

化學程序動力學

Kinetics of Chemical Processes

原著：MICHEL BOUDART

張誠修・張鎡 編譯

復文書局

化學程序動力學

版權所有



翻印必究

中華民國六十五年六月初版發行

平裝 96元 - 精裝 元

著 作 者： M. BOUDART

編 譯 者： 張 誠 修 · 張 鎡

發 行 者： 吳 主 和

發 行 所： 復 文 書 局

地址：臺南市東門路421巷28號

電話：2 0 0 0 3 號

郵政劃撥帳戶32104號

No.28. LANE421 DONG-MEN ROAD
TAINA TAIWAN REPUBLIC
OF CHINA
TEL: 2 0 0 0 3

行政院新聞局登記證局版台業字第 0 3 7 0 號

序

化學動力學是有機與無機化學家們尋找化學反應性定量公式的一種工具，它也可以提供重要的數據，以便化學工程師去設計，操作，控制以及尋求反應器的最適狀況。

因此，化學動力學早已不是動力學家所專有的，動力學原理和理論在純化學與應用化學上被普遍的使用著，但即使越來越普遍，化學動力學並未在物理化學的課程上講授，頂多只是許多章中的一章而已。

本書就要將這一章擴展成一門完整的課程，僅講述重要的概念，並不著重任何特別型式的化學。所有的這些努力是要解釋A變成B再變成C的過程中動力學所牽涉到的原理。似乎很不幸的化合物A，B和C都是無臭，無味也無色的，但若他們有的話，本書的主題將是化學而不是化學動力學了。這樣限制主題希望能鍛鍊諸位在純理論或應用研究上有個真正有用的工具。所舉的例子是爲了避免有化學動力學僅是理論物理的旁支這樣的想法出現。

本書並不是給動力學者看的，也就是說本書並不包括最新發展的論題，如反應散射的研究及分子系統中能量傳遞速率等等。但在每一章中的概念和說明應使諸位相信本書並不是一本過時化學動力學的書。事實上，在古典化學動力學中活性是很廣泛的主題，需由各方面來了解，這要花約三百頁的篇幅才講得清楚。

最後一章的分析，選擇這個論題是由於我自己的喜好以及經驗，以及在普林斯頓，柏克萊和史丹福大學中數百名化學家及化學工程師的需要，在過去八年中，這方面的課程已在大學中開過課，現在收集於本書中。這些材料已在Humble 石油公司、ESSO 工程研究公司及Chemstrand 公司的進修課程上試驗過了。

對所有在工業界及大學中我的學生，我要謝謝他們所提供的關懷的批評，使我加深並改進我的動力學概念。

我也謝謝我的朋友及提供意見者：Hugh Taylor 先生提供主題，John Fenn 勸我再作研究，Richard Wilhelm 和 Charles Wilke 鼓勵我教化學工程師們這門課。對我的同事Robert J. Madix 小心的準備本書問題的解答更致謝忱。

史 丹 福 M. Boudart

化學程序動力學

目—錄

第一章	緒 論	1
1-1	化學動力學之範疇	1
1-2	反應度	6
1-3	反應速率	9
1-4	關於單獨反應速率函數的一般性質	12
1-5	理想反應器	17
1-6	攪拌一流動式反應器	18
1-7	理想管式反應器	25
1-8	反應速率的測定	28
第二章	基本步驟的化學動力學	31
2-1	基本步驟的定義	31
2-2	過渡狀態理論	34
2-3	基本步驟的反應速率	37
2-4	熱力學速率公式	40
2-5	碰撞理論和Arrhenius 方程式	46
2-6	速率和平衡	51
2-7	溶液中和熱力學非理想系統中的速率	54
2-8	摘 要	57
第三章	穩定狀態趨近：催化作用	59
3-1	單獨反應：X 開放式序列和封閉式序列	59
3-2	穩定狀態趨近	62

