

Глава 5. Теория активированного комплекса (ТАК).

Параграф 1. Основные положения.

Развитие квантовой механики привело к созданию теории активированного комплекса (переходного состояния), предложенной в 1935 году одновременно Эйрингом, Эвансом и Поляни. Но первые основные идеи теории были сформулированы Р. Марселином в 1915 г., Marcelin, Ann. Phys., 3, 158 (1915), погибшем в 1915 г. и не успевшем развить свои взгляды.

Основные положения теории активированного комплекса рассмотрим

сначала на основе анализа реакции $AB + C \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ABC^\# \xrightarrow{k_2} A + BC$ методами фор-

мальной кинетики, используя модель образования переходного состояния, $ABC^\#$, представляющего собой активированный комплекс (АК), находящийся в равновесии с исходными веществами. Схема аналогична рассматриваемой при выводе формулы Аррениуса для зависимости константы скорости от температуры.

Предварительно оговорим допущения, которые необходимо сделать перед анализом модели.

- 1. Превращение проходит через образование АК, представляющего собой как бы молекулу, отличающуюся по своему строению (углы и длины связей) от конечных и исходных веществ, колебание атомов или групп по разрываемой связи в которой приводит к его распаду, и существующую на некотором интервале пространства δl . Его образование связано с преодолением энергетического барьера, т.е. он должен находиться на его вершине и иметь энергию, равную или большую энергии активации. Очевидно, что соответствующая частота колебаний активированного комплекса будет мнимой величиной, т.к. при колебании амплитуда движения имеет конечную величину, а в данном случае движение в принципе бес-

- конечно. При решении задачи о нормальных колебаниях эта частота становится мнимой величиной. Поэтому комплекс имеет на одну колебательную степень свободы меньше и, соответственно, приобретает степень свободы поступательного движения по разрываемой связи.
- 2. Активированный комплекс находится в равновесии с исходными веществами без конкретизации механизма активации молекул: $A + B \leftrightarrow AB^\ddagger$
- 3. Каждый активированный комплекс переходит в продукты. В сущности, это предполагает равные вероятности перехода из области δl в прямом (к продуктам) и обратном (к реагентам) направлениях, т.е. их независимость. При полном равновесии половина фигуративных точек фазового пространства системы, достигших переходного состояния, движется в направлении продуктов и половина – в сторону реагентов.
- 4. Скорость реакции равна скорости распада комплекса, концентрация которого мала. Понятно, что теория позволяет рассчитывать константу скорости какой-либо стадии (лимитирующей), а не всего процесса, т.к. АК может быть несколько (например, разная геометрия).
- 5. Система подчиняется законам классической механики и находится в статистическом равновесии, т.е. распределение молекул по энергии соответствует максвелл-больцмановскому. Основанием для такого предположения является ранее полученный вывод о том, что время соударения много меньше времени между соударениями и распределение по энергиям внутренних степеней свободы восстанавливается, а т.к. число активных соударений много меньше их общего числа, то восстанавливается и распределение по степеням свободы поступательного движения.
- 6. Реакция протекает при сохранении системой энергии основного электронного уровня и углового момента.
- 7. Энергия системы (избыточная) полностью рассеивается после прохождения системой участка δl . Продукты не могут в дальнейшем играть роль

реагента, т.е. исключаются из рассмотрения цепные реакции.

Таким образом, для описания движения АК при распаде в продукты можно использовать скорость по направлению разрываемой связи, полученную в

кинетической теории газов: $\dot{x} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2}$, где m^* - эффективная масса активированного комплекса, т.к. скорость зависит от соотношения общей и потенциальной энергий.

Параграф 2. Расчет скорости реакции в ТАК

Предположим теперь, что АК существует на некотором отрезке в пространстве. Из курса строения молекул и рассмотрения вида потенциалов межмолекулярного взаимодействия (глава 1) следует, что энергия взаимодействия между молекулами резко уменьшается при увеличении расстояния. Расстояния, при которых для нейтральных молекул кинетическая энергия становится больше потенциальной, обычно равно $\approx 1 \text{ \AA}$. Тогда время жизни АК можно рассчитать по формуле:

$\tau = \delta / \dot{x} = \delta \left(\frac{2\pi m^*}{k_B T} \right)^{1/2}$, где δ - длина пути на вершине энергетического барьера, \dot{x} скорость по направлению x . Из третьего допущения (см. выше) следует, что доля АК, переходящего в продукты, равна обратному времени жизни ($\tau = 1/k$, соотношение получено при анализе кинетики реакции первого порядка). Обозначим концентрации АК как $[AK^\#]$. Тогда скорость реакции

равна: $r = \frac{[AK^\#]}{\tau} = \frac{[AK^\#]}{\delta} \left(\frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2}$, а т.к. по определению $r = k [AB][C]$, то

константа скорости равна: $k = \frac{[AK^\#]}{[AB][C]} \frac{1}{\delta} \left(\frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2}$. Поскольку мы предположили

равновесие на первой стадии, то отношение концентраций равно константе равновесия стадии образования АК, что позволяет определить его концентрацию. В то же время, поскольку мы имеем распределение Максвелла-Больцмана,

то константу равновесия можно выразить через суммы по состояниям:

$$k = \frac{q_{\#}}{q_{AB}q_C} \left(\frac{k_B T}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} e^{-\frac{E_o}{RT}}. \text{ При этом в суммах по состояниям колебательная}$$

составляющая записывается в виде: $q_{\text{колеб}} = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)}$, а разницу энер-

гий нулевых уровней включают в E_o . Т.е.

