

高等学校教学参考书

应用物理化学

(第三分册)

催化作用及其 反应动力学

甘斯祚 傅体华 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

应用物理化学

第三分册

催化作用及其反应动力学

甘斯祚 傅体华 编

高等教育出版社

内 容 提 要

国家教育委员会全国高等工业学校应用化学专业教材委员会根据当前应用化学专业教学的需要,邀请了部分有教学经验的教师编写了《应用物理化学》,作为教学用书。本书将分四个分册出版。每分册按专题写出,其深浅程度适合于高等工业学校应用化学专业高年级学生在学习《物理化学》的基础上使用。

本书为第三分册共六章,系统地介绍了催化的基本概念和定义、均相催化作用及其动力学、催化反应中的吸附作用、多相催化反应动力学、多相催化原理、催化剂的选择、制备和近代研究方法等内容。

本书也可供高等院校化学、化工等各专业的学生、研究生、教师、科技人员用作参考书。

(京)112号

高等学校教学参考书

应用物理化学

第三分册

催化作用及其反应动力学

甘斯祚 傅体华 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 8.625 字数 210 000

1992年10月第1版 1993年8月第2次印刷

印数 1 311—3 319

ISBN 7-04-003151-5/O·969

定价 4.80 元

《应用物理化学》前言

1978年以来，大部分高等工业院校相继设立了应用化学系或应用化学专业，同时许多综合性大学也办了应用化学专业。在这样的形势下，国家教育委员会于1985年建立了全国高等工业学校应用化学专业教材委员会。该委员会明确了应用化学专业的培养目标、教材建设的原则，拟订了教材建设的五年规划和每本教材的编写大纲。本书就是该规划中教材之一。

《物理化学》是一门理论性强而又联系实际的重要课程。化学、化工、冶金、材料、环保等系的各专业都很重视此课程。但是，由于其理论性强、内容广泛，因此，在规定的教学课时内把众多的问题都讨论得十分清楚、完整是有一定困难的。目前所有高等学校用的《物理化学》教材已出版的共有十多种（其中许多是公认的优秀教材），但限于此课程以学习基础理论为主，对理论在实际问题上的应用讨论较少。

编写本书正是试图增添这一层次的教学用书。它与《物理化学》教材的不同之处在于它侧重讲述物理化学的基本原理在实际问题中的应用。希望它在学好后续的涉及物理化学原理的专业课中能起到承上启下的作用。目前本书准备先出版四册。

第一分册是《界面化学与胶体化学》。这部分内容在目前的物理化学教材中写得最为简单，然而在实际生活和生产实践中处处会遇到界面和胶体问题。例如，吸附、粘结、洗涤、乳化、润湿等。本分册从讲述界面化学的热力学开始，讨论各种界面性质与应用的关系、胶体化学原理，阐明在应用中遇到的有关问题，特别是各类表面活性剂及其在各种实际问题中的应用。

第二分册是《应用化学热力学》。化学热力学是目前各种物理化学教材中篇幅最大、讨论最多的内容。但是，为了在有限学时内使学生领会和学懂化学热力学的基本原理和方法，物理化学教材不得不以讨论理想体系为主，讨论实际体系为辅，甚至很少介绍实际体系。为此，本分册着重讨论实际体系、逸度、活度等，使之能联系实际研究解决真实气体和真实溶液的各种性质。

第三分册是《催化作用及其反应动力学》。这是在化学动力学基础上着重讨论在生产中应用得最为广泛的催化反应动力学的各种问题，同时也对这一领域中近年来的发展作了简单介绍。

第四分册是《应用电化学》。在物理化学课程中，电化学的内容重点放在可逆电池，它属于化学热力学范畴。在此分册中基本原理的重点则放在电极过程动力学，着重讨论电化学在各方面的应用。例如，化学电源、电解、电镀、阴极和阳极保护、金属的腐蚀与防护等。这样就把电化学基本原理与各种实际应用紧密地结合起来了。

总之，本书的特点是：为初学者提供了一座从物理化学原理通向实际应用的桥梁，领会运用基础理论解决实际问题的方法。

鉴于目前各校应用化学专业都各有特色和侧重点，因此，本书分册编写。四个分册总的篇幅不大，除第三分册约19万字外，其余各分册均在10万字左右。本书对于综合性大学化学系、高等工业院校化工系等各专业可作为教学参考书或学生的自学用书，对于有关的科技人员亦是相当有益的。

