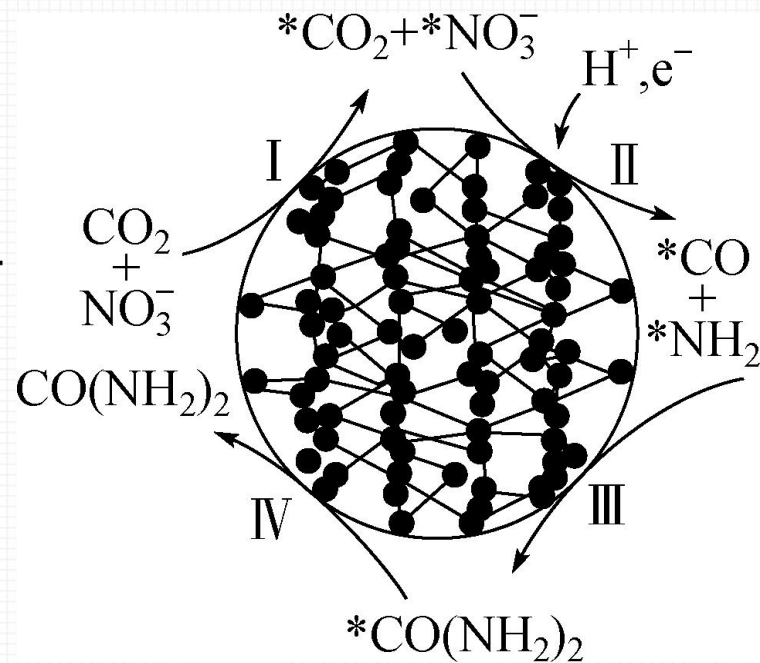
A. 过程 II 和过程 III 都有极性共价键形成

B. 过程 II 中 NO_3^- 发生了氧化反应

C. 电催化 CO_2 与 NO_3^- 生成 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 反应的离子

方程式为 $\text{CO}_2 + 2\text{NO}_3^- + 18\text{H}^+ \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{电解}} \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$

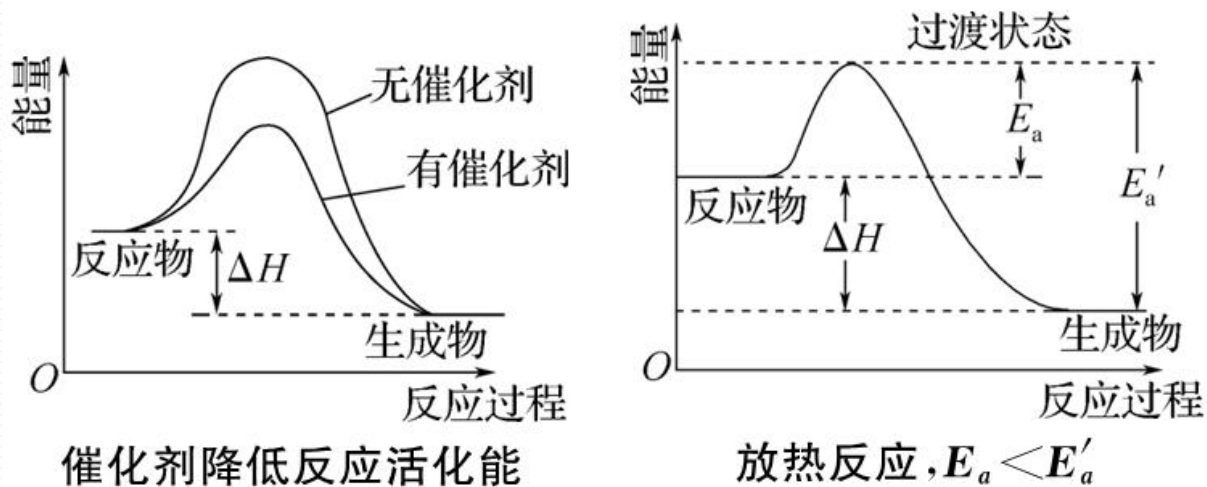
D. 常温常压、无催化剂条件下, CO_2 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应可生成 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$



能力 1 | 催化剂与化学反应速率及平衡

1. 催化剂与反应速率

一般我们所说的催化剂都是正催化剂。催化剂能改变反应的历程，降低反应的活化能，但是不能改变反应的 **焓变** (如图1)，使更多的分子变为活化分子，即提高活化分子的百分数，故催化剂可使反应速率大大增加。如图2，图中 E_a 表示正反应的活化能， E'_a 表示逆反应的活化能。该反应为放热反应；正反应的活化能小于逆反应的活化能。



催化剂降低反应活化能

图 1

放热反应, $E_a < E'_a$

图 2

2. 催化剂与化学平衡

(1)若可逆反应中的催化剂对正反应具有良好的催化效果，那么对逆反应也具有良好的催化效果。也就是说，正催化剂能同时增大正、逆反应的反应速率，能缩短达到平衡所需的时间。

(2)催化剂不能改变同一条件下可逆反应的平衡转化率，催化剂不能使平衡发生移动(包括多重平衡)。

3. 催化剂的选择

(1)同一化学反应，可以有不同的催化剂。选择时主要考虑以下几方面：

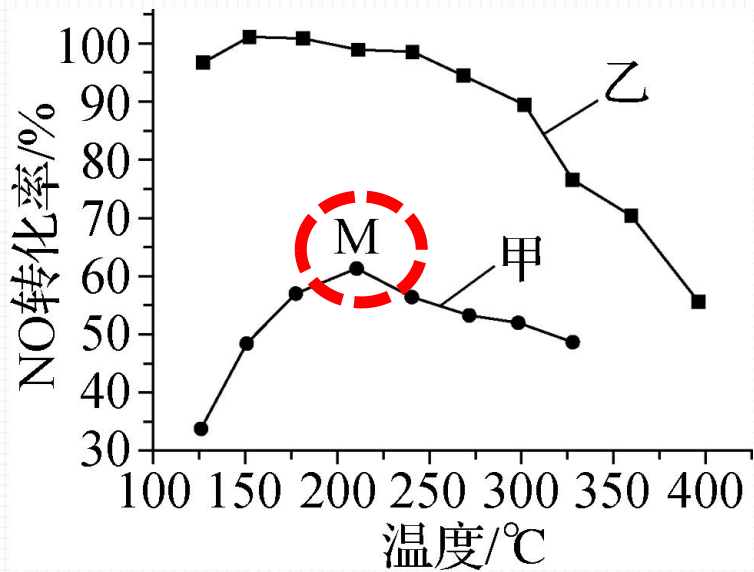
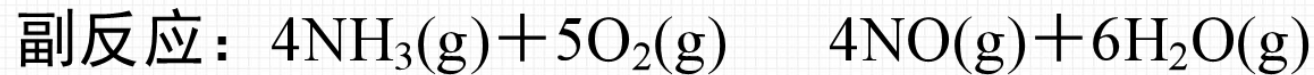
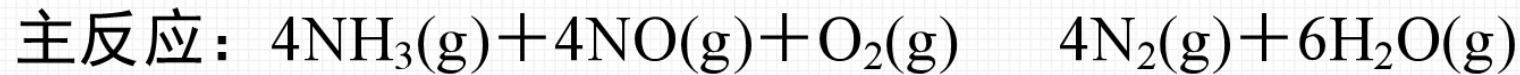
①选择在较低温度下催化效率高的催化剂。

