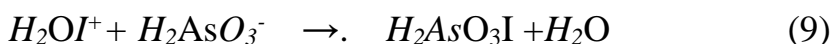
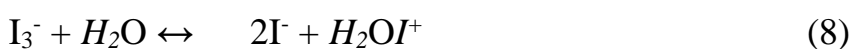
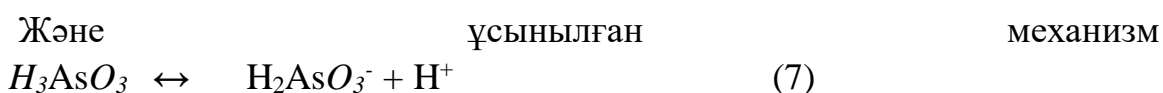


Лекция 14.

Стехиометрия мен жылдамдық жағынан механизме дейін (жалғасы)

4-ЕРЕЖЕ кері реттіліктер тез тепе-теңдіктен туындайды жылдамдықты анықтау кезеңіне дейін. Бұл мышьяк қышқылының тотығуы үшін байқалған жылдамдық Заңы

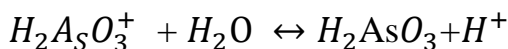
$$\text{Реакция жылдамдығы} = k_{\text{tr}}[\text{H}_3\text{AsO}_3][\text{I}_3^-] / [\text{I}^-]^2[\text{H}^+] \quad (6)$$



(\leftrightarrow)



(\rightarrow)



Жылдамдықты анықтау қадамы ерп-ге тең қабылданады. (9) теңдеуден (10) (соңғы жағдай үшін жақшадағы көрсеткілермен) және қалған қадамдар салыстыру бойынша тепе-теңдікте болады.

Егер (9) қадам баяу болса, жылдамдық теңдеуі келесідей болады

$$\text{Реакция жылдамдығы} = k_9[\text{H}_2\text{AsO}_3^-][\text{H}_2\text{OI}^+] \quad (12)$$

бірақ егер (10) қадам баяу болса, онда бұл $\text{Rate} = k_{10}[\text{H}_2\text{AsO}_3\text{I}]$ (13)

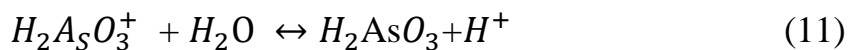
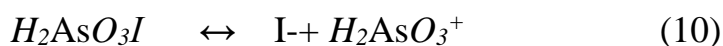
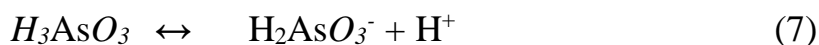
Біздің I және II жұмыс ережелеріне сәйкес, осы екі кезең үшін өтпелі күйлердің құрамы ажыратылмайды (олар еріткіш, су молекулалары болған кезде ғана өзгеруі мүмкін).

Семинар 14. Ұсынылған механизм-1 және механизм 2 кинетикалық заңың табыңыз. Өтпелі күйдің құрамын анықтаңыз.

Тепе-теңдік қадамдарын (7) және (8) қолдана отырып, теңдеуді (12) байқалатын ерп жылдамдық Заңына оңай түрлендіре аламыз. (6).(13) теңдеу

үшін тепе-теңдікті (7), (8) және (9) қолдана отырып жасай аламыз.
(студенттерге арналған тапсырма)

Ұсынылған механизм-1



Реакция жылдамдығы = $k_9[H_2AsO_3^-][H_2OI^+]$

Handwritten derivation of the rate law:

$$k_8 = \frac{[I^-]^2 \cdot [H_2OI^+]}{[I_3^-]}$$

$$[H_2OI^+] = \frac{k_8 \cdot [I_3^-]}{[I^-]^2}$$

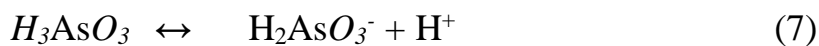
$$[H_2AsO_3^-] = \frac{k_7 [H_3AsO_3]}{[H^+]}$$

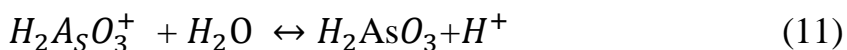
$$v = k_9 \cdot k_8 \frac{[I_3^-]}{[I^-]^2} \cdot \frac{k_7 [H_3AsO_3]}{[H^+]} =$$

$$= \frac{k_9 \cdot k_8 \cdot k_7}{k_{10}} \frac{[H_3AsO_3][I_3^-]}{[I^-]^2 \cdot [H^+]}$$

кәжә.

Ұсынылған механизм -2





Реакция жылдамдығы (Rate) = $k_{10}[H_2AsO_3I]$

Handwritten derivation steps:

$$K_9 = \frac{[H_2AsO_3I]}{[H_2O][H^+][H_2AsO_3]}$$

$$[H_2AsO_3I] = K_9 [H_2O][H^+][H_2AsO_3]$$

$$K_8 = \frac{[I^-]^2 [H_2O][H^+]}{[I_3^-]}$$

$$[H_2O][H^+] = K_8 [I_3^-] / [I^-]^2$$

$$[H_2AsO_3I] = K_9 \cdot [H_2AsO_3] \cdot K_8 [I_3^-] / [I^-]^2$$

$$v = k_{10} \frac{K_9 \cdot K_8 [H_2AsO_3] [I_3^-]}{[I^-]^2}$$

$$K_7 = \frac{[H_2AsO_3^-][H^+]}{[H_3AsO_3]}$$

$$[H_2AsO_3^-] = K_7 [H_3AsO_3] / [H^+]$$

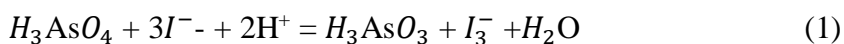
$$v = K_{экс} \cdot K_{10} \frac{K_8 \cdot K_9 \cdot K_7 [H_3AsO_3] [I_3^-]}{[H^+] [I^-]^2}$$

