

# Скорость реакции и температура

Лекция 10 по курсу «Общая и неорганическая  
ХИМИЯ»

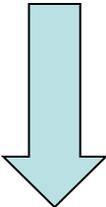


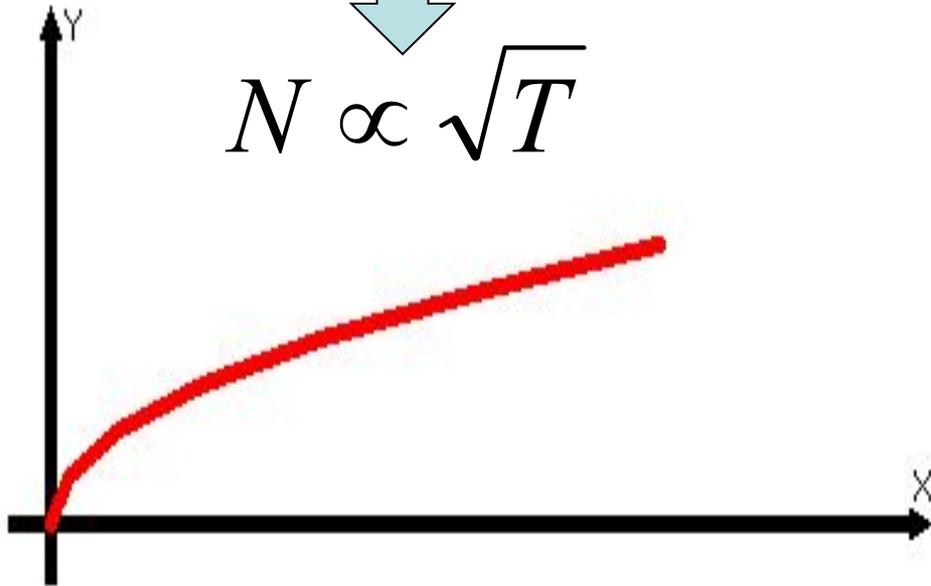
# Скорость и температура: парадокс

Скорость должна быть пропорциональна  
числу столкновений частиц  $N$

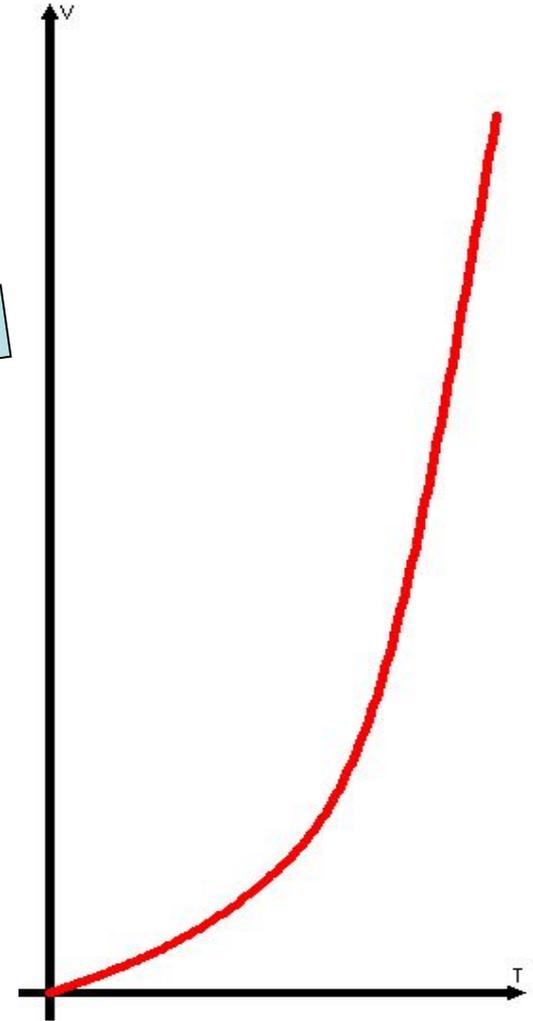
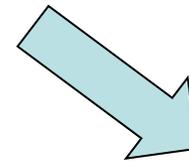
**НО!**

Должно быть:


$$N \propto \sqrt{T}$$



Реально:



# Правило Вант-Гоффа

С повышением температуры на каждые  $10^{\circ}\text{C}$  скорость реакции возрастает **в 2 – 4 раза**

$$V_{T_2} = V_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$T_1$  – начальная температура;

$T_2$  – конечная температура;

$V_{T_1}$ ,  $V_{T_2}$  – скорость реакции при  $T_1$  и  $T_2$ ,

$\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции ( $\gamma = 2 - 4$ )

