

決定速率的步驟

應如何推斷？

國立臺灣大學化學系

林敬二 蘇志明

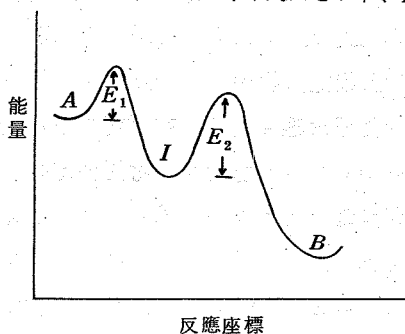
在化學反應裏，認明決定速率的步驟是瞭解化學反應速率最基本的概念之一。如果對決定速率的步驟認識不夠，將難以進一步研討一個反應的反應機構。在多步驟反應中，往往由於全反應速率（Overall reaction rate）不會超越最慢步驟的速率，因此一般教科書往往以“最慢步驟即為速率決定步驟”為其定義。然而有人却以涉及最小速率常數之反應步驟即為最慢步驟，亦有人提議以基本反應系列中涉及最高能量的過渡態（Transition state of highest energy）為依據以推斷速率決定步驟。這些推論只能適合於一些反應，並不能完全適用於各種不同的化學反應中。彭旭明教授在本刊上期就此撰文解釋反應速率決定步驟的推斷。他以 $A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} B$ 為例，說明最慢步驟（應意指速率常數最小的步驟，而非真正指反應速率最慢的步驟）並不一定是速率決定步驟。因此在上述的二步驟反應中，速率決定步驟取決於各活化錯合物位能的高低。換句話說，若 $k_1 \ll k_2$ ，則 $A \rightarrow I$ 為決定速率的步驟；

反之，若 $k_1 \gg k_2$ ，則 $I \rightarrow B$ 為決定速率的步驟。但是彭教授並未提醒或強調此種解釋並不適用於所有的化學反應。例如，在所謂“不可逆”的反應系列中（指中間物比反應物更穩定時），則速率決定步驟取決於 $A \rightarrow I$ 或 $I \rightarrow B$ 中正反應活化能的高低。如圖一所示，中間物 I 的能量低於反應物 A ，且 $E_1 < E_2$ 及 $E_{-1} > E_2$ ；則 $k_1 \gg k_2$ ，因此中間物的濃度會隨反應物 A 的迅速轉變為中間物 I 而逐漸增大至一最大值，然後會因形成生成物 B 而又慢慢減小其濃度。所以生成物的生成速率取決於 k_2 （反應速率常數最小），而 $I \rightarrow B$ 即為速率決定的步驟。此結果恰與彭教授所提圖四之解釋相反（若完全依過渡態位能的高低來推斷時）。我們認為當 $E_1 < E_2$ ，則 $E_{-1} > E_2$ 時， $I \rightarrow B$ 為速率決定步驟應較合理。事實上，放射性物質的連續分解反應即是此種所謂“不可逆”反應的典型例子。

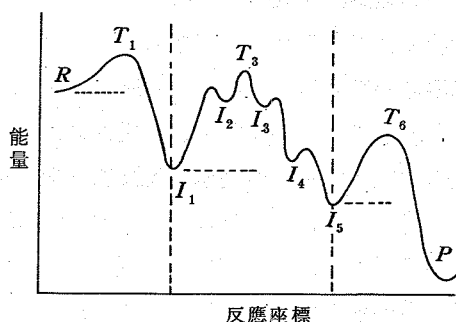
在所謂“不可逆”的反應中，若 $k_2 \gg k_1$ （如圖二所示），則當反應物 A 形成中間物時，中間物隨即轉變為生成物 B 。此時反應物的生成速率則依賴於 k_1 值的大小。因此在中間物比反應物穩定的“不可逆”反應中，決定速率的步驟實取決於最慢步驟（即反應速率常數最小的步驟）。

倘若中間物比反應物不穩定時，反應系列中必有一個或更多的反應呈“可逆”現象，如彭教授文中所提之圖一及圖二， k_2 可以大於或小於 k_1 ，而實際上，只要 $k_1 \gg k_2$ ，反應速率即決定於第二個步驟。在此情況下決定速率的步驟可由最高能量的過渡態來取決。

如果在反應機構中涉及二個或更多的可逆反應時，要決定那一個步驟才是決定速率的步驟則較為複雜困難。圖三表示一個多步驟的反應系列，對這個反應我們應如何去推斷決定速率的步驟呢？首先我們可以把整個反應系列劃分為三個區域。頭一個區域從反應物開始到第一個比反應物更穩



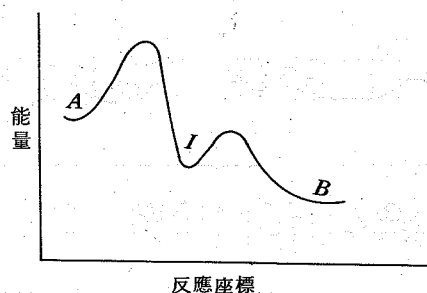
圖一 $I \rightarrow B$ 為決定速率的步驟之反應 ($k_1 \gg k_2$)



