

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شهید باهنر کرمان

دانشکده علوم

بخش شیمی

کارشناسی ارشد رشته شیمی پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه

گرایش شیمی-فیزیک

مطالعه سازوکار و سینتیک واکنش متیل آمین با رادیکال اکسیژن

مؤلف:

راضیه نقی زاده

استاد راهنما:

خانم دکتر مریم دهستانی

بهمن ماه ۱۳۹۰



دانشگاه شهید باهنر کرمان

این پایان نامه به عنوان یکی از شرایط احراز درجه کارشناسی ارشد به

گروه شیمی
دانشکده علوم
دانشگاه شهید باهنر کرمان

تسلیم شده است و هیچ گونه مدرکی به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته
نمی شود.

دانشجو: خانم راضیه نقی زاده

استاد راهنما : خانم دکتر مریم دهستانی

داور ۱: آقای دکتر سید محمد علی حسینی

داور ۲: آقای دکتر وحید صاحب

نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکتر مهدی عباس نژاد

حق چاپ محفوظ و متعلق به دانشگاه شهید باهنر کرمان است

تقدیر و تشکر

سپاس پروردگاری را که سخنوران در ستودن آن بمانند و شمارگران، شمار نعمت های آن ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. او را می ستایم تا سپاسی باشد بر نعماتی که از او دارم و از او یاری می خواهم تا بتوانم اندکی حق او را بگذارم.

خردورزی، روحیه پژوهشگری، حس خستگی ناپذیری و مثبت اندیشی را در وجود عزیز استاد بزرگوارم، سرکار خانم دکتر مریم دهستانی می ستایم و از خلوص ایشان در علم آموزی و حمایت های بی دریغشان در دوران تحصیل همواره سپاسگزارم.

همچنین از سرکار خانم دکتر فهیمه شجاعی که در پاسخ و تکمیل پرسش ها مرا به گرمی پذیرفته و تحمل فرمودند و اسباب زحمت را برای خود مهیا نمودند سپاسگذاری و در عین حال عذرخواهی می نمایم.

از اساتید کوشا و محققین ارجمند شیمی فیزیک، جناب آقای سید محمد علی حسینی و جناب آقای دکتر وحید صاحب که به منظور رفع نقایص این کار تحقیقاتی زمان با ارزش خویش را صرف مطالعه و داوری آن نمودند، کمال تشکر و قدر دانی را دارم.

چکیده

در این پایان نامه، سینتیک و سازو کار واکنش CH_3NH_2 با $\text{O}(\text{P})$ به صورت نظری مطالعه و سطح انرژی پتانسیل برای تمام مسیرهای ممکن با استفاده از روش B3LYP بررسی شده است. برای اولین بار سینتیک و سازو کار این واکنش با جزئیات بررسی شده است. ثابت های سرعت برای کانال ها که منجر به تولید محصولات مختلف می شود توسط نظریه رایس - رامسپرگر - کاسل - مارکوس (RRKM) در محدوده دمایی ۲۹۸ تا ۴۴۰ کلوین انجام شده است. نتایج نشان می دهد که کانال اصلی، کانال اتصال اتم اکسیژن به متیل آمین می باشد.

کلید واژه ها: نظریه RRKM چند کانالی، روش B3LYP، محاسبات آغازین

فهرست مطالب

فصل اول: بحث نظری

۱	۱-۱- مقدمه
۲	۱-۲- سطح انرژی پتانسیل
۹	۱-۳- نظریه حالت گذار بندادی
۱۱	۱-۴- نظریه لیندمن
۱۲	۱-۴-۱- سازوکار واکنش تک مولکولار
۱۴	۱-۴-۲- تاثیر فشار در سینتیک واکنش های تک مولکولار
۱۶	۱-۵- نظریه هینشل وود- لیندمن
۱۸	۱-۶- توسعه نظریه های سرعت واکنش تک مولکولار
۱۸	۱-۷- نظریه RRK کلاسیکی
۱۹	۱-۸- نظریه RRK کوانتومی
۲۰	۱-۹- نظریه RRKM
۲۴	۱-۹-۱- بررسی رابطه $\frac{\delta k_1(E^*, E^* + \delta E^*)}{k_{-1}}$
۲۴	۱-۹-۲- بررسی ثابت سرعت $k_2(E^*)$
۲۶	۱-۹-۳- تصحیحات برای $k_2(E^*)$
۲۹	۱-۹-۴- رابطه نهایی k_{uni}