# Применение правила Вант-Гоффа

Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры с 20°C до 100°C, если  $\gamma = 2$ ?

$$V_{100^{\circ}C} = V_{20^{\circ}C} \cdot 2^{\frac{100-20}{10}} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \frac{V_{100^{\circ}C}}{V_{20^{\circ}C}} = 2^{\frac{100-20}{10}} = 2^8 = 256$$

T = 20°C: время реакции 3 часа

T = 100°C: время реакции 42 секунды

# Ограничения правила Вант-Гоффа

- Является весьма **грубым приближением**, для точной оценки не годится;
- Абсолютно неприменимо для **больших** температурных интервалов (более  $100^{\circ}\text{C}$ );
- Если в данном интервале температур меняется **механизм** реакции, изменится и температурная зависимость!

# Уравнение Аррениуса

Предэкспоненциальный множитель  
(частотный фактор)

Энергия активации

константа скорости реакции

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

$$-\frac{E_a}{RT}$$

Температура (К)

Основание натуральных логарифмов (2,71828...)

Универсальная газовая постоянная  
(8,314 Дж/моль·К)

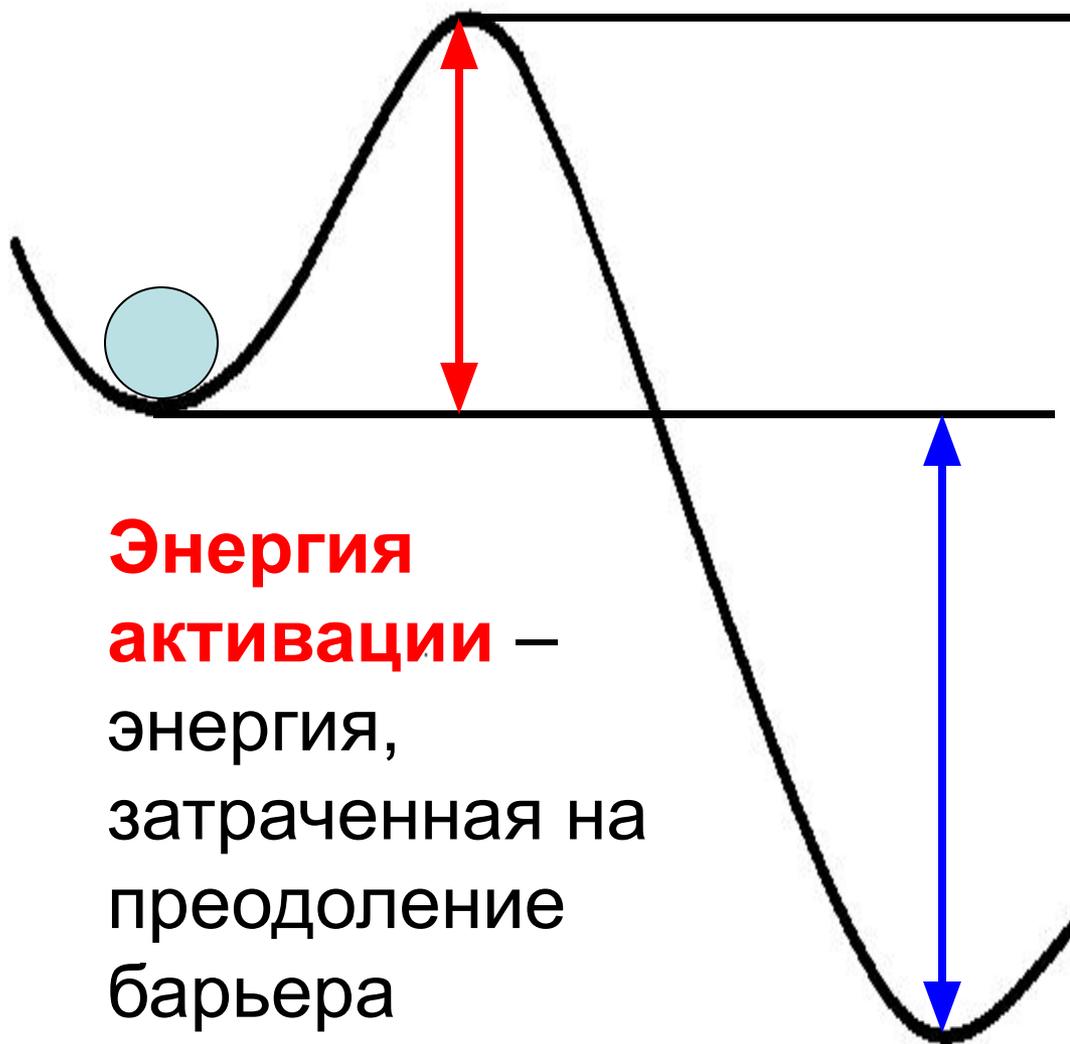
$E_a$  – для данной реакции постоянно,  
если не меняется механизм!