我们虽然在反复讨论的基础上组织力量编写了本书，在主观上尽了很大努力，但是，对我们来说，应用化学仍是新事物，是介于理科与工科之间的学科。本书的编写只是初次尝试，不可能相当成熟，再加上作者和编委的水平有限、经验不足，错误和缺点在所难免。希望广大读者和各兄弟院校的师生给予支持和关怀，

提出批评和建议，使之不断改进和提高。愿本书在为培养国家有用人材、为祖国的“四化”建设起到点滴的作用。

韩世钧

1988年于浙江大学

序 言

本书是按照1985年全国高等工业学校应用化学专业教材委员会制定的教材编写规划和教学基本要求编写的。它是供应用化学专业使用的“应用物理化学”教材的第三分册，也可供其它有关专业参考。

“催化”是一门内容十分丰富，涉及面很广的学科。本书作为教材，在取材上注意到较全面地介绍催化作用的基础知识和重要规律，反映国内外催化科学研究的新成果，并尽可能贯彻理论联系实际的原则，着重阐明催化作用及催化反应动力学的基本原理与应用。但限于篇幅，不得不舍弃某些内容，例如，光化学催化。另外，在本书的每章之末列有少量易于找到的参考资料，可供有兴趣的读者对有关问题深入研究时进一步查阅。同时在书后附有前四章一定数量的习题，通过习题的解答，对正确理解和熟练掌握所涉及的有关内容是有很大帮助的。

本书第一、四、六章由甘斯祚编写，第二、三、五章由傅体华编写。初稿写成后由高等工业学校应用化学专业教材委员会委托华南理工大学霍瑞贞副教授审阅，修改稿又经北京化工学院王作新教授、清华大学宋心琦教授复审，最后由北京大学庞礼教授进行了审阅，他们都提出了十分具体和非常有益的修改意见。本书在编写时，得到了我校罗澄源教授的鼓励与指导，还得到了高等教育出版社编辑的热情帮助。编者在此一并表示衷心的感谢！

由于我们学识水平有限，恳请读者对本书存在的错误和不妥之处提出批评指正。

编 者

1988年9月于成都科技大学

目 录

第一章 概念和定义	(1)
§ 1-1 催化剂和催化反应的类型	(1)
§ 1-2 催化作用的基本特征	(3)
§ 1-3 催化作用的一般原理	(4)
§ 1-4 催化剂的活性、选择性和寿命	(6)
1-4-1 催化剂的活性	(6)
1-4-2 催化剂的选择性	(7)
1-4-3 催化剂的寿命	(10)
§ 1-5 固体催化剂的组成	(13)
1-5-1 活性组分	(13)
1-5-2 助催化剂	(14)
1-5-3 载体	(15)
参考资料	(16)
第二章 均相催化作用及其反应动力学	(18)
§ 2-1 酸碱催化	(18)
2-1-1 酸、碱的定义和性质	(18)
2-1-2 酸、碱催化反应机理	(20)
2-1-3 酸、碱催化反应动力学	(23)
§ 2-2 络合催化	(27)
2-2-1 金属-烯(炔)络合物	(28)
2-2-2 络合催化中的关键反应	(29)
2-2-3 络合催化反应示例	(32)
§ 2-3 酶催化作用	(38)
2-3-1 酶催化的反应动力学	(40)
2-3-2 受抑制的酶催化反应	(44)
2-3-3 pH值对酶催化反应的影响	(47)
2-3-4 温度的影响	(50)
2-3-5 过氧化氢酶的催化反应	(51)

