

化學反應工程講義

第一回

50348B-1



社團法
考友社
出版
發行

化學反應工程講義 第一回

目錄

第一講 化學反應速率.....	1
命題大綱.....	1
重點整理.....	2
一、化學反應速率式及化學計量.....	2
二、均勻反應的動力學.....	25
三、理想反應器.....	37
四、非理想反應器之模式.....	54
精選試題.....	58

第一講 化學反應速率

命題大綱

一、化學反應速率式及化學計量

- (一)化學反應速率式
- (二)反應速率

二、均勻反應的動力學

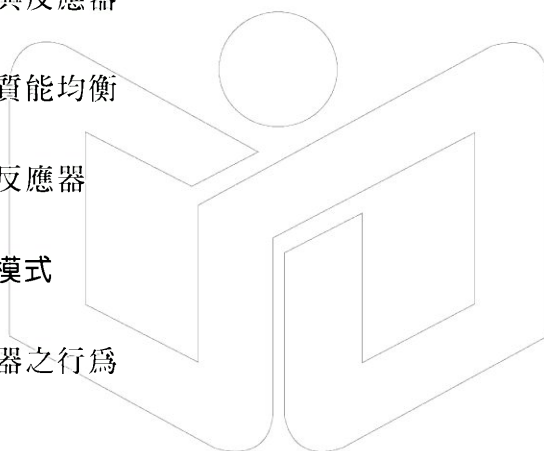
- (一)均勻反應動力學
- (二)化學反應分類與反應器

三、理想反應器

- (一)理想反應器的質能均衡
- (二)批式反應器
- (三)連續式攪拌槽反應器
- (四)塞流反應器

四、非理想反應器之模式

- (一)非理想流動
- (二)偏離理想反應器之行爲





一、化學反應速率式及化學計量

(一)化學反應速率式：

1.化學計量數：

(1)名詞解釋：

①化學計量：

利用化學反應式計算出反應物及生成物間的定量關係，即為化學計量。

②化學反應式 (chemical equation)：

用來描述在化學反應中參與的物質、計量關係，以及反應發生所需要的環境與條件。是以化學式及符號共同組合表示化學反應的式子。

③化學計量數 (stoichiometric number)：

A. 當在反應器中進行某個化學反應，以生產 C 和 D 的產品時，化學反應方程式 $aA + bB = cC + dD$ 中的 a 、 b 、 c 、 d 即為化學計量數。

B. 是根據物質不滅定律得來的。

④限制反應物 (limiting reactant)：

A. 在各反應物中，以最少化學計量存在的反應物稱為限制反應物。

B. 若化學反應是 100% 完全反應時，此種反應物會完全消耗殆盡。

⑤過量反應物 (excess reactant)：

A. 其用量超過與限制反應物完全反應所需理論量之反應物稱為過量反應物。

B. 一化學反應只有一個限制反應物，限制反應物以外的其他反應物均為過量反應物。

C. 過量百分率 (excess percent)：

(A) 通常用過量百分率表示過量反應物的實際用量：

亦即其超過與限制反應物完全反應所需理論量之值，除以與限制反應物完全反應所需理論量所得之百分率。

(B) 數學式：

$$\% \text{ 過量} = \frac{\text{實際量} - \text{與限制反應物完全反應所需理論量}}{\text{與限制反應物完全反應所需理論量}} \times 100\%$$

(2)轉化率 (conversion) :

①定義為某一反應物轉變為生成物的百分比：

$$\text{轉化率} = \frac{\text{開始反應後的某個時間，反應物 A 消耗掉的量}}{\text{開始反應時，反應物 A 的量}}$$

②意義：

A. 還沒反應時，轉化率為零。

B. 達到完全反應時轉化率為一。

③同一反應式中，針對不同反應物，計算得轉化率可能不同。

(3)產率 (yield) :

