

Лекция 13.

Стехиометрия мен жылдамдық жағынан механизме дейін

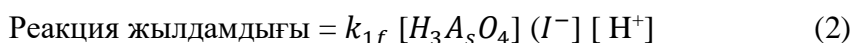
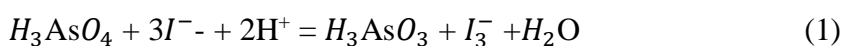
- Күрделі химиялық реакцияның қолайлы механизмін орналастыру студенттер үшін жиі жұмбақ болып көрінеді, химик бірнеше химиялық қадамдарды жаза алады, содан кейін бұл механизм ақылға қонымды деп санайды.
- Механизмдерді орнату кезінде химиктер алдыңғы химиялық тәжірибеге негізделген жұмыс ережелерін қолданады, олар байқалған стехиометрия мен жылдамдық заңынан шығаруға басшылық етеді.
- Жұмыс ережелері химикке өз механизмінің ұтымдылығын бағалауға мүмкіндік береді
- Көптеген химиялық реакциялар бір емес, бірнеше сатыда жүреді.

Жеңілдету жолдары

- Механизмдерден күтілетін жылдамдық теңдеулерін алу әрдайым дерлік механизмді ұсыну арқылы жеңілдетіледі:
- немесе (1) жылдамдықты анықтаудың бір қадамы;
- немесе (2) әртүрлі аралық өнімдердің өзгеру жылдамдығы реакция кезінде біраз уақыт тұрақты деп есептелетін қадамдар тізбегі (стационарлық гипотеза)

Өтпелі күй

1 ЕРЕЖЕ. Жылдамдықты анықтау кезеңі үшін өтпелі күйдің құрамы мен электр зарядын жылдамдықтың эмпирикалық заңынан алуға болады.



Егер біз осы реакцияның жылдамдығын анықтайтын бір сатылы механизмді алсақ, онда өтпелі күйде мышьяк атомы, йод атомы және кем дегенде екі оттегі атомы болады.

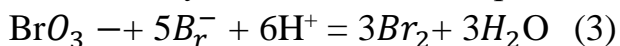
Өтпелі күйдегі заряд нөлге тең, өйткені моно-теріс ион, монопозитивті ион және бейтарап молекула біріктіріледі.

2 ЕРЕЖЕ. Концентрациясы эксперименталды түрде өзгере алмайтын түрмен (мысалы, еріткішпен) өтпелі күйге енгізілген молекулалардың саны белгісіз.

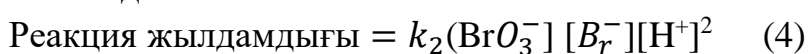
- Бірінші мысалға оралсақ, H_2O молекулалық эквиваленті өтпелі күйде қанша рет пайда болатынын айта алмайтынымызды көреміз. Сондықтан біз оның құрамын $AsIO_2 H_{2x}O_x$ деп жаза аламыз, мұндағы x - белгісіз Сан; белгілеу еріткіш құрылымын емес, өтпелі күйдің молекулалық құрылымын білмеуді білдіреді.
- Жылдамдықтың эмпирикалық Заңы геометрия немесе өтпелі күйдің құрылымы туралы ақпарат бермейді. Алайда, кейбір осындай ақпарат басқа көздерден қол жетімді, мысалы, изотоптық индикаторлармен жылдамдықты өлшеу, стереохимиялық деректер және байланысты процестер үшін салыстырмалы жылдамдық

Жылдам тепе-теңдік

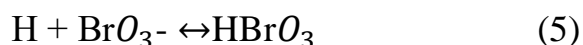
Үштен асатын молекулалық сатылар әдетте постуляцияланбайды және қазіргі уақытта бізде мұндай молекулалық дәлелдер жоқ. Осы себепті, төменде біздің талқылауымыз тек 1, 2 немесе 3 молекулалық қадамдарды қарастыру керек деген болжамға негізделген. Сондықтан күрделі стехиометрияның кез-келген реакциясы, мысалы, бромид ионының су қышқылындағы бромат ионымен тотығуы (3, 4)



бұл көптеген қадамдарды қажет етуі мүмкін. Механизм сонымен қатар осы кезеңдерде пайда болатын және қолданылатын аралық түрлерді қамтуы керек. Кейбір жағдайларда (3) теңдеу үшін жылдамдық болып табылады:



осылайша, жылдамдықты анықтау кезеңі үшін өтпелі кезеңнің аралық өнімдері Br_2O_2 H_2xOx болып табылады. Тетрамолекулалық процестің таңдаулы баламасы - бұл бір немесе бірнеше жылдам тепе-теңдікті қамтитын механизм.



Жылдамдықты анықтайтын сатыға дейін. Мұнда HBrO_3 аралық өнім болып табылады.

3 ЕРЕЖЕ. *Реакцияның жалпы тәртібі үштен асқан кезде, механизм жылдамдықты анықтау кезеңіне дейін бір немесе бірнеше тепе-теңдік пен аралық байланыстарға ие болуы мүмкін.*

Бұл реакциядағы жылдам тепе-теңдік туралы постулатты растайтын бір дәлел бар. D_2O дағы реакция жылдамдығы H_2O -ға (4,5) қарағанда жоғары және бұл түсінікті, өйткені $\text{D}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ -да (5) H_3O^+ -ге қарағанда D_2O -да күшті қышқыл. Егер Протонның берілуі жылдамдықты анықтау сатысында жүрсе, онда (қарама-қарсы жылдамдықтың әсері байқалады (яғни $k_H > k_D$), өйткені изотоптың қалыпты кинетикалық әсеріне сәйкес жеңіл изотоптың берілуі ауыр изотоптың берілуіне қарағанда тезірек жүреді (5, 6).6).