3-3	催化作用序列的動力學處理.....	67
3-4	連鎖反應的動力學處理.....	72
3-5	微視可逆性原則.....	75
3-6	聚合反應的動力學.....	77
第四章	穩定狀態下序列之簡化動力學.....	81
4-1	速率決定步驟.....	81
4-2	速率決定步驟的化學量數.....	86
4-3	速率決定步驟的遷移.....	93
4-4	速率決定活化中心.....	99
4-5	簡化動力學的混淆.....	102
第五章	反應網中的偶合序列.....	106
5-1	並聯的催化反應.....	106
5-2	串聯的催化反應.....	108
5-3	並聯的連鎖反應.....	112
5-4	串聯的連鎖反應.....	117
第六章	自身催化與阻化作用.....	120
6-1	反應速率的加速.....	120
6-2	分枝連鎖反應.....	123
6-3	退化的分枝反應.....	128
6-4	包括固體在內的反應.....	133
6-5	阻化作用 (Inhibition).....	135
第七章	化學動力學上不可忽視的輸送現象.....	140
7-1	膠凝效應與籠檻效應.....	141
7-2	器壁效應.....	145
7-3	滲透效應.....	150

7-4	熱爆炸、著火與安定性	157
第八章	均相動力學中的相互關係	161
8-1	Polanyi 關係式	162
8-2	Brönsted 關係式	167
8-3	Hammett 關係式：自由能的線性關係	172
8-4	補償效應	175
8-5	酸鹼催化作用中的酸度函數	178
第九章	非均相催化作用中的相互關係	182
9-1	非均勻表面的催化作用	183
9-2	活性與選擇性	188
9-3	Sabatier 原理	193
9-4	均相與非均相催化作用在動力學上的比較	198
第十章	反應網的分析	203
10-1	Neiman 動態追蹤技巧	204
10-2	一次可逆反應網的動力學行為：Wei 和Prater 方法	208
10-3	直線反應路徑的決定	214
10-4	反應速率常數的計算	218
10-5	以丁烷在鋁上的異構化說明	220
10-6	反應網的動態回應	229
索 引		239

第一章

緒 論

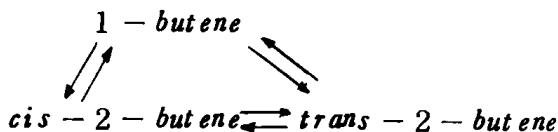
1—1 化學動力學之範疇

化學反應系統的動態發展是化學動力學的主要研究目標。更具體的說，化學動力學是測量並解釋反應速率的學問。研究所得之結果，可做為化學反應性理論的定量基礎。因此，化學動力學是一個用以探究分子活動狀態新知識的工具，而反應速率的測定本身並不是這門學問的最終目的。

化學動力學也是研究發展出新的程序的必備利器，它能够決定各組程序變數的數值，使得這些符合實際操作的要求。因此，化學動力學對理論化學家或化學工程師，都可說有相當大的用途。至於二者著重點的不同，可以從他們研究反應速率所提出問題的結構，一目瞭然。

通常來說，在一個化學反應系統中，有許多連續反應和平行反應同時發生著。我們把這個叫做反應網路，一個最簡單的三角形反應網路的

例子是丁烯的異構化：



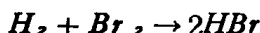
在生物化學中，像這類包含有成打平行和連續反應的網路，常常被稱為反應途徑。

研究動力學者的首要工作是鑑定各種反應和它們在網路中，恰當的排列組合。對這個網路所做的動力學分析，提供了很有價值的線索；來解決這個問題，同時也揭示了有關個別反應速率的情報。

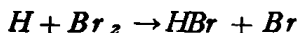
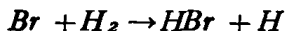
網路中每一個反應，都可以簡單的用一個參數——反應度（*extent of reaction*）來描述它的進展程度。（見次節）

