

**ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ
СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ
РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**



ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА

- При увеличении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастает в 2-4 раза.

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (1) \quad \ln \gamma = \ln \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (1a)$$

$$\ln k_{T+10} - \ln k_T = \Delta \ln k = \ln \gamma / : \Delta T = 10 \quad (2)$$

$$\frac{\Delta \ln k}{\Delta T} = \frac{\ln \gamma}{10} \quad (3)$$

Если считать, что в пределах 10 градусов температурный коэффициент остается постоянным, можно от конечных изменений перейти к бесконечно малым:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\ln \gamma}{10} \quad (4)$$

$$\int d \ln k = \frac{\ln \gamma}{10} \int dT$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{\ln \gamma}{10} (T_2 - T_1) \quad (5)$$

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (6)$$

ТЕОРИЯ АРРЕНИУСА. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ

Основные модельные представления теории:

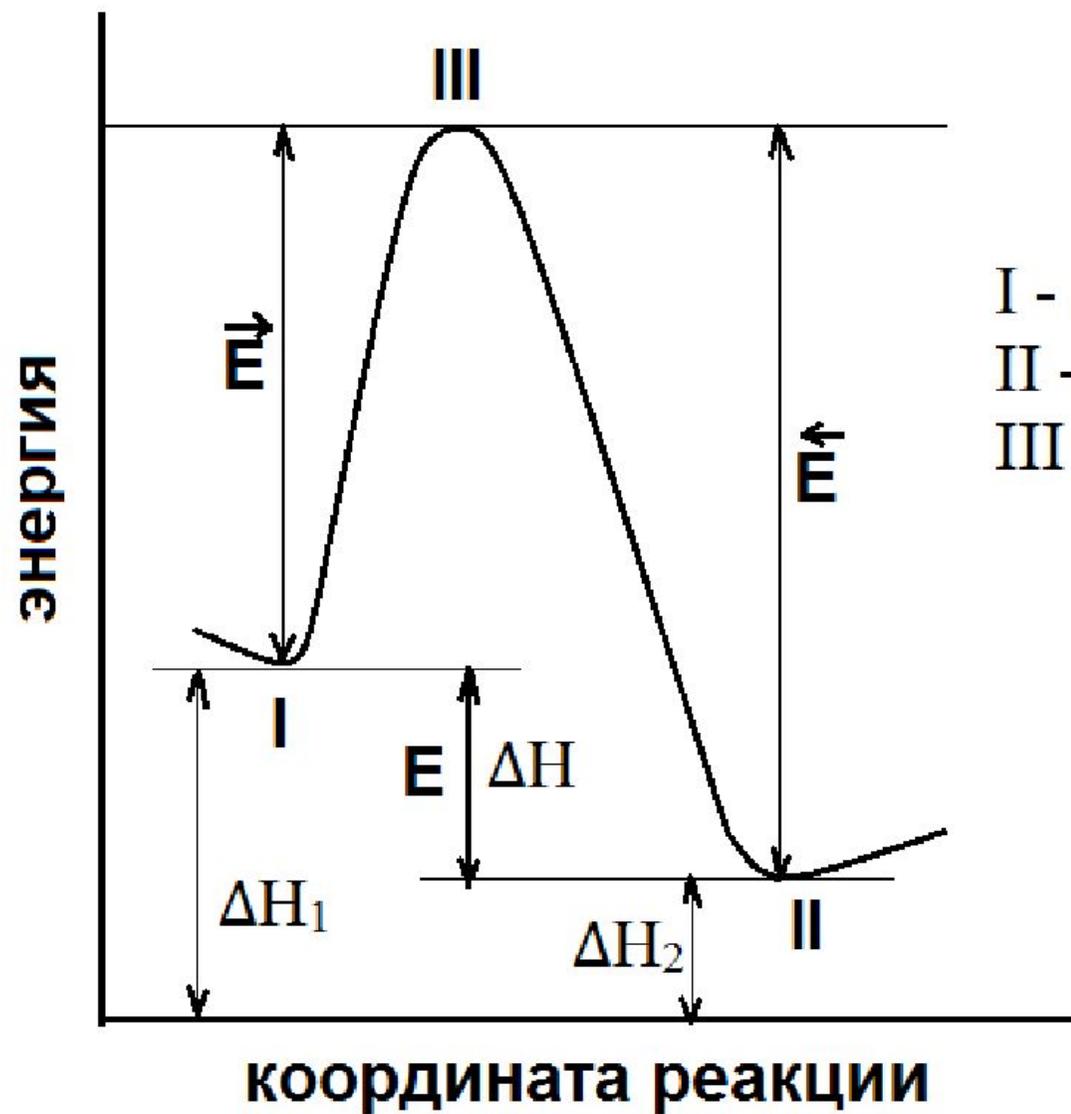
- В реакцию способны вступать лишь те частицы реагентов, которые обладают некоторой избыточной энергией, позволяющей им преодолеть энергетический барьер.
- Минимально необходимый запас энергии называют **энергией активации**.