۳۰ ۵-۹-۱- ثابت سرعت برای واکنش دومولکولار از طریق حد واسط پایدار

۳۲ ۶-۹-۱- ثابت سرعت برای واکنش چند کانالی

فصل دوم: بررسی واکنش $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O}$

۳۴ ۱-۲- مقدمه

۳۵ ۲-۲- روش های محاسباتی

۳۵ ۳-۲- نتایج و بحث

۴۱ ۴-۲- سازوکار واکنش

۴۲ ۵-۲- تغییرات هندسه مولکولی کانال P1

۴۳ ۶-۲- محاسبه ثابت سرعت

۴۸ ۷-۲- نتیجه گیری

۴۹ ۸-۲- پیشنهادات

پیوست ها

۴۹ پیوست الف

۵۰ پیوست ب

۵۶ پیوست پ

۶۰ منابع و مراجع

شکل ها و جدول ها

- شکل ۱-۱: نمودار انرژی پتانسیل برای واکنش $A+BC \rightarrow AB+C$ ۴
- شکل ۱-۲: نمودار انرژی پتانسیل در طول مسیر حداقل انرژی ۵
- شکل ۱-۳: نمودار سطح انرژی پتانسیل در نقطه زینی ۵
- شکل ۱-۴: نمودار انرژی در طول مسیر واکنش با سد انرژی ۶
- شکل ۱-۵: نمودار انرژی در طول مسیر واکنش با چاه پتانسیل ۷
- شکل ۱-۶: نمایش سطح تقسیم ۱۰
- شکل ۱-۷: رسم $1/k_{uni}$ بر حسب $1/P$ برای $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$ ۱۶
- شکل ۱-۸: رابطه بین انرژی های یک واکنش تک مولکولار ۲۳
- شکل ۱-۹: نمایش حالت های گذار برای ایزومری شدن او ۱-دی کلرو سیکلو پروپان ۲۸
- شکل ۱-۱۰: نمودار یک واکنش دو مولکولار از طریق حد واسط پایدار AB ۳۲
- شکل ۱-۲: هندسه مولکولی کانال های واکنش $CH_3NH_2 + O$ ۳۵
- شکل ۲-۲: نمودار سطح انرژی پتانسیل برای تمام کانال های واکنش با روش B3LYP ۳۸
- شکل ۲-۳: نمودار تغییرات طول پیوند در حداقل مسیر انرژی واکنش در مقابل مختصه واکنش برای حالت گذار TS2 ۴۳
- شکل ۲-۴: لگاریتم ثابت های سرعت در مقابل $10^3/T$ ۴۷
- شکل ۲-۵: نسبت های شاخه ای در مقابل T ۴۷
- شکل ۱: نمودار الگوریتم BS ۵۱

جدول ۱-۱: رابطه بین اعداد تقارن و گروه های نقطه ای

جدول ۱-۲: انرژی های نسبی و تصحیحات انرژی های نقطه صفر برای تمام واکنشگرها،

حدواسط ها، حالت های گذار و محصولات مربوط به واکنش $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O}$

جدول ۲-۲: فرکانس های ارتعاشی و ممان های اینرسی برای تمام واکنشگرها،

حدواسط ها، حالت های گذار و محصولات مربوط به واکنش $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O}$

جدول ۲-۳: ثابت های سرعت مربوط به واکنش $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O}$ در حرارت ۲۹۸ تا ۴۴۰

کلوین

جدول ۱: نتایج الگوریتم BS برای مولکول فرضی سه اتمی

فصل اول :

مباحث نظری

۱-۱- مقدمه

سینتیک شیمیایی را می توان علم مطالعه تغییرات ترکیب شیمیایی و یا توزیع انرژی سیستمها با زمان دانست و یکی از جالبترین شاخه های شیمی فیزیک است و می تواند و برای مطالعه در بسیاری گرایش های شیمی مانند شیمی تجزیه، شیمی آلی، بیوشیمی، و غیره به کار رود. سینتیک شیمیایی شاخه مهمی از شیمی فیزیک را تشکیل می دهد که به عنوان مکمل ترمودینامیک است. اگر چه اصول ترمودینامیک اجازه پیش بینی انجام و یا عدم انجام یک واکنش شیمیایی معینی را می دهد، اما درباره سرعت انجام این واکنش چیزی بیان نمی کند. سینتیک شیمیایی به مطالعه سرعت واکنش های شیمیایی و چگونگی انجام آنها می پردازد. [۱].

سینتیک شیمیایی از دو دیدگاه ماکروسکوپی و میکروسکوپی مورد بحث قرار گرفته است [۲]، اندازه گیریهای سینتیک یک واکنش شیمیایی در سطح ماکروسکوپی، بیشتر مربوط به کارهای تجربی و تعیین سرعت واکنش ها بر اساس متغیرهایی نظیر ترکیب شیمیایی، دما، فشار و یا حجم است.

برای تفسیر و یا پیش بینی ثابتهای سرعت از دیدگاه میکروسکوپی به مکانیک کوانتومی و مکانیک آماری نیاز داریم زیرا سرعت یک واکنش به مکانیسم واکنش بستگی دارد و باید از دیدگاه میکروسکوپی به آن توجه شود. برای نیل به این هدف لازم است که:

۱- نیروهای بین ذرات واکنش دهنده (یونها، اتمها و یا مولکولها) که ممکن است به صورت کلاسیک الکترواستاتیک، و یا نیروهای حاصل از پیوندهای شیمیایی باشند، مشخص شوند.

