

唐敖庆 主编

近代化学基础原理丛书

# 催化作用原理导论

邓景发 编著

吉林科学技术出版社

JINDAIHUAXUE JICHUYUANLI

近代化学基础原理丛书

# 催化作用原理导论

邓景发 编著

吉林人民出版社

近代化学基础原理丛书  
**催化作用原理导论**

邓景发 编著

吉林科学技术出版社出版 吉林省新华书店发行  
延边新华印刷厂印刷

850×1168毫米82开本 16.125印张 插页2 855,000字

1984年4月第1版 1984年4月第1次印刷

印数：1—4,000册

统一书号：15076·8 定价：8.75元

## 序

化学是自然科学的主要基础学科之一。化学科学的发展状况，是衡量科学技术水平的一个重要尺度。由于自然学科之间互相渗透和交叉，以及新的实验手段（如激光技术、微波技术、真空技术、分子束等）和电子计算机的广泛应用，推动近代化学日趋从静态向动态，从宏观向微观，从定性向定量，从简单体系向复杂体系发展，从而产生一系列崭新的分支学科和边缘学科，如计算化学、固体化学、激光化学、生物化学、量子生物化学等等。因此，可以说化学科学正处在一个日新月异的发展时代。

在近代化学研究上，要做好工作，取得出色成绩，除了能运用新的研究手段以外，还必须具有较广博的基础知识，并善于吸取相邻学科的新成就。尤其是青年化学工作者，不但应当了解化学科学的发展现状和今后发展动向，而且还要牢固地掌握近代化学的基础理论。只有理论与实验紧密结合，相辅相成，才能推动化学科学不断发展。

当今，在向四个现代化的进军中，通过各种途径培养和造就一代有才干的青年化学工作者，是赶超本学科世界先进技术水平的至关重要问题。同时，也是我们这些上了年纪的化学工作者的夙愿和义不容辞的责任。为此目的，应吉林人民出版社的要求，并承化

FCG 116

学界具有多年科研、教学经验的诸多同志的热情支持，我们编写了《近代化学基础原理丛书》。

该《丛书》既不同于一般启蒙性的科学普及读物，又有别于较高深的科学专著，它是一套导论性的《丛书》。《丛书》在较系统地阐述本学科的基础原理的同时，又注意反映近代化学的最新成果，力求达到与本学科发展相适应的科学水平，以适于大学化学系高年级学生、研究生、教师以及化学科研、工程技术人员学习参考用，也应是自学者的向导。

《近代化学基础原理丛书》包括化学动力学、统计热力学、结构化学、量子化学、络合物化学、分子光谱学、光化学、催化作用原理、有机合成原理、电化学原理、溶液理论和微观反应动力学等方面内容，拟分册陆续出版。

应当说明，参加《丛书》编写的著作者，虽都抱有良好的愿望和极大的热情，但由于水平和阅历各不相同，又难得统一磋商各册的编写纲要。因此，在内容深浅、繁简取舍和行文体例等方面，难免有不甚协调，乃至会出现一些错误和纰漏之处。敬希读者体谅，并予以指正，以便加以改进，使本《丛书》成为化学工作者所喜爱有益的读物之一。那么，我们编写这套《丛书》的目的就算达到了。

唐 教 庆

一九八〇年十月于长春

# 前 言

催化是一个十分复杂的现象，它主要涉及化学和物理两门学科。要阐明催化作用的原理，即使对个别反应，亦非易事。催化作用与反应动力学、结构化学、固体物理和表面化学等密切相关。本书试图根据热力学、统计力学和量子力学的基本理论来阐明催化作用的一般原理，并尽可能地把理论和实际联系在一起，以求对催化现象有一个比较本质的了解。