①定義：

A. 對單一反應物及產物而言，產率為最終產物之質量（或莫耳數）除以最初反應物之質量（或莫耳數）。

B. 數學式：

$$\text{產率} = \frac{\text{特定產物之質量或莫耳數}}{\text{其他產物之質量或莫耳數}}$$

②若反應物及產物超過 1 個以上時，必須清楚註明係針對何種反應物及產物。

(4)反應熱：

①在化學反應過程中，經常伴隨著反應熱產生：

A. 如果是吸熱反應 (endothermic reaction)，會使整個系統溫度下降。

B. 如果是放熱反應 (exothermic reaction)，則系統溫度上升。

②一般把放熱反應的反應熱定為負值；吸熱反應定為正值。

③造成反應溫度高低的因素：

A. 反應熱。

B. 外界加熱或冷卻之速率。

C. 進料速率及出料速率。

D. 反應物及生成物的熱含量。

2. 化學反應速率 (r) :

(1)反應速率定義：

①定溫下，單位時間內反應物或生成物的變化量：

A. 單位時間內反應物的消耗量或單位時間內生成物的生成量。

B. 以符號 R 或 r 表示：

$$r = \frac{\text{反應物的消耗量}}{\text{時間變化量}} = - \frac{\Delta[\text{反應物}]}{\Delta t}$$

$$= \frac{\text{生成物的生成量}}{\text{時間變化量}} = \frac{\Delta[\text{生成物}]}{\Delta t}$$

C. 反應速率恆為正，故在表示 $\Delta[\text{反應物}]$ 時，必須在其前面加上負號。

(A) 反應物量總是隨反應進行而減少，為保持反應速率為正，在反應速率前賦予負號。

(B) 生成物量則隨反應進行而增加，反應速率取正號。

D. 反應區域是實際反應進行的場所：

(A) 均相反應過程、大多數的氣液相非均相反應過程和部分液液非均相反應過程的反應區域通常取反應混合物總體積。

(B) 氣固相催化反應過程的反應區域通常取反應的表面積。

E. 反應速率的單位取決於反應量、反應區域和反應時間的單位。

②反應速率的單位：

$$r = \frac{\text{濃度改變量}}{\text{時間改變量}} = [\text{濃度}][\text{時間}]^{-1}$$

A. 濃度改變量單位：

(A) 固體或液體：g 或 mol。

(B) 氣體：atm、mmHg、cmHg、M。

(C) 水溶液：M。

B. 常見的反應速率單位：

(A) 濃度 / 時間：

常用於水溶液及氣體，例如：M/sec 或 $M \cdot s^{-1}$ 或 $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ 等。

(B) 壓力 / 時間：

常用於氣體，例如：mmHg/sec 或 atm/min 等。

(2)反應速率的表示法：

①方程式 $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ：

A. 物種：A、B 為反應物，C、D 為生成物。

B. a 、 b 、 c 、 d 為各物種之係數。

C. 時間：初時間以 t_1 表示；末時間以 t_2 表示。

D. $[]$ ：該物種在水溶液中的體積莫耳濃度或該氣體在容器中的體積莫耳濃度。

E. P ：該物種於容器中之分壓。

②表示法：

A. A 消耗速率：

$$r_A = -\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ 或 } -\frac{\Delta P_A}{\Delta t}$$

B. B 消耗速率：

$$r_B = -\frac{[B]_2 - [B]_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \text{ 或 } -\frac{\Delta P_B}{\Delta t}$$

C. C 生成速率：

$$r_C = \frac{[C]_2 - [C]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} \text{ 或 } \frac{\Delta P_C}{\Delta t}$$

D. D 生成速率：

$$r_D = \frac{[D]_2 - [D]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \text{ 或 } \frac{\Delta P_D}{\Delta t}$$

(3)反應速率與係數關係：

①關係：

$$r_A : r_B : r_C : r_D = a : b : c : d$$

$$r = \frac{1}{a} \times \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \times \frac{-\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \times \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \times \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

②原則：

A. 若指明物種（例如 r_A ， r_B ...）則不須考慮係數。

B. 若未指明物種則反應速率（ r ）須考慮係數。

(4)反應速率和濃度的關係：

①假設 A 和 B 要發生化學反應：

A. 則 A 分子和 B 分子必須有碰撞才會產生化學反應。

B. 分子的碰撞機會和該反應物的濃度有關。A 或 B 的濃度愈高時，碰撞的機會愈多，因此反應愈快。

② 碰撞學說 (collision theory) :