۲- رابطه انرژی پتانسیل و فاصله بین ذرات با انرژی کل (انتقالی و درونی) نوشته و معادله مربوط جهت به دست آوردن سطح انرژی پتانسیل حل گردد.

۳- فرایند واکنش شیمیایی را می توان به صورت خط سیرهای مناسبی برای ذرات در روی سطح انرژی پتانسیل تعریف کرد. بنابراین سطح مقطع موثر برای فرآیند برخوردی که منجر به واکنش می شود تعیین می گردد.

۴- از این سطح مقطع، بر روی تابع توزیع که نشان دهنده تجمع مولکولها در هر یک از ترازها و یا دامنه انرژی است، میانگین گرفته می شود و این مرحله است که چگونگی ارتباط مابین دو دیدگاه میکروسکوپی و ماکروسکوپی را فراهم می سازد.

محاسبه ثابتهای سرعت با استفاده از خواص انفرادی اتمها و مولکولها بسیار بحث انگیز است. زیرا واکنش از برخوردهایی با انرژی و زاویه های متفاوت و حالت های مختلف مواد اولیه و محصولات ناشی می شود. دو نظریه اساسی، نظریه برخورد و نظریه حالت گذار، در این مورد بیان شده است. ساده ترین نظریه برخورد برای واکنش های دو مولکولی، بر اساس بررسی برخورد مولکول های کروی صلب است.

برای به دست آوردن عبارت سرعت برای واکنش های دو مولکولی در فاز گازی، اولین هدف ارزیابی تعداد برخوردهای بین دو مولکول در واحد زمان و در واحد حجم است. به این منظور نظریه برخورد کره سخت، برای به دست آوردن عبارتی برای ثابت سرعت واکنش بنیادی دو مولکولی در فاز گازی فرض های زیر را به کار می برد:

الف - این مولکولها را به صورت کرات صافی در نظر می گیرند، ب- برای آنکه بین این مولکولها واکنشی رخ دهد، باید این مولکولها با یکدیگر برخورد کنند. ج- برخوردهایی منجر به واکنش می شوند که انرژی جنبشی آنها بیشتر از انرژی آستانه باشد. د- قانون توزیع ماکسول - بولتزمن مبنای محاسبه توزیع سرعت است.

این نظریه به طور دقیق ثابت سرعت را نمی دهد. برای بررسی دقیق تر و به حساب آوردن ساختار الکترونی لازم است که از مفهوم سطح انرژی پتانسیل یک واکنش استفاده کنیم.

۱-۲- سطح انرژی پتانسیل

همان طور که گفته شد، نظریه سینتیک شیمیایی برخورد کره سخت، ثابت های سرعت را به طور دقیق نمی دهد. تصحیح این نظریه باید از طریق به کارگیری نیروهای بین مولکولی واقعی مولکولهای واکنشگر و به حساب آوردن ساختار درونی مولکولها، ارتعاشات و چرخشهای آنها صورت گیرد. در واکنش های شیمیایی، پیوندهای تشکیل و برخی پیوندها شکسته می شوند، به طوری که باید نیروهای عمل کننده بر روی اتمها در مولکول را در نظر گرفت. در طول برخورد مولکولی، نیروی وارد شده بر روی یک اتم بستگی به نیروهای درون مولکولی (که حرکتهای ارتعاشی در مولکول را تعیین می کنند) و نیروهای میان مولکولی دارد. از آنجا که نمی توان به طور جداگانه مولکولهای برخورد کننده را در نظر گرفت، دو مولکول را که تشکیل یک واحد کوانتومکانیکی انفرادی می دهد در نظر می گیرند و به آن ابر مولکول می گویند. ابر مولکول یک مولکول دائمی یا پایدار نیست، این مولکول فقط در طول فرایند برخورد وجود دارد [۳]. اگر ابر مولکول دارای N اتم باشد، $3N$