Мышьяк қышқылының триодид-ионмен тотығуы (кері теңдеу. (1)) деноминатордағы(бөлгіштегі) концентрациясы бар жылдамдық заңы бар.

Семинар 13. Комплементарлы және комплементарлы емес реакциялар.

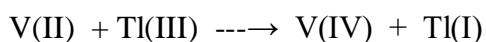
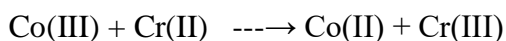
Химиялық кинетиканың жақындастырылған әдістері

Тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш олардың тотығу күйін бірліктердің тең санына өзгертеді. Мұндай реакциялар **комплементарлық** деп аталады.

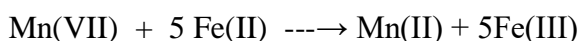
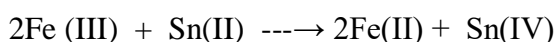
Тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш олардың тотығу күйін әртүрлі бірліктерге өзгертеді. Мұндай реакциялар комплементарлы емес реакциялар болып табылады

Комплементарлы емес реакциялардың көпшілігі элементар кезеңдер арқылы жүреді, олардың әрқайсысы бір электронды беруді қамтиды.

Комплементарлы емес реакциялар



Комплементарлы емес реакциялар

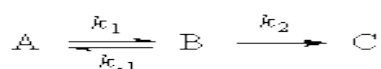


Химиялық кинетиканың жақындастырылған әдістері

реакциялар үшін әдетте кинетикалық теңдеулердің күрделілігі соншалықты, оларды тек сандық интеграция арқылы ғана шешуге болады.

Сонымен қатар, осы теңдеулерге кіретін әртүрлі жылдамдық константалары бір-бірінен бірнеше есе ерекшеленеді, бұл кинетикалық теңдеулерді шешуде жақындастырылған әдістерді қолдануға мүмкіндік береді

Біз екі негізгі әдісті қарастырамыз - **квазистационарлық** (кейде жай стационарлық) концентрация **әдісі** және **квazитепе-теңдік жақындастыру** - кинетикалық схема мысалында:



1. **Квазистационарлық концентрациялардың жақындастыруы** реакция кезінде тұрақсыз аралық заттар пайда болған жағдайда қолданылады

Егер бұл заттардың ыдырау жылдамдығы олардың түзілу жылдамдығынан әлдеқайда жоғары болса, онда кез-келген уақытта заттардың концентрациясы аз болады. Концентрациясы аз болғандықтан, **оның өзгеру жылдамдығы** да аз болады және **жуық шамамен 0-ге тең болады деп қабылданады**.

Квази-стационарлық жағдай аралық заттардың концентрациясын бастапқы заттардың концентрациясы арқылы белгілеуге және сол арқылы кинетикалық теңдеулерді жеңілдетуге мүмкіндік береді.

Жоғарыда келтірілген схема үшін кинетикалық теңдеулер жүйесі келесідей болады:

$$\begin{cases} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_1[\text{A}] + k_{-1}[\text{B}] \\ \frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_{-1}[\text{B}] - k_2[\text{B}] \\ \frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{B}] \end{cases}$$

Егер $k_2 \gg k_1$, болса, онда В – концентрациясын квазистационарлы деп қабылдауға болатын тұрақсыз аралық зат:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \approx 0$$

осыдан

$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A]$$

Өнімнің пайда болу жылдамдығы

$$w = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} [A]$$

Осылайша, біз реакция жылдамдығын бастапқы заттың концентрациясы арқылы білдірдік, реакция ретін (бірінші) орнаттық және жеке жылдамдықтың эффективті константасын жеке элементар реакциялардың жылдамдық константалары арқылы білдірдік

Квазистационарлық концентрациялардың жақындастыруы әдетте реакцияға қабілетті тұрақсыз бөлшектер болып табылатын бос радикалдар қатысатын реакцияларға қолданылады.

2. Квази-тепе-теңдік жақындастыру

Квази-тепе-теңдік жақындастыру реакциялардың бірі қайтымды, ал тепе - теңдік тез орнатылып, баяу бұзылатын кезде қолданылады.

Жоғарыда келтірілген схема үшін бұл $k_2 \ll k_1$ дегенді білдіреді. Сонда В аралық өнімінің концентрациясын тепе-теңдік константасы арқылы білдіруге болады:

$$[B] = K \cdot [A] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A]$$

Реакция жылдамдығы төмендегідей анықталады:

$$w = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} [A]$$

Тағы да, квазистационарлық концентрациялардың жақындастыруы сияқты, бірінші ретті реакцияны алдық, бірақ эффективті жылдамдық константасы біршама ерекше. Егер $k_2 \ll k_1$ болса, (1) теңдеу (2) теңдеуге дейін өзгертіледі.

Бұл схеманы қарастырудан квази - стационарлық концентрациялардың жақындастыруы мен квази-тепе-теңдік жақындастыруы белгілі бір мағынада бір-біріне қарама-қайшы келетіндігін байқауға болады: бірінші жақындастыру аралық зат тез ыдырайтын кезде, ал екіншісі баяу ыдырайтын кезде қолданылады.