

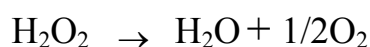
2.4. 催化反應動力學 - H₂O₂ 分解反應

催化系統分為兩大類別，一是均勻性催化作用(homogeneous catalysis)，當催化劑與反應物同相(phase)且沒有相界面存在；另一是非均勻性催化作用(heterogeneous catalysis)，當相界面存在以使催化劑與反應物分隔[45]。

在作動力學研究時，一般用直接或間接的方法去測定不同時間下反應物或生成物的濃度。如何用一個方程式去表示反應速率和物質濃度的關係，必須先決定它的反應次數，同時以求得它的速率常數。

2.4.1 反應速率

靜態催化反應的研究方式是將反應物置入特定容積內，當反應進行時，反應物的濃度隨時間增加而減少，而生成物的濃度隨時間增加而增加，反應速率是反應物或生成物在單位時間內的濃度變化，其單位為 mol/l · sec。在 H₂O₂ 分解反應中，



每一個 H₂O₂ 分子反應後必有 1/2 個 O₂ 分子生成，故 H₂O₂ 的消失速率必為 O₂ 的生成速率的二倍，如圖 2-20 為反應物濃度及生成物體積對時間的函數曲線。

$$\mathfrak{R}_{\text{H}_2\text{O}_2} \equiv -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = 2\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \equiv 2\mathfrak{R}_{\text{O}_2}$$

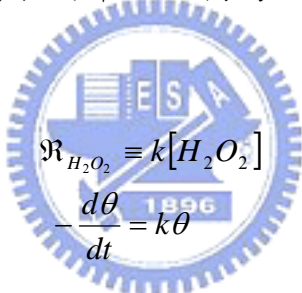
$$\begin{aligned}\theta_0 - \theta(t) &= 2n_{O_2} \\ \theta(t) &= \theta_0 - 2 \times \frac{1 \text{ atm} \times V(t)}{RT}\end{aligned}\quad (2-5)$$

其中 θ_0 ：反應開始時($t=0$)， H_2O_2 的初始毫莫耳數(mmol)

$\theta(t)$ ：經 t 時間後，尚存 H_2O_2 的毫莫耳數為 θ (mmol)

$V(t)$ ：經 t 時間後，生成 O_2 的體積為 V (ml)

有些反應速率與反應物濃度的若干次方成比例，一般反應次數是由實驗求得的，在 H_2O_2 分解反應中，有文獻[42]指出假設它為擬均相一級反應(pseudo-homogeneous first-order reaction)，(2-6)式為所表示的反應速率方程式，其中所含的常數 k 稱為化學反應的速率常數，單位為 sec^{-1} 。



$$\begin{aligned}\mathfrak{R}_{H_2O_2} &\equiv k[H_2O_2] \\ -\frac{d\theta}{dt} &= k\theta\end{aligned}\quad (2-6)$$

將上式積分後即得 θ 對 t 的函數方程式，然後將這方程式與實驗所得相比較，如果符合則可利用簡單的繪圖法來決定速率常數的值，如圖 2-21，所有各點均應在通過原點的直線上，其斜率為 k 。

$$\frac{d\theta}{\theta} = -kdt \quad , \quad \theta = \theta_0 e^{-kt} \quad , \quad \ln \frac{\theta_0}{\theta} = kt \quad (2-7)$$

追蹤一化學反應過程的方法有很多種，本實驗採用最簡便的方法是用計時器在每隔適當的時間測定生成物 O_2 的體積 $V(t)$ ，再利用(2-5)式去求得 $\theta(t)$ ，但由於此化學反應牽涉到氣體且在反應前後分子數目不同，可能會有壓力的改變，所以必須導出一簡單計算公式來修正

它。實驗裝置如圖 3-3，



$$\theta_0 \qquad \frac{1}{2}(\theta_0 - \theta(t))$$

(1)反應前： $P_0V_{\text{air}} = n_{\text{air}}RT$

$$V_{\text{air}} = V_{\text{空瓶}} - V_{\text{磁石}} - V_{\text{KOH}}$$

$\gamma = \text{U 型管中較細側的長度/體積比例}$

$\gamma' = \text{U 型管中較粗側的長度/體積比例}$

(2)空白試驗：當 13wt% 的氫氧化鉀溶液 30ml 加入 2ml 的 1.15M 雙氧

水溶液時，液面會降至 a ml，此時兩側液面差 $a(\gamma + \gamma')$ 公分，如圖

2-22 所示，表示加入 2ml 雙氧水溶液後 ($t=0$ ，在未釋出氧氣之前)