# О чем говорит уравнение Аррениуса

- Зависимость скорости реакции от температуры – экспоненциальная
- Чем больше энергия активации, тем сильнее скорость зависит от температуры
- Значение константы скорости не может превысить  $A$  (при бесконечно большой  $T$  или нулевой  $E_a$  получаем  $k = A$ )

**Уравнение Аррениуса верно, если механизм реакции не меняется с изменением температуры!!!**

# Что такое энергия активации?

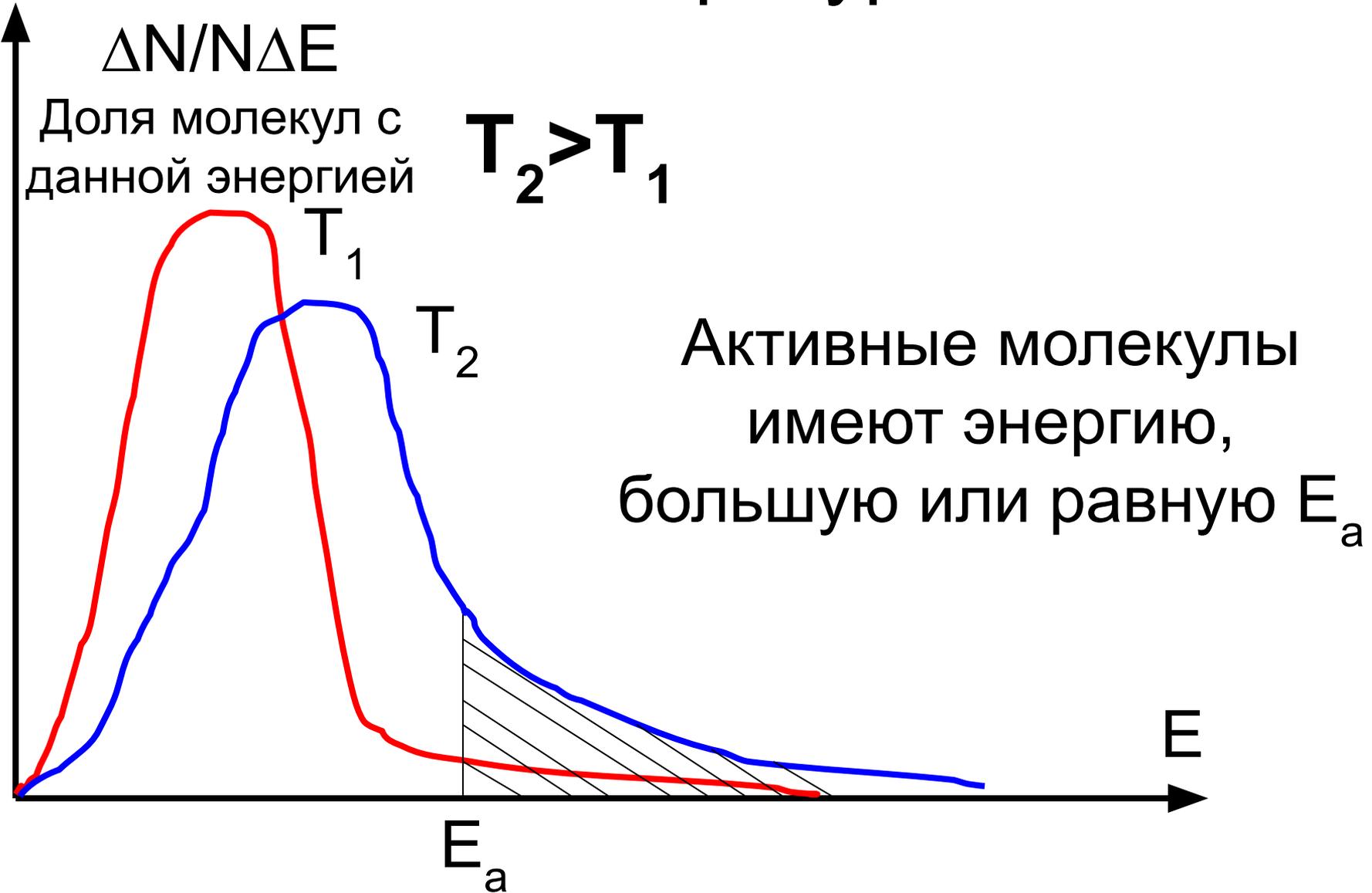


**Энергия активации** – энергия, затраченная на преодоление барьера

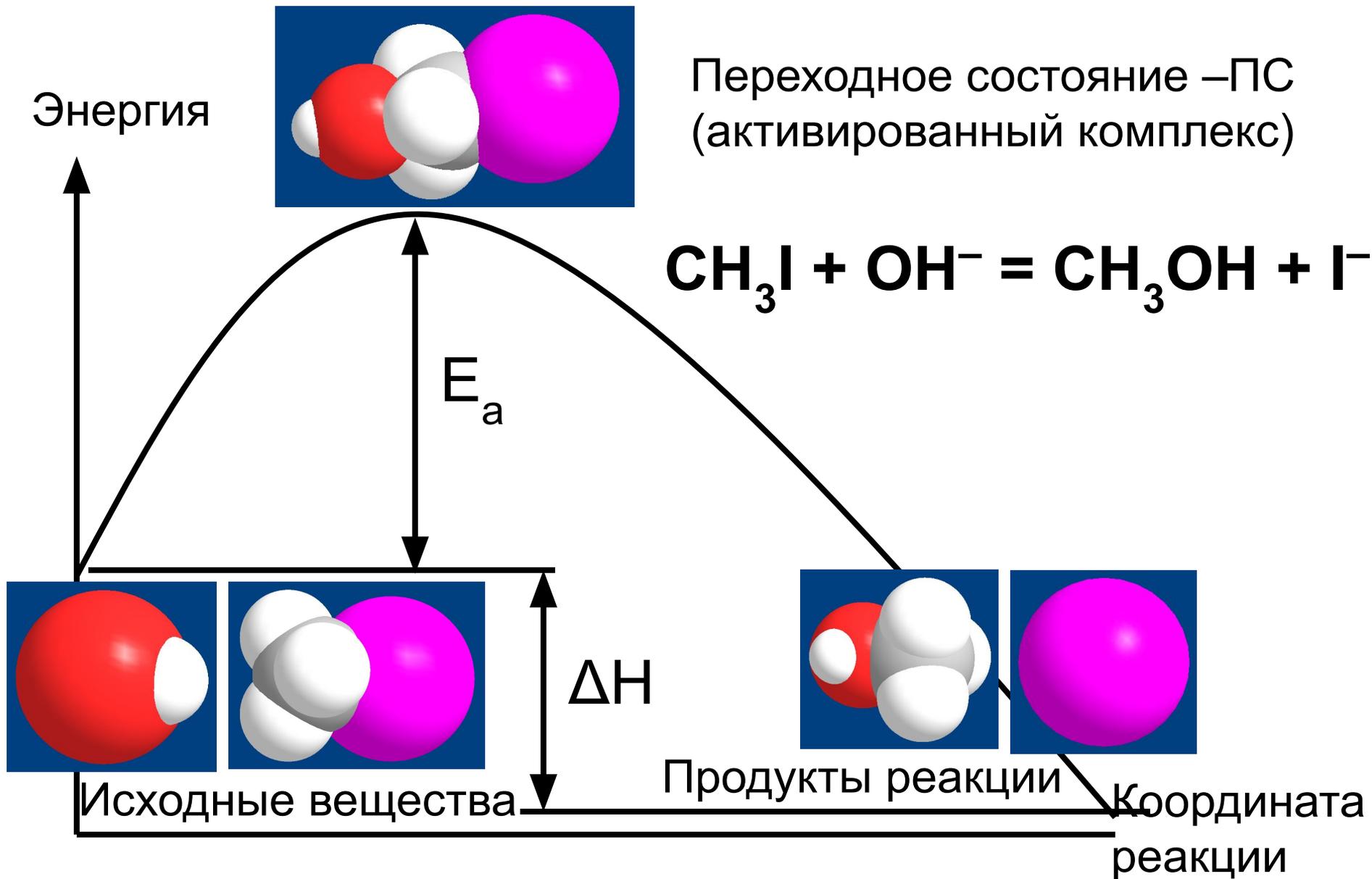
Не каждая молекула исходного вещества способна превратиться в продукты!  
(реагируют только активные молекулы)