$E_o = (U_{oAK}^{\#} - U_{oAB} - U_{oC}) + \Delta E_{o, \text{колеб}}$, где U_o – внутренняя энергия при абсолютном нуле активированного комплекса и исходных веществ соответственно, а $\Delta E_{o, \text{колеб}}$ – разница энергий нулевых колебательных уровней.

Вспомним теперь, что в АК одно колебание перешло в поступательную степень свободы ($q_{\text{пост}, x}^{\#}$), поэтому величину $q^{\#}$ заменим (на основании 3-го

допущения): $q^{\#'} = q^{\#} q_{\text{пост}, x}^{\#} = q^{\#} \frac{(2\pi m^* k_B T)^{1/2}}{h} \delta$. Тогда константа скорости (на

основании допущений 4 и 5) равна: $k = \frac{k_B T}{h} \frac{q^{\#}}{q_{AB}q_C} e^{-\frac{E_o}{RT}}$ В этом выводе энер-

гия активации приобретает смысл разницы энергий нулевых уровней АК и исходных веществ. Посмотрим теперь, дает ли полученная формула правильную размерность константы скорости бимолекулярной реакции: л/моль·с. Размерность множителя $k_B T/h$, не зависящего от природы веществ есть с^{-1} . Суммы по состояниям, безразмерны, а поступательная нормируется на единицу объема. Значение экспоненты безразмерно. Таким образом, размерность константы будет объем/с·молекула. Для перехода к размерности моля значение константы надо умножить на число Авогадро.

Кинетический анализ рассматриваемой схемы дает следующее выражение для константы скорости: $k = k^{\#} K$, где $k^{\#}$ – константа скорости распада АК, а K – константа равновесия его образования. Поэтому множитель $k_B T/h$ может быть интерпретирован как частота пересечения АК вершины потенциального

барьера (k^\ddagger). При температуре 300К значение $k_B T/h$ равно $6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, что соответствует порядку частоты колебаний.

Молекула активированного комплекса имеет на одну степень свободы меньше, чем обычная молекула, и в данной формуле в сумме по состояниям АК на одну поступательную степень свободы меньше.

Таким образом, если мы знаем значение E_o и свойства АК, позволяющие рассчитать его сумму по состояниям, то можно вычислить и значение константы скорости.

Поскольку, как будет показано ниже, при строгом рассмотрении скорость реакции не всегда определяется только пересечением вершины энергетического барьера (только распад АК), необходимо ввести еще трансмиссионный коэффициент χ :

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{q_{AB} q_C} e^{-\frac{E_o}{RT}}$$

Трансмиссионный коэффициент учитывает возможную неадиабатичность процесса (возвращение АК в область исходных продуктов) или туннельный эффект (переход в продукты при энергии частиц, меньшей высоты барьера).

Важным выводом, следующим из полученного уравнения, является то, что константа скорости зависит от свойств переходного состояния. Слабым местом данного вывода является само уравнение реакции, предполагающее равновесие АК и исходных молекул. Но строгие расчеты неравновесного поведения системы и сравнение с равновесными расчетами показало, что сделанное допущение достаточно хорошо выполняется при $E/kT \gg 5$.

Параграф 3. Вывод основного уравнения ТАК в приближении квазистационарности.

Скорость реакции $AB + C \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AK^\ddagger \xrightarrow{k_2} A + BC$ равна $r = k_2 [AK^\ddagger]$ или

$r = k [AB][C]$, где $k = k_2 \frac{[AK^\ddagger]}{[AB][C]}$. Если считать образование АК равновесным

процессом, то $k = k_2 K^\# = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$.

С другой стороны, получившийся активированный комплекс сразу распадается. Если, как в схеме Линдемана или теории РРКМ, принять его концентрацию стационарной, то $r = k_2 [AK^\#] = k_2 \frac{k_1 [AB][C]}{k_{-1} + k_2}$ и $k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}$.

Выражения для константы скорости совпадут, если $k_{-1} \gg k_2$. А это не так. По модели среднее время жизни АК равно времени колебания, т.е. $\approx 10^{-12(-13)}$ с. И $k_2 \approx 10^{12(13)} \text{ с}^{-1}$. Кроме того, формулу для расчета константы скорости по ТАК можно представить в виде: $k = \frac{k_B T}{h} K^\#$. Т.е. получаем тот же результат:

$k_2 = \frac{k_B T}{h} \approx 10^{12(13)} \text{ с}^{-1}$. Константа скорости реакции дезактивации, k_{-1} , т.е. разрыв образующейся в АК связи, тоже должна иметь порядок частоты колебания: $10^{12(13)} \text{ с}^{-1}$ (обычно вершину потенциального барьера аппроксимируют параболой). Получаем, что $k \approx \frac{k_1}{2}$. Тогда в равновесной модели $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \approx k_1$ и скорость реакции равна скорости активации. В стационарной модели $k \approx \frac{k_1}{2}$ и скорость реакции равна примерно половине скорости активации. Это согласуется с использованным в РРКМ допущением, что равновесная концентрация АК равна половине стационарной.

К тому же, анализ методами формальной кинетики показывает, что приближение равновесия можно применять для подобных схем в случаях, если скорость реакции распада промежуточного соединения много меньше других, что это здесь не выполняется.

Численное решение для процесса $AB + C \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AK^\# \xrightarrow{k_2} A + BC$ при равных начальных концентрациях исходных веществ AB и C , и значениях констант скорости: $k_1 = 0,003; 0,1; 1$ и $10 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, k_{-1} и $k_2 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, показало, что во всех

случаях в достаточно широком диапазоне изменения времени отношение скорости распада АК на исходные вещества к скорости его образования равно 0,5. Если k_{-1} и k_2 несколько различаются, то множитель примерно равен 1/2. Во всех случаях хорошо выполняется стационарное приближение (ошибка менее 1%).