受壓之空氣體積 $V_i = V_{\text{air}} - (2 - a)$

(3)反應後：量測生成物 O_2 的體積 $V(t) = S(t) - a$ ，其中 $S(t)$ 為 U 型管

之刻度讀數，且由 $V(t)$ 代入下列公式而求得 $\theta(t)$

$$PV = (n_{\text{O}_2} + n_{\text{air}})RT = \left[\frac{1}{2}(\theta_0 - \theta(t)) + n_{\text{air}} \right] RT = \frac{1}{2}(\theta_0 - \theta(t))RT + P_0V_{\text{air}} \quad (2-8)$$

$$\Rightarrow \left(1 + \frac{(\gamma + \gamma')S(t)}{1033} \right) (V_i + V(t)) = \frac{1}{2} \Delta \theta RT + P_0V_{\text{air}}$$

(4)反應終止：當 $t \rightarrow \infty$ 時， $V(t)^\infty$ 代入 (2-8)，可求得 θ_0

$$\left(1 + \frac{(\gamma + \gamma')S(t)^\infty}{1033} \right) (V_i + V(t)^\infty) = \frac{1}{2} \theta_0 RT + P_0V_{\text{air}} \quad (2-9)$$

[範例]：以 H_2O_2 分解反應在 15 下，

$$V_{\text{air}} = V_{\text{空瓶}} - V_{\text{磁石}} - V_{\text{KOH}} = 261(\text{ml})$$

$$P_0V_{\text{air}} = n_{\text{air}}RT = 1 \times 261 = 261(\text{atm} \cdot \text{ml})$$

$$\gamma = \frac{30\text{cm}}{21.9\text{ml}} = 1.37\text{cm/ml} \quad , \quad \gamma' = \frac{30\text{cm}}{31.25\text{ml}} = 0.96\text{cm/ml}$$

當 30ml KOH+2ml H₂O₂ 時，液面會降至 1.7 ml，此時兩

側液面差~4cm，表示受壓之空氣體積 V_i=260.7(ml)

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{2.33V(t)+4}{1033}\right)(260.7 + V(t)) &= \frac{1}{2}\Delta\theta(0.082 \times 288) + 261 \\ 2.33V(t)^2 + 1644V(t) + 733 &= 12200\Delta\theta \end{aligned}$$

由於催化劑與反應物仍有相界面存在，屬非均勻性催化作用，但考慮溶液中溶出金屬離子濃度的同相效應，故需由(2-7)式之 k 對 W_{cat} 作圖以求得 k_{hom} 與 k_{het}。如圖 2-23，所有各點均應在接近直線上，其斜率為 k₁，截距為 k₂[C]。

$$\begin{aligned} -\frac{d\theta}{dt} = k\theta &= \frac{k_{\text{hom}}[C] + k_{\text{het}}aN}{V_{\ell}}\theta = \frac{k_{\text{hom}}[C] + k_{\text{het}}A}{V_{\ell}}\theta \\ &= \frac{k_{\text{hom}}[C] + k_{\text{het}}(S_{\text{BET}}W_{\text{cat}})}{V_{\ell}}\theta \end{aligned} \quad (2-10)$$

$$\therefore k = \frac{k_{\text{hom}}[C] + k_{\text{het}}(S_{\text{BET}}W_{\text{cat}})}{V_{\ell}}$$

$$\Rightarrow k = k_1[C] + k_2W_{\text{cat}}$$

$$\text{其中 } \bar{a} = \int \frac{4\pi r^2 \cdot dN(r)}{N} = 4\pi r^2 \cdot N = A \quad , \quad 4\pi r^2 = \frac{A}{N} = a$$

a：分散在溶液中每一個催化劑分子的表面積(m²/個)

N：分散在溶液中的催化劑分子個數

V_ℓ：溶液的體積(l)

S_{BET}：由 BET 求得之催化劑的比表面積(m²/g)

W_{cat}：催化劑的重量(g)

2.4.2 Arrhenius 定律

動力學上研究反應可分幾方面，其中反應速率和物質濃度的關係已在 2.4.1 討論過了。另一個重要的關係是反應速率常數與溫度的關係，一般稱之為 Arrhenius 方程式： $k = Ae^{-\Delta E_a/RT}$ ，其中 A 通常稱為“頻率因素” (frequency factor)，單位與速率常數一樣， E_a 為活化能，通常用 KJ/mol 來表示。活化能可由實驗求得，如圖 2-24，取速率常數的對數與絕對溫度的倒數作圖應得一直線，其斜率等於 $-E_a/R$ 。

$$k = Ae^{-\Delta E_a/RT}$$
$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (2-11)$$

