

УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА И МЕТОД АКТИВНОГО КОМПЛЕКСА

М. И. Темкин

В литературе нет полной ясности в вопросе о том, какая форма уравнения Аррениуса должна применяться для вычисления энергии активации и энтропии активного комплекса (переходного состояния). Эванс и Поляни [1] утверждали, что для вычисления энтропии активного комплекса должна применяться K_a из уравнения

$$k_v = \kappa \cdot \frac{1}{2} K_a \bar{v}, \quad (1)$$

выведенного ранее этими авторами [2], а не $K^\ddagger$ из уравнения Виндженса и Эйринга [3]

$$k_v = \kappa K^\ddagger \frac{kT}{h} \quad (2)$$

(k_v — константа скорости реакции, K_a и $K^\ddagger$ — различным образом определенные константы равновесия между исходными молекулами и активным комплексом¹, $\bar{v}$ — средняя скорость пересечения потенциального барьера, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, h — постоянная Планка, κ — трансмиссионный коэффициент).

Гуггенгейм [4] и Эйринг [5] возражали против этой точки зрения.

Уравнением Аррениуса пользуются и в форме

$$\frac{d \ln k_v}{dT} = \frac{A}{RT^2} \quad (3)$$

и в форме

$$\frac{d \ln k_v}{dT} = \frac{A'}{RT^2} + \frac{1}{2T} = \frac{A + \frac{1}{2} RT}{RT^2} \quad (4)$$

(A или A' — энергия активации на моль, R — газовая постоянная).

Весьма часто, в соответствии с выводами Толмана [6], уравнение (3) применяют для мономолекулярных реакций, а уравнение (4) — для бимолекулярных. По Поляни и Эвансу, независимо от порядка реакции, надо применять уравнение (4), так как $\bar{v}$ в уравнении (1) пропорциональна $\sqrt{T}$. В том же смысле высказывается Гуггенгейм [4]. С другой стороны, некоторые авторы, например Гершиновиц и Райс [7], указывали, что уравнение (3) можно применять и к бимолекулярным реакциям.

Легко увеличить число примеров такого рода неясностей и противоречий в литературе. Поэтому можно думать, что систематическое рассмотрение вопроса о постоянных уравнения Аррениуса с точки зрения метода активного комплекса, составляющее предмет этой статьи, хотя и не содержит ничего принципиально нового, однако окажется полезным.

¹ Соотношение между этими величинами следующее:

$$K_a = K^\ddagger \frac{(2\pi m^* kT)^{\frac{1}{2}}}{h}$$

(m^* — приведенная масса активного комплекса).

Энергия активации

Основное уравнение Эйринга для гомогенных газовых реакций [8] может быть представлено в следующем виде

$$k_v = \kappa \frac{G'_1}{G_1} \cdot \frac{kT}{h} \quad (5)$$

Здесь κ — трансмиссионный коэффициент, который можно считать независимым от температуры; константа скорости k_v вычислена, выражая концентрации числом молекул в 1 см^3 ; G_1 — произведение полных функций распределения исходных молекул, т. е. сумм состояний, вычисленных для молекул, находящихся в объеме 1 см^3 :

$$G = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}; \quad v = 1 \text{ см}^3; \quad (6)$$

ε_i — энергия молекулы в состоянии i , суммирование производится по всем возможным состояниям молекулы в объеме 1 см^3 . G'_1 — функция распределения активного комплекса, вычисленная по всем его степеням свободы, кроме координаты „путь реакции“ l , при этом энергии состояний отсчитываются от того же начального уровня, что и для исходных молекул.

Из уравнения (6) следует, что

$$\frac{d \ln G}{dT} = \frac{1}{kT^2} \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}} = -\frac{\bar{\varepsilon}}{kT^2}, \quad (7)$$

где $\bar{\varepsilon}$ — средняя энергия молекулы. Поэтому уравнение (5) дает

$$\frac{d \ln k_v}{dT} = \frac{\bar{\varepsilon}'_1 - \bar{\varepsilon}_1}{kT^2} + \frac{1}{T} = \frac{\varepsilon'_1 - \varepsilon_1 + kT}{kT^2}. \quad (8)$$

Здесь $\bar{\varepsilon}'_1$ — средняя энергия активных комплексов по всем степеням свободы, кроме пути реакции, $\bar{\varepsilon}_1$ — средняя энергия исходных молекул.