Анализ численного решения схемы $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, аналогичной схеме образования и распада АК при условии, что исходные вещества реагируют в равномольном количестве, показывает хорошую выполнимость приближения квазистационарности.

Параграф 4. Использование понятия фазового пространства при выводе основных кинетических формул.

Основную формулу теории АК можно получить при несколько другом подходе.

Фазовое пространство системы реагирующих веществ, определяемое наборами s координат (q) и s импульсов (p), делится критической поверхностью $S^\#$ на области конечных и исходных веществ (рис. 1).

Вообще говоря, областей может быть несколько, если получаются относительно стабильные промежуточные продукты.

Вблизи критической поверхности предполагается выполнение условий:

Существует некоторый потенциал (U), зависящий от координат ядер (q_i) и отвечающий адиабатическому терму системы (основное электронное состояние). Этот потенциал определяет движение вблизи критической поверхности $S^\#$. (Аналогично предыдущему подходу).

Функция распределения состояний системы вблизи критической поверхности не зависит от времени, задана значением температуры и при пересечении $S^\#$ (термодинамическое равновесие не предполагается) равновесна. Для посту-

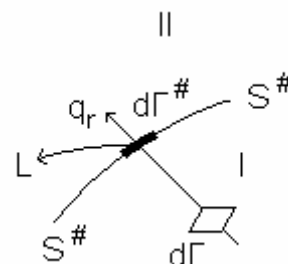


рис. 1

пательного движения частиц в системе с достаточной точностью выполняется

распределение Максвелла–Больцмана: $f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp(-mv^2/2kT)$. Веро-

ятность обнаружить молекулу в определенном электронном, колебательном и вращательном (внутреннем) состоянии определяется тепловым равновесием:

$$n_{Ai} = \frac{n_A \exp(-\varepsilon_{Ai}/kT)}{Q_A}.$$

Скорость химической реакции определяется скоростью пересечения критической поверхности по координате q_r , а АК - изображающая на ней точка. Если разделяющая поверхность выбрана правильно, то любая траектория, ее пересекающая в реакционном направлении, является реакционной, т.е. не пересекает эту поверхность повторно.

Если использовать классическую механику, то реакция описывается следующими уравнениями движения (для системы из n атомов): $\frac{\partial H}{\partial p_i} = \bar{q}_i$ и

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\bar{p}_i, \text{ где функция Гамильтона } H = \sum_1^{3s} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_1 \dots q_s).$$

Для системы из n частиц функция H для консервативной системы, (свойства которой не зависят от времени) равна полной энергии системы. Равновесная функция распределения имеет вид: $f(p, q) = \exp\left[-\frac{H(p, q)}{k_B T}\right]$. Число частиц в области исходных продуктов (I) в элементе объема фазового пространства $d\Gamma$ определяется как $dN = f(p, q)d\Gamma$. Интегрирование по всему пространству даст общее число частиц.

Во время реакции скорость перехода по координате реакции нормально к поверхности $S^\#$ будет равна: $\frac{dN}{dt} = f(p, q) \frac{d\Gamma}{dt} = \frac{f(p, q)}{h} d\Gamma^\# \dot{q}_r dp_r$. Здесь использованы независимость функции f от времени и введенное в статистике определение объема фазового пространства, а производная $d\Gamma/dt$

$$d\Gamma = \frac{1}{h^3} \prod_1^s dp_i dq_i \text{ и } \frac{d\Gamma}{dt} = \left(\prod_{i \neq r}^{s-1} \frac{dp_i dq_i}{h} \right) \frac{1}{h} dp_r \frac{dq_r}{dt} = \frac{1}{h} d\Gamma^\# \dot{q} dp_r. \text{ Выражение в}$$

скобках - элемент фазового объема АК на поверхности $S^\#$. Интегрирование предыдущего уравнения по всем скоростям и по всей критической поверхности да-

ет выражение скорости химической реакции: $r = \frac{1}{h} \iint f(p, q) d\Gamma^\# \dot{q}_r dp_r$. И после

нормировки к единице концентрации в части пространстве I имеем константу:

$$k = \frac{1}{h} \frac{\iint f(p, q) d\Gamma^\# \dot{q}_r dp_r}{\int f(p, q) d\Gamma}. \text{ (} dN = f d\Gamma \text{)}. \text{ Для вычисления константы скорости на-}$$

до знать функции распределения (функцию Гамильтона на критической поверхности). В адиабатическом приближении можно показать, что выражение для k будет иметь вид, аналогичный полученному при выводе через равновесие АК и исходных веществ.

Если считать, что координата реакции независима, то

$$H = H^\# + H_r = H^\# + \frac{p_r^2}{2\mu} + \varepsilon_o, \text{ где } H^\# = H(p_1 \dots p_{r-1}, p_{r+1}, \dots p_s, q_1 \dots q_{r-1}, q_{r+1}, \dots q_s).$$

В переменных нет p_r и q_r , а $H_r = \varepsilon_r + \varepsilon_o$. Т. е. сумма кинетической энергии изображающей точки на критической поверхности ε_r и ε_o равна разности минимальных значений U_o на критической поверхности и в пространстве I. После несложных преобразований имеем:

$$f(p, q) = \exp\left[-\frac{H(p, q)}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{H^\#(p, q)}{k_B T}\right] \exp\left[\frac{\varepsilon_r}{k_B T}\right] \exp\left[\frac{\varepsilon_o}{k_B T}\right], \text{ т.к.}$$

$$\left(\frac{\delta \varepsilon_r}{\delta p_r}\right) dp_r = d\varepsilon_r. \text{ Вычислим } \int_0^\infty \exp(-\varepsilon_r / kT) d\varepsilon_r = kT \int_0^\infty \exp(-x) dx = kT. \text{ Тогда}$$