2.4.3 補償作用 (Compensation effect)

利用一系列不同觸媒進行同一反應之研究或以同一觸媒進行一系列不同反應之研究，當引用 Arrhenius 方程式時，常會發現 E_a 和 A 值會同時增加或同時減少，表示二者之間的變化都會對另一方造成部分的變化“補償”。

文獻[42]指出，在 H_2O_2 分解反應系統中，A 和 E_a 之間的關係式可表示為： $\ln A = mE_a + c$ ，意指著在某個特殊溫度(T_i)時，可能所有反應的速率常數都相等， T_i (isokinetic temperature) $= \frac{1}{Rm}$ ，當 $T > T_i$ 時，反應速率愈快者，其活化能愈高；反之，當 $T < T_i$ 時，反應速率愈快者，其活化能愈低。

由反應速率理論來看[45]：

$$k = \frac{KT}{h} e^{\Delta S^*/R - \Delta H^*/RT} \quad (2-12)$$

其中 $K=R/N$ ，為波茲曼常數(Boltzmann constant)

h ：普朗克常數(planck constant)

S^* 與 H^* ：反應物與活化複體(activated complex)間的熵差和焓差。

在均勻相(homogeneous series)反應系統中，常常觀察到真的補償作用，也就是說溶質和溶劑間的強鍵結，會使熱焓降低導致分子的振動和轉動自由度受到限制，因此也使熵降低。在非均勻相(heterogeneous series)反應系統中，也存在著補償作用，如果利用不同鍛燒溫度的一系列觸媒來研究一個反應，一種解釋是改變鍛燒溫度會改變活性位置的數目和活化能；另一種可能是分子會在周圍的環境進行表面擴散而進入反應活性位置，當溫度升高時，表面的擴散速率也隨之增加，但脫附速率也同時增加。

如果以下兩種情況出現的話，可能稱之為“假的補償作用”：

- (1)如果 T_i 是發生在所量測之溫度範圍中的話，則會由於實驗數據的散列，可能得到錯誤的結果；
- (2)如果是在一個很窄的溫度範圍內量測的，其誤差值可能相當大。

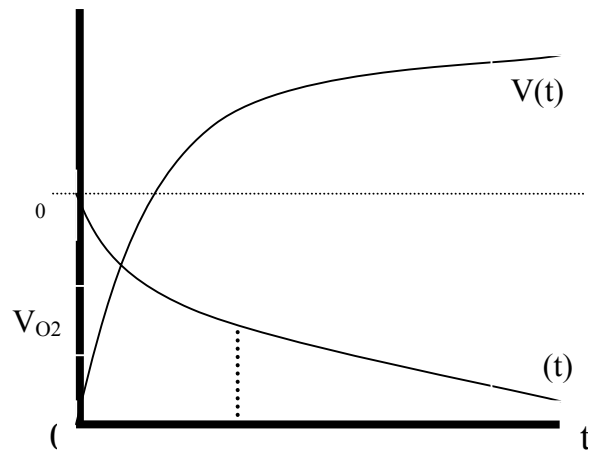


圖 2-20 反應物濃度及生成物體積對時間的函數曲線[46]

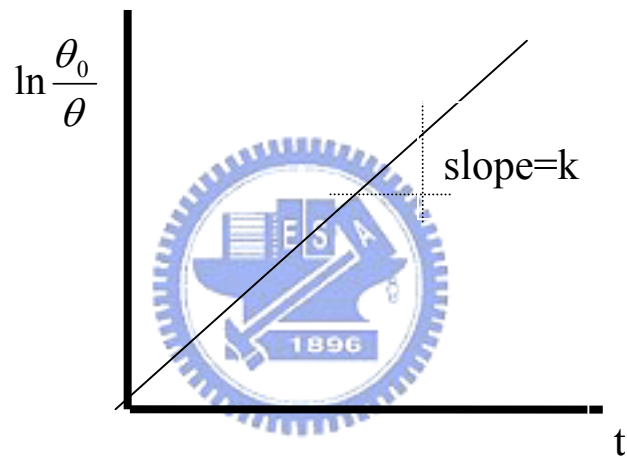
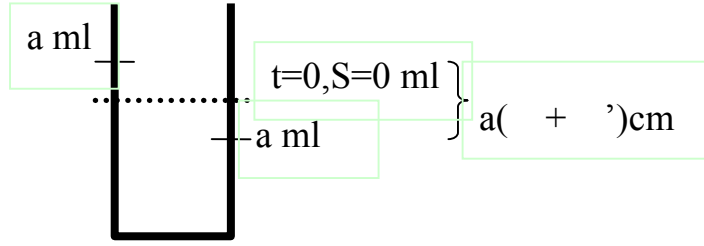
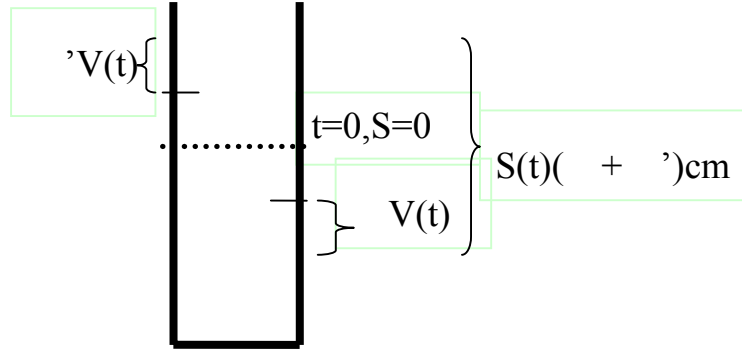


