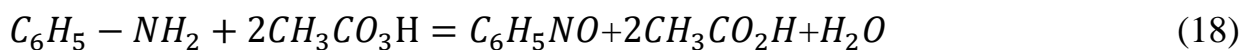


Лекция 15 (продолжение) Интерпретация кинетических данных

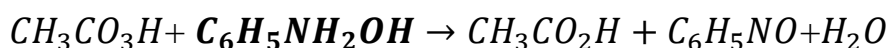
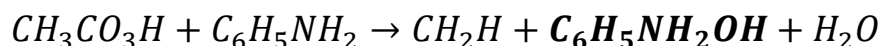
Правило 5. Если стехиометрические коэффициенты брутто уравнения реакций с левой стороны (со стороны реагентов) превышает порядок реакции по реагирующему веществу, то в механизме реакции существует один или более одного интермедиатов после скорость определяющей стадии.

Пример окисление анилина до нитробензола пероксоуксусной кислотой



$$v = K_{18f}[C_6H_5NH_2][CH_3CO_3H]$$

Стехиометрический коэффициент пероксоуксусной кислоты равен двум, а порядок равен реакции по этому веществу равен единице. Вероятный механизм:



В котором $C_6H_5NH_2OH$ промежуточное соединение

Правило 6. Если закон скорости содержит неинтегральные порядки по реагирующему веществу, то в реакционной последовательности механизма реакции существуют настоящие промежуточные частицы.

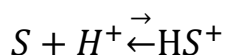
Реакции с дробными порядками необязательно протекают по радикальным и цепным механизмом.

Простейший пример: пример реакция субстрата S субъекта для специфического кислотного катализа для которого источником протонов является такая слабая кислота как уксусная.

$$\text{Закон скорости } v = K_{sf}[S][CH_3COOH]^{1/2}$$

видно что V пропорциональна $[CH_3COOH]^{1/2}$

Возможный механизм

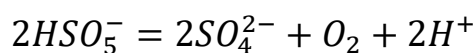


$HS^+ \rightarrow$ продукты, так что концентрация ионов водорода пропорциональна корню квадратному от от концентрации уксусной кислоты.

Правило 7. Первая промежуточная частица после переходного состояния элементарной стадии не содержит атомы которых нет в переходном состоянии.

Интермедиаты, которые образуются прямо из переходного состояния могут иметь тот же состав, что и переходное состояние или же меньше число атомов, которые присутствуют в переходном состоянии.

Разложение кислоты Каро в водном растворе имеет стехиометрию



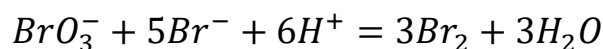
$$V = k[H_2SO_5^-][SO_5^{2-}]$$

Первая постулированная промежуточная частица была $HOOSO_3^-$, образующаяся путем потери сульфат иона из переходного состояния состава



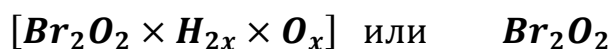
Правило 8. Первая структура для промежуточной частицы основывается на наших знаниях структуры стабильных частиц.

В приведенном выше примере



$$v = K_{з\text{эф}}[BrO_3^-][Br^-][H^+]^2 \quad (4)$$

Состав переходного состояния



Выводы

Представлены **некоторые рабочие правила**, используемые химиками при переходе от стехиометрии и закона скорости к постулированному механизму.

Полезность таких рабочих правил:

- 1) они помогают прояснить, какой тип механизма согласуется с результатами экспериментов и соответствуют им.
- 2) позволяют химику считать определенные механизмы необоснованными (отбраковывать).