§ 2-4	自动催化反应动力学	(54)
§ 2-5	自由基链反应中的催化作用	(57)
2-5-1	无催化剂存在下, 自氧化自由基链反应机理	(58)
2-5-2	催化剂存在下, 自由基链反应机理及其动力学	(59)
2-5-3	催化剂对自由基链反应的作用	(62)
	参考资料	(63)
第三章	催化反应中的吸附作用	(65)
§ 3-1	引言	(65)
§ 3-2	化学吸附态	(67)
3-2-1	CO的吸附态	(67)
3-2-2	氧的吸附态	(68)
3-2-3	氢的吸附态	(69)
§ 3-3	吸附热	(70)
3-3-1	积分吸附热与微分吸附热	(70)
3-3-2	微分吸附热、吸附活化能与覆盖度的关系	(71)
3-3-3	吸附热的测定	(73)
§ 3-4	吸附动力学及吸附平衡	(75)
3-4-1	吸附和脱附速率的基本方程	(75)
3-4-2	理想吸附层的吸附、脱附速率方程和吸附平衡	(76)
3-4-3	真实吸附层的吸附、脱附速率方程和吸附平衡	(78)
3-4-4	B. E. T. 方程	(82)
§ 3-5	催化剂的表面积及其测定	(87)
3-5-1	催化剂表面积的重要性	(87)
3-5-2	B. E. T. 法测定催化剂的比表面积	(89)
3-5-3	化学吸附法测定载体表面金属组分的表面积	(90)
§ 3-6	固体催化剂的孔结构	(91)
3-6-1	催化剂的密度	(91)
3-6-2	比孔容 (比孔体积)	(92)
3-6-3	孔隙率	(92)
3-6-4	孔的简化模型与平均孔半径	(92)
3-6-5	孔隙分布及其测定	(94)
	参考资料	(98)

第四章 多相催化反应动力学	(100)
§ 4-1 流动体系反应速率的表示.....	(102)
§ 4-2 理想吸附层中的反应动力学.....	(104)
4-2-1 表面质量作用定律.....	(104)
4-2-2 动力学方程的建立.....	(106)
4-2-3 温度对表面反应速率的影响.....	(112)
4-2-4 应用举例.....	(112)
§ 4-3 反应机理的判断.....	(121)
4-3-1 压力检定法.....	(121)
4-3-2 化学计算(量)数法.....	(124)
4-3-3 过渡应答法.....	(127)
§ 4-4 真实吸附层中的反应动力学.....	(130)
4-4-1 以表面反应为控制步骤的反应动力学方程.....	(130)
4-4-2 以反应物的吸附为控制步骤的反应动力学方程.....	(131)
4-4-3 以产物的脱附为控制步骤的反应动力学方程.....	(132)
4-4-4 应用举例.....	(132)
§ 4-5 经验性催化反应动力学方程式的建立.....	(134)
4-5-1 实验反应器简介.....	(135)
4-5-2 确定动力学参数的方法.....	(139)
4-5-3 扩散效应及其消除.....	(142)
§ 4-6 内扩散区的反应动力学.....	(149)
4-6-1 颗粒催化剂上的反应速率.....	(149)
4-6-2 内扩散对动力学参数的影响.....	(159)
4-6-3 内扩散对反应选择性的影响.....	(160)
4-6-4 双重孔分布型催化剂.....	(163)
参考资料.....	(164)
第五章 多相催化作用原理	(165)
§ 5-1 金属催化剂.....	(165)
5-1-1 金属催化剂的电子因素.....	(165)
5-1-2 几何因素与能量对应关系.....	(168)
5-1-3 结构敏感反应与结构非敏感反应.....	(175)
5-1-4 金属-载体间的强相互作用.....	(177)

5-1-5	溢流现象	(179)
5-1-6	金属催化剂的应用举例	(180)
§ 5-2	金属氧化物催化剂	(180)
5-2-1	能带的概念	(180)
5-2-2	非计量化合物	(185)
5-2-3	杂质和吸附气体对半导体导电性质的影响	(187)
5-2-4	<i>n</i> 型和 <i>p</i> 型半导体的催化作用	(188)
§ 5-3	固体酸、碱催化剂	(193)
5-3-1	固体的酸、碱性质	(193)
5-3-2	固体酸催化剂的结构及其性质	(193)
5-3-3	固体酸催化剂的酸性与催化活性	(196)
5-3-4	沸石分子筛	(200)
5-3-5	固体碱的催化作用	(207)
	参考资料	(212)
第六章 催化剂的选择、制备和近代的研究方法		(214)
§ 6-1	固体催化剂的选择	(214)
6-1-1	基础分析	(217)
6-1-2	活性组分的选择	(221)
6-1-3	催化剂的整体设计	(225)
6-1-4	实例	(229)
§ 6-2	催化剂的制备	(232)
6-2-1	沉淀法	(233)
6-2-2	浸渍法	(236)
6-2-3	热分解法	(237)
6-2-4	熔融法	(237)
6-2-5	还原法	(238)
§ 6-3	近代测试方法在催化剂研究中的应用	(238)
6-3-1	气相色谱法	(238)
6-3-2	X射线衍射方法	(240)
6-3-3	热分析方法	(241)
6-3-4	电子显微镜方法	(243)
6-3-5	电子顺磁共振 (EPR) 方法	(244)