②选择催化效率高、不易失活的催化剂。

③选择的催化剂对主反应的选择性远远大于副反应。

能力提升

例 相同条件下，在甲、乙两种催化剂作用下进行下列反应(如图所示)。

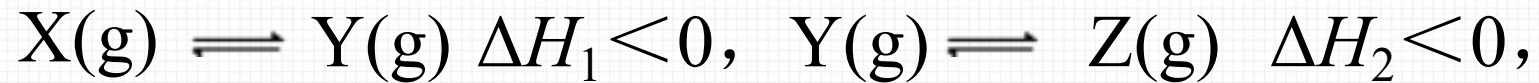


由图可知，催化剂乙在低温下具有很强的催化活性，故选择催化剂乙。图中M点处(对应温度为210 °C)NO的转化率低于相同温度下乙作催化剂时的转化率，故M点一定不是该温度下的平衡转化率。

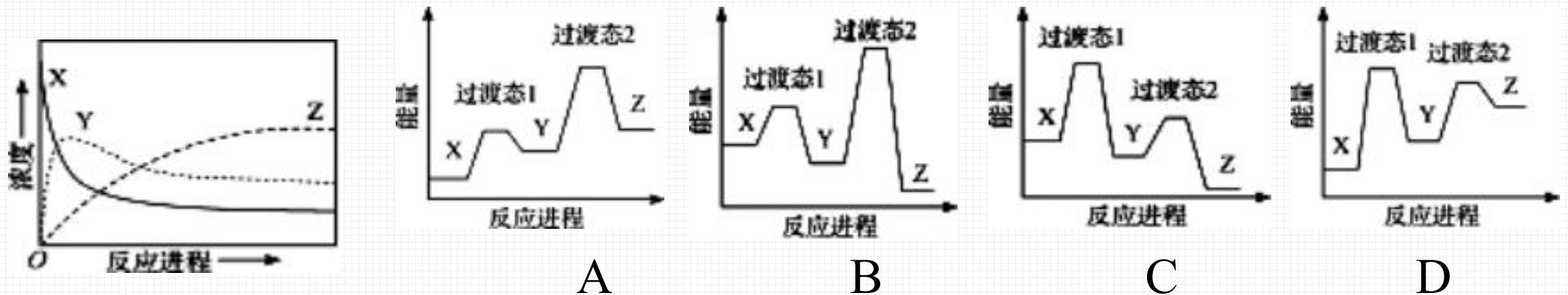
能力提升

[催化机理能垒图]

某温度下，在密闭容器中充入一定量的 $X(g)$ ，发生下列反应：



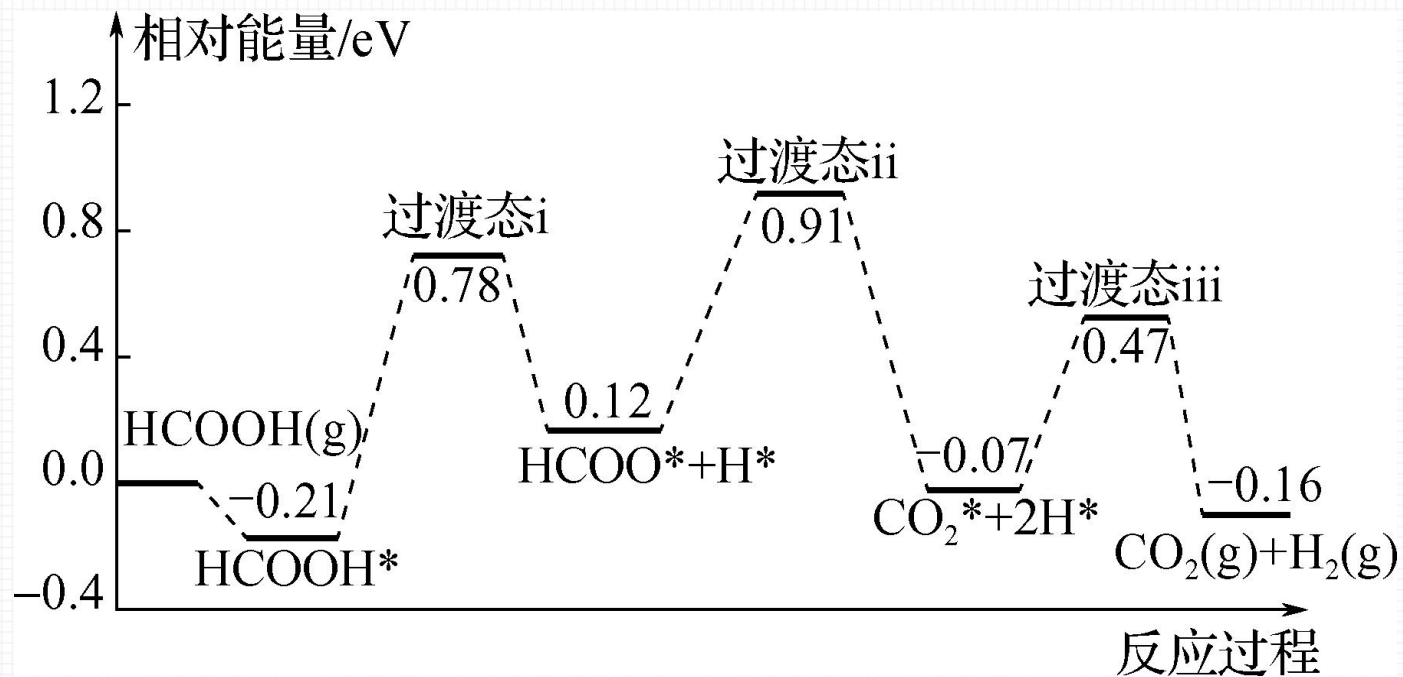
测得各气体浓度与反应时间的关系如图所示。下列反应进程示意图符合题意的是



能力提升

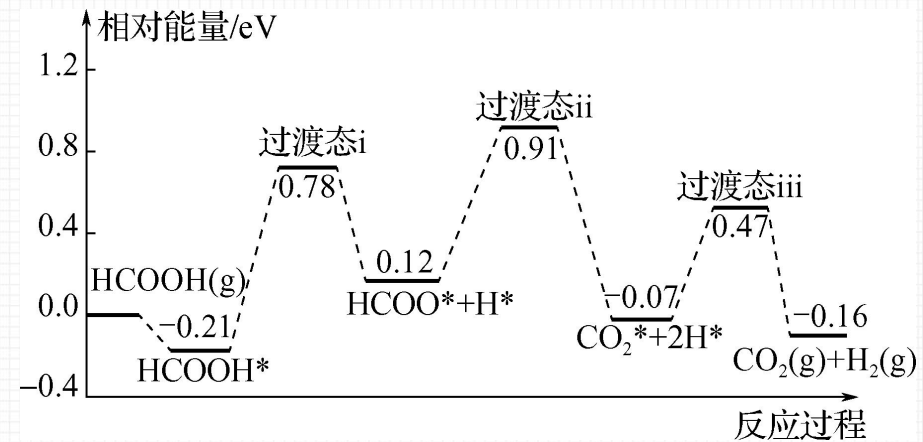
[催化机理能垒图]

例 在Rh催化下，甲酸分解 H_2 反应的过程如图所示。其中带“*”的物种表示吸附在Rh表面。



(1)图中反应前的最左侧能量下降0.21 eV，即气态的甲酸分子被吸附在催化剂表面的活性位点上，所以能量下降。

能力提升



(2)在催化机理能垒图中，有几个活化状态，就有几个基元反应。该反应机理有3个基元反应。

(3)每步基元反应的快慢取决于其能垒的大小，能垒越大，反应速率越慢。所以决定该反应速率的是过渡态i。

(4)可依据图中每步基元反应前后的活性物质和能量变化，写出其热化学方程式。则该反应过程中决定反应速率步骤的热化学方程式为 $\text{HCOOH}^* \rightleftharpoons \text{HCOO}^* + \text{H}^*$
 $\Delta H = +0.33N_A \text{ eV/mol}$ (设 N_A 为阿伏加德罗常数的值)。

