

Rate-controlling step

A rate-controlling (rate-determining or rate-limiting) step in a reaction occurring by a composite reaction sequence is an elementary reaction the rate constant for which exerts a strong effect — stronger than that of any other rate constant — on the overall rate. It is recommended that the expressions rate-controlling, rate-determining and rate-limiting be regarded as synonymous, but some special meanings sometimes given to the last two expressions are considered under a separate heading. A rate-controlling step can be formally defined on the basis of a control function (or control factor) CF, identified for an elementary reaction having a rate constant k_i by:

$$CF = \frac{d \ln r}{d \ln k_i}$$

where r is the overall rate of reaction. In performing the partial differentiation all equilibrium constants K_j and all rate constants except k_i are held constant. The elementary reaction having the largest control factor exerts the strongest influence on the rate r , and a step having a CF much larger than any other step may be said to be rate-controlling. A rate-controlling step defined in the way recommended here has the advantage that it is directly related to the interpretation of kinetic isotope effect. As formulated this implies that all rate constants are of the same dimensionality. Consider however the reaction of A and B to give an intermediate C, which then reacts further with D to give products:



Assuming that C reaches a steady state, then the observed rate is given by:

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][B][D]}{k_{-1} + k_2 [D]} \quad (3)$$

Considering $k_2 [D]$ a pseudo-first order rate constant then $k_2 [D] \gg k_{-1}$, and the observed rate

$$r = k_1 [A][B]$$

and $k_{obs} = k_1$. Step (1) is said to be the rate-controlling step. If $k_2 [D] \ll k_{-1}$, then the observed rate:

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][B][D]}{k_{-1}} = K k_2 [A][B][D]$$

where K is the equilibrium constant for the pre-equilibrium (1) and is equal to $\frac{k_1}{k_{-1}}$, and $k_{obs} = K k_2$. Step (2) is said to be the rate-controlling step.

Лимитирующая стадия

Лимитирующей стадией (стадией определяющей или контролирующей скорость) сложной реакции называется элементарная реакция, константа скорости которой оказывает существенное влияние, более существенное, чем константы скоростей других элементарных реакций, на общую скорость процесса в целом. Термины *определяющая скорость*, *контролирующая скорость* и *лимитирующая стадия* мы рекомендуем считать синонимами, хотя два последних термина иногда используются в ином значении (см. соответствующие разделы!). Лимитирующую стадию формально можно определить с помощью контрольной функции (или контрольного фактора) КФ, задаваемой для элементарной реакции с константой скорости k_i выражением:

$$K\Phi = \frac{d \ln r}{d \ln k_i}$$

Где r - скорость реакции в целом. При расчете частной производной все константы равновесия K_j и все константы скорости, входящие в выражение для r за исключением k_i считаются постоянными.

Элементарная реакция имеющая наибольший контрольный фактор оказывает самое существенное влияние на скорость. Стадию, для которой КФ существенно больше, чем для остальных стадий, называют лимитирующей. Подобное определение лимитирующей стадии хорошо тем, что оно может быть прямо использовано при интерпретации кинетического изотопного эффекта. В приведенной формулировке предполагается, что все константы скорости имеют одинаковую размерность. Можно рассмотреть, однако, и другой случай. Пусть реагируют А и В, образуется промежуточное соединение С, которое затем реагирует с D, давая продукты реакции:



Предположим, что концентрация C достигает стационарного значения (т.е. перестает зависеть от времени). Тогда скорость всей реакции определяется соотношением:

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][B][D]}{k_{-1} + k_2 [D]} \quad (3)$$

Величину $k_2 [D]$ можно рассматривать как константу скорости псевдопервого порядка. Если $k_2 [D] \gg k_{-1}$, то наблюдаемая скорость равна

$$r = k_1 [A][B]$$

и $k_{obs} = k_1$.

Стадия (1) в этом случае называется лимитирующей.

Если, наоборот, $k_2 [D] \ll k_{-1}$, то наблюдаемая скорость равна:

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][B][D]}{k_{-1}} = K k_2 [A][B][D]$$

где K константа равновесия для квазиравновесия (1). Она равна $\frac{k_1}{k_{-1}}$, и

$k_{obs} = K k_2$. В этом случае лимитирующей служит стадия (2).

Комментарий. Я нигде не встречал расчетов *контрольной функции*. Если формально рассчитать КФ в приводимом примере (уравнение 3), то получается следующее:

$$\frac{d \ln r}{d \ln k_1} = 1 - \frac{k_1 / K}{k_{-1} + k_2 [D]} = 1 - \frac{k_{-1}}{k_{-1} + k_2 [D]}, \quad k_2, K, [A], [B], [D] - const$$

$$\frac{d \ln r}{d \ln k_2} = 1 - \frac{k_2 [D]}{k_{-1} + k_2 [D]}, \quad k_1, K, [A], [B], [D] - const$$

Обратите внимание, что производная по $\ln k_1$ берется при условии

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = const$$

а не $k_{-1} = const$. Если меняем k_1 , то меняется и k_{-1} .

При $k_2 [D] \gg k_{-1}$ производная $\frac{d \ln r}{d \ln k_2} \rightarrow 0$, а $\frac{d \ln r}{d \ln k_1} > 0$, т.е. в этом

случае лимитирует первая стадия, что совпадает с нашими привычными представлениями.

При $k_2 [D] \ll k_{-1}$, наоборот, $\frac{d \ln r}{d \ln k_1} \rightarrow 0$, а $\frac{d \ln r}{d \ln k_2} > 0$, лимитирует

вторая стадия.

Контрольная функция срабатывает, понятие «лимитирующая стадия» становится более строгим, математически обоснованным.