

## Лекция 15

### Стехиометрия мен жылдамдық жағынан механизме дейін (аяқталуы)

**5-ЕРЕЖЕ** егер сол жақтағы стехиометриялық коэффициент (қайталама төзімділік) түрлер реттілігінен асып кетсе, жылдамдықты анықтау кезеңінен кейін бір немесе бірнеше аралық өнімдер болады.

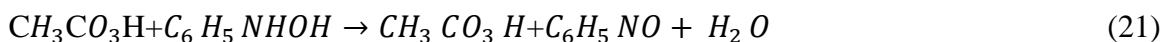
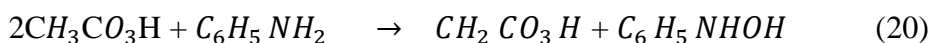
Бұл жұмыс ережесінің тағы бір айқын мысалы - анилинді нитрозобензолға пероксиацет қышқылымен тотығу (12)



эксперименттік жылдамдық Заңына сәйкес келетін

$$\text{Rate} = k_{1m} [C_6H_5NH_2] [CH_3CO_3H] \quad (19)$$

Пероксиацет қышқылындағы реттілігі бір, ал оның стехиометриялық коэффициенті екіге тең екенін ескеріңіз. Бқтимал механизм келесідей



бұл жағдайда бірінші кезең екіншісіне қарағанда баяу жүреді, Ал N-фенилгидроксиламин жылдамдықты анықтау сатысында пайда болатын аралық өнім болып табылады. N-фенилгидроксиламин (12) үлгісінен басталатын жеке жылдамдық экспериментінде перокси сірке қышқылы гидроксиламинді нитрозобензолға тез тотықтырды; бұл ұсынылған механизмге сәйкес келеді.

Кейде жылдамдықтың эмпирикалық заңдарында бөлшек бұйрықтар байқалады. Біртекті реакциялардағы бүтін емес бұйрықтар механизмнің маңызды бөлігі молекуланың бөлінуі екенін көрсетеді.

**6 ЕРЕЖЕ** Әрқашан реакция жылдамдық заңында интегралдық емес реттіліктер болады, ол жерде аралық өнімдер реакция буындарында кездеседі. Бөлшек реттілікті реакцияларда радикалды немесе тізбекті механизмдер арқылы жүрудің қажеті жоқ. Қарапайым мысал - белгілі бір қышқыл катализге ұшыраған S субстратының реакциясы, ол үшін протондардың көзі сірке қышқылы сияқты әлсіз қышқыл болып табылады.

Реакция жылдамдығының заңы келесідей:

$$\text{Реакция жылдамдығы} = k_{st} [S] [CH_3CO_2H]^{1/2} \quad (22)$$

байқалған жылдамдық сірке қышқылының концентрациясының жартысына пропорционалды.



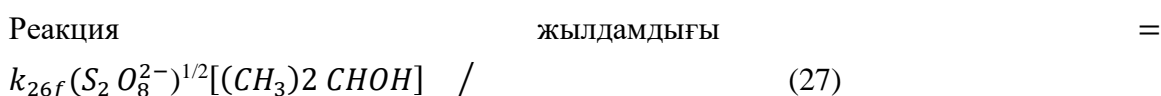
протондардың концентрациясы сірке қышқылының концентрациясының квадрат түбіріне пропорционал болатындай етіп.

Тұрақты емес бұйрықтармен реакцияның анағұрлым таныс түрі - еркін радикалдардың тізбекті механизмі.

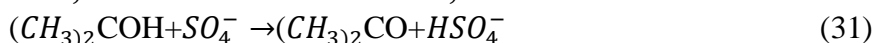
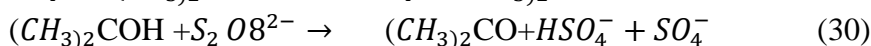
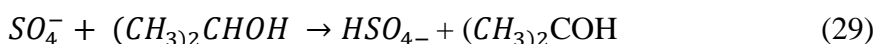
Мысалы, пероксидисульфаттың тотығуы 2-пропанол by



Реакция жылдамдығының заңы қолданылатыны анықталды



Осы Заңға сәйкес келетін механизм



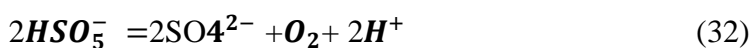
Мұнда жылдамдықты анықтайтын қадамсыз механизмнің мысалы бар; бір қадамнан басқа барлық қадамдар жылдам тепе-теңдік деген болжам бұл мысалда дұрыс емес. Мұндай жағдайларда аралық байланыстар үшін стационарлық күй гипотезасы жиі қолданылады.

Екі аралық бос радикалдар ( $SO_4^-$ ) және  $(CH_3)_2COH$ , осы механизмде орналастырылған және ингибиторлармен жүргізілген тәжірибелер екі радикалға да дәлел келтірді.

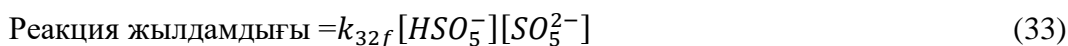
Аралық қосылыстардың бар-жоғын болжау мәселесі, әдетте, олардың химиялық табиғатын анықтау проблемасынан гөрі күрделі емес. Алайда, соңғысын анықтауға көмектесетін екі жалпылау бар. Өтпелі күй мен өнімдер арасында жалғыз аралық байланыс болатын реакция жағдайын қарастырыңыз. Бұл аралық күйдің құрылымы ол пайда болатын өтпелі күйдің құрылымменен (құрамымен) байланысты болуы мүмкін.

