

介绍一种图形化动力学数据处理的新方法

张恒*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

摘要: 动力学数据处理方法是物理化学动力学部分的重要内容之一, 其中涉及的经典动力学数据处理方法在面对能提供大量实验数据的现代测试技术时存在不足之处。近期出现的时间变量归一化分析法可较好的解决这些问题, 该方法可以只需少数真实实验条件下的实验并结合电子表格软件, 通过目视比较即可简单快捷地求出反应物和催化剂的级数以及反应的速率常数。

关键词: 动力学数据; 反应级数; 积分法; 图形化方法

中图分类号: G64; O6

Introduction to a Novel Visual Method for the Treatment of Kinetic Data

Heng Zhang *

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.

Abstract: Kinetic data treatment is one of the paramount contents of the kinetics in physical chemistry. There have been imperfections in the classical kinetic data treatment when faced with modern monitoring techniques which can supply extensive experimental data. Recently, variable time normalization analysis is raised to solve the above problems. With only several experiments under real experimental conditions, the rate constant and reaction order of the reactants and catalyst can be deduced by using visual comparison with the help of spreadsheet.

Key Words: Kinetic data; Reaction order; Integration method; Visual method

动力学数据的处理是化学动力学学习中不可或缺的一个部分。一般来说通过反应动力学数据的处理可以获得反应的速率方程, 无论对于机理研究还是工业生产都十分重要。物理化学教材一般都会介绍通过积分法、微分法、半衰期法等方法确定反应级数, 进而确定速率方程^[1]。这些方法简单易行, 也得到了大量的应用。这些数据处理方法源于动力学发展的早期, 这也与当时一般只能通过取样分析获得较少实验数据的客观条件有关。现在随着测试技术的发展, 多种仪器分析方法在监测反应过程的同时可以准确地获得大量的实验数据, 如何有效的利用这些数据, 是我们现在需要面对的问题。就目前动力学数据的处理过程来说, 经典的积分法、微分法等方法仍然被广泛使用, 很多时候造成了需要多次实验, 实验条件偏离真实反应条件并且大量实验数据被浪费的情况。显然结合现在易于通过仪器分析方法获取大量动力学数据的特点, 提出更为有效的动力学数据处理方法是我们需要解决的问题。

1 方法简介

最近, 英国曼彻斯特大学的 Jordi Burés 提出了一种新的图形化动力学数据处理方法: 时间变量归一化分析(Variable Time Normalization Analysis, VTNA) [2-5]。这一方法只需少量的实验即可得到反应级数和速率常数, 并且数据处理过程简单易行。我们以式(1)所示的反应物 A 和 B 在催化剂 C 作用下反应生成产物 P 这一反应为例, 表 1 所示最少只需 4 个实验即可得到反应物 A、B 和催化剂 C 的级数以及反应的速率常数。为便于说明数据处理过程, 我们求出式(1)对应的积分速率方程, 结合表 1 中的初始条件生成了未加入实验误差的模拟实验数据, 实验 1-4 的反应物和产物的浓度-时间数据列于表 2。



表 1 实验设计

实验	[A] ₀ /(mol·L ⁻¹)	[B] ₀ /(mol·L ⁻¹)	[C] ₀ /(mol·L ⁻¹)
1	1.0	1.0	0.01
2	0.7	1.0	0.01
3	1.0	0.7	0.01
4	1.0	1.0	0.05

产物 P 的初始浓度为 0, 反应速率常数 $k = 0.60 \text{ mol}^{-1.5} \cdot \text{L}^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}$

表 2 实验 1-4 中反应物和产物的浓度-时间数据

t/min	[A]/(mol·L ⁻¹)				[B]/(mol·L ⁻¹)				[P]/(mol·L ⁻¹)			
	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4	Exp1	Exp2	Exp3	Exp4
0	1.000	0.700	1.000	1.000	1.000	1.000	0.700	1.000	0	0	0	0
2	0.892	0.623	0.923	0.788	0.892	0.923	0.623	0.788	0.107	0.076	0.076	0.211
6	0.735	0.507	0.807	0.554	0.735	0.807	0.507	0.554	0.264	0.192	0.192	0.445
12	0.581	0.388	0.688	0.383	0.581	0.688	0.388	0.383	0.418	0.311	0.311	0.616
20	0.454	0.286	0.586	0.271	0.454	0.586	0.286	0.271	0.545	0.413	0.413	0.728
30	0.357	0.206	0.506	0.199	0.357	0.506	0.206	0.199	0.642	0.493	0.493	0.800
42	0.284	0.146	0.446	0.150	0.284	0.446	0.146	0.150	0.715	0.553	0.553	0.849
56	0.229	0.102	0.402	0.117	0.229	0.402	0.102	0.117	0.770	0.597	0.597	0.882
72	0.187	0.071	0.371	0.093	0.187	0.371	0.071	0.093	0.812	0.628	0.628	0.906
90	0.156	0.048	0.348	0.076	0.156	0.348	0.048	0.076	0.843	0.651	0.651	0.923