本书共分六章，第一章简单介绍热力学、统计力学和化学动力学中的一些基本概念和公式，并对催化剂和催化反应作一概述，为尔后各章的讨论打下基础。第二章讨论吸附与催化的关系。着重介绍近年来发展较快的热脱附法的理论基础及其在研究表面吸附态方面的应用，并举例说明吸附和脱附动力学与固体表面性质和催化反应机理间的密切联系。第三章介绍如何从理论和实验两个方面来建立多相催化反应的动力学方程，并介绍用压力检定、等效两步原理、化学计算数和瞬间应答等方法判断反应机理，其中瞬间应答法是近十年来发展起来的。第四章讨论催化剂的宏观结构与催化反应的活性和选择性的关系，并介绍表面积、孔结构和催化剂密度的测定原理和方法。第五章介绍各类催化剂的催化作用。着重介绍近年来研究合金催化剂所取得的重要结果，这些结果对了解和阐明金属催化剂的作用原理很有帮助。由于半导体催化剂在工业上的重要性，对几个典型反应的较新实验结果也作了讨论。第六章介绍工业上各类重要催化反应的机理及其规律，这对于开发新反应，以

及为给定反应选择催化剂都具有重要的参考作用。

承蒙中国科学院学部委员郭燮贤研究员、姜炳南研究员、袁权副研究员、陶龙骧副研究员、吕永安副研究员、杨亚书副研究员、晏荆清助理研究员；谢筱帆副研究员、王承易副研究员等为本书作了细致的审订，并提出极其宝贵和有益的意见，在此表示衷心的感谢。

由于笔者水平有限，书中缺点和错误在所难免，欢迎读者批评指正。

邓景发

1981. 5. 于上海复旦大学

# 目 录

<b>第一章 催化作用基础</b> .....	1
§ 1·1 化学热力学中的几个重要公式 .....	1
(一) 化学位的概念及其在化学变化中的应用	(二) 化学
(三) 平衡常数与温度的关系	
(四) 自由能、焓和焓等热力学函数概念的初步应用	
§ 1·2 统计力学中的一些主要公式和术语 .....	12
(一) 统计力学大意	(二) 配分函数的计算
§ 1·3 化学动力学概要 .....	22
(一) 反应速率、速率方程和Arrhenius公式	(二) 碰撞
(三) 最适宜反应温度的选择	
§ 1·4 催化剂概述 .....	39
(一) 催化剂定义和催化反应分类	(二) 催化剂的作用
(三) 催化剂的组成及其制备方法	
<b>第二章 吸附与催化</b> .....	69
§ 2·1 物理吸附和化学吸附 .....	70
§ 2·2 解离吸附和缔合吸附 .....	73
§ 2·3 吸附位能曲线 .....	78
§ 2·4 定域吸附和吸附粒子的移动 .....	82
§ 2·5 化学吸附热 .....	83
(一) 化学吸附热与催化活性的关系	(二) 积分吸附热
(三) 吸附热的计算	
§ 2·6 吸附等温式 .....	98
(一) Langmuir吸附等温式	(二) Фрумкин-Темкин
(三) Freundlich吸附等温式	
§ 2·7 吸附动力学 .....	110
(一) 吸附和脱附速率的基本方程	(二) 理想吸附层的
(三) 真实吸附层的吸附和脱附速	

	率方程	(四) 吸附动力学的过渡态理论	
§ 2 · 8	热脱附动力学和固体表面性质	.....	124
	(一) 热脱附动力学方程	(二) 封闭体系的热脱附	
	(三) 流动体系的热脱附	(四) 均匀表面上发生再吸附	
	的脱附动力学方程	(五) 不均匀表面上的热脱附动力学	
		(六) 表面吸附态和表面反应性能	
§ 2 · 9	吸附动力学与反应机理	.....	140
<b>第三章</b>	<b>多相催化反应动力学</b>	.....	<b>148</b>
§ 3 · 1	引 言	.....	148
§ 3 · 2	一些基本概念	.....	150
	(一) 流动体系反应速率的表示和测定	(二) 空速、空时和平均停留时间	
		(三) 过程的总速率	
§ 3 · 3	理想表面的催化反应速率方程	.....	159
	(一) 单分子反应——表面反应为控速步骤时的速率方程		
	(二) 双分子反应	(三) 氧化还原机理	
§ 3 · 4	反应机理的判断	.....	193
	(一) 压力检定法判断反应机理	(二) 等效两步原理判断反应机理	
		(三) 化学计算数法	
		(四) 瞬间应答法 (Transient Response Method)	
§ 3 · 5	真实表面的催化反应速率方程	.....	222
	(一) 反应物的吸附为控速步骤的速率方程	(二) 产物的脱附为控速步骤的速率方程	
§ 3 · 6	经验速率方程的确定	.....	227
	(一) 经验速率方程及其测定	(二) 幂式经验速率方程的动力学规律性	
		(三) 扩散效应及其消除	
<b>第四章</b>	<b>催化剂的宏观结构与催化作用</b>	.....	<b>246</b>
§ 4 · 1	催化剂的有效因子	.....	247
	(一) 球形催化剂的有效因子	(二) 平板形	
	(三) 其它形状催化剂颗粒的有效因子	(四) 内扩散对反应活化能和反应级数的影响	
§ 4 · 2	孔结构对催化剂选择性的影响	.....	258
	(一) 孔结构对两个互不相关的反应的选择性的影响		