Осылайша, кері реттіліктер жылдамдықты анықтау қадамына дейін тепе-теңдік қадамдарымен енгізілетінін көреміз. Бақыланатын жылдамдық Заңының деноминаторында (бөлгіште) көрсетілген шоғырланулар өтпелі күйдің құрылымы (құрамы) алу мақсатында алымдағы шоғырлануды жояды. Бұл тепе-теңдік өрнектерін қолданған кезде атомдар мен зарядтардың сақталуы керек екендігімен байланысты.

Микроскопиялық қайтымдылық принципіне сәйкес берілген процестің алға және кері бағытта өту ықтималдығы тең. Сондықтан, бір бағытта постуляцияланған реакция механизмі де осы реакцияға кері бағытта қызмет етуі керек. Нәтижесінде жылдамдықты анықтау қадамы және осы қадам үшін өтпелі күй екі жағынан бірдей болуы керек.'

Мысал ретінде, иодид ионын мышьяк қышқылымен, экв-мен тотығу үшін. (1) және оның кері реакциясы, өлшенетін жылдамдық заңдары, (2) және (6) теңдеулер шынымен де өтпелі күйдің құрылымы (құрамы) үшін бірдей береді. Сонымен қатар, жалпы реакция үшін алға, k_f және кері k_r бағыттарындағы байқалатын жылдамдық коэффициенттері мен тепе-теңдік константасы, K арасындағы тұрақты байланыс сақталатынына сенімдіміз $K = k_f/k_r$ (14)

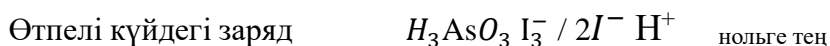
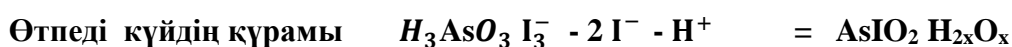
Микроскопиялық қайтымдылық принцип



$$\text{Реакция жылдамдығы} = k_{1f} [H_3AsO_4] [I^-] [H^+] \quad (2)$$



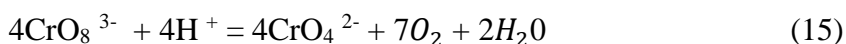
$$\text{Реакция жылдамдығы} = k_{tr} [H_3AsO_3] [I_3^-] / [I^-] 2[H^+] \quad (6)$$



Аралық өнімдер

Көптеген химиялық реакциялар ауыспалы тұрақтылықпен өтпелі түрлерді құрайды. Бірнеше тербеліс кезеңдерінен асатын уақыт ішінде болатын және әртүрлі жылдамдықпен реакция жасай алатын бұл химиялық қосылыстар **аралық қосылыстар (өнімдер)** деп аталады. **Аралық өнімдер** көптеген механизмдердің маңызды бөлігі болып табылады. Алайда, механизм-бұл постулаттар жиынтығы және тек; ол ерекше емес. Мысалы, H_2OI^+ and $H_2AsO_3^-$ аралық өнімдер белсенді тотықтырғыш және тотықсыздандырғыш ретінде сәйкесінше тендеулермен көрсетілген дәйекті қадамдарда жазылады (7) - (11).

Тепе-теңдік пен аралық өнімдерге қатысты басқа жұмыс ережелері реагенттер мен өнімдердің көптеген молекулалары бар реакциялар үшін пайдалы. Тетрапероксохромат(V) ионының су ортасында ыдырауын қарастырайық (11)



бұл қарапайым жылдамдық заңынан туындайды
 $Rate = k_{15f} [CrO_8^{3-}] [H^+]$

Аралық өнімдер (16)

Тек бір CrO_8^{3-} анион мен бір протонды қамтитын жылдамдықты анықтау кезеңі аяқталғаннан кейін, одан әрі жылдам тоқтаулар тізбегі жүреді. Осы кезеңдерде одан да көп CrO_8^{3-} анионы және тағы үш протон қатысады, төрт хромато ионы, жеті оттегі молекуласы, -1 және екі су молекуласы түзіледі. Реагенттерден өнімге апаратын бимолекулалық (немесе үшмолекулалық) тендеулердің жиынтығын жазу үшін біз бірқатар аралық түрлерді постуляциялауымыз керек екені анық. Шектеу - осы сатылардағы төмен молекулалық деңгейде қарапайым сатылар үшін үштен асатын молекулалық қазіргі уақытта белгісіз екендігіне сәйкес келеді. Осы шектеудің тікелей салдары ретінде (бұл реакция механизмін жазу бірқатар тепе-теңдік пен аралық байланыстарды қамтиды; механикалық тізбектегі осы тепе-теңдік пен аралық байланыстардың болуы мен реттелуіне қатысты жұмыс ережелері бар. Көбінесе (10) тендеудегідей, *стехиометриялық коэффициенттер " бір түрдегі реттілігінен үлкен болса.*