6-3-6 红外吸收光谱方法	(246)
6-3-7 电子能谱方法	(248)
6-3-8 低能电子衍射方法	(250)
参考资料	(251)
习题	(253)

第一章 概念和定义

目前化学工业、石油加工工业、食品工业以及其它一些工业部门广泛地使用着催化剂。现代化学工业的巨大成就与催化剂的使用是分不开的，据统计，80%以上的化工过程都有催化剂的参与。有人说：“没有催化剂就没有近代的化学工业”，这句话并非言过其实[1,2,3]。

催化剂的应用为人类的生产活动提供了广阔的天地。利用催化剂可为化学工业广辟资源、促进工业生产的技术革新、为人类的正常生活而消除三废和公害……。所以催化剂的重要性是不言而喻的。

早在公元前，我国劳动人民就开始利用生物酶（催化剂）发酵的方法酿酒和制醋。但是，催化科学的发生和发展却是最近两个世纪的事。特别是本世纪以来，新兴的石油化工、精细化工的蓬勃发展和实验技术的进步，更推动了催化作用基础理论的研究，大大深化了对催化剂和催化作用本质的认识，从而使催化这门学科知识愈来愈丰富、完备，至今已成为一门独立、完整的学科体系。

催化学科的任务在于研究催化作用的原理，即研究催化剂为什么能起催化作用、催化作用有什么规律、并以此为催化剂的设计奠定理论基础，进而为生产实践提供更多、更好的新催化剂。

§ 1-1 催化剂和催化反应的类型

如果把某种物质（也可以是几种物质）加到化学反应体系中

能显著地影响化学反应速率，而其本身在反应前后没有数量和化学性质的改变，则这种物质称为催化剂。这种作用称为催化作用。这种反应体系称为催化（反应）体系。

催化可分为生物催化与非生物催化两大领域。而后者又可分为均相催化和多相催化两大类型。如果催化反应在同一个均匀的物相（例如，气相或液相）中进行，这种体系称为均相催化体系；若催化剂和反应物不处在同一个物相，且催化反应是在相界面上进行的，这种体系则是多相催化体系。例如，铁催化剂上氮和氢合成氨的催化体系就是多相催化体系。如果产物之一能对化学反应起催化作用，这种反应体系称为自动催化反应体系。

均相催化体系所用的催化剂包括Lewis酸及碱等在内的催化剂和可溶性过渡金属化合物（例如，盐类及络合物）催化剂两大类；此外，还有碘、一氧化氮等少数非金属分子催化剂。均相催化剂是以分子或离子水平独立起作用的，活性中心性质比较均一，与反应物的暂时结合比较容易用光谱、波谱及同位素示踪的方法进行检测和跟踪。均相催化的反应动力学方程也不太复杂，因而对比较多的均相催化反应动力学及其机理的研究已经比较清楚、成熟。

多相催化体系的催化剂常是固体催化剂。工业上重要的固体催化剂约分为四类：

- (1) 固体酸、碱、绝缘体氧化物；
- (2) 负载的过渡金属盐类、络合物；
- (3) 半导体型过渡金属氧化物、硫化物；
- (4) 过渡金属和IB族金属催化剂。

固体酸催化剂和绝缘体氧化物对有机反应所起的作用，在多数情况下与均相酸催化一样，是通过正碳离子机理进行的。第(2)类催化剂与均相络合催化剂也有明显的对应关系。它们在多数情况下是通过络合使反应物分子活化，产生极化或形成络合的

自由基，使其能在配位上进行反应而转化为产物。而且，有的固体络合催化剂本身就是均相络合催化剂负载在载体上而成的。第(3)类催化剂在反应不需要电子传递、不依赖于氧化物、硫化物的半导体性时所起的催化作用与第(2)类催化剂是没有太大差别的。例如，在烯烃、炔烃的聚合、歧化和某些加成反应中所起的作用。第(4)类催化剂以前在均相催化剂中找不到与其相对应的类型，现在已有人用过渡金属(低价)原子簇络合物来和过渡金属催化剂比较[4]，发现有不少的相似之处。这种原子簇络合物也有金属-金属键和多点络合活化反应的能力。量子化学计算的结果[5]也表明，由十多个原子所构成的原子簇，已经具有近似于金属的能带结构。这些都说明，从化学作用力来讲多相催化与均相催化存在着不少对应关系，而催化剂的类型与催化反应的类型也存在着一定的对应关系。

