

Activated complex

An activated complex, often characterized by the superscript ‡, is defined as that assembly of atoms which corresponds to an arbitrary infinitesimally small region at or near the col (saddle point) of a potential energy surface.

Активированный комплекс.

Активированный комплекс, часто обозначаемый верхним индексом ‡, определяется как конфигурация атомов, которая отвечает некоторому бесконечно малому отрезку в седловой точке (или вблизи седловой точки) на поверхности потенциальной энергии.

Transition state

In theories describing elementary reactions it is usually assumed that there is a transition state of more positive molar Gibbs energy between the reactants and the products through which an assembly of atoms (initially composing the molecular entities of the reactants) must pass on going from reactants to products in either direction. In the formalism of 'transition state theory' the transition state of an elementary reaction is that set of states (each characterized by its own geometry and energy) in which an assembly of atoms, when randomly placed there, would have an equal probability of forming the reactants or of forming the products of that elementary reactions. The transition state is characterized by one and only one imaginary frequency. The assembly of atoms at the transition state has been called an activated complex. (It is not a complex according to the definition in this Compendium.) It may be noted that the calculations of reaction rates by the transition state method and based on calculated potential energy surface refer to the potential energy maximum at the saddle point, as this is the only point for which the requisite separability of transition state coordinates may be assumed. The ratio of the number of assemblies of atoms that pass through to the products to the number of those that reach the saddle point from the reactants can be less than unity, and this fraction is the 'transmission coefficient', K . (There are also reactions, such as the gas-phase colligation of simple radicals, that do not require 'activation' and which therefore do not involve a transition state.)

Переходное состояние.

В теориях, описывающих элементарные реакции, обычно предполагается, что между реагентами и продуктами существует *переходное состояние* с большей энергией Гиббса. Это состояние конфигурация из атомов (первоначально представляющая собой молекулы реагентов) должна пройти при переходе от реагентов к продуктам (или в противоположном направлении). В теории переходного состояния переходное состояние для

элементарной реакции – это набор состояний (каждое из них характеризуется своей энергией и геометрией) таких, что если конфигурация атомов случайно попадает в любую из этих точек, вероятность превращения её в *продукты* или *реагенты* будет одинаковой. Переходное состояние характеризуется одной и только одной мнимой частотой колебания. Конфигурация атомов в переходном состоянии называется *активированным комплексом*. По определению активированный комплекс не является молекулой. Заметим, что расчет скоростей реакций методом переходного состояния на основе рассчитанных поверхностей потенциальной энергии относится к максимуму потенциальной энергии в седловой точке. Только в этой точке возможно разделить координаты переходного состояния. Отношение количества конфигураций, превратившихся в продукты, к количеству конфигураций, достигших переходного состояния, называется *трансмиссионным коэффициентом, K*. (Существуют реакции, для которых активация не требуется, и переходное состояние не существует. Примером может служить рекомбинация радикалов в газовой фазе).

Комментарий.

Авторы утверждают, что переходное состояние включает в себя набор седловых точек. Однако, по определению IUPAC, элементарная реакция должна проходить через одну седловую точку. По-видимому, это седловая точка с минимальной энергией. Система «сама поймет», что идти нужно именно через неё.

Обратите внимание на фразу «...если конфигурация атомов случайно попадает в любую из этих точек, вероятность превращения её в *продукты* или *реагенты* будет одинаковой». Это означает, что скорости прохождения переходного состояния в прямом и обратном направлении равны. «Прямые» и «обратные» активированные комплексы одинаковы, однако «прямые» могут превратиться только в продукты, а «обратные» - только в реагенты.