	(二) 孔结构对平行反应选择性的影响	(三) 孔结构对连串反应选择性的影响	(四) 双孔分布型催化剂
§ 4 · 3	表面积及其测定	266	
	(一) 测定表面积的重要性	(二) B. E. T吸附等温方程的推导及比表面测定原理	(三) 表面积的实验测定
	(四) 活性组分的表面积测定		
§ 4 · 4	催化剂的孔结构测定	290	
	(一) 气体吸附法测定细孔半径及其分布	(二) 压汞法测定粗孔半径及其分布	(三) 催化剂孔体积的测定
	(四) 催化剂密度的测定	(五) 从孔的简化模型求算平均孔半径和平均孔长	
<b>第五章</b>	<b>各类催化剂的催化作用</b>	313	
§ 5 · 1	酸、碱催化剂的催化作用	313	
	(一) 均相酸碱催化	(二) 多相酸、碱催化	
§ 5 · 2	金属催化剂的催化作用	357	
	(一) 金属催化剂的电子结构与催化活性的关系	(二) 催化剂的几何因素对催化活性的影响	(三) 合金催化剂
§ 5 · 3	半导体催化剂的催化作用	385	
	(一) 从化学观点了解半导体的催化作用	(二) 半导体催化剂的电子理论	
§ 5 · 4	络合催化	408	
	(一) 络合物的价键理论	(二) 晶体场理论	
	(三) 分子轨道理论	(四) 络合催化的一般机理	
	(五) 应用实例		
<b>第六章</b>	<b>催化反应及其机理</b>	439	
§ 6 · 1	催化裂化	439	
	(一) 概述	(二) 在催化剂上发生的裂化反应	
	(三) 正碳离子的产生及其性质	(四) 烷烃、烯烃和芳烃的裂化机理	(五) 异构化反应机理
	(六) 高分子量“焦炭”物质的生成机理		
§ 6 · 2	催化重整	449	
	(一) 在重整催化剂上进行的主要反应	(二) 重整反应	

	的双功能催化作用	(三) 金属催化的反应机理	
		(四) 氧化铝催化的反应机理	
§ 6 · 3	烃类的选择氧化	.....	467
	(一) 碳—碳键不断裂且氧结合到产物中的反应	(二) 碳—碳键断裂的反应	(三) 深度氧化
§ 6 · 4	催化脱氢	.....	488
	(一) 烷烃脱氢——正丁烷脱氢制丁二烯	(二) 烯烃和烷基苯的催化脱氢	
§ 6 · 5	催化加氢	.....	494
	(一) 烯烃加氢	(二) 炔烃和双烯烃的加氢	
	(三) 油脂的硬化作用		

# 第一章 催化作用基础

讨论催化作用原理时要涉及化学热力学、统计力学和反映动力学的一些基本概念和公式。现将要介绍如下。

## § 1·1 化学热力学中的几个重要公式<sup>[1]</sup>

(一) 化学位的概念及其在化学变化中的应用 对于只做膨胀功的封闭体系，热力学第一定律的表式为：

$$dU = \delta q - PdV$$

若发生的是可逆过程，则根据第二定律的表式

$$\delta q_{\text{可}} = TdS$$

代入上式后，得

$$dU = TdS - PdV \quad (1\cdot1-1)$$

由焓 $H$ 和自由能 $G$ 的定义：

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

可导得在只做膨胀功的封闭体系中，若发生一可逆过程，体系的自由能变化

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

将(1·1-1)式代入上式，即得

$$dG = -SdT + VdP \quad (1\cdot1-2)$$

由于 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $G$ 、 $P$ 、 $V$ 、 $T$ 都是体系的状态函数，故(1·1-1)和(1·1-2)式对不可逆过程亦适用。