2 方法原理及处理过程

$$d[P] = k[C]^{\gamma}[B]^{\beta}[A]^{\alpha}dt \quad (2)$$

$$df(t) = [A]^{\alpha}dt \quad (3)$$

$$d[P] = k[C]^{\gamma}[B] dt \quad (4)$$

$$f(t_n) = \int_0^{t_n} [A]^{\alpha} dt \approx \sum_{i=1}^n \left(\frac{[A]_i + [A]_{i-1}}{2} \right)^{\alpha} (t_i - t_{i-1}) = \sum_{i=1}^n [A]_i^{\alpha} \Delta t_i \quad (5)$$

反应(1)的微分速率方程可用式(2)表示。以反应物 A 为例, 为确定 A 的级数, 可用式(3)定义函数 $f(t)$, 此时反应的微分速率方程可用式(4)表示。对于函数 $f(t)$, 尽管其解析解不便求出, 但可以方便的根据实验测定的 A 的浓度与时间的关系, 通过梯形积分得到式(5)的数值解。不像通常的以 $[P]$ 对 t 作图, 此方法将时间变量 t 归一化为新函数 $f(t)$, $[P]$ 转化为 $f(t)$ 的函数, 以 $[P]$ 对 $f(t)$ 作图。在实验设计上, 若保持实验中 B 和 C 的初始浓度不变, 仅 A 的初始浓度不同, 则式(4)所表示的 $[P]$ 与 $f(t)$ 的函数关系当 A 的级数 α 取正确值时与 A 的初始浓度无关, 表现在图像上就是对不同 A 的初始浓度

的实验, $[P]$ 对 $f(t)$ 的曲线会重合。从以上分析可以看出, VTNA 法在构造时间变量归一化时, 需要结合实验设计, 也就是求某个物种的级数时, 只有此物种的初始浓度不同而其他所有物种的初始浓度保持不变, 这一点在实验安排上显然是容易实现的。就具体操作而言, 设计如表 1 中的实验 1 和 2, 通过改变 α 的数值, 目视观察 α 取何值时两条曲线完全重合, 此时的 α 即为反应物 A 的级数。由图 1, 以 $[P]$ 分别对 $\Sigma[A]^{0.5}\Delta t$ 、 $\Sigma[A]^1\Delta t$ 、 $\Sigma[A]^2\Delta t$ 作图, 可以明显看出只有 $[P]$ 对 $\Sigma[A]^1\Delta t$ 作图时, 两条曲线才完全重合, 这也说明反应物 A 的级数是 1。

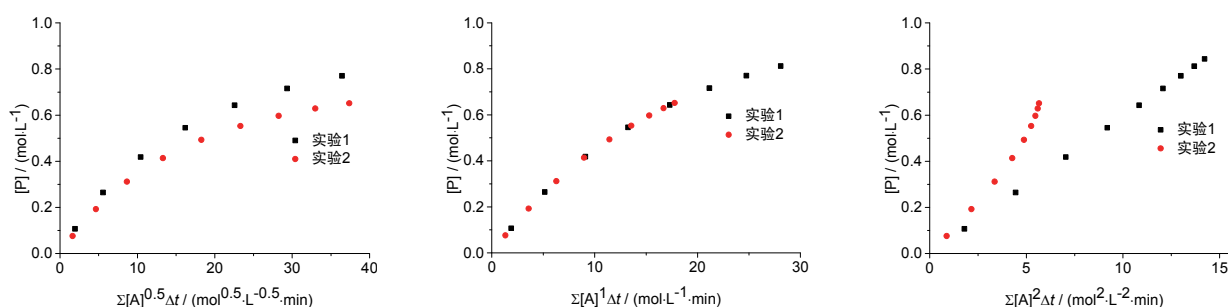


图 1 求反应物 A 的级数

为确定反应物 B 的级数, 可以采用和 A 相似的办法。保持 A 和 C 的初始浓度不变, 仅 B 的初始浓度不同, 结合表 1 中实验 1 和 3, 如图 2, 以 $[P]$ 分别对 $\Sigma[B]^{0.5}\Delta t$ 、 $\Sigma[B]^1\Delta t$ 、 $\Sigma[B]^2\Delta t$ 作图, 只有 $[P]$ 对 $\Sigma[B]^1\Delta t$ 作图时, 两条曲线才完全重合, 说明反应物 B 的级数也是 1。