(5)甲酸分解制 H_2 的热化学方程式可表示为 $\text{HCOOH(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$
 $\Delta H = -0.16N_A \text{ eV/mol}$ 。

吸附——作用力：1) 化学键
2) 分子间作用力（范德华力、氢键）
3) 静电引力（带异号电荷的原子）

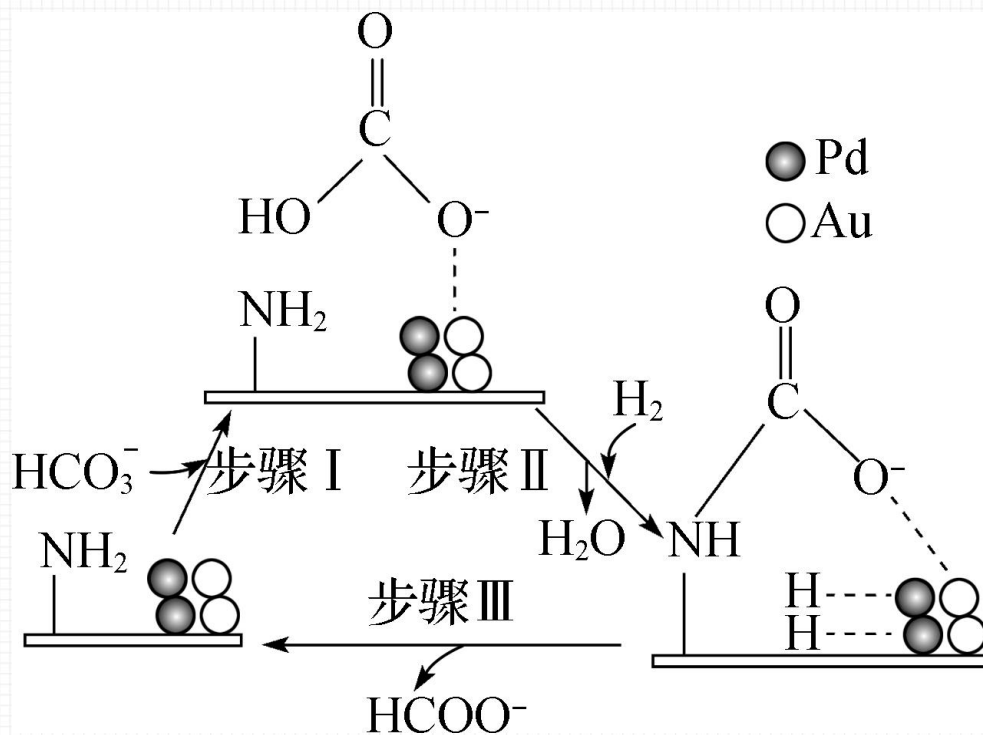
4. 催化剂的机理

(1)提供反应表面：催化剂通常具有较大的比表面积，为反应物分子提供了更多的接触机会和反应的活性位点。催化剂的活性位点越多，反应速率越大。

(2)吸附作用：反应物分子在催化剂表面被吸附，吸附会使物质的能量降低，这是催化反应的第一步。吸附可以是物理吸附或化学吸附，其中化学吸附在催化过程中更为重要。化学吸附使反应物分子与催化剂表面形成化学键，从而改变其反应活性。

高考溯源

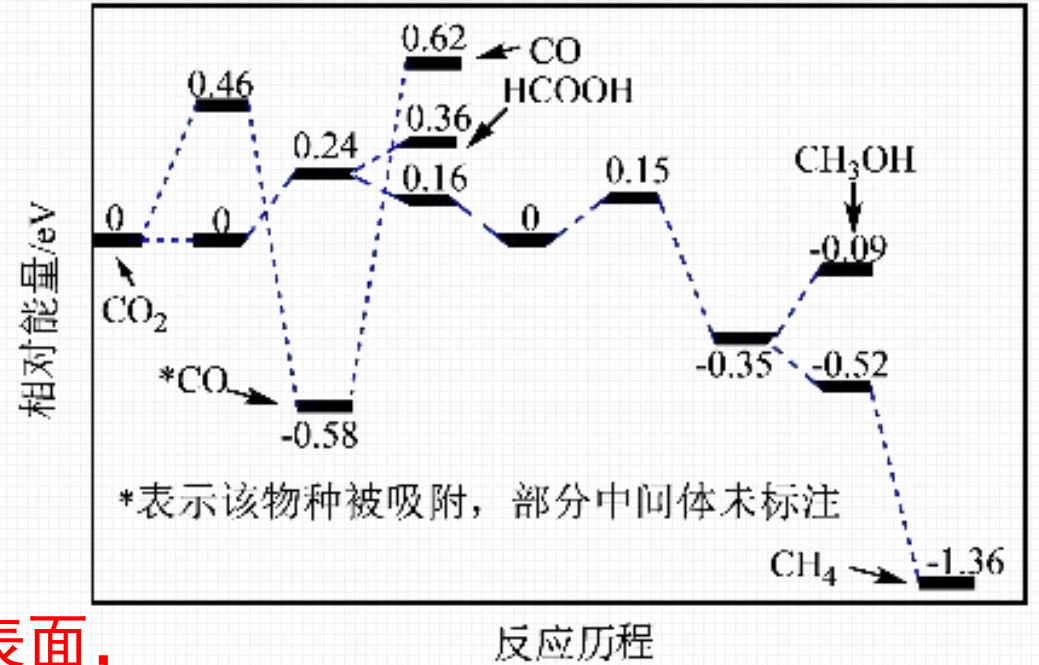
②使用含氨基物质(化学式为 $\text{CN}-\text{NH}_2$, CN 是一种碳衍生材料)联合 Pd-Au 催化剂储氢, 可能机理如下图所示。氨基能将 HCO_3^- 控制在催化剂表面, 其原理是 $-\text{NH}_2$ 中的 H 与 HCO_3^- 中羟基中 O 形成 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键; 用重氢气(D_2)代替 H_2 , 通过检测是否存在 DCOO^- 、 $\text{CN}-\text{NHD}$ (填化学式)确认反应过程中的加氢方式。



能力提升

5. 一种负载活性金属原子催化剂可催化还原 CO_2 ，在催化剂表面的物质相对能量与反应历程的关系如图所示。反应中催化剂的活性会因为生成 CO 的不断增多而逐渐减弱，原因是_____。

CO脱附的活化能较，脱除较难，占据催化剂表面，使催化剂表面活性点位减少



能力提升

例 在金属催化剂表面发生 $^*\text{CO}_2 \rightarrow ^*\text{C}_2\text{H}_4$ 转化的过程可能为 $^*\text{CO}_2 \rightarrow ^*\text{COOH} \rightarrow ^*\text{CO} \rightarrow ^*\text{OCCO} \rightarrow ^*\text{C}_2\text{H}_4$ (“*”表示吸附在催化剂表面)。其中部分物种在催化剂表面的吸附构型如图1所示，反应历程中的相对能量如图2所示。