对于封闭体系，即一定量的纯物质体系或组成不变的多种物质体系，体系与环境之间只有热和功的交换而无物质的交流，因此用两个热力学变数，例如温度和压力就可决定体系的状态。如果在等温等压下，在封闭体系中自然发生一化学变化，根据(1.1-2)式，由于 $dT=0$ ， $dP=0$ ，因而得出 $dG_{T,P}=0$ 。实际上 $dG_{T,P}$ 应小于零，这是由于体系的组成发生变化引起的。因此，对于组成发生变化的封闭体系或敞开体系（体系和环境之间除有热、功交换外，还有物质的交流），用两个热力学变数就不足以确定体系的状态，因为体系组成的改变会引起热力学函数的变化。因此，自由能 $G$ 不仅取决于温度和压力，还取决于体系中各组分的摩尔数 $n_1, n_2, \dots$ ，即

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots)$$

此时 $G$ 的全微分为：

$$\begin{aligned} dG = & \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dP \\ & + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots \end{aligned} \quad (1.1-3)$$

上式表示由于温度改变 $dT$ ，压力改变 $dP$ 以及各组分改变 $dn_1, dn_2, \dots$ 所引起自由能 $G$ 的变化。

为了简化上式，Gibbs于1875年提出用化学位 $\mu_i$ 来代替偏微摩尔自由能 $\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$ ，即使得

$$\mu_i(T, P, n_1, n_2, \dots) = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (1.1-4)$$

式中 $n_j$ 表示除组分 $n_i$ 外，体系中各组分的摩尔数都保持不变。

由上式看出，化学位是温度、压力、体系组成的函数。因此，化学位的物理意义是，在等温等压下，在指定组成的体系中加入微量组分  $i$  所引起的自由能改变。由于加入的组分  $i$  极其微量，因而可以使体系的组成不发生变化。也可以这样理解化学位的概念，即在大量的体系中加入 1 摩尔物质  $i$  所引起的自由能变化。只有体系的量非常大，加入 1 摩尔物质  $i$  才能保持体系的成分不变。

化学位是强度因素，也是体系的状态函数，它的数值在  $T$ ， $P$  一定时只随组成改变，而与体系的总量无关。因此，在等温等压下，(1.1-3) 式可写成：

$$dG_{T,p} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots = \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.1-5)$$

我们知道，一切自然过程的进行都具有方向性。热量总是从高温传递到低温，直到温度相等时达到热平衡，因而可以用温度来判断热传递的方向；电流总是从高电位流向低电位，直到电位相等时达到平衡为止，因而可以用电位来判断电流流动的方向。现在，我们可以用化学位来判断化学变化的方向，即物质总是从化学位高的状态变到化学位低的状态，直到化学位相等时达到平衡。根据这种类比，Gibbs 将  $\mu$  叫做化学位，以表示可以把化学位之差当作化学反应的推动力，正如把电位差当作电荷转移的推动力那样。

例如，有一合成甲醇反应：



在等温等压下，当有  $dn$  摩尔甲醇生成时，必有  $2dn$  摩尔氢和  $dn$  摩尔一氧化碳消失。根据 (1.1-5) 式，此时反应的自由能变化为：

$$\begin{aligned} dG_{T,P} &= \sum_i \mu_i \cdot dn_i = \mu_{\text{CH}_3\text{OH}} dn - 2\mu_{\text{H}_2} dn - \mu_{\text{CO}} dn \\ &= (\mu_{\text{CH}_3\text{OH}} - 2\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{CO}}) dn \end{aligned}$$

如果反应物的化学位大于产物的化学位，即

$$2\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{CO}} > \mu_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

由于  $dn$  大于零，所以  $dG_{T,P} < 0$ ，这就表明，反应可自左向右进行；反之，则自右向左进行。

当反应达平衡时，反应物的化学位等于产物的化学位，即

$$2\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{CO}} = \mu_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