圖三 T_3 步驟為決定速率的步驟

定的中間物為止（在此亦即是第一個中間物）；第二個區域從第一個中間物開始到第五個中間物（比第一個中間物更穩定）；第三個區域則從第五個中間物開始到生成物為止。然後計算各區域內最高能量的過渡態與該區域的第一個中間物的能量差，如果某一區域的能量差最大，則此區域含有決定速率的步驟。例如在圖三中，三個區域的最高能量分別是 T_1 、 T_3 、 T_6 。其中以 T_3 的相對能量差最大，因此 T_3 涉及決定速率的步驟。值得注意的是 T_6 。雖然不是能量最高的一個過渡態，但却是決定速率的過渡態（Rate-determining transition state）。

提出本文來討論的目的是在指出以速度常數最小的步驟，或以涉及最高能量的過渡態的步驟為速率決定步驟皆不能單獨概括應用於所有的反應。如果反應系列中，中間物會堆積起來時，則決定反應速率的步驟並不一定是取決於最高能量的過渡態。如果中間物的逆反應快於正反應時，

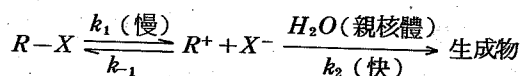


圖二 $A \rightarrow I$ 反應為決定速率的步驟 ($k_1 \ll k_2$)

則速率最慢的步驟並不一定取決於速率常數最小的步驟。

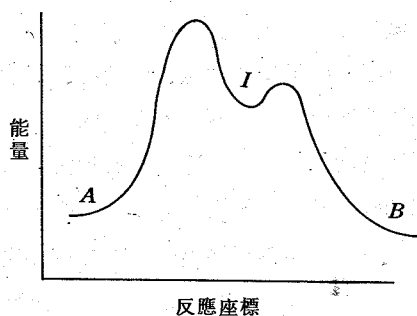
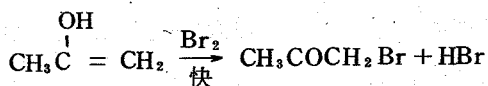
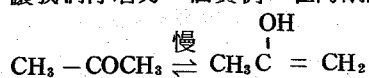
以上的討論，我們只考慮反應物經由一連串的中間物而轉變生成物，而未考慮中間物有可能再和某些反應物作用轉換成生成物的情形。在考慮後者的反應情況時，反應物的濃度因素扮演著非常重要的角色，而前述用來決定反應系列裏決定速率的步驟之方法便需要再加以修正。因為，在化學動力學的觀點上，活化能（或活化自由能）只和反應速率常數有關，而反應速率則由反應速率常數和反應物的濃度來決定。因此反應速率的最慢步驟將和濃度的大小有關。

讓我們先看看一些反應機構為 $S_N 1$ 型態的有機鹵化物的水解反應。此反應的速率決定步驟是起初的分解反應步驟：

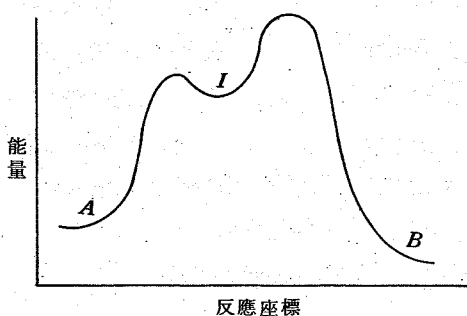


此種反應的位能圖通常可用圖四來表示，例如三苯基氯甲烷的水解反應。然而如再經仔細查驗時，大多數 $S_N 1$ 型的溶劑和反應（Solvolysis reaction）以及其他許多的 $S_N 1$ 型取代反應，實際上的位能-反應座標圖却是以圖五表示。很明顯的，不管位能圖是以圖四或圖五表示，由於大量水（或其他溶劑）的存在，使得 $S_N 1$ 水解（或溶劑和）反應的第二步驟能極快進行，因而使得起初分解步驟（第一步驟）皆變成決定速率的步

驟。讓我們再看另一個實例：在丙酮的溴代反應中：



圖四 $k_1 < k_2$ 的反應能量圖



圖五 $k_1 > k_2$ 的反應能量圖

此反應的位能曲線圖可由圖四表示。但是如果溴的濃度過低時，第二步驟反而可能成為速率決定步驟了。由此可知雖然位能曲線表示圖可以不變但濃度的效應可改變決定速率的步驟。 □

「在科學推測過程中，有時根據用以解釋資料的論點往往可說明某些事件或現象很清楚，可是對於一概而言或某一特例，都需用另一個角度來推斷的。因此，在科學裡強調相對的觀點，而真理却愈辯愈明。本文與上期文章亦如此，很感謝兩位著者的寶貴見解，使教師們對化學動力學有更深刻的瞭解」

編者