

化學反應如何發生

著者：Edward L. King

譯者：易定博
潘可傳



臺灣中華書局印行

06-0

1

1010

G642

23

化學反應如何發生

著者 Edward L. King

譯者 易 定 博
潘 可 傳



00023659

室乃丁華百印行

中華民國六十八年一月三版
中華科學叢書第十一種

化學反應如何發生(全一冊)

基本定價：壹元柒角正

著者 Edward L. King
譯者 潘易可 傅博

中華科學叢書編輯委員(以姓氏筆劃爲序)

伍法岳 沈君山 沈慶春 李天培
林多樑 吳京生 吳家瑋 吳錦鉉
夏道師 浦大邦 許翼雲 趙曾珏
劉鑒 劉全生 鄭伯昆 錢致榕
瞿樹元



發行人 熊鈍 臺灣中華書局股份有限公司代表

本書局登記證字號
行政院新聞局局版
台業字第捌叁伍號
臺灣中華書局印刷廠
臺北市重慶南路一段九十四號

臺北市重慶南路一段九十四號

甲書

No. 8252

(實·廠)

中華科學叢書序

近代物理學，可溯源於十九世紀末年之氣體導電，X光，放射性等之研究。六十餘年來，基本物理中劃時代之發展，如一九〇〇年之量子論，一九〇五年之相對論，一九一三年之原子結構理論，一九二四——一九二八年間之量子力學，一九三幾年之原子核物理，一九三九年之原子核分裂。一九四六年介子之發現，及近十餘年來之基本粒子物理及物理學中之對稱定律等。常言「一日千里」，實不足以形容物理學發展之迅速。即從事一部門物理研究工作之學者，對其他部門之新發展亦時感脫節。故各國各部門科學皆有專書及期刊，由各門專家著述，對各部門工作之結果及發展之情形，作綜合性之報告、檢討及分析。此類著作，不僅便利同儕而已。

年來國人對科學及技術於建國之重要，了解漸深，一般青年，對科學、工程技術之興趣亦日趨濃厚。然限於環境，時或有望洋興嘆之感。增強在臺學校中科學教程，固為一基本工作，但以中文著述，介紹科學之新發展，為學校課外之補充讀物實為一極重要、極有意義之事。

我國留美學者：伍法岳、沈君山、沈慶春、李天培、林多樑、吳京生、吳家瑋、吳錦鎡、夏道師、浦大邦、劉鎔、劉全生、錢致榕、瞿樹元諸先生有鑑於此，曾決定從事科學叢書之編譯，各就其專長，選定寫作部門，目前除計劃於近期內陸續出版關於基本粒子，天文漫談，量子電子學，液態氦，高能加速器等五種外，並擬擴大科學部門，廣邀各方面學者專家從事著述。

叢書編輯委員會諸君，皆年青學者，學有專長，茲能熱心從事著述，為我國科學教育及青年效勞；而中華書局亦以服務精神發行科學叢書。筆者年來對我國科學教育，未嘗忘懷，祇以力不從心，無善可述，茲聞此叢書行將陸續出版，謹向國人介紹，並致個人欽佩喜慰之感。

吳 大 猷

一九六六年十月

譯 者 序

很快地，我們去國已經三年了，三年來家國之思不會稍減。唯一能感到安慰的是，有幸常能接觸些化學方面的新知識，看到點化學發展的新趨向。偶而在讀書思鄉之餘，引動了「野叟獻曝」的念頭，想逐譯一點介紹這方面新知識的書籍。不過，我們都有些自知之明，不敢輕於嘗試，以免貽笑方家，所以許久以來，也只是止於有這麼個念頭罷了。

一直到聽林多樑教授提起，中華科學叢書的旨趣，我們也覺得這是件非常有意義的工作。又一再承林教授的鼓勵，我們才不計孥鈍，期附驥尾。本書的逐譯從提筆開始，到完成全稿，不料竟長長的拖了一年之久。平日課業的繁忙，固是原因之一，但真正的困難在於我們手邊缺乏適當的中文譯名，得費許多周折去作考證的工作，在這兒我們願特別感謝紐約州立大學的許多位“活字典”同學。遺憾是仍然有些名詞，找不到適切的中文譯名，迫不得已，我們只好作最大膽又最小心的假設了。此外我們尤其希望謝謝仲博士澤京的一些可貴意見。

本書係為一套完整化學叢書中的一冊，專論化學動力學，其取材頗新，敘述由淺入深，相當容易了解。我們翻

譯此書也未嘗不是想借此機會學習一點東西。

潘 可 傳

易 定 博

一九六九仲夏於

紐約州立大學

化學系

XXXXXXXXXXXX

作者序言

XXXXXXXXXXXX

本書述及化學反應速率，反應所經途徑等等化學變化的動力觀，此等動力觀實為化學中之重要法則，知曉化學反應如何發生，不惟有其理論意義，兼亦有其實用價值。工業上，一化學程序之有效與否，端視反應速率之緩速，若能增加十倍反應速率，往往可以轉虧為盈。