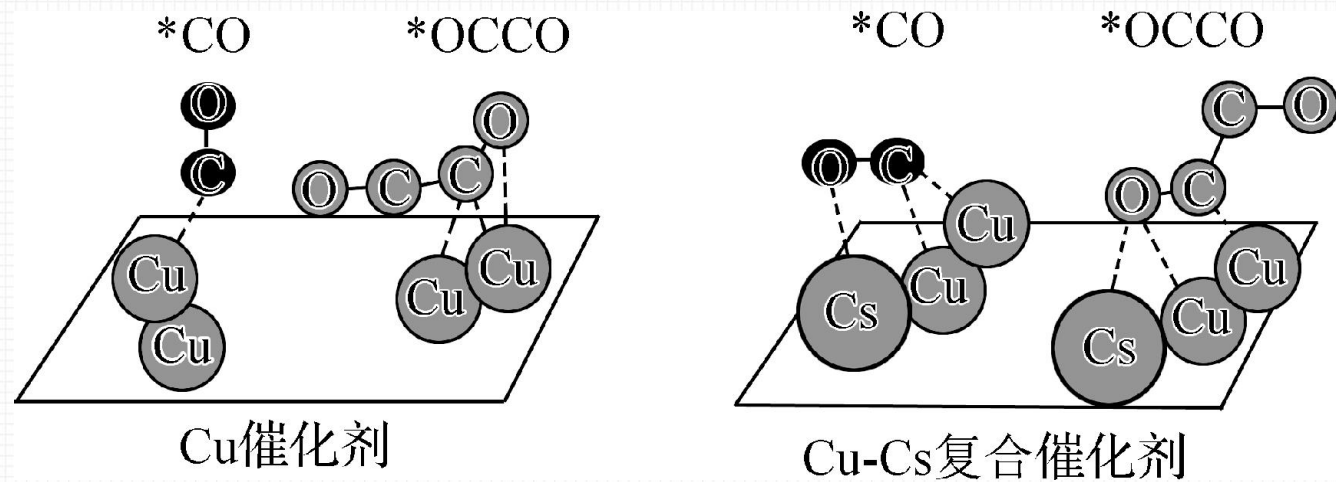


图1

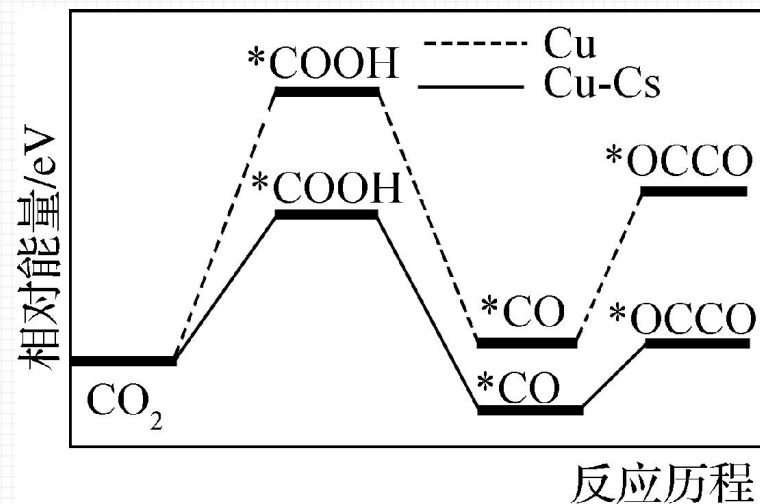
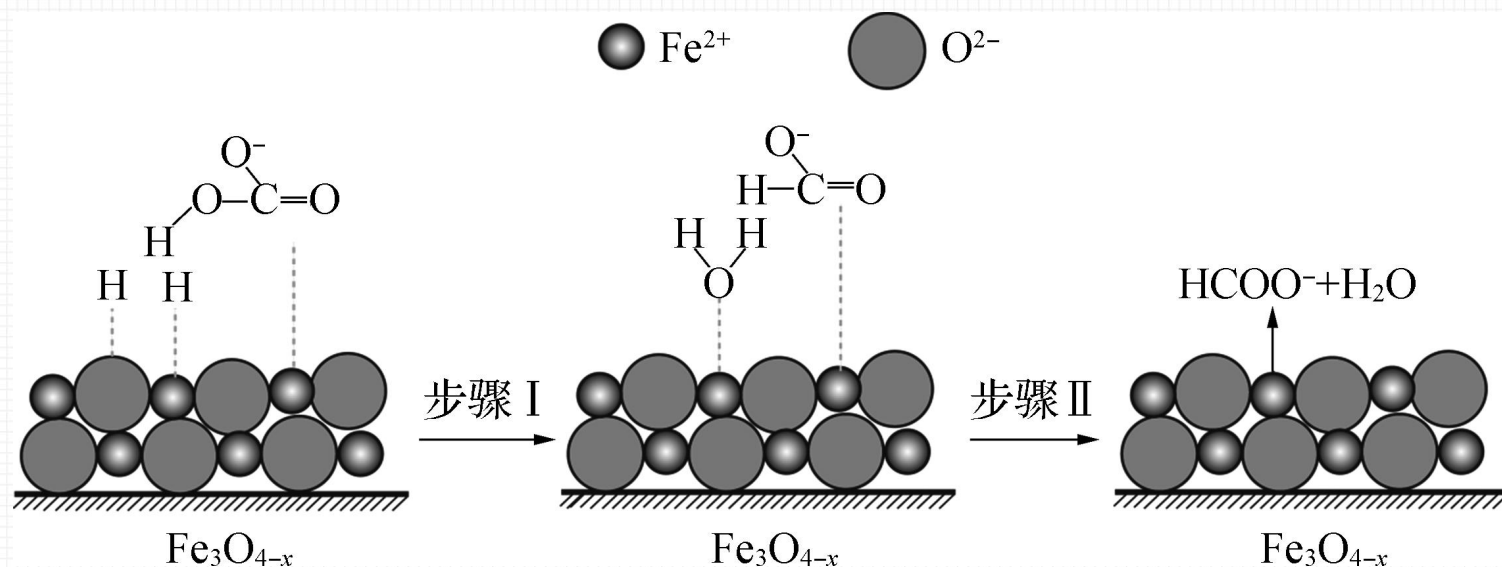


图2

与Cu催化剂相比，掺杂了Cs的Cu-Cs复合催化剂更有利于 C_2H_4 的形成，可能原因是 Cu-Cs复合催化剂可提供更多的活性位点(Cu-Cs复合催化剂更有利于CO等中间体的吸附)，且能降低反应的活化能，因此更有利于 C_2H_4 的形成。

高考溯源

随着反应进行， 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 HCO_3^- 转化为 HCOO^- 的催化剂，其可能反应机理如下图所示。根据元素电负性的变化规律，该图所示的反应步骤 I 可描述为 H 的电负性大于 Fe，小于 O，在活性 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}$ 表面，一个 H_2 分子断裂为 2 个 H 原子，一个吸附在催化剂的亚铁离子上，略带负电，一个吸附在催化剂的氧离子上，略带正电，前者与 HCO_3^- 中略带正电的碳结合，后者与 HCO_3^- 中略带负电的羟基氧结合生成 H_2O ， HCO_3^- 转化为 HCOO^- ，吸附在催化剂表面。



