

Лекция 13 Тема От стехиометрии и закона скорости к механизму

Интерпретация кинетических данных

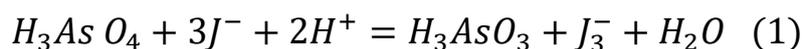
Интерпретировать кинетические измерения достаточно сложно. Определяемые выводы о механизме реакции можно сделать придерживаясь определенных и простых правил.

Для каждой элементарной стадии механизма молекулярная конфигурация в точке наивысшей энергии называется переходным состоянием.

Переходное состояние

Для каждой элементарной стадии механизма молекулярная конфигурация в точке наивысшей энергии называется переходным состоянием.

Правило 1. Состав и электрический заряд переходного состояния для скорость определяющей ступени может быть получен из эмпирического закона скорости:



Эмпирический закон скорости:

$$v = K_{1f} [\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{J}^-][\text{H}^+] \quad (2)$$

Переходное состояние содержит атом мышьяка, атом йода и по крайней мере два атома кислорода. Заряд переходного состояния равен нулю.

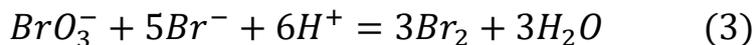
Правило 2. Число молекул вещества входящего в состав переходного состояния и концентрацию которого экспериментально (например растворитель) не может быть изменена является неизвестным. (55 моль/л концентрация воды в воде)

В описанном выше примере для состава переходного состояния можем написать $\text{AsJO}_2 \times \text{H}_{2x}\text{O}_x$ где x - неизвестное число.

Закон скорости не дает никакой информации относительно структуры и геометрии переходного состояния. Такая информация может быть получена из других источников, таких например, как измерение скорости с помощью меченых атомов и.т.д.

Элементарные стадии, молекулярность которых больше 3-х не известны, поэтому такие стадии нельзя принимать (допускать) .

По этой причине любые сложные стехиометрические реакции такие, например как окисления бромидов броматом в кислой среде

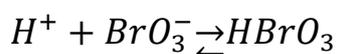


должны включать множество элементарных стадий. Естественно, что механизм должен включать элементарные реакции с участием промежуточных частиц.

$$v = K_{3 \text{эф}}[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2 \quad (4)$$

Состав переходного состояния $[\text{Br}_2\text{O}_2 \times \text{H}_{2x} \times \text{O}_x]$

Предпочтительной альтернативой тетрамолекулярному процессу является механизм включающий один или более быстрых равновесий, предшествующих скорости определяющей ступени, типа:



Здесь HBrO_3 – интермедиант

Правило 3. Когда общий порядок реакций больше чем три, то механизм вероятно имеет одно или более быстрых равновесных стадий и промежуточные соединения, предшествующие скорости определяющей стадий.

Доказательство: Скорость реакций более быстрая в D_2O , чем в H_2O и это объяснимо, потому что D_3O^+ более сильная кислота в D_2O , чем H_3O^+ в H_2O .

Если бы перенос протона происходил бы в скорости определяющей стадии наблюдался бы противоположный эффект, т.е. эффект (т.е. $K_{\text{H}} > K_{\text{D}}$) перенос более легкого изотопа протекал бы более быстро, чем перенос более тяжелого изотопа.