為了簡化起見，我們通常把一個化學計量簡單反應（*A Stoichiometrically simple reaction*）叫做一個反應（*A reaction*），而避免使用一個簡單反應（*A simple reaction*）的簡稱。事實上，在許多情況下，一個反應並不如字面所表示的那麼簡單，它可能經過許多一連串的步驟，包括產生反應式中未寫出的中間產物。而要鑑定這些反應中產物以及確定適當的反應步驟，則是動力分析的核心問題。這是動力學者的第二項工作，但卻不是最後一項。

這一連串的反應步驟中，任何一個都是基本的，它代表著一個必經的分子反應。在本書中，基本步驟我們通常簡稱為步驟。舉一個化學計量簡單反應的例子——溴的氫化：



反應進行並不如同所寫的式子一般，而是經由二個連續的步驟，其中產生了氫原子和溴原子，雖然反應式中未寫出，但是在反應系統中，卻以極小的濃度實際存在著：

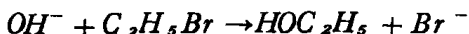


動力學者的第三項任務，則是利用直接或間接的方法去發掘個別步驟的反應速率。藉著理論的幫助，我們可以驗證每一個重組反應的詳細

化學計量，同時，關於化學反應性的知識，可以更有系統累積下來。

從這個角度來看化學動力學的話，「機構」(*Mechanism*) 或「模型」(*model*) 這兩個字都被有用意地摒棄了。「機構」或「模型」可以表示一個假設的反應網路，一個關於已知反應的可能反應步驟或是一個獨立反應步驟的立體化學假設路徑。既然研究網路，步驟和其先後關係，所用的探索的方法與目的是如此地不相同，我們就必須避免用「模型」或「機構」這些字，因為它們有著不負責任或虛幻臆測的不好含意在內。

反應系統中，從反應物生成產物，其中出現了許多中間產物，它們都達到了某一濃度，最後終於消失。相對於網路、反應、步驟的區別，我們也可將中間產物區分為三個不同種類。第一種具反應活性的中間產物，有著與反應物、產物相當的濃度和穩定性，這些中間產物出現在反應網路中，在甲烷的氧化反應中，甲醛 CH_2O 就是屬於這第一種中間產物的典型例子。另外，在一網路中，某一個反應的連續步驟裏，也有中間產物出現，這些要比第一種更具反應活性。它們通常以很少的濃度存在著，而且它們的生命期要比初反應物來得短多了。為了與第一種較穩定的中間產物區分清楚起見，我們把它們叫做活化中心(*active centers*)。在氫分子和溴分子的反應中，出現的氫、溴原子就是典型的活化中心。最後，我們討論到每一個從反應物到產物的基本步驟，都會經由一個叫過渡狀態(*transition state*) 的中間產物，由定義我們可以知道它們無法獨立分離，只能看成是過渡物種。一個最顯著的例子，就是在如下步驟中所形成的過渡狀態：



在 Fig 1.1.1. 中畫出了這個過渡狀態

因此，基本步驟的研究自然把它的焦點集中在過渡狀態之上。而且，一旦我們把反應系統的構造完全定義出來——從反應物的相互接近，經由過渡狀態，到生成物的分離，則我們可以說已經明白了這個基本步驟了。同時，這個步驟的動力學就代表著化學動力學的基石，也是化學

反應活性的最高度瞭解。

但是在大多數的情況下，用其他的方法研究反應，也可以得到關於理論或實際性質的知識，僅是把一個反應分解成幾個它的基本步驟，就可以得到關於活化中心的性質和反應活性的訊息。

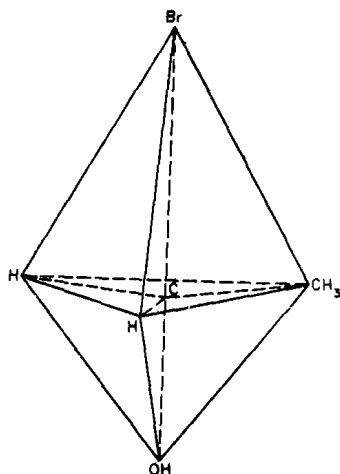
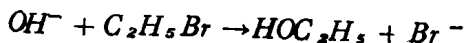