- **Энергию активации (E)** можно трактовать как избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию.
- **Источники получения избыточной энергии:**

1) термическая активация;

$$N_E = N_A e^{-\frac{E}{RT}}$$

- 2) действие различных излучений (свет, ультразвук, радиация);
- 3) действие быстрых частиц (радикалов).



I - исходные вещества
II - продукты реакции
III - энергетический барьер

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \Delta H = \bar{H}_T - \bar{H}_T \quad (7)$$

$$\frac{d \ln(\bar{k}/\bar{k})}{dT} = \frac{d \ln \bar{k} - d \ln \bar{k}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (8)$$

$$\Delta \bar{H} = \bar{H} - \bar{H} \quad \frac{\bar{E} - \bar{E}}{RT^2} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (9)$$

$$\frac{d \ln \bar{k}}{dT} - \frac{d \ln \bar{k}}{dT} = \frac{\bar{E}}{RT^2} - \frac{\bar{E}}{RT^2} \quad (10)$$

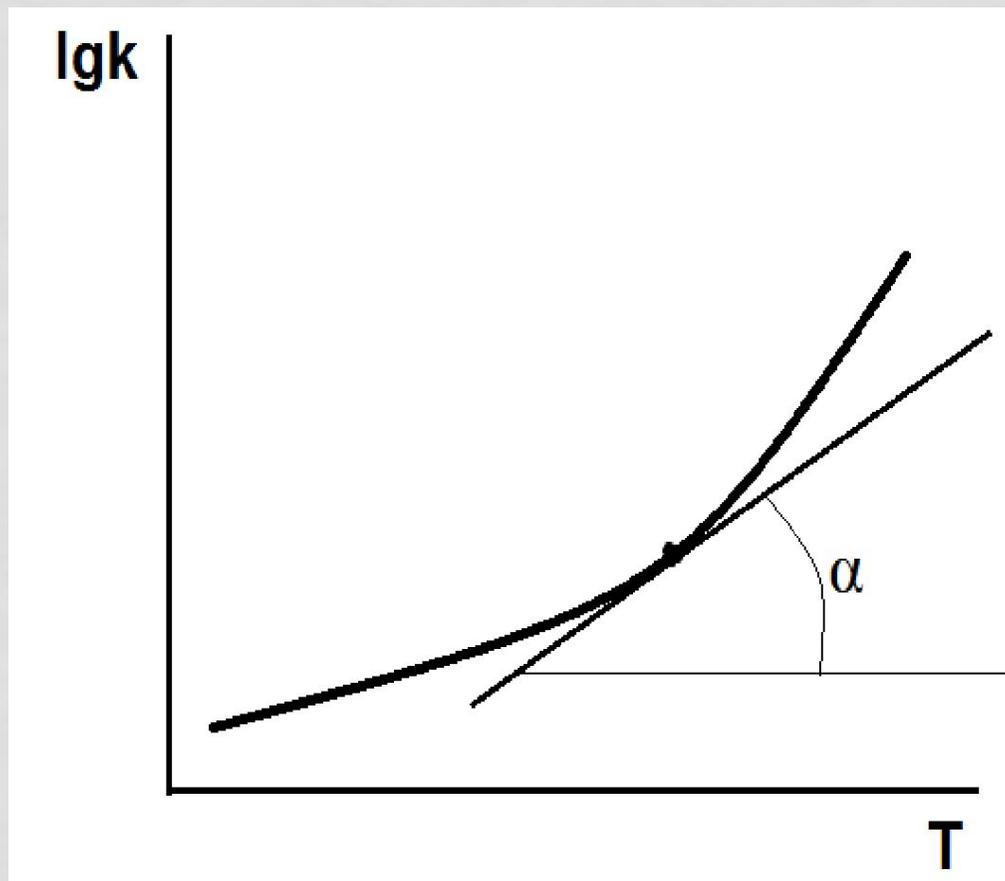
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (11)$$

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial \ln k}{\partial T} = -\frac{E}{RT^2}$$

$$E = \operatorname{tg} \alpha \cdot R \cdot T^2$$



Интегрирование уравнения Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (11)$$

$$\int_1^2 d \ln k = \frac{E}{R} \int_1^2 \frac{dT}{T^2}, \quad E = \text{const}$$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (12)$$