**7 ЕРЕЖЕ.** Элементар сатының өтпелі күйінен кейінгі алғашқы аралық күйде өтпелі күйде болмайтын атомдар болмайды. Тікелей өтпелі күйден пайда болатын аралық байланыс өтпелі күймен бірдей құрылымға ие болуы мүмкін немесе сол атомдардың аз саны болуы мүмкін.

**Мысалы,** жоғарыда аталған бромат-бромид реакциясында бірінші аралық өнім  $Br_2O_2$  құрамына ие болуы мүмкін. Су негізіндегі Каро қышқылының ыдырауы кезінде (14) стехиометрия



реакция жылдамдық Заңына сәйкес жүреді



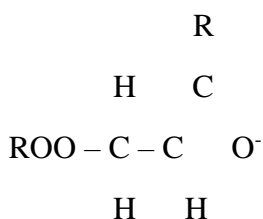
Бірінші аралық байланыс деп жарияланды  $\text{HOOSO}_3$  – ол  $\text{HS}_2\text{O}_{10}^{3-}$  құрамының өтпелі күйінен сульфат ионының жоғалуы нәтижесінде пайда болады (мұнда одан әрі еріту болжанбайды).

**8 ЕРЕЖЕ.** *Аралық құрылым туралы алғашқы болжам тұрақты түрлердің құрылымы туралы біздің білімімізге негізделуі керек.*

Мысалы,  $\text{H}_5\text{TeO}_6^-$  октаэдрлік теллурут ионының реакциясында гликоль - теллуруттың хелатты кешенін қалыптастыру үшін гликоль-теллурут, ол да теллурудың айналасында октаэдрлік үйлесімділікке ие, гидроксид ионымен алмастыру катализі жүреді (15). Стехиометрия. әр түрлі гликолдармен салыстырмалы жылдамдықтар және жылдамдық Заңы  $\text{TeO}_4^{2-}$  аралық деп болжайды. Тетраэдрлік теллуруттар белгісіз болғанымен, бұл аралық белгілі бір тіршілік пен тұрақтылықты ескере отырып, сульфат ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  және селенат ионы  $\text{SeO}_4^{2-}$ , теллурутпен бірдей периодтық кестенің элементтерінен құралған.

Әр түрлі реакцияларда орналастырылған және химиялық негізделген кейбір басқа аралық қосылыстарға  $\text{Br}_2\text{O}_2$  ықтимал құрылым кіреді.

$\text{Br}_2\text{O}_2$  құрылымы Бромат ионымен байланысты, өйткені  $\text{BrO}_3^-$  құрамындағы оксид ионы бромид ионымен алмастырылады.  $\text{HSO}_6$  құрылымы аралық байланыс ретінде ақылға қонымды, өйткені оттегі атомдары екі жалғыз коваленттік байланыс түзетіні белгілі, ал отбасының басқа мүшелері (күкірт, селен және теллурут) монотомиялық тізбектермен тұрақты қосылыстар түзеді. ns. Сілтілік эпоксидтеу процесінде алмастырылған олефиндерге (16) пероксианиондарды қосу нәтижесінде пайда болған аралық құрылым ұсынылған құрылымға ие



онда теріс заряд оттегі атомында, энولات ионындағыдай таралады.

Мұнда келтірілген ережелер тізімде болуы мүмкін емес.

### 9-ші Ереже

Жылдамдық заңындағы оң мүшелердің саны - тәуелсіз параллель жолдардың санын көрсетеді. Егер теріс терминдер болса - бұл кері реакция өтетінін көрсетеді.

Мысал ретінде келесі реакция мен жылдамдық заңын қарастырайық:

Бұл реакция екі параллель жолмен жүреді, олардың бойындағы өтпелі күйлер құрамы мына формулаларымен көрсетеледі :  $[\text{H}_2\text{O}_2\text{I}^-]^*$  and  $[\text{H}_3\text{O}_2\text{I}]^*$ .

## Семинар 15. Стехиометрия және механизм

### Қорытынды

Мұндай жұмыс ережелерінің пайдалылығы екі есе:

- олар қандай механизмнің эксперимент нәтижелеріне сәйкес келетінін және сәйкес келетінін анықтауға көмектеседі

- және химикке белгілі бір механизмдерді негізсіз деп санауға мүмкіндік береді.

### Ұсынылған механизмді қандай шарттар қанағаттандырылуы керек?

1. Реакция механизмін қабылдауға немесе қабылдамауға не мүмкіндік береді ?
2. Ұсынылған механизм мүмкіндігінше қарапайым болуы керек, бірақ сонымен бірге эксперименттік фактілерді түсіндіруі керек;
3. Ұсынылып отырған механизм мүмкіндігінше оны эксперименттік тексеру жолдарын көрсетуі тиіс;
4. Ұсынылған механизмнің жеке кезеңдері (элементарлық реакциялар) моно –немесе бимолекулалық болуы керек (тримолекулалық реакциялардың ықтималдығы нөлге тең);
5. Ұсынылған механизм микроскопиялық қайтымдылық принципін бұзбауы керек;

*Бұл принцип бір сатылы процестің тікелей және кері реакциясы дәл бір жолмен жүруі керек дейді;*

6. Жеке реакциялар қолданыстағы химиялық түсініктермен келісілуі керек;
7. Жеке реакциялар энергетикалық тұрғыдан қолайлы болуы керек;
8. Механизм әдетте ұқсас реакция үшін белгілі нәрсеге сәйкес келуі керек.