Fig1.1.1. 反應基本步驟：

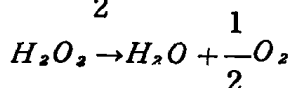
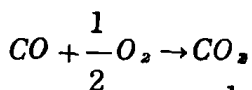
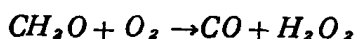
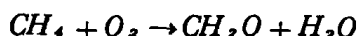


的過渡狀態，親核性取代物 OH^- 替代了離去的 Br^- 基。

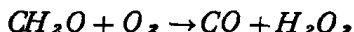
在早期的動力學研究中，所待解決的問題或多少帶有定性的性質。第一件工作就是將反應網路化解為各個單獨反應，同時確實瞭解參加反應的穩定中間產物的性質。

由研究工作的目的和這個主題的發展程度，可以決定用什麼方法來做動力學研究。在任何情況下，確定這個動力學探究的範圍，所要採用的適當方法和其限制，是非常重要的。

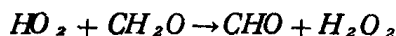
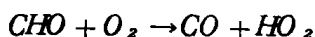
例如：我們考慮甲烷在 $700^{\circ} K$ 和平常氣壓下的氧化反應。系統從兩個穩定的反應物 CH_4 和 O_2 開始演變，到生成二個穩定的產物 CO_2 和 H_2O 為止，經過了一個共有四個連續反應的網路：



中間產物包括有甲醛 CH_2O ，過氧化氫 H_2O_2 和一氧化碳 CO 。爲了要蒐集足夠的證據來支持這一個反應網路，需要一些特殊的方法，這些我們將在第十章中加以討論。現在要再把每一個反應細分成一些基本步驟。例如：甲醛氧化生成一氧化碳和過氧化氫

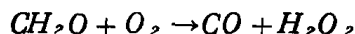
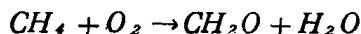


是經由連續的二個步驟發生的：



這其中包含了二個活化中心 CHO 和 HO_2 ，

在第三、第四兩章中，將討論關於諸如此類問題的動力學研究。第五章中，將要討論兩個反應之間，藉著參加反應的活化中心，行交互作用（*interaction*）或偶合（*coupling*），而產生的效果，譬如



甲烷因爲甲醛的存在，而產生的自身加速氧化反應，則在第六章加以解釋。在第二章中，我們可以找到關於基本步驟的動力學，最起碼的知識

。另外，許多有用的實驗關係式——在這個例子裏，可以很正確地，預測出甲醛的最高含量，這些在第八章中再細細討論，最後，就像所有的化學程序一樣，濃度和溫度的梯度（*gradients*），所造成的干擾，要加以嚴密的注意和控制。在許多像甲烷的氧化反應一樣的放熱程序中，有可能產生熱爆炸。在第七章中，提網挈領的討論了這些現象。

通常，所謂有機和無機反應的區分，或是同相和異相程序的辨別，本書中一概避而不用。但是，因為表面反應的許多特殊現象，我們另外有一章（第九章），特別來研究異相動力學。

在這一章的簡單介紹中，我們定義了反應速率，表示反應速率的數學函數，其一般性質，以及用以測量反應速率的理想反應器所具有之特性。

問 1-1-1

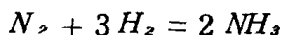
利用你自己有的有機，無機或普通化學之經驗，寫出一個關於網路的有力例子，同時把它解析為各個單獨反應和基本步驟。列出所有的穩定中間產生物和活化中心，如果可能，建議至少一個過渡狀態的結構。