уравнение для расчета константы скорости приобретает вид:

$$k = \frac{kT}{h} \frac{\int \exp(-H^\# / kT) d\Gamma^\#}{\int \exp(-H / kT) d\Gamma} = \frac{kT}{h} \frac{Q^\#}{Q} \exp(-\varepsilon_o / kT).$$

Числитель и знаменатель являются, в сущности, статистическими суммами активированного комплекса (Q^\ddagger) и исходных веществ (Q). При этом, вычисляя Q^\ddagger , надо помнить, что функция распределения движения по координате реакции в нее не входит. Для учета возможного отражения или туннельного перехода вводят еще вероятность отражения от критической поверхности $P(\varepsilon_r)$ и вычисляют интеграл: $\int_0^\infty P(\varepsilon_r) \exp(-\varepsilon_r/k_B T) d\varepsilon_r$. Тогда

$k = \chi \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp(-\varepsilon_0/k_B T)$, где выражение для трансмиссионного коэффициента, $\chi = \int_0^\infty P(\varepsilon_r) \exp(-\varepsilon_r/k_B T) d(\varepsilon_r/k_B T)$, получило физический смысл. При отражении $\chi \leq 1$, а при туннелировании, если провести квантовый анализ, $\chi \geq 1$.

При таком выводе нет допущений о природе барьера (некая площадка на его вершине), нет предположения о равновесии АК и исходных веществ. Требуется лишь представление о равновесной функции распределения. Поскольку используется адиабатическое приближение, то, в сущности, это означает равновесное распределение колебательных состояний. Основная трудность состоит в выборе положения критической поверхности, что определяется свойствами активированного комплекса.

Параграф 5. Выражение константы скорости через термодинамические функции.

Константу скорости химической реакции можно выразить в рамках ТАК и через термодинамические параметры. При равновесии исходных веществ и активированного комплекса, согласно статистической термодинамике, константа равновесия определяется следующим образом: $K^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A q_B q_C} e^{-\frac{E_0}{RT}}$. Тогда

константа скорости: $k = \chi \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$. Здесь сохраняются все особенности суммы по состояниям АК. Рассмотрим процесс при постоянных T и V .

Тогда $\Delta F^\ddagger = -RT \ln K_c^\ddagger$ и константа скорости будет иметь вид

$$k_c = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}}. \quad (\text{Здесь и далее использованы стандартные значения}$$

термодинамических величин). Подобно этому, при постоянном давлении:

$$k_p = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}. \quad \text{По уравнению Аррениуса } \frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}, \text{ а дифферен-$$

цирование выведенной константы по T дает $\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{\Delta U^\ddagger}{RT^2} + \frac{1}{T}$. Т.е.

$E_A = \Delta U^\ddagger + RT$. Величину E_A определяем из кинетических опытов при изменении количества вещества в единицах концентрации.

Рассмотрим идеальный газ. Т.к. $\Delta H^\ddagger = \Delta U^\ddagger + p\Delta V^\ddagger = \Delta U^\ddagger + RT\Delta n^\ddagger$, где $\Delta n^\ddagger = 1 - x$, а x есть число молей исходных веществ, образующих 1 моль АК, то, используя соотношение E_A и выражение для ΔU^\ddagger , получим следующее уравнение: $E_A = \Delta H^\ddagger + xRT$ и константа скорости будет равна:

$$k_p = \chi \frac{k_B T}{h} e^x e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}.$$

А т.к. для идеальных газов $p = cRT$ и $\Delta S_c = \Delta S_p - \Delta nR \ln RT$ и

$$k_c = k_p (RT)^{x-1}, \text{ то } k_c = \chi \frac{k_B T}{h} e^x (RT)^{x-1} e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}.$$

Для бимолекулярных реакций x равно 2 и $k_c = \chi \frac{k_B T}{h} e^2 R T e^{\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}$.

Размерность константы скорости для бимолекулярной реакции определяется размерностью $k_B T/h$ (с^{-1}) и $(RT)^{x-1}$, где R выражается в л·атм/моль. Но, строго говоря, при сопоставлении единиц давления (в термодинамике используем нормировку на стандартное давление 1атм) эта постоянная должна быть нормирована на 1 атмосферу, поэтому размерность RT будет л/моль. При величинах

энергии активации, равных нескольким десяткам ккал/моль, с учетом ошибки измерения поправка на RT не столь велика, но при расчетах изменения энтропии активации ошибка вычислений может быть уже большой.

Выражение константы скорости через термодинамические величины позволяет рассчитывать изменение энтропии активации по опытной величине энергии активации. Понятно, что в зависимости от знака изменения энтропии при образовании активированного комплекса при одной и той же величине энергии активации константа скорости может быть больше или меньше. Очевидно, что образование жесткого циклического комплекса будет приводить к потере энтропии, а разрыхление, удлинение связи увеличит энтропию. Таким образом, мы получаем возможность делать предположения о природе АК.

Введение энтропии в расчеты константы скорости позволяет понять причину, по которой некоторые ферментативные реакции при значительной величине энергии активации идут с большой скоростью даже при комнатной температуре, или при сопоставимой энергии активации протекают значительно быстрее, чем взаимодействие в растворе с участием иона (гемоглобин, содержащий ион железа). Причина в значительной величине положительного изменения S при распаде АК.