生物催化过程中的生物催化剂——酶，其在生物体内司理着生物的新陈代谢、营养和能量的转化等许多复杂的过程，它具有比一般非生物催化剂高得多的催化活性和选择性。就生物催化体系来说，它不是均相催化体系，也不是多相催化体系，而是介于两者之间的体系。所以，酶催化既不属于均相催化，也不属于多相催化，它具有与均相和多相催化极不相同的一些特点。在本书中暂且把它放在均相催化一章中进行叙述。

§ 1-2 催化作用的基本特征

根据前人的研究，催化剂的催化作用有如下特征：

(1) 由于催化剂是能够改变化学反应的反应速率，而又不出现在反应的最终产物中的物质，所以催化剂不是通过改变反应物的浓度来加快反应速率的。根据质量作用定律，它的加速作用是由于增大了反应的速率常数。

(2) 催化剂只能改变化学反应的速率，而不能改变在一定条件下的化学平衡。因此，催化剂只能加速热力学上允许的化学反应，而不能加速热力学上不允许的化学反应，见表1-1。

表 1-1 在三聚乙醛生成乙醛的反应中应用不同
催化剂所达到的平衡 (60.5 °C)

催 化 剂	催化剂在体系中的含量 / g	反应达到平衡时的体积增量
SO ₂	0.002	8.19
SO ₂	0.079	8.20
ZnSO ₄	2.70	8.13
HCl	0.13	8.15
草 酸	0.52	8.27
磷 酸	0.54	8.10

既然催化剂不能改变化学平衡，所以催化剂对正反应和逆反应都有同样的加速作用，也就是说催化剂只能加速平衡的到达。

(3) 催化剂对反应具有特殊的选择性，即某一类型的反应只能用某些催化剂来进行催化。

§ 1-3 催化作用的一般原理

一般来说，催化剂之所以能够加速化学反应，是由于催化剂参与了化学反应的某些中间过程，使反应沿着一条新的途径进行。这一新的反应途径是由几个基元反应所组成的，而且每个基元反应的活化能都低于原来反应的

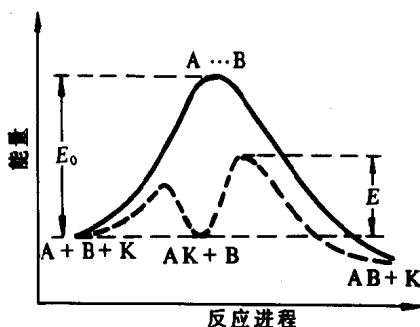


图 1-1 活化能与反应的途径

活化能，见图1-1和表1-2。

活化能的降低对反应速率的影响很大。例如，HI在503K时分解，没有催化剂时活化能为 $184.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，若以Au为催化剂，活化能降为 $104.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。假设其指前因子相同，则

$$\frac{k_{\text{催}}}{k_{\text{非催}}} = 1.8 \times 10^8$$

即反应速率相差近二亿倍。

表 1-2 催化反应与非催化反应活化能的比较

反 应	催 化 剂	活 化 能 $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
		催 化 反 应	非 催 化 反 应
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	Pt	58.62	184.2
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	Au	121.4	244.9
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	Fe	159.1—175.8	326.6
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	Pt	230.3—251.2	334.9
$2\text{S O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S O}_3$	Pd	92.11	251.2

另外也有这种情况：催化剂的作用只是改变指前因子而使化学反应加速。例如，表1-3所示。甲酸分解时，不同催化剂使反应速率改变了约10 000倍，而活化能却变化不大，但此种例子并不多见。

表 1-3 200℃时·甲酸在不同催化剂上的分解
反应速率和活化能的比较

催 化 剂	活化能 $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	相对反应速率
玻 璃	102.6	1
Au	98.39	40
Ag	129.8	40
Pt	92.11	2 000
Rh	104.7	10 000