1-2 反應度

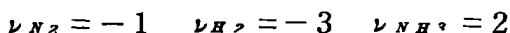
系統中，一個化學反應發生，通常（並不全是），我們可以寫出一個化學計量方程式，來說明它的變化。慣例都是按照如下之一般原則，寫出這個方程式：

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (1-2-1)$$

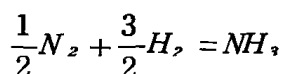
這和一般所採用的寫法——反應物在等號左邊，產物產寫右邊，其實是一樣的。而化學計量係數 ν_i ，則以正數表示產物，負數表示反應物。通常我們寫



如果我們把慣用的符號記在心中，則前一行的寫法較為常用：



另外一個被採用的表示法則是



選用那一種寫法，純粹是一個嗜好和方便的問題。有時候，為了方便起見，我們把方程式中，所感興趣的成份的化學計量係數，化簡為一。既然，在選用方程式的寫法上，沒有通用之慣例，那麼，在開始對一個反應做熱力學或動力學討論之前，我們總是必須把反應的化學計量方程式寫下才對。

現在，考慮一個不與環境交換質量的封閉系統，起初，成分 A_i 有 N_i^0 個莫耳。如果反應之進行，依照 (1-2-1) 的描述，則在任何時間 t ，各種成分 A_i 之莫耳數 N_i ，可用下式表示：

$$N_i = N_i^0 + \nu_i X \quad (1-2-2)$$

上式是定比定律的表示式，也是 X —反應度，這個參數的定義。 X 隨著時間而變化，當然是一反應變數。而反應度是一個與量有關的變數 (*extensive variable*) 則是它最大缺點，它會隨反應系的質量成正比變化。至於部分轉換率 (*fractional conversion*) f 則沒有這個缺憾。通常，反應物在最初，並沒有按照化學計量的比例存在著，因此，存在最少量的反應物，決定了最大可能的反應度 X_{max} 。這個成分就叫做界限反應物 (*limiting reactant*)，(以 l 表示之)，當 X 達到它的最大值 X_{max} 時， l 將被完全消耗掉：

$$0 = N_l^0 + \nu_l X_{max} \quad (1-2-3)$$

部分轉換率 f 則可以簡單定義為

$$f = \frac{X}{X_{max}}$$

而且可以由 (1-2-3) 計算而得：

$$f = (- \nu_i) \left(\frac{N_i}{N_{i^0}} \right) = 1 - \frac{N_i}{N_{i^0}} \quad (1-2-5)$$

許多其他的反應變數，可以由反應度，依相似方法推導出來，這裏只提出其中的兩個。

我們常用的轉換變數 (*conversion variable*) x ，和 X 有如下關係：

$$x = \frac{X}{V} \quad (1-2-6)$$

其中 V 是系統的體積。這個變數 x ，只有在反應進行中，系統的體積沒有變化時，才能使用。

另外一個反應變數，是在反應進行受到化學平衡的限制時使用的，有時叫做反應效率 (*efficiency of the reaction*)。

當熱力學變數使得 X 無法達到它的最大值 X_{max} ，卻只能趨近一個比 X_{max} 小的平衡數值 X_e ，則我們定義出反應效率為：

$$\eta = \frac{X}{X_e} \quad (1-2-7)$$

當一個反應受像如此的熱力學平衡的限制時，我們就說這反應是可逆的。當爲了實用目的而 X_e 與 X_{max} 相等時，這個反應則是不可逆的。反應 $X_e = X_{max}$ 的終點，仍舊可以看成是系統要努力達到的平衡點。

問 1-2-1

如果在一個封閉系統中，有幾個反應同時發生，各個反應都有它个

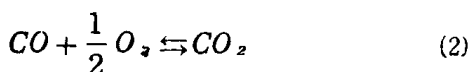
同的反應度。試把(1-2-2)式推廣，而能够應用在有 r 個不同反應同時發生的系統上。