Термодинамическое рассмотрение ТАК позволила понять также такой опытный факт, как зависимость константы скорости от давления для некоторых реакций, хотя по определению этого не должно быть. Согласно теории

$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$ и при $T = const$ получим: $\ln k = const - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$. Из термодина-

мики следует, что свободная энергия Гиббса зависит от давления. Тогда

$\left(\frac{\partial(\ln k)}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_i}{\partial p} - \frac{\partial G^\ddagger}{\partial p}\right)_T$, и при этом полагаем, что $\chi \neq f(p)$. Индекс i

обозначает исходные вещества. Поскольку производная свободной энергии по давлению при постоянной температуре равна объему, то

$$\left(\frac{\partial(\ln k)}{\partial p} \right)_T = \frac{V_i - V^\#}{RT} = -\frac{\Delta V^\#}{RT}.$$

Для бимолекулярных реакций обычно объем АК меньше суммарного объема исходных молекул, т.е. с ростом давления константа скорости будет расти. Так, при взаимодействии пиридина и йодистого этила уменьшение объема на моль образующегося активированного комплекса равно $54,3 \text{ см}^3$. Расчет по формуле в предположении, что это изменение равно изменению при образовании АК, дает увеличение логарифма константы на $2,22 \cdot 10^{-3}$ на атмосферу. Опытная величина $0,69 \cdot 10^{-3}$. Очевидно, что совпадение очень хорошее, при условии сделанного допущения и того, что мы не учитываем изменение мольного объема с давлением.

Параграф 6. Анализ ТАК и сопоставление с ТАС.

Одним из значительных достижений ТАК является то, что она дает возможность понять природу стерического фактора в теории активных соударений. Рассмотрим реакцию двух атомов, т.е. основную модель ТАС. Константу скорости такой реакции в рамках ТАК запишем следующим образом:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \frac{q_{\text{пост.А}}^\# q_{\text{вращ}}^\# q_{\text{эл}}^\#}{q_{\text{пост.А}} q_{\text{пост.В}} q_{\text{эл.А}} q_{\text{эл.В}}} e^{-\frac{\Delta E_o}{RT}}.$$

Выражения для сумм по состояниям

будут иметь вид: $q_{\text{пост}}^\# = \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2}$ и $q_{\text{вращ}}^\# = \frac{8\pi^2 I^\# kT}{h^2}$. Поскольку АК - ли-

нейная двухатомная молекула, то момент инерции запишется как:

$$I^\# = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} d^{\#2}.$$

Подставив суммы по состояниям в уравнение для констан-

ты скорости, получим основное выражение ТАС - формулу Траутца-Льюиса:

$$k = P d^{\#2} \left(\frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} e^{-\frac{\Delta E_o}{RT}}, \text{ где } P = \chi \frac{q_{\text{эл}}^\#}{q_{\text{эл.А}} q_{\text{эл.В}}}.$$

Различия ТАК и ТАС заключаются в том, что в первой в уравнение для

расчета константы скорости входит эффективный диаметр активированного комплекса, а не средний газокинетический диаметр атомов, как в ТАС; E_o означает разницу в энергиях нулевых колебаний, т.е. энергий при абсолютном нуле, а не энергию, необходимую для превращения при температуре реакции. Стерический фактор отражается произведением трансмиссионного коэффициента на отношение электронных сумм по состояниям.

Рассмотрим выражение для константы скорости реакций других типов по

ТАК. В общем виде имеем: $k = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\#}{q_{AB} q_{CD}} e^{-\frac{E_o}{RT}}$. Подставим в это выраже-

ние суммы по состояниям АК и исходных молекул. Предположим теперь, что статистические суммы для отдельных видов движения в исходных молекулах и в АК примерно равны.

После упрощений получаем, что стерический фактор можно выразить в следующем виде: $P = P_{\chi,эл.} P_{vr}$, где $P_{\chi,эл}$ содержит χ и отношение электронных сумм, а P_{vr} , является отношением произведения колебательных (ν) к произведению вращательных (r) сумм по состояниям. При принятом предположении о примерном равенстве сумм по состояниям, получим, что $P_{vr} \approx (q_{кол.}/q_{вращ.})^N$, где N зависит от типа реакции (см. таблицу).

Колебательная сумма по состояниям обычно имеет порядок 1, а вращательная для не очень больших молекул равна примерно 10–100. Т.е. вероятностный фактор может принимать значение до 10^{-5} и больше, т.к. для тяжелых молекул вращательная сумма по состояниям может быть и больше 100, что легко объясняет медленные реакции, о которых упоминали при рассмотрении ТАС.

Исходные вещества	Геометрия АК	N
Два атома	линейный	0
Атом + BC	нелинейный	1
	линейный	2

Исходные вещества	Геометрия АК	N
Атом $+B_n C_m$ (n и $m > 1$)	нелинейный	2
$AB + CD$	нелинейный	3
	линейный	4
$AB + C_n D_m$	нелинейный	4
$A_n B_m + C_n D_m$	нелинейный	5

Далее сравним выражение для константы скорости, записанное через

термодинамические функции: $k_c = \chi \frac{kT}{h} e^x (RT)^{x-1} e^{\frac{\Delta S_p^\#}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}$, с уравнением

$k = P k_{oTAC} e^{-E/RT}$. Понятно, что стерический множитель в ТАС связан с энтропийным фактором. Изменение энтропии активации может достигать десятков э.е., и значение экспоненты, содержащей изменение энтропии в показателе, может быть достаточно большим. Как уже говорилось, обычное значение предэкспоненты для бимолекулярных реакций равно $2,8 \cdot 10^{11}$ л/моль·с. Эта величина получается в рамках ТАК при близком к нулю изменении энтропии активации образования активного комплекса. Тогда понятно, что значительное положительное изменение этого параметра приводит к быстрым реакциям, отрицательное - к медленным.