本書旨在充作大學入門化學之部份教材。初學化學之學生應能求得相當成熟之化學動力學知識，並能了解如何以化學反應之實際過程解釋化學反應之速率，然後才能用此等原則去了解各無機物與有機物之化學。動力學為化學之基本課程，所以一些有關化學反應方面知識之論述，即令對不再進修化學之同學亦屬重要。對大學一年級之理科學生，此課程當更為重要。如將之延至大三或大四物理化學課中才講授則無疑是耽誤太久了。

本書所述理論與實驗各節，係針對已具高中化學及普通大一化學知識之學生為對象。書中所選各材料務求為彼等所能領悟。書中雖使用一些微積分符號，但均簡介其意義，讀者並不須先懂微積分。作者認為使學生了解反應速率式之意義，遠較能够積分各種反應式重要得多。

作者亦深望本書能對化學有關方面較高深之課程；
有啓發與補益之用。

譯者序.....	1
----------	---

作者序..... 3

I. 緒 論..... 1

II. 反應剖視之觀念..... 5

問題

III. 反應動力學.....133-1 反應速率觀念.....133-2 測量反應速率的方法.....18

問題

IV. 實驗速率式.....244-1 一次速率式.....264-2 以實驗確定更複雜的速率式.....32

4-3 二項速率式.....38

問題

V. 反應動力理論.....445-1 氣相反應.....44分子動力理論與雙分子碰撞頻率.....44反應速率的溫度係數.....52

複雜分子與簡單分子分解的動力比較.....63

5-2 液體溶液中的反應·····	68
5-3 位能曲線與反應速率·····	70
IV. 反應剖視·····	76
6-1 速率式之闡釋·····	77
次氯酸離子——碘離子反應·····	77
氰酸銨——尿素反應·····	82
過氧化氫——碘離子反應·····	84
銻(IV)——鉻(III)間之反應·····	87
零次反應·····	89
6-2 反應之化學計量闡釋·····	91
在水—酒精溶液中鹵丁三醇之溶劑解·····	92
問 題	
VII. 可逆反應與化學平衡·····	96
問 題	
VIII. 催化作用·····	102
8-1 藉互補反應而生之催化作用·····	103
8-2 酵素催化·····	106
8-3 非均態催化·····	110
8-4 藉自由基引發多分子聚合·····	113
問 題	
IX. 極快速反應之研究·····	117
9-1 流動法·····	117
9-2 振盪法·····	121
9-3 閃光分解法·····	125
問 題	
X. 利用同位素作反應動力與反應剖視之研究·····	128

10-1 追蹤劑之實驗	129
10-2 同位素之動力效應	132
問 題	
附錄：化學方程式, 等號與箭號 (雙向與單向).....	137
名詞彙編.....	139
.....	146



緒 論

化學反應有些發生很快，有些却又很慢。大多數的化學反應隨溫度升高而加速。解釋此種現象為本書宗旨之一。化學動力學 (Chemical kinetics) 為化學的一支，旨在討論化學反應的速率；其主題包括對反應速率作實驗研究，並闡明成為理論，然後藉理論以解釋實驗結果；並預測在尚未作過的實驗中，會發生何種情形。近來由於實驗技術的進步，本學科已具有全新的研究範疇。尤以快速反應 (Fast reaction) 為然。今日已能量出發生在千分之一秒，或更快的反應速率。圖 1-1 為一用於研究快速反應的實驗裝置。此外由於高速計算機的運用，能完成昔日幾不可能的計算，使化學動力學因之光大。

化學反應與太空技術 (Space technology) 亦有關係。當太空艙重行返回大氣層時，產生高溫，引起空氣組成成份發生化學反應，見圖 1-2。此類反應之吸熱速率，對於太空艙重返 (reentry) 時，所發生的熱量，可作適時的消散。當然除重返問題之外，太空航具必須昇空，供給火箭昇空推力，亦與放熱化學反應的動力學有關。