为确定催化剂 C 的级数, 我们仅考虑催化剂保持稳定, 无失活和激活的情况。保持 A 和 B 的初始浓度不变, 仅 C 的初始浓度不同, 结合表 1 中实验 1 和 4, 如图 3 以 $[P]$ 分别对 $t[C]^0$ 、 $t[C]^{0.5}$ 、 $t[C]^1$ 作图, 只有 $[P]$ 对 $t[C]^{0.5}$ 作图时两条曲线才完全重合, 说明催化剂 C 的级数是 0.5。

$$dg(t) = [A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}dt \quad (6)$$

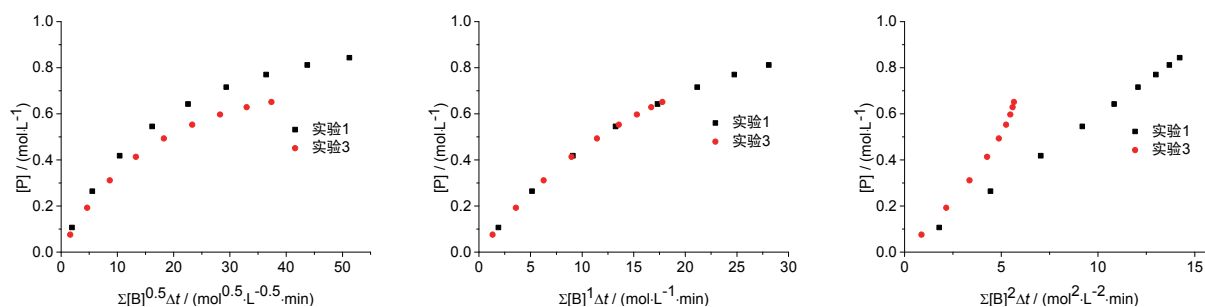


图 2 求反应物 B 的级数

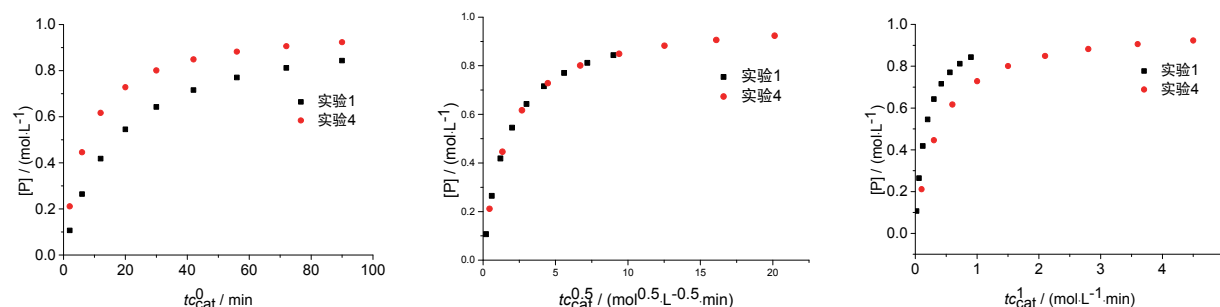


图 3 求催化剂 C 的级数

$$g(t_n) = \int_0^{t_n} [A]^\alpha [B]^\beta [C]^\gamma dt \approx \sum_{i=1}^n \left(\frac{[A]_i + [A]_{i-1}}{2} \right)^\alpha \left(\frac{[B]_i + [B]_{i-1}}{2} \right)^\beta [C]^\gamma (t_i - t_{i-1}) = \sum_{i=1}^n [A]_i^\alpha [B]_i^\beta [C]^\gamma \Delta t_i \quad (7)$$

$$d[P] = kdg(t) \quad (8)$$

在求出反应物 A 和 B 以及催化剂 C 的级数后, 为求出反应的速率常数, 定义如式(6)所示函数 $g(t)$, 如式(7)所示 $g(t)$ 也可通过数值积分求出。将式(6)代入式(2)得到式(8), 可看出以 $[P]$ 对 $g(t)$ 作图会得到线性关系, 其斜率即为反应的速率常数 k 。如图 4, 以 $[P]$ 对 $\Sigma[A]^1[B]^1[C]^{0.5}\Delta t$ 作图, 可得到一条通过原点的直线, 从斜率可求出反应的速率常数为 $0.59 \text{ mol}^{-1.5} \cdot \text{L}^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}$, 可以看出根据模拟实验数据计算出的速率常数与表 1 中反应条件给定的速率常数($0.60 \text{ mol}^{-1.5} \cdot \text{L}^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}$)很接近。