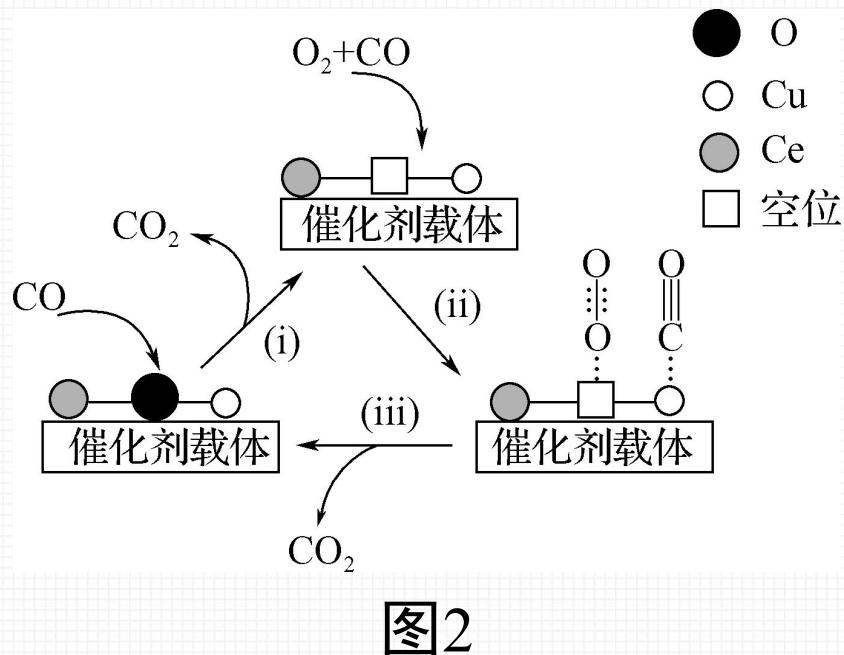
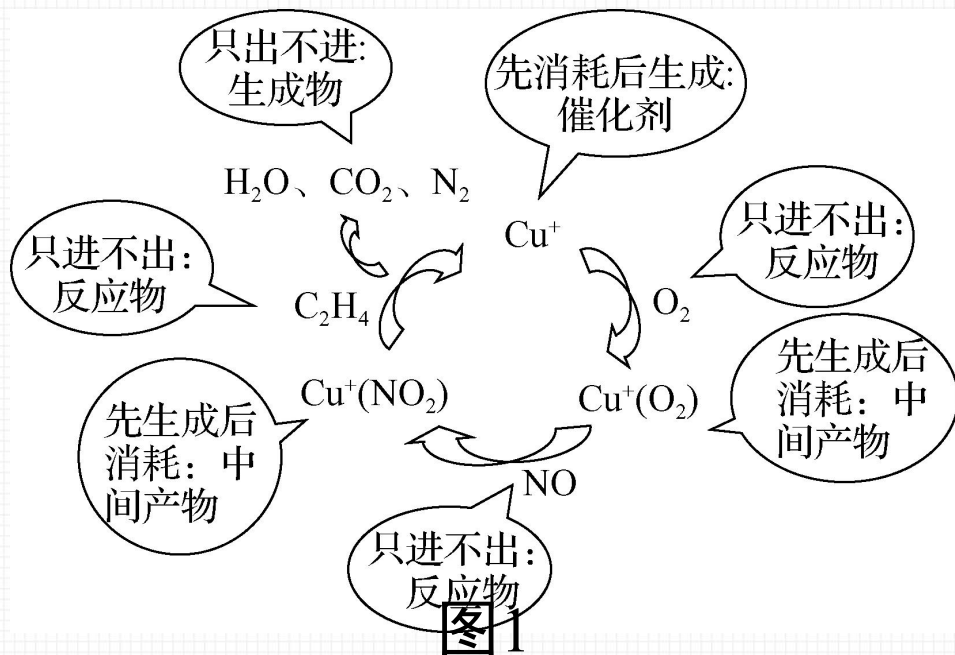
(3)改变反应路径：活化能降低，使得原本需要较高活化能的反应步骤变得更容易进行，从而降低了整个反应的活化能，这是催化反应速率加快的主要原因。

催化机理的复杂性在于催化剂与反应物之间的相互作用以及反应路径的多样性。不同类型的催化剂(如金属催化剂、酸催化剂、碱催化剂等)和不同的反应体系(如均相催化、多相催化等)具有不同的催化机理。此外，催化剂的活性、选择性和稳定性等性能也受到多种因素的影响，如催化剂的组成、结构、制备方法以及反应条件等。

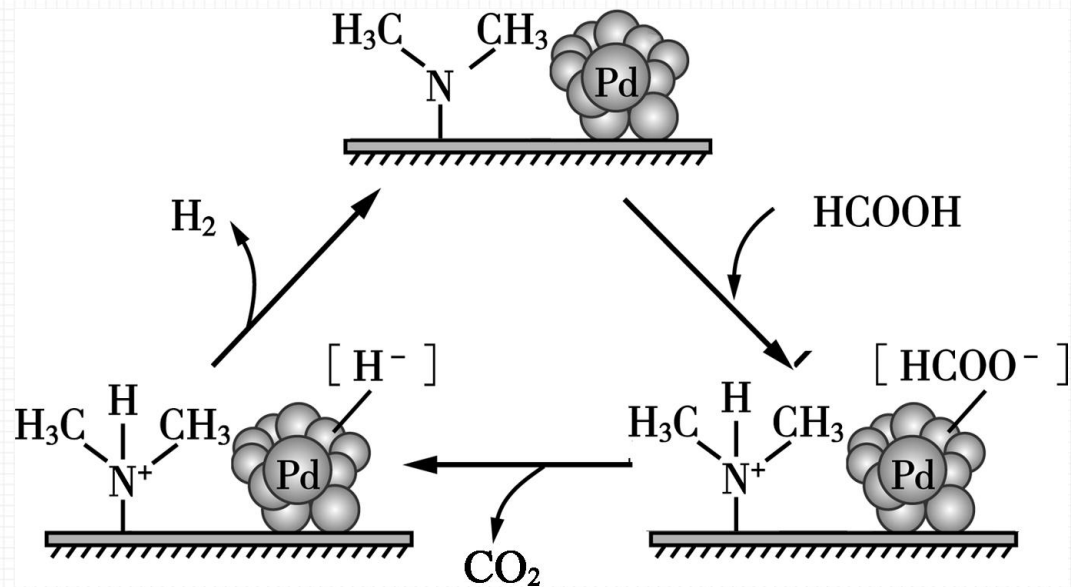
能力提升

[催化机理循环图]

催化机理循环图是一种描述催化剂在催化反应过程中如何从反应物到中间产物、最后转化为产物的示意图。这种图形通常展示了反应物分子在催化剂表面的吸附、发生反应(化学键的形成与断裂)、分子的脱附等步骤，以及催化剂在反应过程中的再生和循环利用。催化机理循环图强调催化剂的再生和循环利用过程，即在反应结束后，催化剂的质量和化学性质不变，继续参与下一轮催化反应(如图1、图2)。