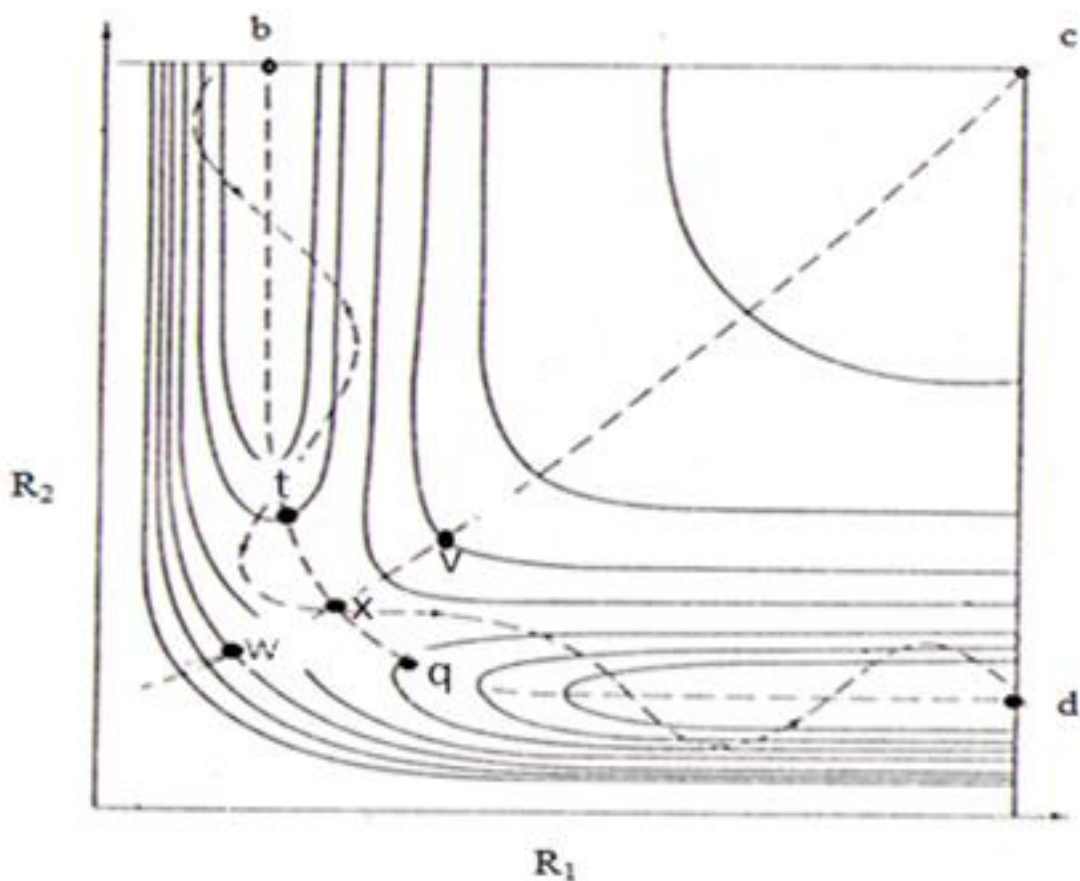
مختصه هسته ای وجود دارد. از آنجا که انرژی پتانسیل مستقل از، سه مختصه انتقالی (برای مرکز جرم) و دو یا سه مختصه چرخشی (به دور مرکز جرم) به ترتیب برای مولکولهای خطی و غیر خطی می باشد، لذا انرژی پتانسیل تابعی از $3N-5$ متغیر برای مولکولهای خطی و $3N-6$ متغیر برای مولکولهای غیر خطی است.

اگر انرژی پتانسیل تابعی از دو متغیر باشد، می توان انرژی پتانسیل را در فضای سه بعدی رسم کرد و سطح انرژی پتانسیل را به دست آورد. ولی چون معمولاً انرژی پتانسیل تابعی از بیش از دو متغیر است، نمی توان این سطح را در سه بعد نمایش داد. برای مثال ساده ترین برخورد بین دو اتم را در نظر می گیریم، در اینجا انرژی پتانسیل تابعی از یک متغیر یعنی فاصله بین اتمی (R) است، زیرا ابرمولکول دارای دو اتم و خطی است.

برای واکنش هایی مانند: $A+BC \rightarrow AB+C$ ابرمولکول دارای سه اتم است. پس انرژی پتانسیل تابعی از سه متغیر (θ و R_{AB} و R_{BC}) است، لذا سطح انرژی پتانسیل باید در چهار بعد رسم شود، که این امکان پذیر نیست. اگر زاویه بین دو اتم (θ) را ثابت بگیریم، آنگاه انرژی پتانسیل تابعی از دو متغیر یعنی فواصل بین اتم هاست (R_{AB} و R_{BC}) و می توان سطح انرژی پتانسیل را در سه بعد رسم کرد.

در واقع این سطح را می توان برای واکنش یک اتم با یک مولکول دو اتمی، در یک زاویه بین دو اتمی ثابت (θ) با محاسبه انرژی پتانسیل به عنوان تابعی از دو متغیر (فواصل بین اتم ها)، و تکرار محاسبات برای زوایای مختلف کاملاً توصیف کرد [۴].

