

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. К. СЫРКИН и М. А. ГУБАРЕВА

**ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ЭНТРОПИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 15 IV 1939)

В литературе неоднократно указывалось на то, что в уравнении Аррениуса для константы скорости

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

между  $A$  и  $E$  существует зависимость <sup>(1)</sup>:

$$k = Be^{\frac{E}{c}} e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (2)$$

По теории переходного состояния константа скорости газовой реакции равна:

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_g^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H_g^*}{RT}}, \quad (3)$$

где  $\Delta S_g^*$  — разность энтропий переходного и начального состояния. Уравнение (2) означает, что между энергией активации  $\Delta H_g^*$  и энтропией  $\Delta S_g^*$  имеет место линейная зависимость:

$$\Delta S^* = \alpha \Delta H^* + \beta. \quad (4)$$

В последнее время в работах ряда авторов <sup>(2)</sup> уравнение вида (4) обобщено и применено для разнообразных случаев, например для растворимостей газов, жидкостей и твердых тел.

Так например, рассматривая опытное выражение для растворимости одного вещества в разных растворителях

$$\ln x = -\frac{\Delta H}{RT} + b \quad (5)$$

(где  $x$  — растворимость в молярных долях), Эванс и Поляни показали, что связь между  $\Delta H$  и  $b$  (где  $b$  может быть представлено как  $\frac{\Delta S}{R}$ ) выражается уравнением (4).

В действительности во всех случаях растворимостей, рассмотренных в этой статье, вовсе нет надобности в подборе двух констант  $\alpha$  и  $\beta$ . Опыты очень хорошо укладываются в уравнение

$$\ln x = \frac{\Delta H}{R\theta} - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (6)$$

где  $\Delta H$  — теплота растворения, а  $\theta$  — температура плавления растворенного вещества. В случае идеального раствора  $\Delta H$  равнялось бы теплоте плавления растворенного

вещества. Применимость уравнения (6) в сущности означает, что раствор является регулярным по Гильдебранду или что он ведет себя, как идеальный, но с измененной теплотой плавления.

Представляет интерес выяснение применимости уравнений (2) и (4) в случае кинетики реакции, идущей в разных растворителях с сильно отличающимися друг от друга скоростями и с большой разницей в энергиях активации и в предэкспоненциальном факторе.

В отличие от формулы (3) для константы скорости в растворе имеем

$$k = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_g^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H_g^*}{RT}} \frac{f_1 f_2}{f_3}, \quad (7)$$

где  $f_1, f_2, f_3$  — соответственно коэффициенты распределения исходных веществ и переходного состояния между газообразной и жидкой фазой.

Отметим, что

$$\frac{f_1 f_2}{f_3} = \frac{n_3}{n_1 n_2}, \quad (8)$$

где  $n$  — соответственно объемные растворимости.

Значения  $f$  можно представить в виде

$$f_1 = e^{\frac{\Delta S_1}{R}} e^{-\frac{\Delta H_1}{RT}}, \quad (9)$$

и если между  $\Delta H_1$  и  $\Delta S_1$  для одного вещества в разных растворителях имеет место соотношение (4), то при одинаковых или очень близких значениях  $\alpha$  для констант скоростей одной реакции в разных растворителях должно получиться

$$k_{\text{раств.}} = \text{const} e^{\frac{\alpha \Delta H^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}, \quad (10)$$

где  $\Delta H^*$  — энергия активации, наблюдаемая в данном растворителе.

Нами была изучена кинетика реакции Меншуткинско-го типа между диметиланилином и этилиодидом в бензоле, этиловом спирте и в смесях этих двух веществ. Концентрации исходных веществ лежат около 0.48 мол. в литре. Измерения производились при трех температурах — 35°, 45° и 55°. Опыты в чистом бензоле менее точны, ибо растворимость получаемой соли очень мала, и происходит выпадение осадка. Каждый опыт повторялся 2—3 раза. Полученные константы хорошо совпадают. Результаты можно видеть в табл. 1. Соответственно приведены: состав растворителя в молярных долях, константы скоростей при трех температурах, энергии активации и предэкспоненциальные факторы.

Таблица 1

Растворитель		$K_{35} \cdot 10^5$	$K_{45} \cdot 10^5$	$K_{55} \cdot 10^5$	$E$	$A$
$C_2H_5OH$	$C_6H_6$					
1.0	0	0.350	0.868	1.99	17 400 ± 250	$10^{8.91}$
0.60	0.40	0.265	0.62	1.37	16 480 ± 50	$10^{8.13}$
0.34	0.66	0.156	0.351	0.704	15 080 ± 700	$10^{4.915}$
0.075	0.925	0.055	0.111	0.204	13 120 ± 450	$10^{3.065}$
0.0	1.0	0.0246	0.0442	—	1 4400	$10^{1.49}$

В изученной реакции константа скорости в бензоле в 20 раз меньше, чем в спирте. Энергия активации при переходе от спирта к бензолу снижается на 6 000 калорий и предэкспоненциальный фактор уменьшается в 300 000 раз. Хотя с падением энергии активации реакция должна идти быстрее, в действительности наблюдается обратное за счет быстрого уменьшения предэкспоненциального фактора. Наблюдаемый ход энергии активации и предэкспоненциального фактора при изменении растворителя может быть объяснен тем, что переходное состояние, близкое к конечному, является сильно полярным, плохо растворяется в неполярном бензоле и лучше растворяется в более полярном спирте. Соответственно энтропия переходного состояния значительно понижается в бензоле, как растворителе.

Энергия активации и энтропия переходного состояния хорошо укладываются в следующее уравнение

$$\Delta S^* = 41.468 \cdot 10^{-4} \Delta H^* - 98.976,$$

константы которого вычислены по методу наименьших квадратов. Табл. 2 иллюстрирует это:

Таблица 2

Энергия активации	$-\Delta S^*$	$-\Delta S^*$ вычисленное
17 400	27.03	26.82
16 480	30.59	30.64
15 080	36.15	36.44
13 120	44.60	44.57
11 400	51.80	51.70

Институт тонкой химической технологии.  
Москва.

Поступило  
15 IV 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Boekesen, *Rec. trav. chim.*, **46**, 574 (1927); Гапон, *Укр. хим. журн.*, **5**, 169 (1930); Syrkin, *ZS. anorg. Chem.*, **199**, 28 (1931); Holzschmidt, *ZS. anorg. Chem.*, **200**, 82 (1931). <sup>2</sup> Evans a. Polanyi, *Trans. Far. Soc.*, **32**, 1333 (1936); Evans, *Trans. Far. Soc.*, **33**, 166 (1937); Butler a. Harrower, *Trans. Far. Soc.*, **33**, 171 (1937); Butler, *Trans. Far. Soc.*, **33**, 229 (1937); Bell, *Trans. Far. Soc.*, **33**, 496 (1937); Barclay a. Butler, *Trans. Far. Soc.*, **34**, 1445 (1938); Bell, *Trans. Far. Soc.*, **35**, 324 (1939).