

最慢步驟

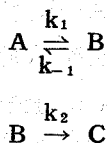
不一定是速率決定步驟！

彭旭明

國立臺灣大學化學系

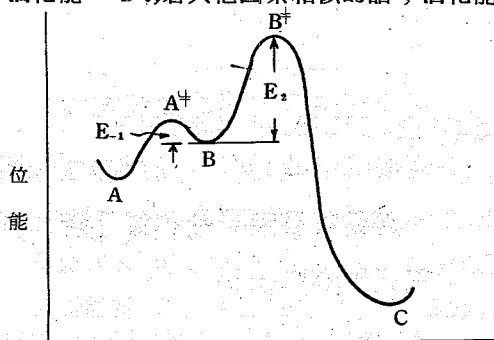
在一般高中化學及大學普通化學之教本中都是說：「反應機構中最慢步驟稱為速率決定步驟 (Rate determining step)。」這句話不是恒成立的，更不是速率決定步驟之定義*。但是在初步的動力學中，大部份的情形是如此，所以在半頁或壹頁的速率決定步驟描述中，也只有這句話比較實際，但不是正確。本文就是對這一點提出解釋，供高中化學教師參考。

我們以最簡之反應：反應物A經中間物B而到產物C為例：

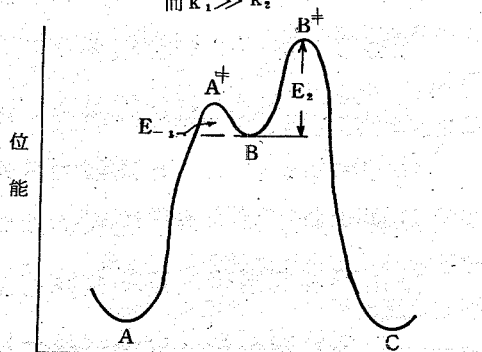


照速率決定步驟之簡單說法（即最慢之步驟為速率決定步驟），若 $k_1 \gg k_2$ ，則 $B \rightarrow C$ 為速率決定步驟。反之， $k_2 \gg k_1$ ，則 $A \rightarrow B$ 為速率決定步驟。但以上的敘述是不嚴密的，正確的說法是：若 $k_{-1} \ll k_2$ ，則 $A \rightarrow B$ 為速率決定步驟。反之若 $k_{-1} \gg k_2$ ，則 $B \rightarrow C$ 為速率決定步驟，也就是說速率決定步驟與 k_1 之大小無關。為了說明這點，我們以位能曲線來表示反應機構；圖一至圖四為可能之反應位能曲線，即四種可能之反應機構，而速率決定步驟決定於 $A \rightarrow B$ 及 $B \rightarrow C$ 之活化複體位能之高低。若 $A^\ddagger$ （ $A \rightarrow B$ 之活化複體）之位能比 $B^\ddagger$ （ $B \rightarrow C$ 之活化複體）之位能低，如圖一及圖二，則很明顯的， $B \rightarrow C$ 為速率決定步驟。進一步分析，所謂 $A^\ddagger$ 比 $B^\ddagger$ 之位能

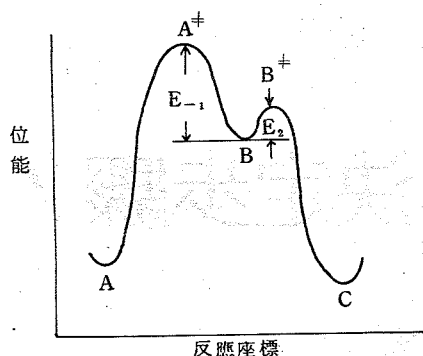
低，即第二步之活化能 E_2 比第一步之逆反應的活化能 E_{-1} 大，若其他因素相似的話，活化能大的



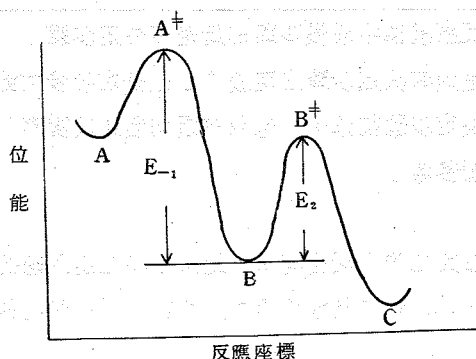
反應座標
圖一： $B \rightarrow C$ 為速率決定步驟
而 $k_1 \gg k_2$



反應座標
圖二： $B \rightarrow C$ 為速率決定步驟
而 $k_1 \ll k_2$



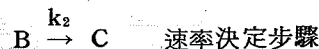
圖三：A → B 為速率決定步驟而 $k_1 \ll k_2$ 。



圖四：A → B 為速率決定步驟而 $k_1 \gg k_2$ 。

，反應速率慢，所以得到的結論是 $k_{-1} \gg k_2$ ，與 k_1 沒有關係。圖一即為 $k_1 \gg k_2$ 之例子，圖二為 $k_2 \gg k_1$ 之例子，但二者之反應速率決定步驟均為 $B \rightarrow C$ 。同樣的，若 $A^\ddagger$ 比 $B^\ddagger$ 之位能高，即 E_{-1} 與 E_2 大時，則 $k_2 \gg k_{-1}$ ，這種情況下， $A \rightarrow B$ 為速率決定步驟。圖三的例子， $A^\ddagger$ 之位能最高， E_1 與 E_{-1} 皆比 E_2 大，當然很容易判斷 $A \rightarrow B$ 為速率決定步驟，但圖四中 E_1 比 E_2 小，即 $k_1 \gg k_2$ ，若忽略 E_{-1} 值大小，就會得到 $B \rightarrow C$ 是速率決定步驟的錯誤結論。事實上，只要 $E_{-1} > E_2$ ，即 $k_{-1} \ll k_2$ ， $A \rightarrow B$ 都是反應速率決定步驟。由以上簡單之反應機構討論可以知道最慢步驟並不一定是反應速率決定步驟。