Параграф 7. Изотопный эффект.

Большой заслугой ТАК является объяснение изотопного эффекта в химической кинетике: в опытах по превращению молекул, отличающихся изотопным составом, было найдено, что замена хотя бы одного из атомов на его изотоп существенно меняет скорость реакции. ТАС этого объяснить не может, т.к. в рамках этой теории диаметр молекулы при изотопном замещении практически не меняется, а влияние изменения скорости движения частиц на скорость реакции весьма незначительно. Так, при замене водорода на дейтерий в метане

по ТАС скорость будет меняться в $(17/16)^{1/2} = 1,03$ раза, т.е. в пределах точности опытов. Объясним этот изотопный эффект с помощью теории активированного комплекса.

Рассмотрим реакции типа $X + A_1(RH) \rightarrow$ и $X + A_2(RD) \rightarrow$, где A_1 и A_2 - молекулы отличающиеся изотопным составом. В ходе реакции разрываются связи $R-H$ или $R-D$. По ТАК отношение констант скоростей реакций будет следующим:

$$\text{шим: } \frac{k_1}{k_2} = \prod q_{\text{пост}} \prod q_{\text{вращ}} \prod q_{\text{колеб}} e^{-\Delta E_o / RT} .$$

$$\prod q_{\text{пост}} = \left(\frac{M_1^{\#} M_2}{M_2^{\#} M_1} \right)^{3/2} \cdot \prod q_{\text{вращ}} = \left(\frac{I_{A1}^{\#} I_{B1}^{\#} I_{C1}^{\#} I_{A2} I_{B2} I_{C2}}{I_{A2}^{\#} I_{B2}^{\#} I_{C2}^{\#} I_{A1} I_{B1} I_{C1}} \right)^{1/2} .$$

$$\prod q_{\text{колеб}} = \prod_i \frac{3n^{\#}-7}{1-e^{-h\nu_{i2}/kT}} \frac{1-e^{-h\nu_{i2}/kT}}{1-e^{-h\nu_{i1}/kT}} \prod_i \frac{3n-6}{1-e^{-h\nu_{i1}/kT}} \frac{1-e^{-h\nu_{i1}/kT}}{1-e^{-h\nu_{i2}/kT}} \cdot \text{и}$$

$$e^{-\Delta E_o / RT} = \exp \left\{ \frac{1}{2} \left[\sum_i^{3n^{\#}-7} \left(\frac{h\nu_{i1}^{\#}}{kT} - \frac{h\nu_{i2}^{\#}}{kT} \right) - \sum_i^{3n-6} \left(\frac{h\nu_{i1}}{kT} - \frac{h\nu_{i2}}{kT} \right) \right] \right\} .$$

Поскольку массы тяжелых молекул A и длины связей при замене H на D будут меняться незначительно, то отношения масс и моментов инерции близки к единице. Колебательные суммы по состояниям, как правило, тоже близки к единице (или надо будет учесть колебания с $\nu < 1000\text{см}^{-1}$). Будем считать также, что частоты всех связей, кроме разрывающихся, мало меняются, т.е. суммы исходных веществ и АК сокращаются, кроме одной - для разрываемой частоты.

Тогда отношение констант равно:

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp \left[\frac{h}{2kT} (\nu_1 - \nu_2) \right] \approx \exp \left[\frac{h\nu_1}{2kT} \left(1 - \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \right) \right] .$$

Для упрощения формулы мы принимаем приближение гармонических колебаний. Но в реакциях с участием водорода при отношении масс $1/2$ для H и D поправка может быть уже довольно

значительна. Так, для реакции $H_2 + Br$ отношение $\frac{k(H_2 + Br)}{k(D_2 + Br)}$ при 500К в опыте

равно 7,1, а по расчетным данным составляет 4,2.

Другой способ анализа

Рассмотрим реакцию $A + B \rightarrow C$. При замене одного или нескольких атомов на изотопные с большей массой скорость превращения меняется. Теория активированного комплекса может дать оценку такого изменения. Примем, что изотопное замещение происходит в молекуле A . Индексом 1 обозначим "легкие" и 2 - "тяжелые" молекулы. Следует учесть, что поверхность потенциальной энергии с высокой точностью (длина и энергия связи определяются электронными оболочками атомов, а вклад ньютоновского притяжения чрезвычайно мал) не зависит от масс атомов. Кроме того, в уравнение для вычисления электронной энергии массы ядер не входят (см. следующий параграф). Тогда

отношение констант скорости можем рассчитать по уравнению: $\frac{k_1}{k_2} = \frac{\chi_1 K_1^\#}{\chi_2 K_2^\#}$.

Константа равновесия образования активированного комплекса через суммы по состояниям имеет вид:

$$\frac{K_1^\#}{K_2^\#} = \frac{Q_1^\# Q_{A_2}}{Q_2^\# Q_{A_1}} \frac{\exp\left[-\left(\sum hv_1^\# - \sum hv_1\right) / 2kT\right]}{\exp\left[-\left(\sum hv_2^\# - \sum hv_2\right) / 2kT\right]}.$$

Отношение сумм по состояниям активированных комплексов:

$$\frac{Q_1^\#}{Q_2^\#} = \left(\frac{M_1^\#}{M_2^\#}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{1A}^\# I_{1B}^\# I_{1C}^\#}{I_{2A}^\# I_{2B}^\# I_{2C}^\#}\right)^{1/2} \frac{\sigma_2^\#}{\sigma_1^\#} * \\ * \left(\frac{\prod^{3x-7} (1 - \exp(-hv_1^\# / kT))}{\prod^{3x-7} (1 - \exp(-hv_2^\# / kT))}\right)^{-1}$$

