

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Г. ГОНИКБЕРГ

К ВОПРОСУ О РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ
В ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 11 XII 1954)

Общеизвестно чрезвычайно большое влияние, оказываемое растворителями на скорость реакций в жидких растворах. В то время как физические свойства растворителя влияют на протекание любой реакции, химическая его природа проявляется далеко не всегда. С точки зрения метода переходного состояния вопрос об участии или неучастии растворителя в реакции может быть сформулирован следующим образом: участвует ли данный растворитель в активированном комплексе, т. е. «сольватирован» ли активированный комплекс в изучаемой реакции?

Такая постановка вопроса может оказаться плодотворной лишь при условии, если будут указаны достаточно надежные критерии, позволяющие оценить те свойства активированного комплекса, которые существенно зависят от «сольватации» его растворителем и в то же время могут быть экспериментально определены. Таким свойством является изменение объема при образовании активированного комплекса.

Среди результатов, которые могут быть получены при помощи метода переходного состояния без знания потенциальных поверхностей, важное место принадлежит определению зависимости скорости реакций в растворах от гидростатического давления. Эта зависимость выражается уравнением (1)

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v^\ddagger}{RT}, \quad (1)$$

где k — константа скорости; P — давление; Δv^\ddagger — изменение объема при образовании активированного комплекса (на 1 моль) из исходных компонентов. Таким образом, зная изменение константы скорости реакции с давлением и молярные объемы исходных компонентов, мы получаем возможность определить величину молярного объема активированного комплекса.

При протекании реакции в присутствии растворителя величина Δv^\ddagger в уравнении (1) зависит и от растворителя; эта зависимость, в свою очередь, определяется ролью растворителя в данной химической реакции. Если растворитель оказывает влияние на константу скорости реакции лишь как среда, обладающая определенными физическими свойствами (диэлектрическая постоянная, внутреннее давление и др.), то изменение константы скорости с давлением в различных растворителях, как правило, мало различается по своей величине (подробнее по этому вопросу см. (2)). * Если же растворитель «сольватирует» активированный комплекс, то изменение объема при образовании последнего может быть

* Исследования, конечно, необходимо проводить в кинетической области, так как давление уменьшает скорость диффузии в жидкостях.