Так как „путь реакции“ l рассматривается как поступательная степень свободы, на первый взгляд может показаться, что отвечающая ей средняя энергия равна $\frac{1}{2} kT$ и, следовательно, что уравнение (8) эквивалентно уравнению (4). Однако это не так. При вычислении средней энергии нужно учесть скорость движения вдоль координаты l точек, изображающих активные комплексы на потенциальной поверхности, и ввести весовой фактор, равный скорости вдоль координаты l , т. е. $\frac{p_l}{m^*}$,

где p_l — импульс, сопряженный с координатой l , m^* — приведенная масса. Действительно, за промежуток времени dt над вершиной барьера пройдут те из точек, обладающих некоторым определенным значением импульса p_l , которые лежат на расстоянии $\frac{p_l}{m^*} dt$ или меньшем от плоскости, перпендикулярной координате l и проходящей через вершину барьера. Число таких точек на единицу длины вдоль координаты l про-

* Если бы мы производили суммирование по уровням энергии, мы должны были бы писать $G = \sum p_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$, где p_i — число состояний с энергией ε_i . Очевидно, что уравнение (6) равноценно этому, если помнить, что суммирование производится по состояниям*

порционально $e^{-p_l^2/2m^*kT}$, а следовательно, число точек с импульсом p_l , пересекающих плоскость барьера, пропорционально

$$\frac{p_l}{m^*} e^{-p_l^2/2m^*kT}.$$

Таким образом

$$\bar{\varepsilon}_l = \frac{\int_0^\infty \frac{p_l^2}{2m^*} \cdot \frac{p_l}{m^*} e^{-\frac{p_l^2}{2m^*kT}} dp_l}{\int_0^\infty \frac{p_l}{m^*} e^{-\frac{p_l^2}{2m^*kT}} dp_l} = kT. \quad (9)$$

$\bar{\varepsilon}_l$ — средняя энергия реагирующих молекул, приходящаяся на координату l . Общая средняя энергия реагирующих молекул $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_l' + \bar{\varepsilon}_l$ равна, следовательно, $\bar{\varepsilon}_l' + kT$. Поэтому уравнение (8) дает

$$\frac{d \ln k_v}{dT} = \frac{\bar{\varepsilon}_l - \bar{\varepsilon}_1}{kT^2}, \quad (10)$$

что эквивалентно уравнению (3).

Уравнение (10) было впервые получено Толманом, однако лишь для мономолекулярных реакций. Из приведенного вывода следует, что оно применимо независимо от порядка реакции: во всех случаях величина A , вычисленная по уравнению (3), дает разность средней энергии реагирующих молекул и средней энергии исходных молекул.

Предэкспоненциальный фактор

Интегрирование уравнения (10), в предположении постоянства $\bar{\varepsilon}_l - \bar{\varepsilon}_1$ в узком интервале температур, приводит к уравнению

$$k_v = B e^{-\frac{\bar{\varepsilon}_l - \bar{\varepsilon}_1}{kT}}, \quad (11)$$

причем метод активного комплекса дает возможность установить величину предэкспоненциального фактора B , т. е. постоянной интегрирования уравнения Аррениуса.

Эйринг вывел [8] следующее уравнение, эквивалентное уравнению (5):

$$k_v = \kappa \frac{F_1'}{F_1} \frac{kT}{h} e^{-\frac{\varepsilon_{0l} - \varepsilon_{01}}{kT}}. \quad (12)$$

В этом уравнении функции распределения F определены так:

$$F = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}}; \quad v = 1 \text{ см}^3, \quad (13)$$

или

$$F = G e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}}, \quad (13a)$$

где ε_0 — энергия наиболее низкого энергетического уровня молекулы или нулевая энергия. Здесь, следовательно, за исходный уровень энергии принята энергия молекулы при $T=0$, в отличие от функций G , где исходный уровень энергии произволен и одинаков для реагирующих веществ, продуктов реакции и активных комплексов.