这也是该反应达平衡的条件。

将上述结果推广到一般的化学反应，则达到平衡的条件为：

$$(\sum \nu_i \mu_i)_{\text{产物}} = (\sum \nu_i \mu_i)_{\text{反应物}} \quad (1.1-6)$$

或写成：

$$\sum \nu_i \mu_i = 0$$

式中  $\nu_i$  为计量系数，并规定对反应物取负号，对产物取正号。

而反应自左向右能自然发生的条件为：

$$(\sum \nu_i \mu_i)_{\text{反应物}} > (\sum \nu_i \mu_i)_{\text{产物}} \quad (1.1-7)$$

要将化学位所表示的平衡条件进一步具体化，就要设法找出化学位与体系在平衡时的温度、压力以及组成之间的关系。

对于单组分的理想气体体系，根据化学位定义式 (1.1-4)，

由于  $n_j = 0$ ，故有

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = G$$

即对单组分理想气体，其化学位等于该物质在纯态时的摩尔自

由能。

对于等温过程( $dT = 0$ )，单组分理想气体体系中由于压力的微小变化引起的自由能变化，可通过上式和(1.1-2)式，得

$$dG = d\mu = -SdT + VdP$$

将 $V = RT/P$ 代入上式后得：

$$d\mu = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P \quad (1.1-8)$$

积分上式，得

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

由于自由能  $G$  的绝对值无法测得，故任何体系的化学位的绝对值亦无法测得。因此，假定以1大气压 ( $P_1 = 1$  大气压) 的理想气体作为标准态，并规定标准态的化学位为  $\mu^\circ$ ，那么上式就变为：

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln P$$

若体系是由多种气体混合而成，其中每种气体都可看作是理想气体，对于这种混合理想气体而言，各气体分子间除碰撞外，没有其它相互作用，其中某个气体的行为与该气体单独占有混合气体总体积时的行为相同。所以，混合气体中某个气体的化学位表示法与该气体在纯态时的化学位的表示法相同，即

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i \quad (1.1-9)$$

不过，式中的  $P_i$  为混合气体中某气体  $i$  的分压， $\mu_i^\circ$  为1摩尔某气体  $i$  当分压  $P_i = 1$  大气压时的化学位。

若分压用气体的摩尔分数表示，则应用分压定律  $P_i = x_i P$  代入上式，得

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P + RT \ln x_i$$

如果体系的温度和总压力不变，即  $RT \ln P$  也是常数，则可把它

合并到 $\mu_i^\circ(T)$ 中，从而得到一个混合理想气体中某组分*i*的化学位 $\mu_i$ 和它的摩尔分数 $x_i$ 之间的关系式：

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i$$

如果研究的是实际气体，则为了保持上式的简洁形式，Lewis提出用活度

$$a_i = \gamma_i x_i$$

代替上式中的 $x_i$ ，其中 $\gamma_i$ 称为活度系数。这样，混合实际气体中某组分的化学位的表式可写成：

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i \\ &= \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \end{aligned} \quad (1 \cdot 1-10)$$

等式右边第一、二项之和代表混合理想气体中某组分*i*的化学位，而第三项 $RT \ln \gamma_i$ 显然是代表实际气体与理想气体的偏差。

对混合理想气体来说， $\gamma_i = 1$ ，即 $a_i = x_i$ 。

(二) 化学反应等温式 设在封闭体系中进行如下所示的化学反应：



当反应进行时，尽管体系的总质量不发生变化，但反应物和产物的摩尔数却改变了。我们引进反应进度 $\zeta$ 的概念。当反应按照计量系数规定的量进行时，即*a*摩尔的A与*b*摩尔的B作用，生成*c*摩尔的C和*d*摩尔的D时，我们认为该反应的进度等于1，或者说，发生了一个单位的化学反应。如果反应进度为 $d\zeta$ ，那么根据(1·1-5)式，在等温等压下，一个在封闭体系中进行的微小的化学反应，其自由能的改变为：

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D$$

当反应进度为 $d\zeta$ 时，反应物A和B的量将分别减少 $ad\zeta$ 和 $bd\zeta$ ，而产物C和D则分别增加 $cd\zeta$ 和 $dd\zeta$ ，即