

$\lg(k/V_Z)$ линейно зависит от $\Sigma \Delta H_{\text{см}}$, если $\Delta \alpha_i$ остается постоянной. Из рис. 195, б видно, что линейная зависимость $\lg(k/V_Z)$ от $\Sigma \Delta H_{\text{см}}$ наблюдается для ряда растворителей. Резкое отклонение от линейной зависимости для ацетонитрила, диоксана и анизола может быть обусловлено иными значениями $\Sigma \Delta \alpha_i$ или особенностями протекания реакции. Из приведенных данных видно, что с увеличением экзотермичности процесса смешения реагентов с растворителем константа скорости реакции повышается почти на три порядка.

Таблица 31. Влияние растворителя на энергию активации E_a и предэкспоненциальный множитель A в реакции разложения N_2O_5 при $20^\circ C$

Растворитель	Постоянные в уравнении Аррениуса		$k_{\text{ж}}/k_{\text{г}}$
	$A \cdot 10^{-13}, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	
Газовая фаза	4,5	102,5	1,00
Четыреххлористый углерод	2,8	102,1	1,24
Хлороформ	6,4	102,8	1,45
CH_2ClCH_2Cl	4,1	102,4	1,26
$CHCl_2CHCl_2$	10,4	102,1	1,24
CH_3CHCl_2	12,5	104,1	1,70
Br_2	2,5	100,8	1,24
CH_3NO_2	3,1	102,5	0,81

Исследование кинетики реакции ацилирования анилина хлористым бензоилом показало, что при переходе от одного растворителя к другому резко изменяются константа скорости и энергия активации. Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса остается практически неизменным. Однако для гетерополярных реакций можно ожидать при смене растворителя существенного изменения $\Sigma \Delta \alpha_i$, за счет чего значения A могут меняться на несколько порядков. Уравнения (218.19) и (218.20) справедливы и для реакций в газовой фазе. Для этой фазы $V_Z = RT/P^\circ$, $\Sigma \Delta \alpha_i = \Sigma \alpha_i$, $\Sigma \Delta H_{\text{см}} = \Sigma \Delta H_i$, и уравнение для константы скорости реакции можно записать в форме

$$k_{\text{г}} = k_0 \frac{RT}{P^\circ} e^{\sum \alpha_i} e^{-\frac{\sum \Delta H_i}{RT}}. \quad (218.21)$$

Для многих гомолитических реакций можно принять

$$\frac{1}{R} \sum \alpha_i = \frac{1}{R} (\alpha_i^\ddagger - \alpha_1 - \alpha_2) \approx -\frac{1}{R} \alpha_1 \approx -10,5,$$

$$\Delta U^\ddagger \approx \Delta U_1 + \Delta U_2$$

и $\Sigma \Delta H_i = \Delta H^\ddagger - \Delta H_1 - \Delta H_2 \approx RT$ (работа расширения), тогда

$$\frac{k_{\text{ж}}}{k_{\text{г}}} = \frac{V_Z P^\circ}{RT} e^{9,5}. \quad (218.22)$$