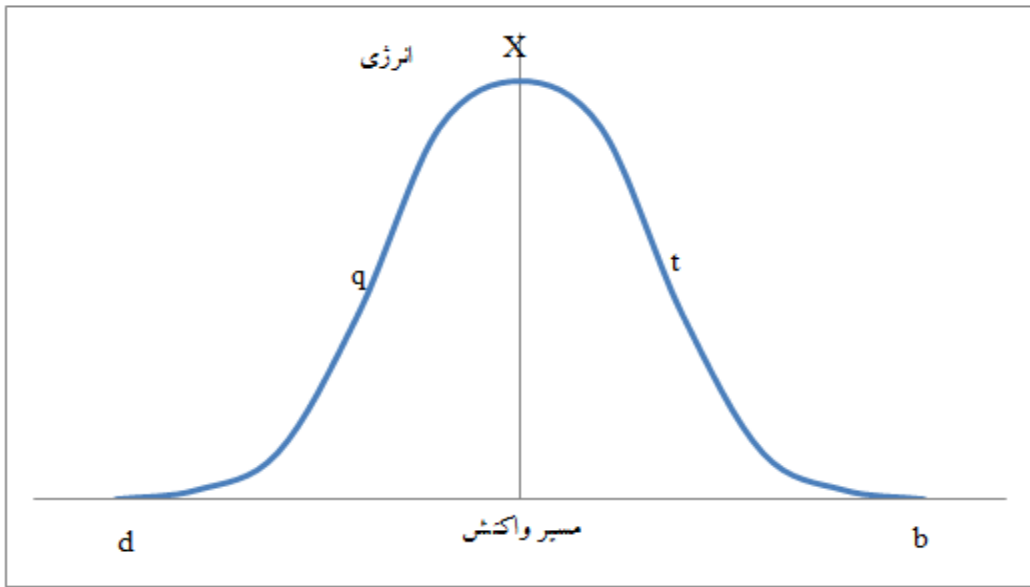
شکل ۱-۱ نقشه کرانه مربوط به سطح انرژی پتانسیل $A+BC \rightarrow AB+C$ را نشان می دهد. در این شکل نقطه C نشان دهنده حالت تفکیک کامل سیستم $A-B-C$ به اتم هاست. منطقه اطراف این نقطه پهن است زیرا انرژی سه اتم، مادامی که به قدر کافی از هم دور هستند، مستقل از موقعیت آن ها می باشد. خط $dqxtb$ نشان دهنده مسیر با حداقل انرژی پتانسیل می باشد که این مسیر واکنش دهنده ها را به محصولات بر روی سطح انرژی پتانسیل مرتبط می سازد.



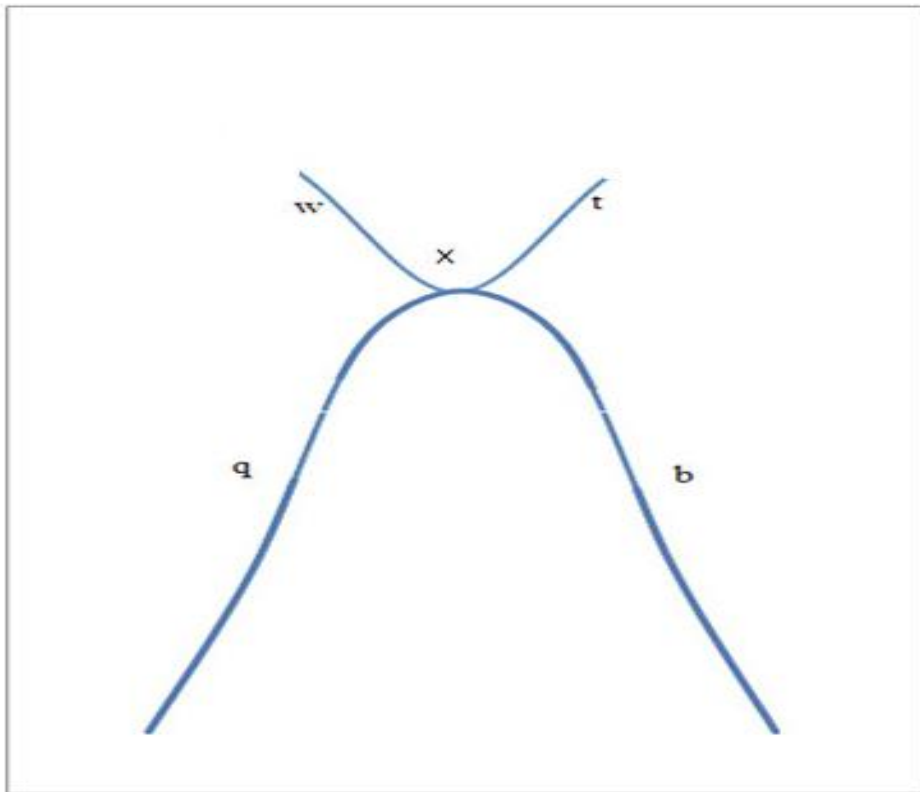
شکل ۱-۱: نمودار انرژی پتانسیل برای واکنش $A+BC \rightarrow AB+C$.

شکل ۱-۲ نشان می دهد که چگونه انرژی پتانسیل طی مسیر حداقل انرژی از d به x افزایش یافته و در x به بیشترین مقدار رسیده و سپس از x به b کاهش می یابد. نقطه x ، بیشترین مقدار را روی مسیر حداقل انرژی دارد و به آن نقطه زینی^۱ گویند. در این نقطه انرژی پتانسیل در امتداد مسیر واکنش حداکثر ولی در راستای عمود بر آن حداقل است. شکل ۱-۳ این موضوع را نشان می دهد.