Разность $\varepsilon_{0l} - \varepsilon_{01}$ нулевых энергий активного комплекса и исходных молекул, т. е. высота энергетического барьера, может быть названа

энергией активации при $T=0$; она, очевидно, не равна $\bar{\varepsilon}_i - \bar{\varepsilon}_1$, т. е. энергии активации при температуре T . Поэтому и величина B не равна

$$\propto \frac{F_i'}{F_1} \frac{kT}{h}.$$

Прежде чем рассмотреть вопрос о том, чему равна величина B в уравнении (11), рассмотрим аналогичный вопрос применительно к константе равновесия. Для константы равновесия справедливо следующее уравнение:

$$K = \frac{G_2}{G_1}, \quad (14)$$

или

$$K = \frac{F_2}{F_1} e^{-\frac{\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}}{kT}}. \quad (15)$$

Здесь G_2 — произведение полных функций распределения молекул продуктов реакции и т. д. Константа равновесия K определена как отношение произведения концентраций продуктов к произведению концентраций исходных веществ, причем за единицу концентрации, как и ранее, принимается 1 молекула в 1 см³.

Из уравнения (14) с помощью уравнения (7) получаем:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\bar{\varepsilon}_2 - \bar{\varepsilon}_1}{kT^2}, \quad (16)$$

т. е. уравнение Вант-Гоффа.

Введем функцию w , определяемую уравнением

$$w = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i - \bar{\varepsilon}}{kT}}; \quad v = 1 \text{ см}^3, \quad (17)$$

или

$$w = Ge^{\frac{\bar{\varepsilon}}{kT}}. \quad (17a)$$

w , следовательно, есть функция распределения, при вычислении которой за исходный уровень энергии принята средняя энергия молекул при данной температуре. Такие функции распределения уже рассматривались Родебушем [9].

Очевидно, что

$$K = \frac{w_2}{w_1} e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}}. \quad (18)$$

Таким образом, предэкспоненциальный фактор в уравнении Вант-Гоффа (в интегральной форме) равен отношению произведений функций w для продуктов реакции и для исходных веществ.

Легко выразить функцию w через функцию F . Действительно, из уравнения (17a) и (13a) следует, что

$$w = Fe^{\frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0}{kT}},$$

а так как

$$\frac{d \ln F}{dT} = \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0}{kT^2}, \quad (19)$$

то

$$w = Fe^{T \frac{d \ln F}{dT}}, \quad (20)$$

или

$$\ln w = \ln F + T \frac{d \ln F}{dT}. \quad (21)$$

Для того чтобы выяснить смысл функции w , воспользуемся уравнением, связывающим химический потенциал μ идеального газа с функцией распределения $\bar{F}$.

$$\mu = -kT \ln \frac{F}{c} + \varepsilon_0 \quad (22)$$

(химический потенциал рассчитан на одну молекулу).

Введем химический потенциал стандартного состояния μ^0 , причем за стандартное примем состояние с концентрацией 1 молекула в 1 см^3 ($c=1$). Тогда

$$\mu = \mu^0 + kT \ln c. \quad (23)$$

Из уравнения (22) и (23) получаем

$$\mu^0 = -kT \ln F + \varepsilon_0. \quad (24)$$

Определив отсюда $\ln F$ и подставив в уравнение (21), получим, что

$$\ln w = -\frac{1}{k} \frac{d\mu^0}{dT}.$$

Так как

$$\frac{d\mu^0}{dT} = -\left(\frac{\partial S^0}{\partial N}\right)_{v,T},$$

где S^0 — энтропия вещества в стандартном состоянии, N — число молекул, находим, что

$$k \ln w = \left(\frac{\partial S^0}{\partial N}\right)_{v,T}. \quad (25)$$

Из общего соотношения между энтропией S и термодинамической вероятностью W :

$$S = k \ln W,$$

следует, что w показывает, во сколько раз возрастает термодинамическая вероятность вещества в определенном выше стандартном состоянии при прибавлении одной молекулы. Поэтому функцию w можно называть стандартной вероятностью молекулы.