• (2020·江苏卷)HCOOH催化释氢。在催化剂作用下，HCOOH分解生成CO₂和H₂可能的反应机理如图所示。

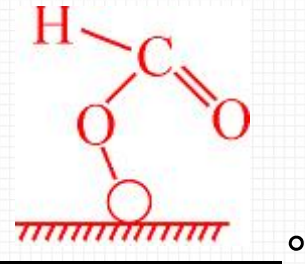


(1)HCOOH催化释氢反应除生成CO₂外，还生成 HD (填化学式)。

(2)研究发现：其他条件不变时，以HCOOK溶液代替HCOOH催化释氢的效果更佳，其具体优点是 增大释放氢气的速率，提高释放氢气的纯度。

能力提升

在“ Cu^0/Cu^+ 双位点”催化作用下， CH_3OH 与水反应的反应路径如图2所示，



画出图2中方框内中间体的结构：_____。

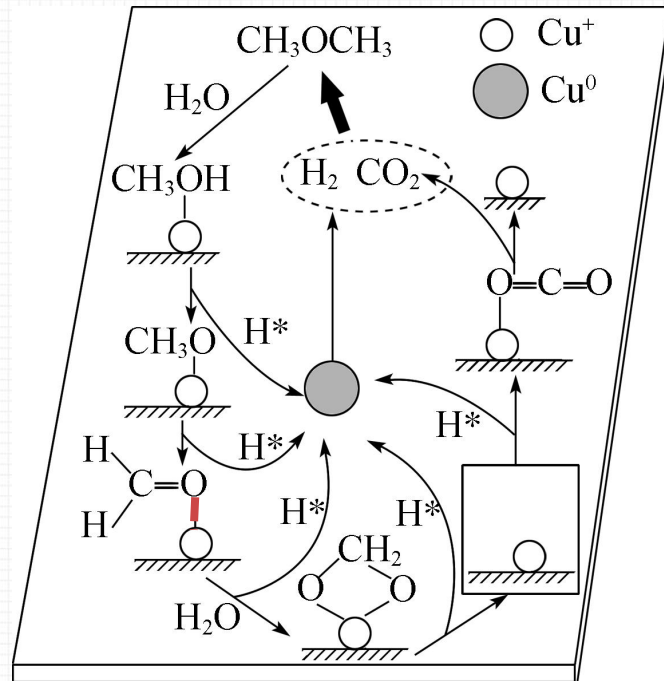
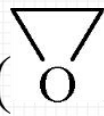
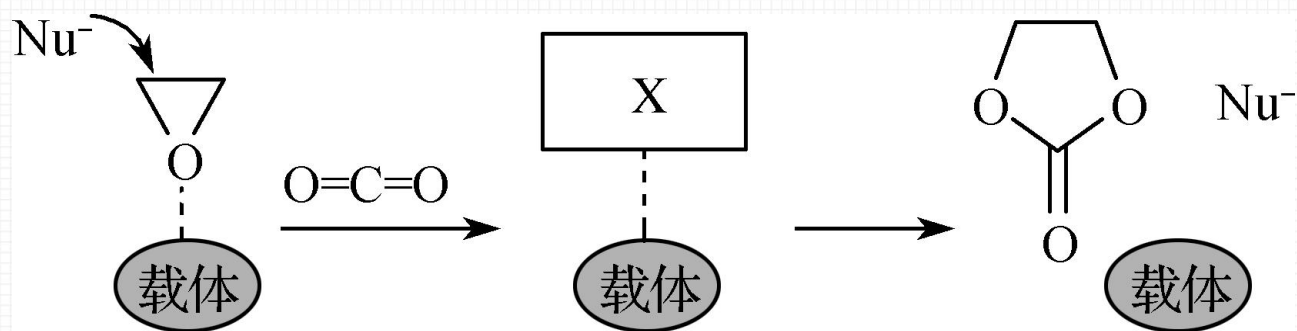


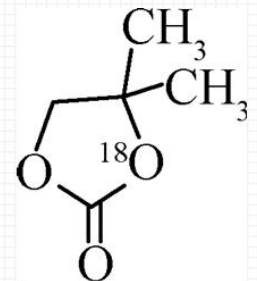
图2

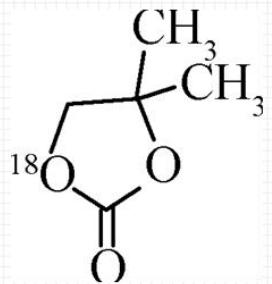
能力评价

CO₂ 制环状碳酸酯。CO₂ 与环氧乙烷()转化为环状碳酸酯的一种可能机理如图 3 所示, 图中 Nu⁻ 表示催化剂。



① 中间体 X 的结构简式为 。

② 若用  代替环氧乙烷, 相同条件下, 生成  的产率远大于

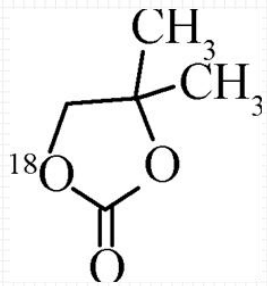


, 其原因是 **甲基的体积比氢原子大, 空间位阻大, Nu⁻ 主要与不连甲基**

的碳原子作用。

能力评价

②若用  代替环氧乙烷，相同条件下，生成  的产率远大于



，其原因是 甲基的体积比氢原子大，空间位阻大，Nu⁻主要与不连甲基
的碳原子作用。

能力提升

[光催化剂]

(1)光催化剂是一类在特定波长的光照射下，自身化学性质不发生永久性改变，却可以高效促进化学反应进行的物质。光催化剂通常是半导体材料，其他还包括二氧化钛(TiO_2)、氧化锌(ZnO)、硫化镉(CdS)等。

(2)这类催化剂能够吸收紫外光或可见光，产生带正电荷的空穴和带负电荷的光生电子。空穴具有强氧化能力，光生电子具有还原能力，它们可与吸附在催化剂表面的物质发生氧化还原反应，从而促进化学反应的进行。

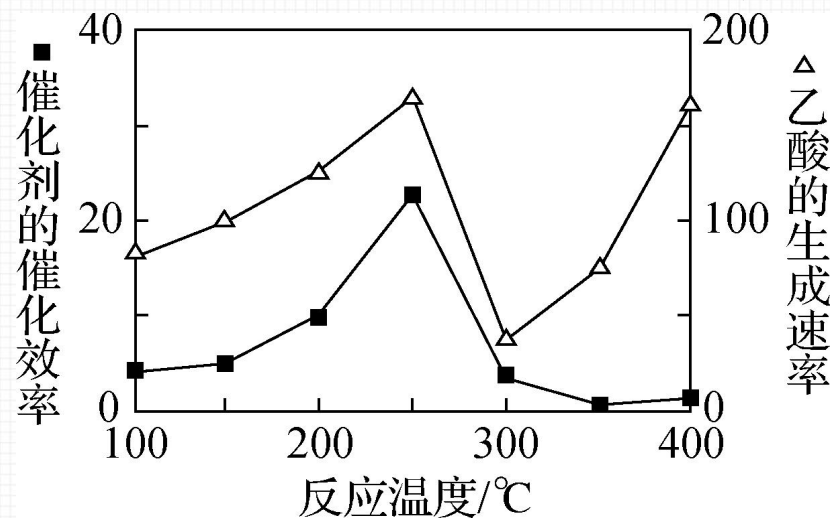
[电催化反应]

能力提升

• 催化剂的活性与温度

(1) 催化剂的活性与温度的一般规律：随着温度升高，催化剂的催化活性会增加。但是往往会出现拐点，即到达一定的温度之后，温度增加，催化剂的活性下降。

例1 以 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ 为催化剂，可以将 CO_2 和 CH_4 直接转化成乙酸。在不同温度下催化剂的催化效率与乙酸的生成速率的关系如图所示。乙酸的生成速率主要取决于温度影响的范围是_____。



[分析]根据图像，温度超过 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时，催化剂效率降低，在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时失去活性，故 **$300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$** 时乙酸的生成速率主要取决于温度影响。

能力提升

例 (2018·江苏卷)在有氧条件下,新型催化剂M能催化 NH_3 与 NO_x 反应生成 N_2 。将一定比例的 O_2 、 NH_3 和 NO_x 的混合气体匀速通入装有催化剂M的反应器中反应(装置见图1)。反应相同时间 NO_x 的去除率随反应温度的变化曲线如图2所示。