^۱- saddle point

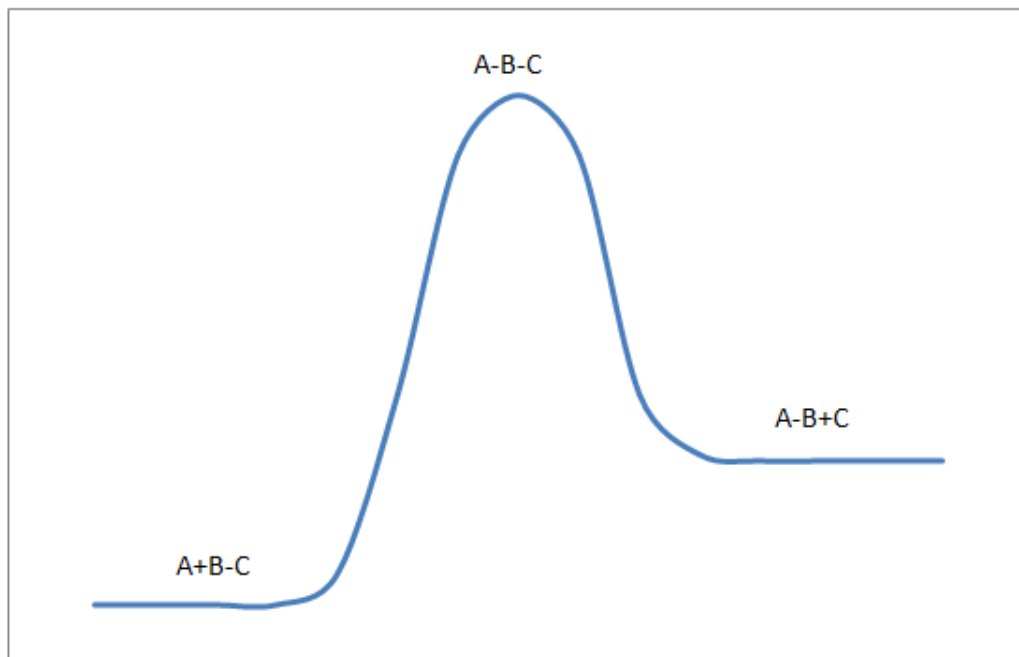


شکل ۱-۲: نمودار انرژی پتانسیل در طول مسیر حداقل انرژی.

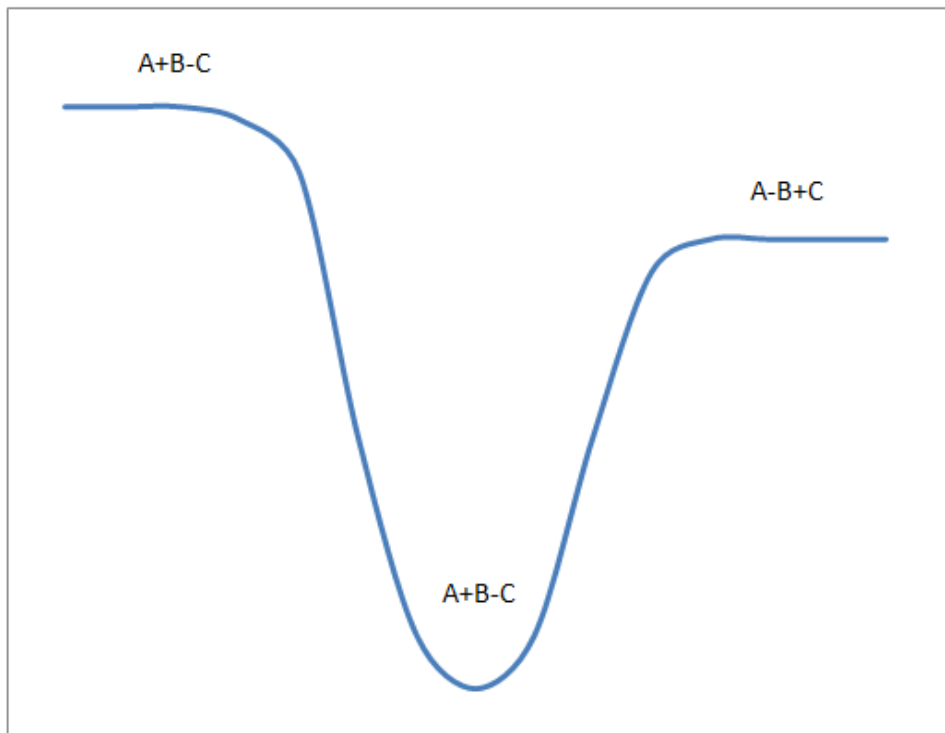


شکل ۱-۳: نمودار سطح انرژی پتانسیل در نقطه زینی.

بنابراین دو نوع سطح انرژی پتانسیل برای واکنش $A+BC \rightarrow AB+C$ وجود دارد. یکی سد انرژی پتانسیل که در طول مسیر واکنش و دیگری حداقل انرژی پتانسیل که عمود بر مسیر واکنش می باشند و به ترتیب به آن ها سد انرژی و چاه پتانسیل گویند [۵]. شکل های ۱-۴ و ۱-۵ مقطع سطح پتانسیل را به ترتیب در سد انرژی و در چاه پتانسیل از واکنش دهنده های $A+BC$ تا محصولات $AB+C$ را نشان می دهند.