Отметим, что величина $\left(\frac{\partial S^0}{\partial N}\right)_{v,T}$ не совпадает с энтропией одной молекулы в объеме 1 см^3 . Действительно, для одноатомного газа, как известно

$$S = kN \ln \left[\frac{e^{5/2} v}{h^3 N} (2\pi m k T)^{3/2} \right]$$

(m — масса молекулы), откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{v,T} = k \ln \left[\frac{e^{5/2} v}{h^3 N} (2\pi m k T)^{3/2} \right] - k = k \ln \left[\frac{e^{3/2} v}{h^3 N} (2\pi m k T)^{3/2} \right].$$

Отсюда при $c = \frac{N}{v} = 1$ получаем

$$\left(\frac{\partial S^0}{\partial N}\right)_{v,T} = k \ln \left[\frac{e^{3/2}}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right]$$

в то время как S , при $N=1$ и $v=1$, равна $k \ln \left[\frac{e^{5/2}}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right]$.

Ниже мы другим путем также получим, что для одноатомного газа

$$w = \frac{e^{3/2}}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2}.$$

Парциальные молярные величины Льюиса определяются как производные от термодинамических функций по числу молей компонента при постоянных давлении и температуре. Для чистого вещества такая производная совпадает со значением термодинамической функции для одного моля. Производные при постоянных объеме и температуре не обладают этим свойством.

Перейдем теперь к вопросу о величине B в уравнении (11). Уравнения (5) и (17а) дают

$$k_e = \kappa \frac{w_i'}{w_1} \cdot \frac{kT}{h} e^{-\frac{\bar{\epsilon}_i' - \bar{\epsilon}_1}{kT}}, \quad (26)$$

или

$$k_e = \kappa \frac{w_i'}{w_1} \cdot \frac{kT e}{h} e^{-\frac{\bar{\epsilon}_i' - \bar{\epsilon}_1 + kT}{kT}}. \quad (27)$$

Принимая во внимание, что

$$\bar{\epsilon}_i = \bar{\epsilon}_i' + kT,$$

получаем:

$$k_e = \kappa \frac{w_i'}{w_1} \cdot \frac{kT e}{h} e^{-\frac{\bar{\epsilon}_i - \bar{\epsilon}_1}{kT}}. \quad (28)$$

Уравнения (12) и (28) эквивалентны. Уравнение (12) удобно для того случая, когда производится полный теоретический расчет абсолютной величины скорости реакции, т. е. когда вычисляется, с помощью потенциальной поверхности, и высота энергетического барьера и функция распределения активного комплекса. Если же теоретически вычисляется только предэкспоненциальный фактор, а энергия активации определяется из опыта — по температурной зависимости константы скорости, следует применять уравнение (28), так как в него непосредственно входит энергия активации, определяемая по уравнению Аррениуса.

Вычисление стандартных вероятностей

Как известно, вследствие того, что движение центра тяжести молекулы не зависит от движений ее составных частей, функция распределения F может быть представлена как произведение функции распределения для поступательного движения $\frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3}$ (m — масса молекулы) и функции распределения для внутримолекулярных движений. Эта последняя может быть приближенно представлена как произведение электронного веса основного состояния, p , вращательной функции распределения $\frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$ — в случае линейной молекулы (I — момент инерции, σ — число симметрии) или $\frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma h^3}$ — в случае нелинейной молекулы (I_A , I_B и I_C — главные моменты инерции), и произведения колебательных функций распределения $(1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}$ соответственно числу нормальных колебаний (ν_i — частота нормального колебания).

Из уравнения (20) следует, что если функция F распадается на множители, то то же верно и для функции w . Кроме того, из него вытекает, что, если функция F имеет вид

$$F = b T^i, \quad (29)$$

где b не зависит от T , то

$$w = b T^i e^i = F e^i. \quad (30)$$

Отсюда и из вышеприведенных выражений для F непосредственно получается, что функция w для поступательного движения будет

$$w_{tr} = \frac{(2\pi mkTe)^{3/2}}{h^3}, \quad (31)$$

а для вращательного движения

$$w_{rot} = \frac{8\pi^2 IkTe}{\sigma h^2} \quad (32)$$

для случая линейной молекулы и

$$w_{rot} = \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_A I_B I_C)^{1/2} (kTe)^{3/2}}{\sigma h^3}, \quad (33)$$

для случая нелинейной молекулы; электронный вес p сохраняется и в w .

