

关于一道动力学速率方程的不同解法

蒋新征¹, 陈良坦²

(1. 南安第一中学, 福建 南安 362300; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要:以全国高中学生化学竞赛决赛中一道关于反应机理速率方程的推导入手, 讨论了不同的解法, 提出了平衡假设法是稳态近似法的一个特例, 用平衡态法能推导出的速率方程, 采用稳态近似法并且引入某条件后也一定能够导出.

关键词:稳态近似法; 平衡假设法

中图分类号: O 643

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2011)S-0235-02

1 问题提出

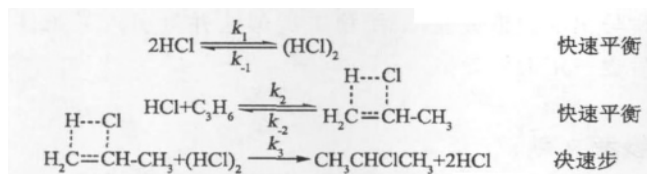
第 22 届全国高中学生化学竞赛(决赛)理论试题: 第 6(4)题: 有人用核磁共振研究卤化氢(HX)对烯烃的高压加成反应. 反应式为: $A + B \rightarrow AB$.

A 表示氯化氢, B 表示丙烯, AB 表示加成产物 2-氯丙烷.

反应开始时产物的起始浓度 $c_0(AB) = 0$.

该反应的速率方程: $dc(AB)/dt = kc^3(A)c(B) = kc^3(HCl)c(C_3H_6)$.

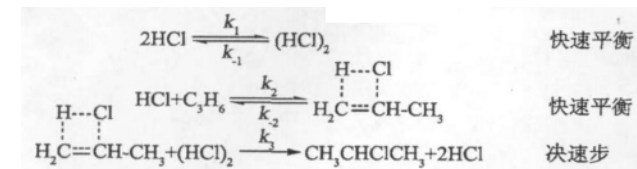
问题: 有人提出该反应的反应历程为



请根据有关假设推导出该反应的速率方程, 写出表观速率系数的表达式, 将速率方程与上述的速率方程的结论进行比较, 说明什么问题?

参考答案:

平衡假设:



由决速步反应得

$$dc(AB)/dt = k_3 c'(C_3H_7Cl) c\{(HCl)_2\},$$

由第 1 步快速平衡反应得

$$c\{(HCl)_2\} = (k_1/k_{-1})c^2(HCl) = K_1 c^2(HCl);$$

由第 2 步快速平衡反应得

$$c'(C_3H_7Cl) = k_2/k_{-2}c(HCl)c(C_3H_6) = K_2 c(HCl)c(C_3H_6).$$

以上 3 式结合可得:

$$dc(AB)/dt = k_3 c'(C_3H_7Cl) c\{(HCl)_2\} = k_3 (k_1 k_2 / k_{-1} k_{-2}) c^3(HCl) c(C_3H_6),$$
$$k_{\text{表观}} = k_3 k_1 k_2 / (k_{-1} k_{-2}) = k_3 K_1 K_2.$$

反应速率方程与题给的结论一致, 说明该反应历程(机理)合理.

本题除了参考答案给出的平衡假设近似法推导外, 是否还有其他解法呢? 带着这个疑问, 笔者请教了厦门大学陈良坦教授, 得到了教授的指导, 此题的确还存在其他解法, 并且深刻地理解了稳态近似法和平衡假设近似法的关系.

2 近似处理方法

在反应历程中, 由于自由基等中间产物极活泼, 它们参加许多反应, 但浓度低, 寿命又短, 所以可以近似地认为在反应达到稳定状态后, 它们的浓度基本上不随时间而变化, 即 $dc(B)/dt = 0$ (假设 B 为中间物), 这样处理的方法叫做稳态近似法^{[1]203}.

在一个含有对峙反应的连续反应中, 如果存在速控步, 则总反应速率及表观速率常数仅取决于速控步及它以前的平衡过程, 与速控步以后的各快反应无关. 另外因速控步反应很慢, 假定快速平衡反应不受其影响, 各正、逆反应间的平衡关系仍然存在, 从而可以利用平衡常数 K 及反应物浓度求出中间产物的浓度, 这

种处理方法称为平衡假设^{[1]210}.