شکل ۱-۴: نمودار انرژی در طول مسیر واکنش با سد انرژی.



شکل ۱-۵: نمودار انرژی در طول مسیر واکنش با چاه پتانسیل.

یک مختصه عادی ارتعاشی کمپلکس فعال را برای آن که انرژی پتانسیل در نقطه زینی حداکثر باشد را مختصه واکنش گویند.

نقطه زینی، یک نقطه ایستا روی سطح پتانسیل است [۶] و در این نقطه مشتق انرژی پتانسیل نسبت به مختصات کارتیزین برابر صفر است و مشتق دوم کوچکتر از صفر است. از آنجا که مشتق دوم برابر با ثابت نیرو است و فرکانس با ریشه دوم ثابت نیرو متناسب است، لذا یکی از $3N-6$ فرکانس ها در نقطه زینی موهومی است.

این فرکانس با حرکت بسیار کوچک در طول مسیر واکنش مطابقت دارد (یعنی ماکزیمم انرژی) و باقیمانده این فرکانس ها ($3N-7$) که حرکتهای ارتعاشی هماهنگ ابر مولکول را مشخص می کنند و عمود بر مسیر واکنش هستند، فرکانس های حقیقی اند. زیرا در مینیمم انرژی مشتق انرژی پتانسیل نسبت به مختصات کارتیزین برابر صفر و مشتق دوم بزرگتر از صفر است، در نتیجه ثابت های نیروی آنها مثبت و فرکانس ها حقیقی هستند.

بنابراین حالت گذار یک نقطه ایستا روی سطح انرژی پتانسیل است، یعنی جایی که گرادیان انرژی پتانسیل نسبت به مختصات هسته ای برابر صفر است. حالت گذار به جز در نقطه زینی که ماکزیمم است در بقیه جهات مینیمم است.

با داشتن سطح انرژی پتانسیل و انرژی داخلی می توان معادلات حرکت را بر اساس مکانیک کوانتومی یا کلاسیکی حل نموده و مسیری که هسته ها از دره واکنش دهنده ها به حالت گذار و سپس به دره محصولات می رسند را مشخص کرد. آنگاه با استفاده از نظریه های سرعت واکنش، ثابت سرعت واکنش را به دست آورد.

با توجه به این که آزمایش و تحقیق به روش سعی و خطا مستلزم صرف وقت و هزینه های بالا می باشد. در طول تاریخ گسترش و پیشرفت علم شیمی همراه با ارائه نظریه های جدید و تحقیقات نظری، باعث پیش بینی واکنش ها و شرایط بهینه انجام آن ها شده است و پیامد آن کاهش هزینه ها می باشد. مطالعه سینتیک واکنش ها به صورت نظری یکی از این موارد می باشد که در این رابطه نقش اساسی کامپیوترها را باید در نظر گرفت. بر همین اساس در این کار تحقیقاتی سینتیک واکنش ها به صورت نظری بررسی شده و نتایج حاصل با نتایج تجربی مقایسه شده است.

در این فصل به بررسی تعدادی از نظریه های سرعت واکنش پرداخته شده است.

۱-۳- نظریه حالت گذار بندادی^۲ (CTST)

مجموعه بندادی^۳ شامل مولکول‌هایی است که در یک دمای ثابت T می‌توانند هر مقدار انرژی را داشته باشند. ثابت سرعت در این مجموعه را با $k(T)$ نمایش می‌دهند [۵]. توجه اصلی در CTST به قسمتی از واکنش می‌باشد که در حین انجام واکنش دارای بیشترین مقدار انرژی پتانسیل است، که همان حالت گذار می‌باشد. این نظریه بر دو فرض اساسی استوار است که به صورت زیر خلاصه می‌شوند:

۱- در طی واکنش A با B ، گونه‌هایی تشکیل می‌شوند که پیکربندی اتم‌های سازنده در آنها به صورتی است که می‌تواند به طور خود به خودی، محصولات واکنش را بدهد و یا در جهت عکس به مواد اولیه تبدیل شود.

۲- فرض شده است این گونه‌ها، که معمولاً به عنوان حالت گذار واکنش شناخته می‌شوند با واکنشگرها تعادل موثری داشته باشند.