Для гармонического колебания с частотой ν_i приведенное выше выражение для F и уравнение (20) дают

$$w_{vibr} = \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1} e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} (e^{h\nu_i/kT} - 1)^{-1} \quad (34)$$

Приведенные выражения делают пользование стандартными вероятностями для приближенных расчетов столь же простым, как и пользование функциями распределения.

Отмечу, что прием, примененный мною ранее для вычисления предэкспоненциальных факторов [10] и основанный на том, что выражения

$$k_e = Be^{-\varepsilon/kT}$$

и

$$k_e = B' T^\gamma e^{-\varepsilon'/kT}$$

могут считаться эквивалентными, если $B = B' T_M^\gamma e^\gamma$ и $\varepsilon = \varepsilon' + \gamma k T_M$ (T_M — средняя температура), вполне согласуется с результатом, получаемым с помощью функций w , как следует из уравнений (29) и (30) и из сопоставления уравнений (28) и (12).

На ряду с вычислением функции распределения активного комплекса из значений моментов инерции и частот колебаний, находимых из потенциальной поверхности для данной реакции или оцениваемых другими путями, часто прибегают к вычислению этой величины из опытных значений константы скорости. При этом обычно, следуя Вин-Джонсу и Эйрингу [3], пользуются уравнением (2), причем константу $K^\ddagger$ представляют так:

$$K^\ddagger = e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (35)$$

Величину $\Delta H^\ddagger$ называют теплотой активации, величину $\Delta S^\ddagger$ — энтропией активации. $\Delta S^\ddagger$ есть изменение энтропии при образовании одного моля активных комплексов из исходных веществ, причем и исходные вещества и активные комплексы взяты при единичной концентрации и за активные комплексы приняты системы, в которых значение координаты „путь реакции“ лежит внутри интервала длиной $\frac{h}{(2\pi m^* kT)^{1/2}}$ включающего вершину активационного барьера.

Величина $\Delta H^\ddagger$ определяется уравнением

$$\frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2}, \quad (36)$$

и так как по уравнению (2),

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{d \ln K^\neq}{dT} + \frac{1}{T}, \quad (37)$$

то, следовательно,

$$\Delta H^\neq = A - RT, \quad (38)$$

где A определено по уравнению (3) в соответствии с уравнением (10).
Так как

$$k = \kappa e^{\frac{\Delta S^\neq^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\neq}{RT}} \frac{kT}{h},$$

то

$$k = \kappa e^{\frac{\Delta S^\neq^\circ}{R}} \frac{kT e}{h} e^{-\frac{A}{RT}}. \quad (39)$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (28), мы получаем, в полном соответствии со смыслом функций w , что

$$\frac{w'_i}{w_1} = e^{\frac{\Delta S^\neq^\circ}{R}}. \quad (40)$$

Из сказанного следует, что целесообразнее вводить константу $K^\neq$ не с помощью уравнения (2), а следующим образом:

$$k = \kappa K^\neq \frac{kT e}{h}. \quad (41)$$

Для единообразия обозначений можно пользоваться обозначением

$$\Delta E^\neq = A.$$

Тогда

$$K^\neq = e^{\frac{\Delta S^\neq^\circ}{R}} e^{-\frac{\Delta E^\neq}{RT}}. \quad (42)$$

Введение величины $\Delta H^\neq$ излишне.

Изложенное относится к реакциям между идеальными газами. Вопрос о форме уравнений для растворов рассмотрен Гуггенгеймом [4]. Его изложение, в целом безукоризненное, нуждается лишь в одном исправлении: постоянная $K^\neq$ должна быть определена по уравнению (41), а не по уравнению (2) [Гуггенгейм не учел специфичности вопроса о вычислении энергии активации и поэтому считает верным уравнение (4) (см. выше)].

Реакции на поверхностях

Метод активного комплекса был распространен автором на реакции на поверхностях [10]. Применение квазитермодинамической трактовки, т. е. вычисление энтропии активации из опытных значений константы скорости, требует прежде всего определения стандартного состояния для адсорбированного вещества. Если ограничиться, как это было сделано автором в цитируемой работе, случаем „простой адсорбции“, то химический потенциал адсорбированного вещества на одну молекулу μ_a выражается следующим образом:

$$\mu_a = -kT \ln F_a \frac{1-\theta}{\theta} + \varepsilon_{0a} \quad (43)$$

(θ — степень заполнения поверхности; величины, снабженные индексом α относятся к адсорбированному веществу).