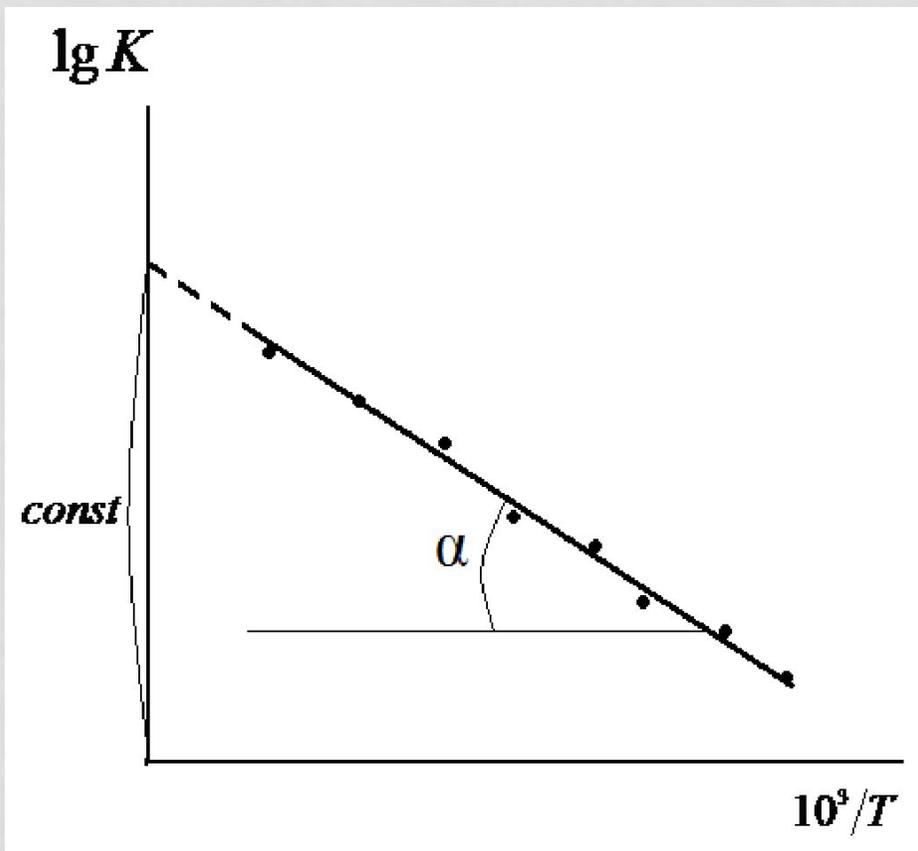
$$\int d \ln k = \frac{E}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (13)$$

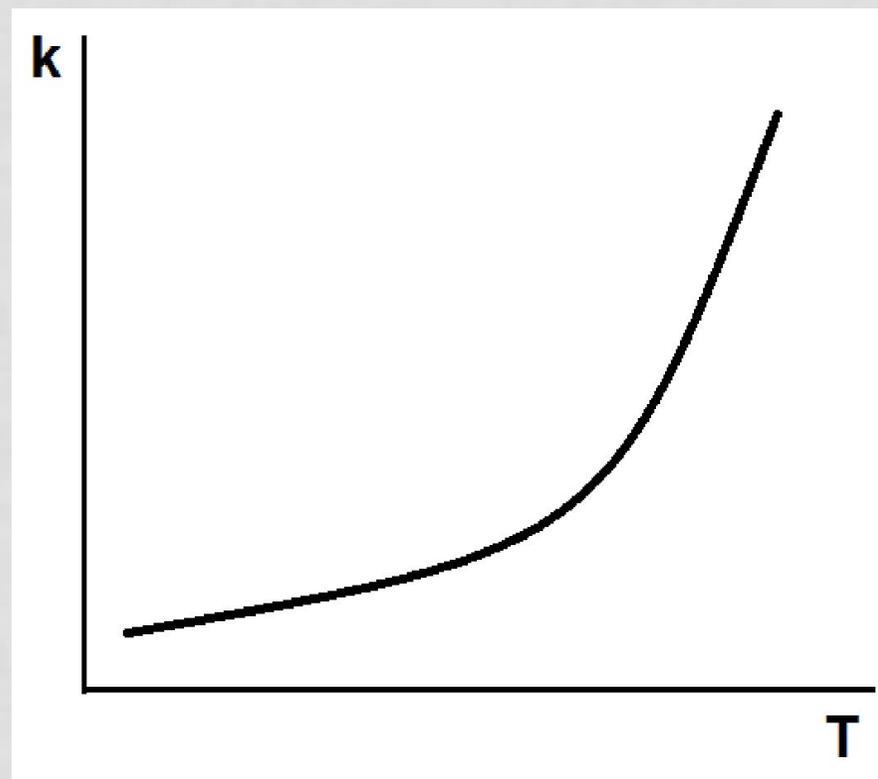
$$\ln k = -\frac{E}{2,3 \cdot R \cdot 10^3} \cdot \frac{10^3}{T} + \text{const} \quad (14)$$

$$k = e^{-\frac{E}{RT} + \text{const}} = e^{-\frac{E}{RT}} \cdot e^{\text{const}} = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (15)$$



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial \lg k}{\partial \frac{10^3}{T}} = - \frac{E}{2,3 \cdot R \cdot 10^3}$$



$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

УРАВНЕНИЕ ВАНТ-ГОФФА - АРРЕНИУСА

$$(1a)=(12) \quad \ln \gamma = \frac{E(T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (16)$$

$$\text{при } \Delta T=10 \quad \ln \gamma = \frac{E(T + 10 - T)}{R(T + 10)T} \quad (17)$$

$$T + 10 \approx T \Rightarrow \ln \gamma \approx \frac{10E}{RT^2} \quad (18)$$