問 1-2-2

把問1-2-1中所導出的一般方程式應用到如下之情況。一氧化碳以合乎化學計量的空氣量加以燃燒，因為是高溫反應：



此平衡反應必須加以考慮，另外還有主要平衡：



總壓力是一個大氣壓。在所要求之溫度下，反應(1)和(2)的平衡常數各是 $K_1 = 8.26 \times 10^{-3}$ 和 $K_2 = 7.9$ 。試問系統的平衡組成是如何？以莫耳分率表示之。

1-3 反應速率

考慮一個有均勻壓力、溫度和組成的封閉系統，其中有一個單獨化學反應發生，以(1-2-1)化學計量方程式表示之。定義於(1-2-2)的反應度 X ，隨著時間 t 而增加。反應速率則定義為

$$R = \frac{dx}{dt} \quad (1-3-1)$$

這個量可能是正的，也可能是零。當反應因某種因素而被抑止不能發生或是系統達到了平衡時， $R = 0$ 。

反應速率 R 和 X 一樣，也是系統的一個與量有關之特性。依照慣例，我們定義一個比速率（*specific rate*），由 R 除以系統的體積 V 而得：

10 化學程序動力學

$$r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad (1-3-2)$$

在文獻裏，有許多組單位被用來寫出反應速率 r 。最常用的是克-莫耳/升-秒。(1-3-1)和(1-3-2)兩個定義都十分廣義，對任何有均勻壓力、溫度和組成的空間區域都能成立。

如果系統的體積沒有隨著時間而變化的話， r 特別寫為 r_v 。在一般用法中， r_v 有兩種表示法。

既然在(1-3-2)中 V 現在是一常數，那 r 可以寫成：

$$r_v = \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (1-3-3)$$

因此在恒容狀態下的反應速率，恰恰等於轉換變數 x 對於時間的微分。

同時，把(1-2-2)微分，可得

$$dn_i = \nu_i dX \quad (1-3-4)$$

如果我們利用反應物或產物的莫耳濃度 C_i ：

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad (1-3-5)$$

和(1-3-4)式一起代入(1-3-2)中，則有：

$$r_v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (1-3-6)$$

因此可見在恒容狀態下的反應速率，是和莫耳濃度對時間的微分成正比的。當我們把比例係數——即化學計量係數定為1時，將導至一個不利的簡化式子，而可能造成錯誤。

$$r_v = - \frac{dC_i}{dt} \quad \text{對一特定反應物而言} \quad (1-3-7)$$

$$r_v = \frac{dC_i}{dt} \quad \text{對一特定生成物而言 (1-3-8)}$$

這種用法通常應該要避免不用，因為我們很容易忘記，這個反應速率的特殊定義是應用在那些反應物或產物之上。同時，我們要常牢記在心的就是， r_v 的表示法，只有在系統之體積維持恆定時，才能使用。

當一個反應不可能寫下它的化學計量方程式時，那麼 (1-3-7) 和 (1-3-8) 這兩個簡化的定義就足夠用了。如果系統體積並未保持不變，則如下之表示法 (1-3-9) 和 (1-3-10) 將被採用：

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad \text{對一特定反應物而言 (1-3-9)}$$

$$r = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad \text{對一特定生成物而言 (1-3-10)}$$

舉個例子說明：在像苯乙烯→聚苯乙烯這類的加成聚合反應，無法寫出一個唯一的化學計量方程式，反應速率則表示為：

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

其中 n 是單體 (monomer) 的莫耳數。

把上式和一般表示法比較之

$$(\nu_i) r = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (1-3-11)$$

上式是由 (1-3-2) 和 (1-3-4) 導證出來的，應用於界限反應物 l 。

到目前為止，我們只將注意力集中於同相反應，反應則發生在有均勻組成、溫度和壓力的封閉系統中。但有許多反應是屬於異相的，反應發生於兩個液相界面上、界於一個液相和一個固相界面之上。與量有關之反應速率 R 的一般定義 (1-3-1) 仍舊成立。爲了要使比反應速