Примем за стандартное такое состояние, при котором $\theta = \frac{1}{2}$. Тогда

$$\mu_\alpha = \mu_\alpha^\circ + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta}, \quad (44)$$

причем

$$\mu_\alpha = -kT \ln F_\alpha + \varepsilon_{0\alpha}. \quad (45)$$

Как было показано автором, „закон действия поверхностей“ Лэнгмюра, определяющий скорость реакции на поверхности ω , в общем случае имеет следующий вид:

$$\omega = k_v \theta_1^{n_1} \theta_2^{n_2} \dots c_1^{r_1} c_2^{r_2} \dots \theta_0^{s-(n_1+n_2+\dots)}, \quad (46)$$

где $\theta_1, \theta_2, \dots$ — степень покрытия поверхности веществами, вступающими в реакцию из адсорбированного состояния в числе $n_1, n_2, \dots$ молекул, $c_1, c_2, \dots$ — концентрации веществ, вступающих в реакцию непосредственно из газовой фазы в числе $r_1, r_2, \dots$ молекул, θ_0 — доля поверхности, свободная от адсорбированных молекул, s — число элементарных площадок на поверхности, занимаемых активным комплексом.

Константа скорости в уравнении (46) выражается следующим образом:

$$k_v = \kappa L \frac{g F_1'}{F_1} \cdot \frac{kT}{h} e^{-\frac{\varepsilon_{01} - \varepsilon_{01}}{kT}}. \quad (47)$$

L обозначает число элементарных площадок на поверхности, g — число возможных положений активного комплекса, когда одна из занимаемых им площадок фиксирована.

Если мы от функций F перейдем к функциям w , то получим вместо уравнения (47)

$$k_v = \kappa L \frac{g w_1'}{w_1} \cdot \frac{kT}{h} e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_1}{kT}}. \quad (48)$$

Это уравнение дает возможность определить стандартную энтропию активного комплекса на поверхности с помощью уравнения (40). Смысл стандартного состояния разъяснен выше.

Расчет энтропии активного комплекса для гетерогенного процесса образования четвертичной аммониевой соли на основании опытных величин скорости реакции был проведен Гладышевым и Сыркиным [11]. Однако авторы провели расчет не строго. Их способ расчета эквивалентен отождествлению функций w и F . Так как в рассматриваемом ими случае F_1 пропорционально T^6 (пренебрегая, как это делают авторы, множителями, отвечающими колебательным степеням свободы), то, следовательно, $w_1 = F_1 e^6$. Так как, кроме того, уравнение (42) содержит, в отличие от уравнения (41), множитель $\frac{kT}{h}$, а не $\frac{kT}{h}$, то величина w_1' в e^5 раз больше величины F_1' , по вычислениям Гладышева и Сыркина. Эта поправка дает изменение величины ΔS° на $5R$, т. е. на 10 кал/град.

Рассмотренный пример показывает, что уточнение понятий, в соответствии с трактовкой, данной в настоящей статье, может привести к довольно значительным исправлениям в численных величинах, характеризующих свойства активного комплекса.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Farad. Soc.*, **33**, 448, 1937.
2. M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 875, 1935.
3. W. F. K. Wynne-Jones, H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 492, 1935.
4. E. A. Guggenheim, *Trans. Farad. Soc.*, **33**, 607, 1937.
5. H. Eyring, *Trans. Farad. Soc.*, **34**, 41, 1938.
6. R. S. Tolman, *Statistical Mechanics*, New York, Chemical Catalog Co., 1927.
7. H. Gershinowitz, O. K. Rice, *J. Chem. Phys.*, **2**, 273, 1934.
8. H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107, 1935.
9. W. H. Rodebush, *Chem. Rev.*, **9**, 319, 1931.
10. М. Темкин, *Журнал физич. химии*, **11**, 169, 1938.
11. А. Гладышев и Я. К. Сыркин, *Журнал физич. химии*, **11**, 425, 1938.