

Лекция 14 Тема От стехиометрии и закона скорости к механизму (продолжение)

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

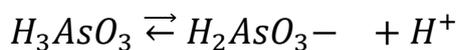
Правило 4. Обратные порядки реакции свидетельствуют о существовании быстрых равновесий, имеющих место до скоростьопределяющей ступени.

Пример: Закон скорости для окисления мышьяковистой кислоты

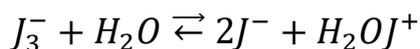
$$v = \frac{K_7[H_3AsO_3][J_3^-]}{[J^-]^2[H^+]}$$

(6)

и предлагаемый механизм



(7)



(8)



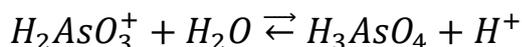
(↔)

(9)



(10)

(→)



(11)

Скорость определяющих ступенями могут быть (9) или (10)

(со стрелками в круглых скобках для последнего случая)

$$\text{Если скорость определяется (9), то } v = K_9 [H_2AsO_3^-][H_2OJ^+] \quad (12)$$

Если медленная скорость реакций (10), то

$$v = K_{10} [H_2AsO_3J] \quad (13)$$

Согласно правилам 1 и 2 составы переходного состояния этих двух стадий неразличимы (они могут отличаться только числом молекул воды, как растворителя)

Используя равновесные стадии 7 или 8 мы можем легко превратить уравнение 12 в наблюдаемый закон скорости (6). Мы можем проделать то же самое и с уравнением 13, используя равновесные стадии 7,8 и 9.

Таким образом, мы видим, что **обратные порядки появляются при постулировании равновесных стадий, предшествующих скорости определяющей стадии.** Концентрации, указанные в знаменателе наблюдаемого закона скорости, отменяют концентрации, указанные в числителе, с целью получения состава переходного состояния. Это следует из того факта, что при использовании выражений равновесия предполагалось сохранение атомов и заряда.

В соответствии с принципом микроскопической обратимости вероятности перехода для данного процесса в прямом и обратном направлении равны. Следовательно, постулируемый механизм для реакции в одном направлении должен также служить для этой реакции в обратном направлении. Как следствие, этап определения скорости и, следовательно, **переходное состояние для этого этапа должны быть одинаковыми с обоих направлений.'**

В качестве примера отметим, что для окисления иодид-иона мышьяковой кислотой, eqn. (1), и его обратная реакция, законы измеряемой скорости, eqns. (2) и (6) действительно дают одинаковый состав для переходного состояния. При этом мы уверены, что обычное соотношение между наблюдаемыми коэффициентами скорости в прямом, k_f , и обратном направлениях k_r и константой равновесия, K , для общей реакции выполняется $K = k_f/k_r$ (14)

Промежуточные частицы



$$\vartheta = K_{15f}[CrO_8^{3-}][H^+]$$

Скорость определяющая стадия включает только один анион CrO_8^{3-} и один протон, далее следуют достаточно быстрые реакции.