假若反應機構不以反應位能曲線表示，而以方程式表示時，圖一至圖四之四種反應機構應如何？圖一與圖二兩種反應機構的寫法相同，即

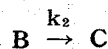


$$\text{反應速率} = \frac{d[C]}{dt} = k_2 [B]$$

$$= k_2 K [A] = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) [A]$$

上式中 k_1 之大小當然影響反應速率，其值越小，反應速率越慢，但即使再小，第一步 $A \rightarrow B$ 絕不可能變成速率決定步驟（即圖二中將 A 之位能降低，則 k_1 變小，但速率決定步驟並不改變）。也許有人會問，若 $k_1 \ll k_2$ ，為何第一步反應還是叫快平衡呢？回答是當反應進行第二步時，第一步一定是平衡了。因為 $E_{-1} < E_2$ 也就是 $B \rightarrow C$ 比 $B \rightarrow A$ 困難得多，所以 $B \rightarrow C$ 時， $B \rightleftharpoons A$ 一定平衡了。但 $A \rightleftharpoons B$ 達到平衡的時間可能很長，甚至比第二步反應的時間還長（即 $k_1 \ll k_2$ ），我們還是稱第一步是快平衡。所以這個“快”的意思不一定比第二步快，而是比第二步先平衡了。作者無意在此咬文嚼字，但其含意是如此的。

圖三及圖四的兩種反應機構寫法亦相同：



$$\text{反應速率} = - \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$$

反應進行時，因為 $E_{-1} > E_2$ ，也就是說 $B \rightarrow A$ 很困難，絕大部份 B 都進行 $B \rightarrow C$ 之反應。圖三是常見的情形，B 之濃度不會累積（因其不穩定），一般是 $-\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt}$ 也就是反應

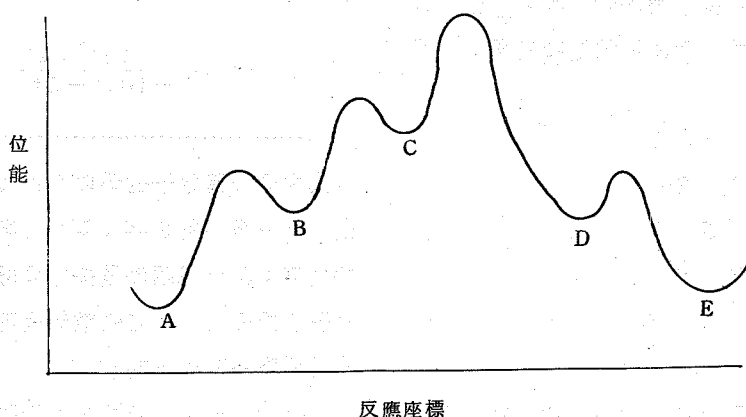
物的消失速率等於產物之生成速率，而圖四的反應機構中，B之濃度會累積（假若 $k_1 \gg k_2 \gg k_{-1}$ ），所以

$$-\frac{d[A]}{dt} \approx \frac{d[C]}{dt}$$

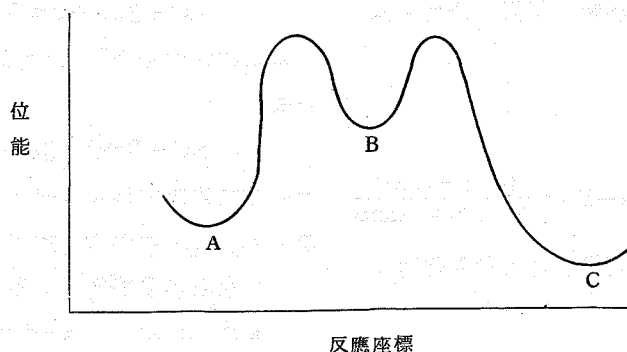
當然最後還是都會反應成C的，因此圖四中之反應速率決定於第一步的意思是指反應物消失之速率而非指產物之生成速率。圖四之反應在核化學及生物化學中常見。由以上討論我們可以知道在簡單例子中速率決定步驟之判斷在於 $B \xrightarrow{k_{-1}} A$ 及 $B \xrightarrow{k_2} C$ 之快慢而非 $A \xrightarrow{k_1} B$ 及 $B \xrightarrow{k_2} C$ 之快慢。在更複雜的例子裡，其基本原則亦相同，如圖

五，很明顯的 $C \rightarrow D$ 為速率決定步驟，但 $C \rightarrow D$ 並非最慢之一步。

*註：速率決定步驟並無嚴格之定義，一般之定義是：在反應位能曲線中，有一明顯之最高峯，則通過該高峯之步驟為速率決定步驟。其意義是通過該步驟的速率即為反應速率，因為通過該步驟後，即會到達產物，未通過前，很有可能又回到反應物。所以該步驟稱為速率決定步驟。並不是每一個反應機構都有速率決定步驟，如圖六的反應位能曲線，沒有一個明顯的最高峯，則沒有速率決定步驟，其反應速率由中間物之低濃度近似推導。 □



圖五：比較複雜之反應位能曲線； $C \rightarrow D$ 為速率決定步驟。



圖六：沒有明顯之最高峯，也就是沒有速率決定步驟。