**Энергетический эффект реакции** – энергия, выделяющаяся при превращении исходных веществ в продукты

# Как меняется доля активных молекул с температурой?



# Энергетический профиль реакции



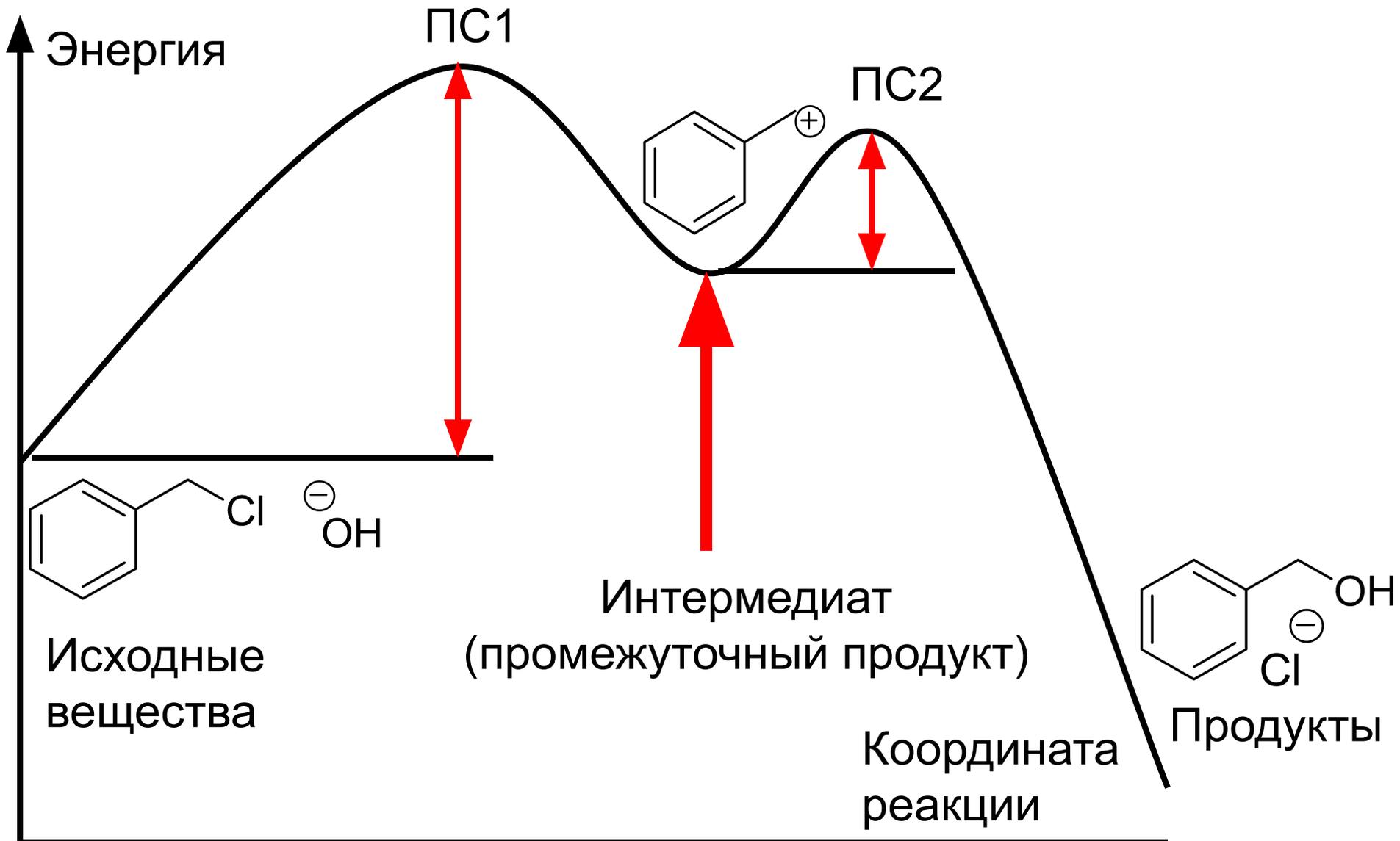
# На что это похоже?



# Что из этого следует?

- Чем меньше энергия активации и чем устойчивее переходное состояние, тем легче протекает реакция;
- Энергия активации (а значит, и скорость реакции) НЕ ЗАВИСИТ от теплового эффекта реакции
- Для многостадийных (сложных) реакций лимитирующей стадией является та, у которой больше энергия активации

# А если реакция сложная?



# Зачем все это нужно?

- Чем устойчивее ПС (меньше энергия активации), тем выше скорость данной стадии;
- Состояния, расположенные рядом на энергетическом профиле и близкие по энергии – **близки по строению**, поэтому;
- Строение и устойчивость ПС можно оценить по строению и устойчивости ближайшего к нему **интермедиаата**

# Окончательный вывод

- Скорость химической реакции в основном определяется **устойчивостью интермедиата на лимитирующей стадии**

Как оценивать эту устойчивость – узнаем в разделе «Химическая связь»