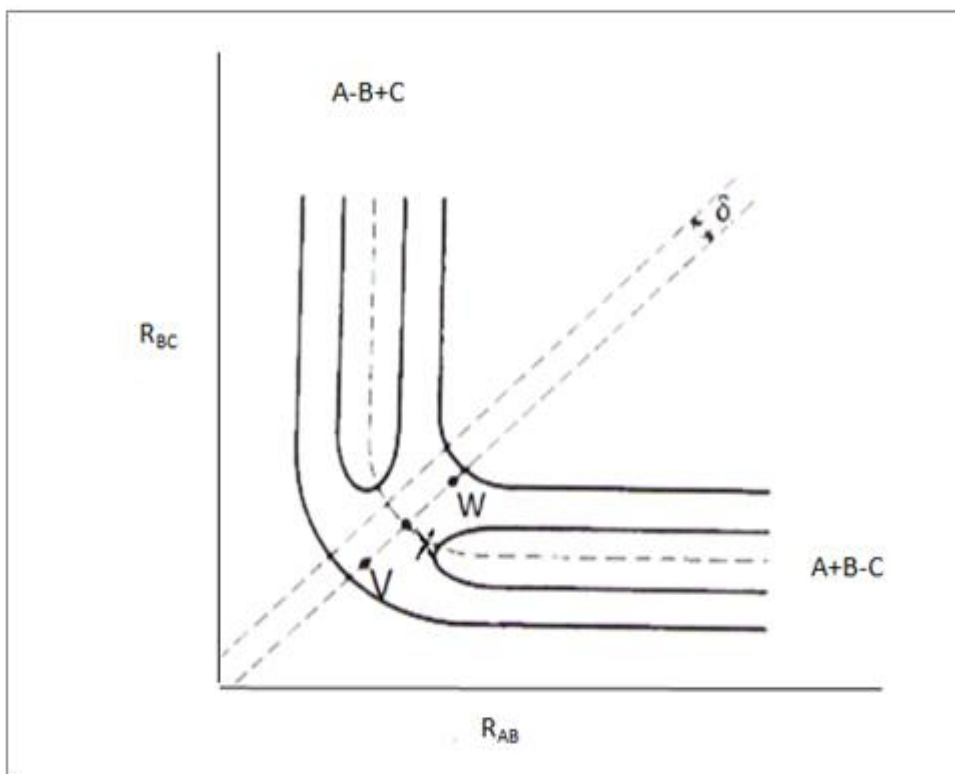
فرضیه‌های دیگر این نظریه که توسط ویگنر^۴ بیان شده است عبارتند از: ۱- جدا کردن حرکت هسته و الکترون (تقریب بورن اوپنهایمر)، ۲- در نظر گرفتن یک سطح انرژی پتانسیل برای واکنش. سطح انرژی پتانسیل برای یک واکنش شامل یک ناحیه واکنشگر و یک ناحیه محصول است که توسط سدی از هم جدا شده‌اند. نظریه حالت گذار سطحی مستقر بین نواحی واکنشگر و محصول را انتخاب و فرض می‌کند که تمام ابر مولکول‌هایی که این سطح مرزی را قطع می‌کنند به محصول تبدیل می‌شوند. سطح مرزی که سطح تقسیم (بحرانی) نامیده می‌شود، از نقطه زینی سطح انرژی پتانسیل عبور می‌کنند، این سطح بر مسیر واکنش عمود است. دو سطح تقسیم موازی توسط مسافت خیلی کوچک از هم جدا می‌شوند همانطور که در شکل ۱-۶ نشان داده شده است. یک کمپلکس فعال ابر مولکولی است که پیکر بندی هسته‌ای آن به نقطه‌ای روی سطح تقسیم یا نقطه‌ای در این مسافت کوچک تعلق دارد. بر اساس فرض دوم هیچ مسیری از واکنش دهنده‌ها به محصولات بیش از یک بار از سطح تقسیم عبور نمی‌کند.

نقطه زینی به ساختار تعادلی کمپلکس فعال مربوط است و نقاطی روی سطح تقسیم که در نزدیکی نقطه زینی هستند به ارتعاشها حول ساختار تعادلی مربوط است. نظریه حالت گذار فرض می‌کند [۷] که جمعیت این حالت‌های ارتعاشی بر طبق توزیع بولتزمن می‌باشد.

۲- Canonical Transition State Theory

۳- Canonical ensemble

۴- Wigner



شکل ۱-۶: نمایش سطح تقسیم.

سرعت واکنش در CTST از حاصل ضرب غلظت حالت های گذاری که سطح تقسیم را قطع می کنند در فرکانس شیوه های مربوط به این حرکت هستند به دست می آید. یکی از فرض های نظریه حالت گذار بندادی این است که حالت های گذار در تعادل با مولکول های واکنش دهنده هستند. بر طبق این نظریه برای واکنش $A+B \rightarrow \text{Products}$ می توان سازوکار زیر را نوشت [۸]:



و ثابت سرعت کل توسط رابطه (۲-۱) به دست می آید:

$$k(T) = -\frac{d[A]}{dt} \frac{1}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^+}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right) \quad (2-1)$$

در این رابطه E_c انرژی آستانه یا بحرانی^۵ (اختلاف انرژی های نقطه صفر بین حالت گذار و واکنش دهنده ها)، $Q_A Q_B$ حاصل ضرب توابع تقسیم کامل در واحد حجم برای واکنش دهنده ها، Q^+ تابع تقسیم حالت گذار، h ثابت پلانک، k_B ثابت بولتزمن و $\frac{k_B T}{h}$ عامل فرکانس (زیرا واحد فرکانس دارد) می باشند.

^۵- Thershold or critical energy