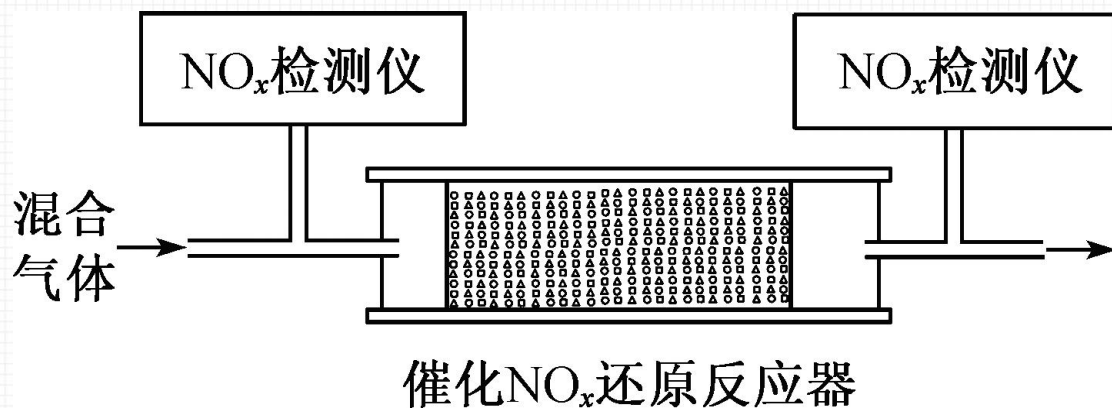


图1

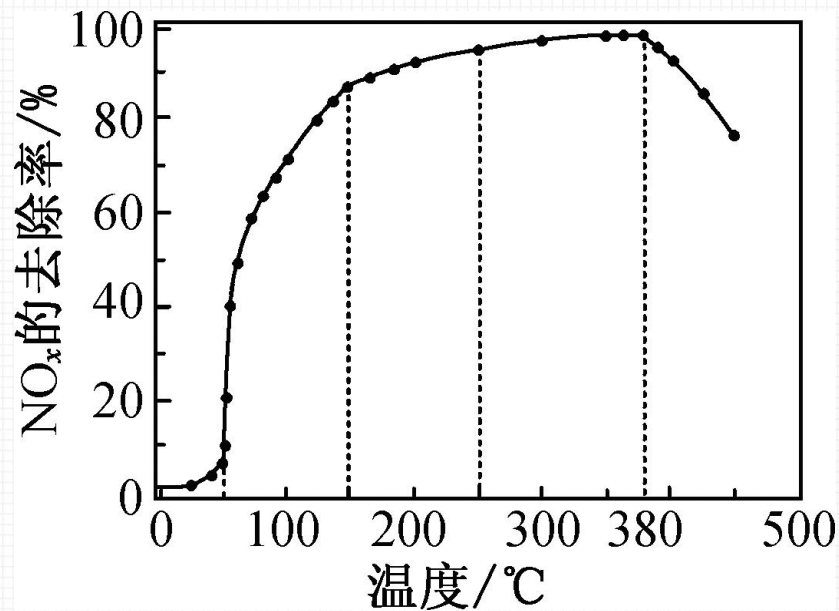


图2

能力提升

[分析]①反应在 $50\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内，随着温度的升高， NO_x 的去除率先迅速上升，在此阶段催化剂活性随温度升高而增大，与温度升高共同作用使 NO_x 去除反应速率迅速增大。

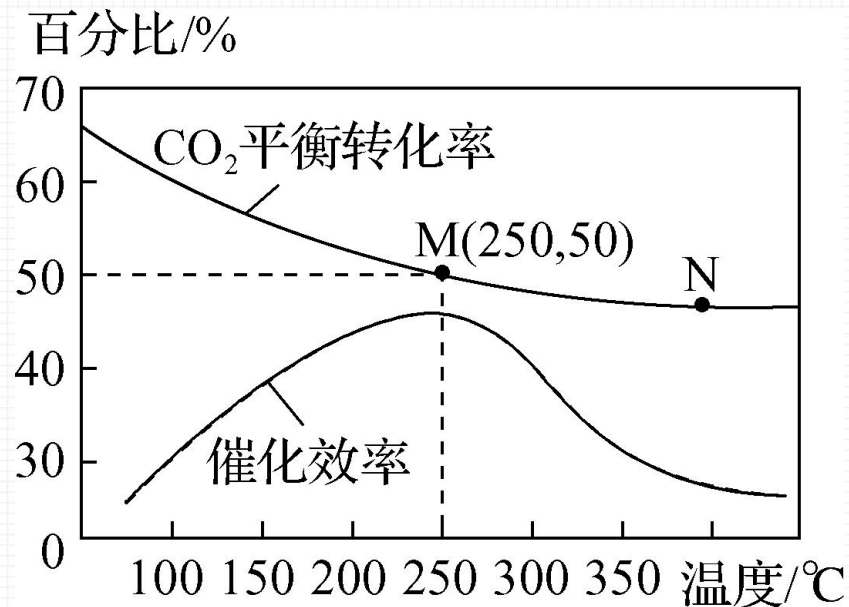
②反应在 $250\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升缓慢，在此阶段主要是因温度升高使 NO_x 去除反应速率增大。

③反应温度高于 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时， NO_x 的去除率迅速下降，在此阶段可能是因催化剂活性下降， NH_3 与 O_2 反应生成了 NO 。

能力提升

(2)依据催化剂的催化效率随温度升高出现的这个“拐点”是无法确定反应达到平衡点的。因为很有可能在可逆反应还没达到平衡之前，其催化剂的活性就随着温度的升高而下降了。

例 已知反应： $6\text{H}_2(\text{g})+2\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g})+4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，温度对 CO_2 的平衡转化率和催化剂催化效率的影响关系如图，在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时催化效率达到最高，但是并未达到平衡。



能力提升

(3)酶作催化剂时，温度太低，催化活性较低，温度较高，酶发生变性，催化活性降低。

能力提升

含结晶水的 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ 晶体表面存在结构“ —Ni—Ni— ”，用加热后的 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ 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。