A. 有效碰撞 (effective collision) :

(A) 反應粒子必須相互碰撞，才能發生反應，但碰撞不一定會起反應，只有極少數的碰撞會引起反應，能發生反應的碰撞則稱為有效碰撞。

(B) 有效碰撞只佔少數，大部分的碰撞由於動能不足或位向不合，未能引起反應，稱之為無效碰撞。

B. 有效碰撞的條件：

(A) 反應粒子要有足夠的能量：

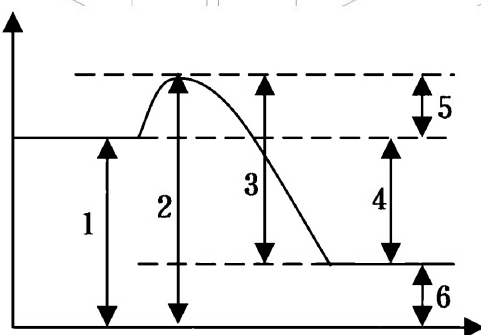
a. 粒子欲發生有效碰撞所需的最低動能稱為低限能 (threshold energy)。

b. 動能大於低限能以上的粒子相互碰撞，才足以跨越反應所需之最低位能門檻，即活化能，進而進行反應。

(B) 反應粒子要有正確的碰撞位向：

粒子碰撞時的位置和方向需正確，亦即需要破壞的化學鍵所處的部位恰好被碰撞。

C. 以位能為縱軸，反應途徑為橫軸作圖：



圖() 活化能及位能示意圖

(A) 圖例說明：

a. 1 為反應物的位能。

b. 2 為活化錯合物的位能。

c. 3 為逆反應的活化能。

d. 4 為反應熱。

e. 5 為正反應的活化能。

f. 6 為生成物的位能。

(B)活化錯合物 (activated complex) :

a. 又稱為活化複合體 :

(a)是一種暫時性的複合體 :

I 介於反應物與生成物之間的過渡物質。

II 當粒子具有足夠的動能互相碰撞而發生反應時，彼此先結合形成的暫時性複合體。

(b)具有高能量，化性極不穩定。

b. 特色 :

(a)活化複合體為「新的化學鍵部分形成」、「舊的化學鍵部分破壞」的過渡狀態。

(b)活化複合體為位能最高的過渡狀態，可分解為生成物或回復為反應物。

D. 活化能 (activated energy) :

(A)係指活化錯合物與反應物或生成物之間的位能差，以 E_a 表示 :

a. 正反應活化能 (E_{af}) = 活化錯合物與反應物的位能差

b. 逆反應活化能 (E_{ar}) = 活化錯合物與生成物的位能差

(B)意義：為發生有效碰撞的粒子必須克服的能量障礙 :

a. 當碰撞粒子的動能超越低限能時，才能克服活化能的障礙而形成活化複合體，亦即活化能的大小與低限能相等。

b. 活化能與低限能之關係 :

低限能為動能的需求，而活化能為位能的障礙。

(C)影響活化能大小的因素 :

a. 反應物本性。

b. 反應途徑。

c. 催化劑。

(D)性質 :

a. 活化能與溫度、濃度無關。

b. 活化能的大小會影響反應速率的大小 :

活化能愈大，反應速率愈慢；活化能愈小，反應速率愈快。

c. 是一種位能的差值，且恆為正值（活化能必大於 0） :