Аналогичное выражение будет для отношения сумм по состояниям молекулы A . Для упрощения формулы и соответствующих расчетов используют теорему Редлиха-Теллера, согласно которой, вследствие инвариантности сило-

вого поля изотопных молекул, величина $\frac{M^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2}}{\prod_i v_i \prod_k m_k^{3/2}}$ для системы из k

атомов и имеющей i колебаний не зависит от массы системы M . Тогда получим:

$$\frac{Q_1^\#}{Q_2^\#} = \frac{v_1^{\#''} \prod_i v_{i1}^{3x-7} \prod_k m_{k1}^{x/2} \sigma_2^\#}{v_2^{\#''} \prod_i v_{i2}^{3x-7} \prod_k m_{k2}^{x/2} \sigma_1^\#} * \left(\frac{\prod_i (1 - \exp(-hv_1^\# / kT))}{\prod_i (1 - \exp(-hv_2^\# / kT))} \right)^{-1},$$

где $v_1^{\#''}$ и $v_2^{\#''}$ - мнимые частоты соответствующих активированных комплексов,

определяемые по формуле: $v^\# = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{\mu^\#} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial l^2} \right)}$, где $\mu^\#$ - приведенная масса ак-

тивированного комплекса. Для молекулы A будет аналогичное равенство. С учетом теоремы Редлиха-Теллера, введя обозначения $u = hv_2 / kT$ и

$\Delta u = h(v_1 - v_2) / kT$, получаем формулу для расчета изотопного эффекта:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\chi_1 \sigma_2^\# \sigma_{A_1}}{\chi_2 \sigma_1^\# \sigma_{A_2}} \left(\frac{v_1^\#}{v_2^\#} \right)^{1/2} \left(\prod_i^{3x_A-6} \frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} \exp(\Delta u_i / 2) \frac{1 - \exp[-(u_i + \Delta u_i)]}{1 - \exp(-u_i)} \right) \times$$

$$\left(\prod_i^{3x-7} \frac{u_i^\# + \Delta u_i^\#}{u_i^\#} \exp(-\Delta u_i^\# / 2) \frac{1 - \exp[-u_i^\#]}{1 - \exp[-(u_i^\# + \Delta u_i^\#)]} \right) \quad \text{или}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\chi_1 \sigma_2^\# \sigma_{A_1}}{\chi_2 \sigma_1^\# \sigma_{A_2}} \left(\frac{\mu_2^\#}{\mu_1^\#} \right)^{1/2} \left(\prod_i^{3x_A-6} \frac{u_i}{u_i + \Delta u_i} \exp(\Delta u_i / 2) \frac{1 - \exp[-(u_i + \Delta u_i)]}{1 - \exp(-u_i)} \right) \times$$

$$\left(\prod_i^{3x-7} \frac{u_i^\# + \Delta u_i^\#}{u_i^\#} \exp(-\Delta u_i^\# / 2) \frac{1 - \exp[-u_i^\#]}{1 - \exp[-(u_i^\# + \Delta u_i^\#)]} \right)$$

При низких температурах члены вида $1 - \exp(-u)$ стремятся к 1 и изотопный эффект определяют множители $\exp(u/2)$, соответствующие энергии нулевых колебаний. В области высоких температур основное влияние оказывает отношение мнимых частот (или приведенных масс) активированных комплексов. Это отношение не зависит от температуры.

Параграф 8 Расчеты по ТАК

Расчеты константы скорости по ТАК проводят, вычисляя суммы по состояниям по молекулярным данным (обычно полученным из спектроскопических измерений), или оценивая изменение энтропии и используя опытные значения энергии активации. Вторым способом чаще применяют для решения обратной задачи - расчета энтропии по опытным значениям константы скорости реакции и энергии активации для реакций в растворах. При расчетах по первому способу часто используют табулированные значения характеристических температур веществ.

Характеристическая температура вращательного движения определяется выражением: $\Theta_{вращ} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$, где I - момент инерции молекулы. Для ряда соединений эта величина представлена в таблице:

молекула	H_2	N_2	O_2	HCl
$\Theta_{вращ}$, К	85	2,85	2,07	14,5

Колебательная характеристическая температура определяется уравнением: $\Theta_{колеб} = \frac{h\nu}{k} = 1,45\nu$, где величина ν выражена в $см^{-1}$ (при $\nu > 1000см^{-1}$ и температурах проведения обычных химических реакций колебательную сумму по состояниям можно принимать примерно равной единице). Для некоторых веществ этот параметр приведен в таблице.

молекула	H_2	N_2	O_2	Cl_2	J_2	CO	HCl
$\Theta_{кол.}$, К	6130	3350	2274	800	305	3085	4130

Классические колебания - это колебания, для которых характеристическая температура меньше заданной, квантовые - когда характеристическая температура выше заданной.

Поступательная сумма по состояниям, отнесенная к единице объема:

$$q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} . \text{ Колебательная сумма по состояниям: } q = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{-1} . \text{ Вра-}$$

щательная сумма по состояниям линейной молекулы: $q = \frac{8\pi I kT}{h^2}$, а нелинейной

молекулы $q = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (kT)^{3/2}}{h^3}$. Для симметричных молекул учиты-

вают еще числа симметрии.