開始討論化學反應速率時，若干有關的基本問題，

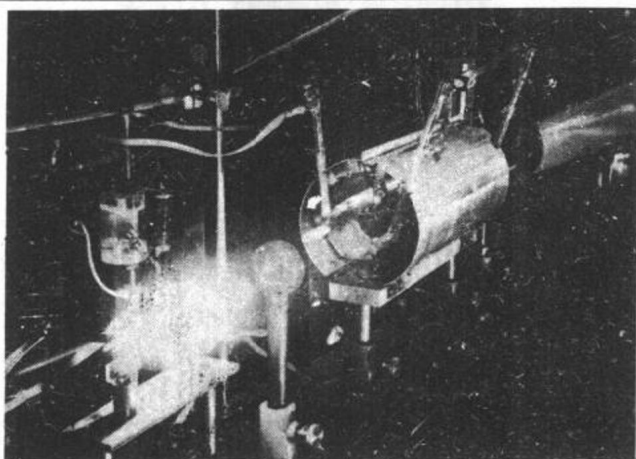
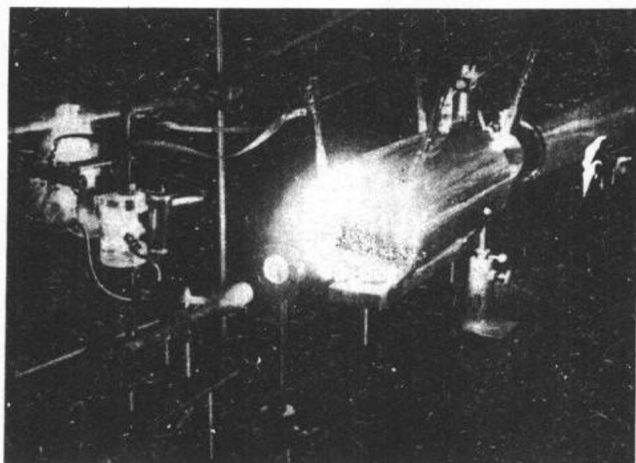


圖 1-1. 閃光分解 上圖示出，一強烈閃光，照射後，引起反應槽中起光化學反應。下圖則示出一枝檢閃光(**monitoring flash**)，其照射期甚短。閃光自閃光燈射出後，通過反應槽，而至上圖右側之光譜儀。反應槽因強光照射所生的不穩定物，可由其特有的光譜知曉。閃光分解的詳細討論，請參見第九章。(本圖係取自一九六〇年，五月號科學美國，並經其發行人認可翻印。)

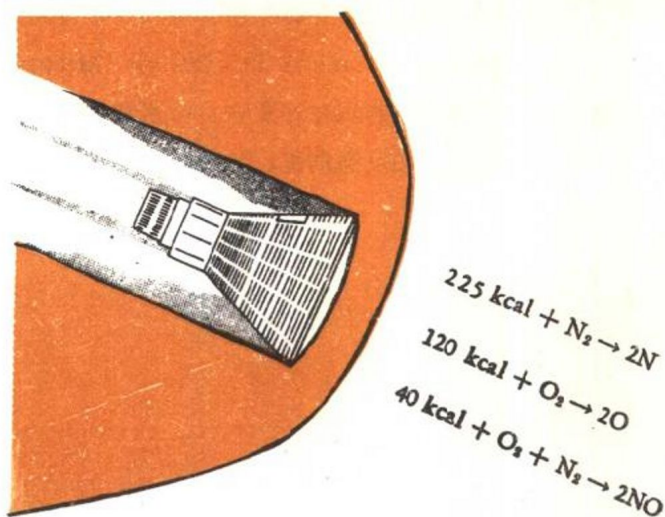


圖 1-2. 當太空艙重返大氣層時，一些可能發生的吸熱化學反應。

均應細加檢討。要了解一化學反應，必須先知道其反應物(Reactant)和生成物(Product)的成份。同時反應物和生成物的分子結構，也須確定，此點常導致不同程度的困難，除尋求有關反應物和生成物的組成和結構的資料外，尚須研究以下種種問題：

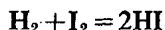
1. 在達到化學平衡以前，反應能進行到何種程度？
2. 有何熱效應伴隨化學反應而發生？
3. 溫度改變，如何影響平衡位置？
4. 反應發生究有多快？又反應速率如何隨濃度的變化而改變？
5. 反應究係一蹴而成？抑或係經由一連串步驟，只是其淨效果等於全反應 (Over-all reaction)？
6. 溫度之改變，會如何影響反應速率？

問題 1 至 3 與化學反應熱力學有關，4 至 6 則與反應動力 (Kinetics) 和反應剖視 (Mechanism) 有關。熱力學和結構祇在涉及時，作適當的敘述，而化學反應的動力，和反應剖視，將為本書的主要討論對象。



反應剖視(Reaction mechanism)之觀念

化學反應涉及化學鍵 (Chemical bond) 的生成和斷裂。在生成物中，各原子間的幾何關係，與反應物間的幾何關係不同。氣體氫和碘的混合物，即其一例。在此混合物中，一對氫原子結合在一起，一對碘原子也結合在一起，但當此混合物經化學反應後，則生成碘化氫¹：



經反應後，此系統中包含碘化氫分子，此分子由一氫原子與一碘原子結合而成。若在反應之前或反應之後去觀察此體系(圖2-1)，則不能發現變化中的歷程(Pathway)。一表明化學變化淨效果的平衡方程式，不過表明已消耗何種物質，及已產生何種物質。此種方程式並不能指出反應的歷程，更不會指出此種歷程的企圖。

反應歷程 (Reaction pathway) 亦稱反應剖視 (Reaction mechanism)，可由適當的實驗研究，以求瞭解。反應速率隨溫度變，隨反應物與生成物的濃度變，也隨不同之催化劑(Catalysts) 而變。此類情形，均為反應剖視

¹ 在化學反應中，如祇表示反應的化學計量關係，則用等號。