但放射性元素衰變時的活化能為零，即不需要能量也可產生衰變反應。

d. 無法得知活化複合體、反應物及產物的真正能量，只能得

知三者之間的相對大小。

e. 活化能與反應途徑有關：

反應途徑改變時，正逆方向的活化能同時改變，使正逆方向的反應速率同時改變，但反應熱不變，故反應熱不能影響反應速率。

(E) 活化能與反應熱 (ΔH)：

a. $\Delta H = \text{正反應活化能} (E_{af}) - \text{逆反應活化能} (E_{ar})$

b. 若 $E_{af} > E_{ar}$ ：

$\Delta H > 0$ (吸熱反應)，逆反應較正反應容易進行。

c. 若 $E_{af} < E_{ar}$ ：

$\Delta H < 0$ (放熱反應)，正反應較逆反應容易進行。

d. 反應熱的大小與活化錯合物之位能無關，亦即與活化能高低、反應速率無關。

e. 活化能並不表示反應過程中吸收或放出的熱量，而只表示使反應分子達到活化態所需的能量，故與反應熱效應並無直接的關係。

(F) 活化能與反應速率之關係：

a. 活化能大的反應：

反應速率較慢，即其速率常數較小。

b. 活化能小的反應：

反應速率較快，即其速率常數較大。

③ 速率定律：

A. 定義：

反應物粒子濃度愈高，發生有效碰撞的機率愈多，反應速率愈快，故反應速率與反應物濃度的定量關係，稱為速率定律。

B. 速率定律表示法：

(A) 反應物濃度與反應速率之定量關係式，稱為反應速率定律式。

(B) 若反應式為： $aA + bB \rightarrow cC$

a. 濃度表示法：

$$r = k[A]^m[B]^n$$

b. 分壓表示法：

$$r = k \cdot P_A^m \cdot P_B^n$$

(C)例如：

a. $r = k[A]^0[B] = k[B]$ ：

(a)此反應相對於 A 項是零級反應，而相對於 B 項則是一級反應，且整體上也是一級反應。

(b)這個反應的速率不會受到 A 濃度值所影響。

b. $r = k[A][B]^2$ ：

(a)當[B]維持固定時，若 A 濃度由 1M 倍增到 2M，則反應速率也會增快 2 倍。

(b)當[A]維持固定時，若 B 濃度從 1M 倍增為 2M，則反應速率會因為該指數項的次數等於 2，所以增快為 4 倍。

C. 速率定律式中所用的物種可以是反應物、生成物、催化劑或溶劑，但不可用中間產物。

D. m、n 分別稱為 A、B 的級數：

(A)此反應對反應物 A 而言，是 m 級。對反應物反應物 B 而言，是 n 級。

(B)對全反應而言，反應是 (m+n) 級

(C) m 值、n 值與方程式中的係數 a、b 無關，須由實驗決定。

(D) m 值、n 值未必等於反應物的化學計量係數，可為整數，亦可為零或分數或負值。

(E)反應級數越大，表示反應速率受該成分濃度變化的影響越大。

E. 意義：

(A)從反應物的濃度與反應的初速率，可決定反應級數與速率常數。

(B)反應級數通常是由反應物濃度項測量得到，而不是根據產物濃度項。

(C)可藉由反應級數更明確瞭解到反應速率與反應物濃度之間的函數關係。

④速率常數 k (rate constant)：

A. 單位：

(A) k 之單位不固定，在不同的反應級數下，有不同的單位。

(B)隨濃度之次方項（即級數）改變，即 $M^{1-(m+n)}s^{-1}$ ，例如：

$$M^{1-(m+n)}t^{-1} \text{ 或是 } mmHg^{1-(m+n)}t^{-1}$$

B. 可利用 k 之單位求出反應之總級數：

反應總級數	k 之單位（濃度）	k 之單位（分壓）
0	$M \cdot t^{-1}$	$mmHg \cdot t^{-1}$

♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥
♥ 精選試題 ♥
♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥

- (D) 1. 當催化劑使用於某一化學反應，下列各項特性中，何者與之無關？ (A) 反應機構 (B) 活化能 (C) 反應速率 (D) 分子動能分佈曲線。
- (A) 2. 下列因素會影響到化學反應時所釋放或吸收熱量的多寡，何選項無法由外力控制？ (A) 反應熱 (B) 反應溫度 (C) 反應壓力 (D) 反應物數量。
- (B) 3. 下列有關於溫度效應之敘述，何者正確？ (A) 升高溫度可使超越低限能分子變多 (B) 不論正向或逆向反應，升高溫度，反應均加速 (C) 升高溫度碰撞頻率增加是使反應加速的主要原因 (D) 活化能愈大的反應，反應速率受溫度的影響愈小。
- (A) 4. 一化學反應達到平衡時，下列敘述何者有誤？ (A) 反應溫度不穩定仍會改變 (B) 分子維持運動 (C) 正逆反應速率相同 (D) 成分濃度不變。
- 【解析】化學平衡的特徵：
1. 化學平衡存在於可逆反應中。
 2. 正反應與逆反應速率相等。
 3. 是動態平衡，雖然宏觀下物質的量不再改變，但實際上是物質不斷反應與生成。
 4. 宏觀下反應物與生成物的物質的量恆定不再改變。
 5. 條件改變，化學平衡就可能移動。
 6. 一個化學平衡只存在於一個閉合系統，沒有物質的進入或離開。
- (D) 5. 在一可逆反應中，加入某催化劑以促進反應速率，則其功用為何？ (A) 減低逆反應速率 (B) 改變反應的粒子數目 (C) 僅促進正反應速率 (D) 同時促進正逆反應速率。
- (D) 6. 反應速率常數的值不會受到下列何因素的改變而影響？ (A) 溫度 (B) 催化劑 (C) 溶劑 (D) 反應物濃度。
- (A) 7. 溫度升高使反應速率增加的原因，不包括下列何選項？ (A) 活化能降低 (B) 分子碰撞次數增加 (C) 分子運動速率增加 (D) 具有高動能的分子數增加。

【解析】溫度升高，主要增加高能粒子數以及有效碰撞次數。

- (B) 8. 催化劑不會改變下列何者？ (A) 低限能 (B) 反應熱 (C) 反應速率 (D) 活化能。
- (A) 9. 由於增高溫度而增快反應速率的主要原因為何？ (A) 具有高能量分子的分率隨溫度增高而增大 (B) 在較高溫時，分子碰撞頻率增加 (C) 反應物分子的壓力增高 (D) 活化能隨溫度增高而降低。
- (B) 10. 在定溫下，當某一反應之反應速率降低至其初速率的 $1/4$ 時，反應物濃度恰等於初濃度之一半，則此反應之反應級數應為？ (A) 1 級 (B) 2 級 (C) 3 級 (D) 4 級。

【解析】 $\frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^m$
 $m = 2$

- (D) 11. 下列有關溫度影響反應速率之敘述，何者正確？ (A) 反應速率與反應之溫度成正比 (B) 增加溫度，只增加吸熱反應之速率 (C) 增加溫度，可降低反應之活化能 (D) 增加溫度，可增加反應物之有效碰撞次數。
- (B) 12. 下列有關碰撞反應之敘述，何選項有誤？ (A) 化學反應之發生必須由粒子進行碰撞反應 (B) 濃度越大，其碰撞頻率越小 (C) 碰撞之各粒子必須具有足夠能量及正確方位才是有效碰撞 (D) 兩反應粒子碰撞，動能減少，位能增加，而產生一種暫時性的結合體，稱為活化錯合物（或活化複合體）。
- (C) 13. 下列有關碰撞學說之敘述，何選項正確？ (A) 發生碰撞的反應物粒子，具有足夠的能量就能夠發生化學反應 (B) 發生碰撞之反應物粒子的能量稍微不足，但若具有正確的碰撞方位也是可以發生反應 (C) 發生碰撞的反應物粒子，需要具有足夠的能量及正確的碰撞方位才可以發生反應 (D) 在反應容器內之反應物粒子，大部分均具有足夠的能量而形成活化錯合體。
- (A) 14. 下列有關催化劑之敘述，何選項正確？ (A) 由於催化劑的加入，使得反應所需之活化能降低，因此可使反應速率加快 (B) 催化反應中，若是反應物相同，則雖用不同的催化劑，均可以得到相同產物 (C) 催化劑可同時催化正、逆反應，縮短達成平衡的時間，進而提高產率 (D) 催化劑可與反應物結合成能量較低的活化複合體，因而改變分子動能分布曲線，使得反應加速。
- (C) 15. 下列有關催化劑之敘述，何選項有誤？ (A) 催化劑主要是可以改變反應