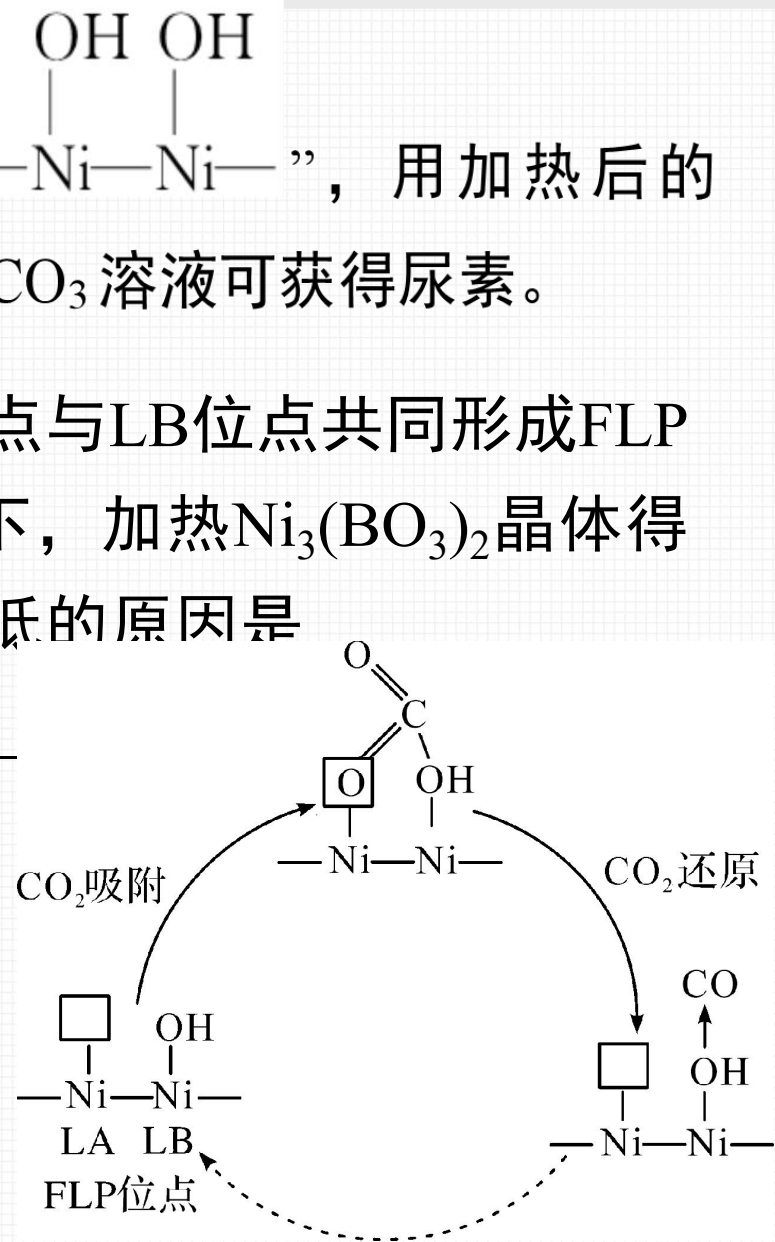
1) 加热后的 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ 晶体表面会产生 LA 位点，LA 位点与 LB 位点共同形成 FLP 位点，其催化机理(部分)如图所示。实验表明，在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下，加热 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ 晶体得到的催化剂催化效果最好，温度过高或过低催化效果会降低的原因是

温度过高，LA 位点过多而 LB 位点较少，温度过低

LB 位点过多 LA 位点少，导致 CO_2 吸附与活化效率下降

2) 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 _____。

SCN^- 与 Ni(II) 配位使 LA 位点减少，降低了催化活性



- 催化剂的失活

催化剂失活是指催化剂在使用过程中因受到某些因素的影响而失去活性或活性显著下降的现象。催化剂失活的原因有多种，如反应物浓度变化、活性位点减少（被抢占、团聚）、催化剂表面覆盖（积碳、孔隙堵塞）、催化剂的结构发生变化（催化剂发生反应不能恢复）等。

(3) 利用铜-铈氧化物($x\text{CuO}\cdot y\text{CeO}_2$, Ce是活泼金属)催化氧化可除去 H_2 中少量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2所示。将 $n(\text{CO}) : n(\text{O}_2) : n(\text{H}_2) : n(\text{N}_2) = 1 : 1 : 49 : 49$ 的混合气体以一定流速通过装有 $x\text{CuO}\cdot y\text{CeO}_2$ 催化剂的反应器, CO的转化率随温度变化的曲线如图3所示。

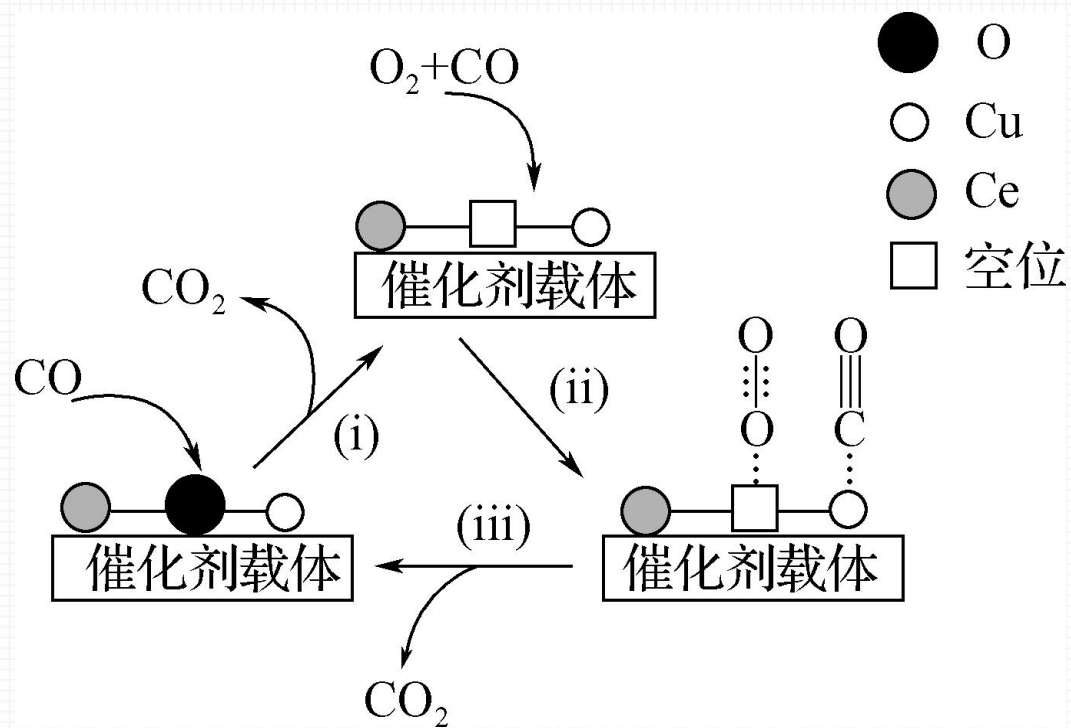


图2

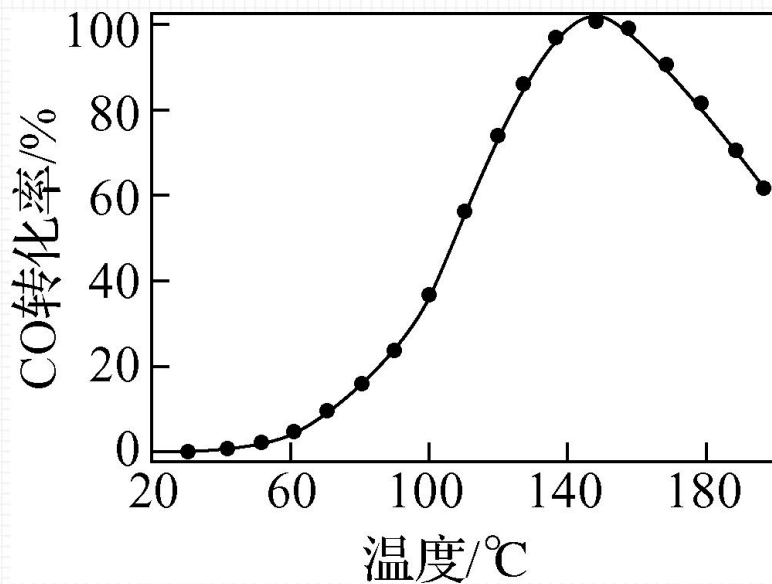


图3

①基态Ce原子的核外电子排布式为 $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ ，图2所示机理的步骤(i)中，元素Cu、Ce化合价发生的变化为 铜元素的化合价由+2变为+1，铈元素的化合价由+4变为+3。

②当催化氧化温度超过 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时，催化剂的催化活性下降，其可能原因是 高温下， $\text{Cu}(\text{II})$ 或 $\text{Cu}(\text{I})$ 被 H_2 (或 CO)还原为金属Cu。