Числа симметрии и статистические факторы

Число симметрии σ - число одинаковых расположений при вращении молекулы. Так для Cl_2 $\sigma = 2$, а для NH_3 $\sigma = 3$. Для плоской молекулы NO_3 $\sigma = 6$, и т.д. Рассчитываемое по обычным формулам значение $Q_{вращ}$ делим на σ , учитывая тем самым равноценные геометрические состояния молекулы. Рассмотрим реакции $H_2 + Cl \leftrightarrow HCl + H$ (1) и $HD + Cl \leftrightarrow HCl + D$ (2). В реакции (1) HCl получаем двумя путями (различаем атомы H):

$H^1 - H^2 + Cl \rightarrow H^1 - Cl + H^2$ или $H^1 - H^2 + Cl \rightarrow H^2 - Cl + H^1$. Т.к. для молекулы H_2 $\sigma = 2$ для реакции (1) имеем $K_1 = 2 \frac{Q_{HCl} Q_H}{Q_{H_2} Q_{Cl}} e^{-E_o / RT}$, а для реакции

(2) $K_2 = \frac{Q_{HCl} Q_D}{Q_{HD} Q_{Cl}} e^{-E_o / RT}$ и, если пренебречь разницей в суммах по состояни-

ям, то получаем $K_1 = 2K_2$

Статистический фактор константы равновесия: здесь используем величину L/R , являющуюся отношением числа возможных комбинаций в реагентах к числу возможных комбинация в продуктах. Так для реакции

$H + CH_4 \leftrightarrow H_2 + CH_3$ (плоская) $L = 4$:

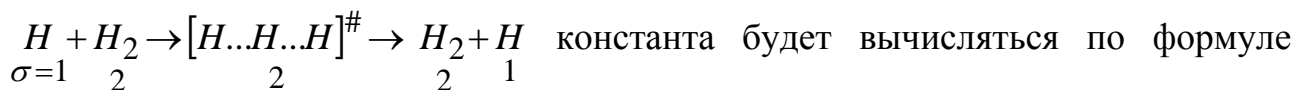
$H^1 H^2 + CH^3 H^4 H^5, H^1 H^3 + CH^2 H^4 H^5, H^1 H^4 + CH^2 H^3 H^5, H^1 H^5 + CH^2 H^3 H^4$

Для обратной реакции (включая энантиомеры) $R = 4 \underset{\sigma=1}{H} + \underset{4}{CH_4} \xleftrightarrow[R=4]{L=4} \underset{2}{H_2} + \underset{6}{CH_3}$.

Общее правило $\frac{L}{R} = \frac{\sigma_A \sigma_B \dots}{\dots \sigma_Y \sigma_Z}$ и $K = \frac{L \dots Q_Y Q_Z}{R Q_A Q_B \dots} e^{-E_o / RT}$

При вычислении константы равновесия число симметрии всегда дает верный результат, а для АК может быть ошибка.

Пример. При использовании чисел симметрии для реакции

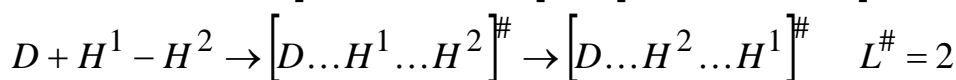
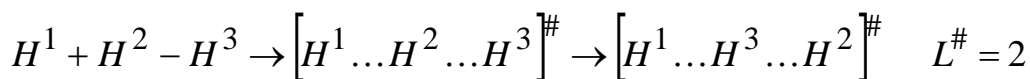


$$k_H = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\# / 2}{Q_H / 1 \cdot Q_{H_2} / 2} e^{-E_o / RT}, \text{ а для реакции } \underset{\sigma=1}{D} + \underset{2}{H_2} \rightarrow [D \dots H \dots H]^\# \rightarrow \underset{1}{DH} + \underset{1}{H}$$

по формуле $k_D = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\# / 1}{Q_H / 1 \cdot Q_{H_2} / 2} e^{-E_o / RT}$. Т.е. $k_D = 2k_H$, что не верно, т.к. в

обеих реакциях происходит отрыв H . Но при использовании статистического

фактора $k(T) = L^\# \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\#}{Q_A Q_B} \exp(-E_o / RT)$



получим верный ответ.

Геометрию АК ранее подбирали на основе общих представлений о вероятном промежуточном соединении и использовали значения молекулярных параметров для подобных стабильных молекул. На современном этапе остается пока не совсем понятной природа АК и, следовательно, не ясен способ расчета сумм по состояниям или оценки энергии активации.

Определенные успехи достигнуты при рассмотрении элементарного акта с позиций квантовой механики. Уже сейчас даже для достаточно сложных систем расчеты дают вполне удовлетворительные результаты.

Например, для взаимодействия метана с атомом водорода была получена следующая конфигурация переходного состояния (АК) (рис. 2). Для сравнения: в углеводородах

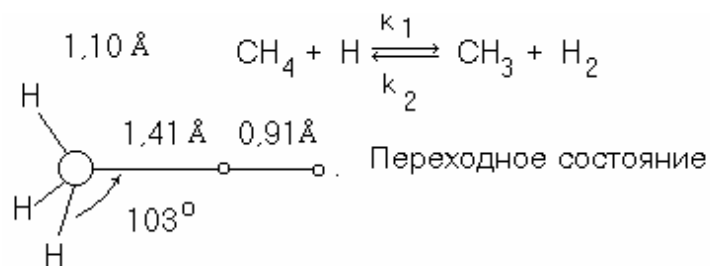


рис. 2

угол $H-C-H$ 104° , длина $C-H$ $1,096 \text{ \AA}$, а в H_2 длина $H-H$ $0,741 \text{ \AA}$. По опытным данным константа скорости прямой реакции при 600K равна $3,6 \cdot 10^9 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$. Расчет дает ту же величину, но при других температурах (300 и 1000K) опытные величины примерно в 2 раза меньше. Для понимания свойств АК сейчас активно развивают фемтосекундную спектроскопию.