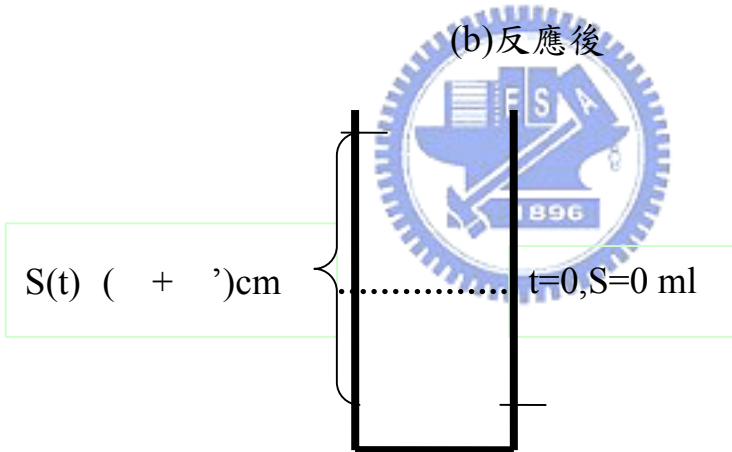
圖 2-21 一次反應中 $\ln \frac{\theta_0}{\theta}$ 對時間作圖[46]



(a) 空白試驗



(b) 反應後



(c) 反應終止

圖 2-22 U 型管內壓力之變化

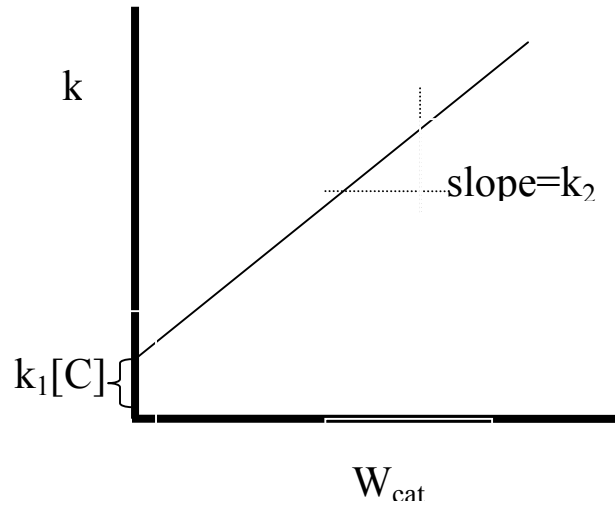


圖 2-23 在不同催化劑質量下對所得之速率常數作圖

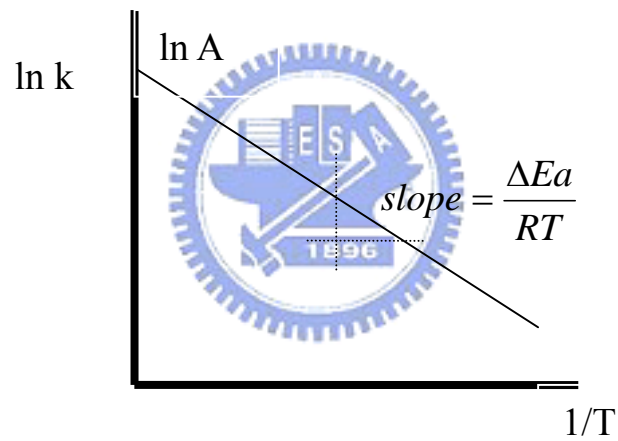


圖 2-24 Arrhenius 作圖($\ln k$ 對 $1/T$)[46]