Transition state theory

A theory of the rates of elementary reactions which assumes a special type of equilibrium, having an equilibrium constant K^\ddagger , to exist between reactants and activated complexes. According to this theory the rate constant is given by:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

where k_B is the Boltzmann constant and h is the Planck constant. The rate constant can also be expressed as:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{0,\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{0,\ddagger}}{RT}}$$

where $\Delta S^{0,\ddagger}$, the entropy of activation, is the standard molar change of entropy when the activated complex is formed from reactants and $\Delta H^{0,\ddagger}$, the enthalpy of activation, is the corresponding standard molar change of enthalpy. The quantities E_a (the energy of activation) and $\Delta H^{0,\ddagger}$ are not quite the same, the relationship between them depending on the type of reaction. Also:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{0,\ddagger}}{RT}}$$

where $\Delta G^{0,\ddagger}$, known as the Gibbs energy of activation, is the standard molar Gibbs energy change for the conversion of reactants into activated complex. A plot of standard molar Gibbs energy against a reaction coordinate is known as a Gibbs-energy profile; such plots, unlike potential energy profiles, are temperature-dependent. In principle the equations above must be multiplied by a transmission coefficient, K , which is the probability that an activated complex forms a particular set of products rather than reverting to reactants or forming alternative products. It is to be emphasized that $\Delta S^{0,\ddagger}$, $\Delta H^{0,\ddagger}$ and $\Delta G^{0,\ddagger}$ occurring in the former three equations are not ordinary thermodynamic quantities, since one degree of freedom in the activated complex is ignored. Transition-state theory has also been known as absolute rate theory, and as activated-complex theory, but these terms are no longer recommended.

Теория переходного состояния.

Теория скоростей элементарных реакций, которая предполагает существование равновесия особого типа между реагентами и активированным комплексом. Этому равновесию отвечает константа равновесия K^\ddagger . Теория дает следующее выражение для константы скорости:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

где k_B – константа Больцмана, а h – константа Планка. Для константы скорости также справедливо выражение:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^{0,\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{0,\ddagger}}{RT}}$$

где $\Delta S^{0,\ddagger}$ - энтропия активации, стандартное изменение молярной энтропии превращения реагентов в активированный комплекс, а $\Delta H^{0,\ddagger}$ - энтальпия активации, т.е. соответствующее стандартное изменение молярной энтальпии. Величины E_a (энергия активации) и $\Delta H^{0,\ddagger}$ - это не одно и то же. Соотношение между этими величинами зависит от типа реакции. Также

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{0,\ddagger}}{RT}}$$

где $\Delta G^{0,\ddagger}$ называется энергией Гиббса активации. Это стандартное изменение молярной энергии Гиббса при переходе от реагентов к активированному комплексу. График зависимости стандартной молярной энергии Гиббса от координаты реакции называется профилем энергии Гиббса. Подобные профили в отличие от профилей потенциальной энергии различны при различных температурах. В принципе правые части всех приведенных выше уравнения должны быть домножены на трансмиссионный коэффициент K . Трансмиссионный коэффициент – это вероятность того, что активированный комплекс превратиться в определенный набор продуктов, а не вернется назад в состояние реагентов и не превратиться в какой-то иной набор продуктов. Подчеркнем, что $\Delta S^{0,\ddagger}$, $\Delta H^{0,\ddagger}$ и $\Delta G^{0,\ddagger}$ - это не обычные термодинамические величины. В них не включена одна степень свободы активированного комплекса. Теорию переходного состояния называли также теорией абсолютных скоростей и теорией активированного комплекса. Но эти названия больше не рекомендуются.

Комментарий.

Обратите внимание, что для обсуждения теории переходного состояния выбраны уравнения термодинамического, а не статистического «аспекта» теории. Подобное определение вполне подходит и для вариационного варианта ТАК (вспомните лекции !). В нем конфигурация активированного комплекса определяется не максимумом энергии на пути реакции при $T = 0\text{K}$, а максимумом энергии Гиббса активации, положение которого будет

меняться с температурой. В определении специально отмечено, что профили энергии Гиббса активации зависят от температуры, профили потенциальной энергии (привычные нам «пути реакции») – нет.