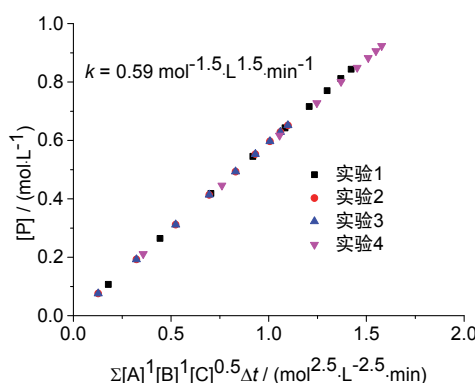


图 4 求反应的速率常数

3 结语

一种动力学数据处理方法需要满足如下条件: (1) 能可靠得到所需结果; (2) 只用做尽量少的实验; (3) 实验设计尽量接近真实反应条件(如无需大大过量实验等); (4) 数据处理过程简单, 方便使用; (5) 可适用于各种类型的反应(如有多个反应物等); (6) 对实验数据误差的兼容性好。结合以上的例子可看出, VTNA 法较好地满足以上条件。

我们以前介绍过反应进程动力学分析法(Reaction Progress Kinetic Analysis, RPKA) [6], 这种方法的关键是需要得到反应速率, 而现有的各种仪器方法一般测量的都是浓度信息, 仅有反应量热法等较少方法可直接提供反应速率信息, 因此需要将浓度与时间的关系通过数学处理转化得到反应速率信息, 由于实验数据的离散性以及实验数据的误差, 在这个转化过程中往往会引入较大误差, 这也可以说是 RPKA 法的软肋, 而 VTNA 法直接使用浓度信息, 用更准确的数值积分代替数值微分, 显然就避免了由于数据预处理带来的误差。这里我们也可以看出, 从本质上来说 RPKA 法是传统微分法的发展, 而 VTNA 法是传统积分法的发展。传统的积分法一般要求出反应速率方程的解析解, 进而通过作图或计算进行比较, 而对于较为复杂的反应, 较难得到反应积分速率方程的解析解, 这也限制了传统积分法的使用范围, VTNA 法由于使用数值积分, 可以规避传统积分法的这一局限。从形式上看, VTNA 法与孤立法也有些相似, 通过保持其他反应物的初始浓度不变, 逐一确定初始浓度不同的反应物的级数, 但是 VTNA 法使用整个范围的实验数据而不像孤立法只用初始速率。而且由于使用了实验中更大范围的实验数据, 使得 VTNA 法对于实验数据存在较大误差的情况有较好的兼容性。尽管 VTNA 法针对的是处理采用现代仪器技术获取的大量实验数据, 但是同样也适用于通过传统取样获得较少实验数据的情况。VTNA 法的优点还在于充分利用人眼的观察识别能力, 所见即所得。此外, 对于催化剂有失活等更加复杂的情况, VTNA 法也可处理, 具体可参考原文[4]。当然这一方法也有其不足之处, 如果实验数据的误差较大, 会影响求出的速率常数的精确度。此外由于 VTNA 法源于积分法, 特别是对于级数不为整数的情况, 可能需要进行多次尝试才能确定反应级数。由于 VTNA 法的这些特点, 其数据处理只需通用的电子表格软件即可完成, 因此将其在课堂教学中

在经典动力学数据处理方法的基础上讲授给学生是有意义的。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学物理化学教研组. 物理化学(下). 第2版. 武汉: 武汉大学出版社, 2010.
- [2] Burés, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2028.
- [3] Burés, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 16084.
- [4] Martinez-Carrion, A.; Howlett, M. G.; Alamillo-Ferrer, C.; Clayton, A. D.; Bourne, R. A.; Codina, A.; Vidal-Ferran, A.; Adams, R. W.; Burés, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10189.
- [5] Nielsen, C. D. T.; Burés, J. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 348.
- [6] 张恒, 汪存信. 大学化学, **2009**, 24 (6), 65.