现举一例说明两种方法之间的关系.

设某总反应为 $A + B \rightarrow P$ ^{[1]211}, 总反应速率用 $r = dc(P)/dt$ 表示, 其一种反应历程为:



则 $r = dc(P)/dt = k_2 c(C)c(B)$. 究竟用何种近似方法来消去中间产物的浓度项 $c(C)$, 则要视具体情况而定, 就是说稳态近似法、平衡假设法的使用是有一定的前提的.

1) 如果 $k_{-1} + k_2 c(B) \geq k_1$, 这时可对中间产物 C 做稳态近似, 如下:

$$\frac{dc(C)}{dt} = k_1 c(A) - k_{-1} c(C) - k_2 c(B)c(C) = 0, \quad (1)$$

$$c(C) = \frac{k_1 c(A)}{k_{-1} + k_2 c(B)}, \quad (2)$$

$$r = k_2 c(B)c(C) = \frac{k_1 k_2 c(A)c(B)}{k_{-1} + k_2 c(B)}. \quad (3)$$

2) 如果 $k_{-1} \geq k_2 c(B)$, 这时(II)步为速控步, 而且设 $k_{-1} \geq k_1$, 这时可以对(I)式使用平衡假设, 如下:

$$\frac{dc(C)}{dc(A)} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K, \quad (4)$$

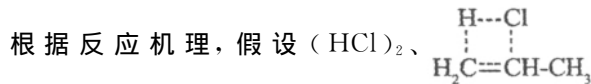
$$r = k_2 c(B)c(C) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c(A)c(B). \quad (5)$$

对照式(3), 只有在 $k_{-1} \geq k_2 c(B)$ 时, 式(5)和式(3)基本相等. 所以, 使用平衡假设是有条件的, 只有第一个平衡是快速平衡, 第二步是慢反应, 作为速控步, 这时才可以采用平衡假设这一近似方法.

3 不同解法

据此, 笔者认为本题除了参考答案所给出的平衡假设解法, 必定可以采用稳态法并引入某条件后也可

以解出速率方程. 现采用稳态近似法处理本题过程(供参考).



(C_3H_7Cl) 是反应中间物, 无法检测其浓度, 所以浓度很小, 可以写出稳态方程如下:

$$\frac{dc'(C_3H_7Cl)}{dt} = k_2 c(HCl)c(C_3H_6) -$$

$$k_{-2} c'(C_3H_7Cl) - k_3 c'(C_3H_7Cl)c((HCl)_2) = 0,$$

当 $k_{-2} \gg k_3$, 又 $c((HCl)_2)$ 很小,

$$c'(C_3H_7Cl) = \frac{k_2}{k_{-2}} c(HCl)c(C_3H_6),$$

$$\frac{dc((HCl)_2)}{dt} = k_1 c^2(HCl) - k_{-1} c((HCl)_2) -$$

$$k_3 c'(C_3H_7Cl)c(HCl)_2 = 0,$$

当 $k_{-1} \gg k_3$, 又 $c'(C_3H_7Cl)$ 很小,

$$c((HCl)_2) = \frac{k_1 c(HCl)^2}{k_{-1} + k_3 c'(C_3H_7Cl)} \approx \frac{k_1 c(HCl)^2}{k_{-1}},$$

将 $c'(C_3H_7Cl)$ 、 $c((HCl)_2)$ 代入速率方程得:

$$r = k_3 c'(C_3H_7Cl)c((HCl)_2) =$$

$$k_3 \frac{k_2}{k_{-2}} c(HCl)c(C_3H_6) \frac{k_1 c(HCl)^2}{k_{-1}} =$$

$$k_3 \frac{k_2 k_1}{k_{-2} k_{-1}} c(HCl)^3 c(C_3H_6).$$

结果与平衡假设法推导出的结论是一致的. 因此, 平衡假设法是稳态近似法的一个特例, 用平衡态法能推导出的速率方程, 采用稳态近似法并且引入某条件后也一定能够导出.

参考文献:

[1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天杨, 等. 物理化学(下册)[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 203, 210, 211.