

Linear free-energy relation

Also contains definition of: linear Gibbs energy relation

A linear correlation between the logarithm of a rate constant or equilibrium constant for one series of reactions and the logarithm of the rate constant or equilibrium constant for a related series of reactions. Typical examples of such relations (also known as linear Gibbs energy relations) are the Brønsted relation, and the Hammett equation. The name arises because the logarithm of an equilibrium constant (at constant temperature and pressure) is proportional to a standard free energy (Gibbs energy) change, and the logarithm of a rate constant is a linear function of the free energy (Gibbs energy) of activation.

It has been suggested that this name should be replaced by linear Gibbs energy relation, but at present there is little sign of acceptance of this change. The area of physical organic chemistry which deals with such relations is commonly referred to as 'Linear Free-Energy Relationships'.

Линейная связь между свободными энергиями.

Также содержит определение термина «линейное соотношение между энергиями Гиббса»

Линейные корреляционные соотношения между логарифмами констант скорости или констант равновесия для одной серии реакций и логарифмами констант скорости или констант равновесия для другой, соответствующим образом подобранной, серии реакций. Типичным примером таких соотношений (их называют ещё линейным соотношением между энергиями Гиббса) служат соотношение Брэнстеда и уравнение Гаммета. Общее название соотношений объясняется тем, что логарифмы констант равновесия (при постоянных температуре и давлении) пропорциональны изменению стандартной свободной энергии (энергии Гиббса), а логарифмы констант скорости являются линейными функциями свободной энергии (энергии Гиббса) активации.

Предполагалось заменить обсуждаемый термин на «линейная связь между энергиями Гиббса», однако, в настоящее время кажется, что новое название не приживается.

В физической органической химии, где активно используются подобные линейные соотношения, их обычно называют «Линейными уравнениями связи между свободными энергиями».

Комментарий. Важная мысль содержится в первой фразе.

Обсуждаемые линейные соотношения между кинетическими и термодинамическими параметрами являются корреляционными, т.е. эмпирическими, по сути, и не могут иметь строго доказательства или вывода. В нашем курсе обсуждается соотношение Бренстеда для общего кислотно-основного катализа. В электрохимической части курса

линейные корреляционные соотношения используются при обсуждении уравнения Тафеля.