

Скорость реакции и температура

Лекция 10 по курсу «Общая и неорганическая
ХИМИЯ»



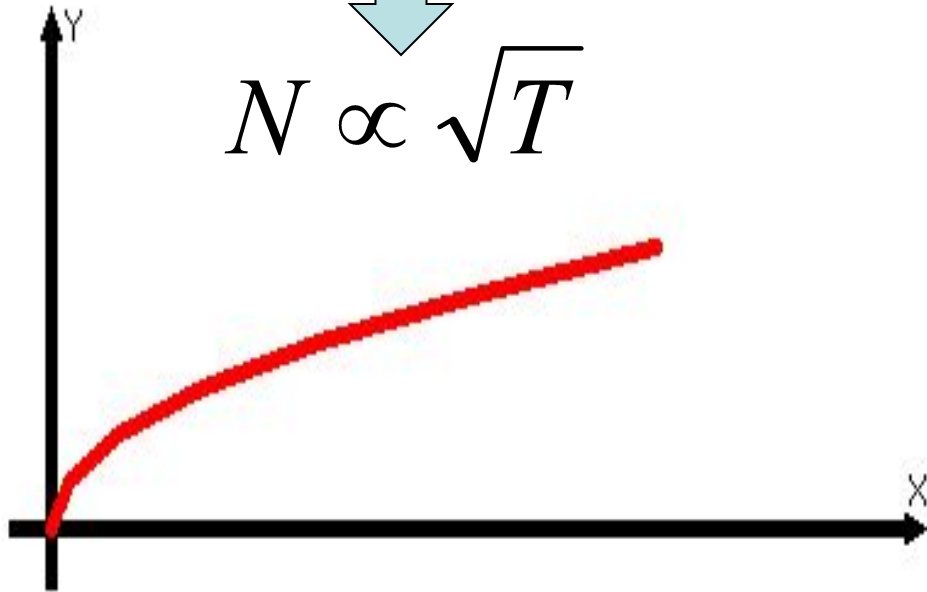
Скорость и температура: парадокс

Скорость должна быть пропорциональна
числу столкновений частиц N

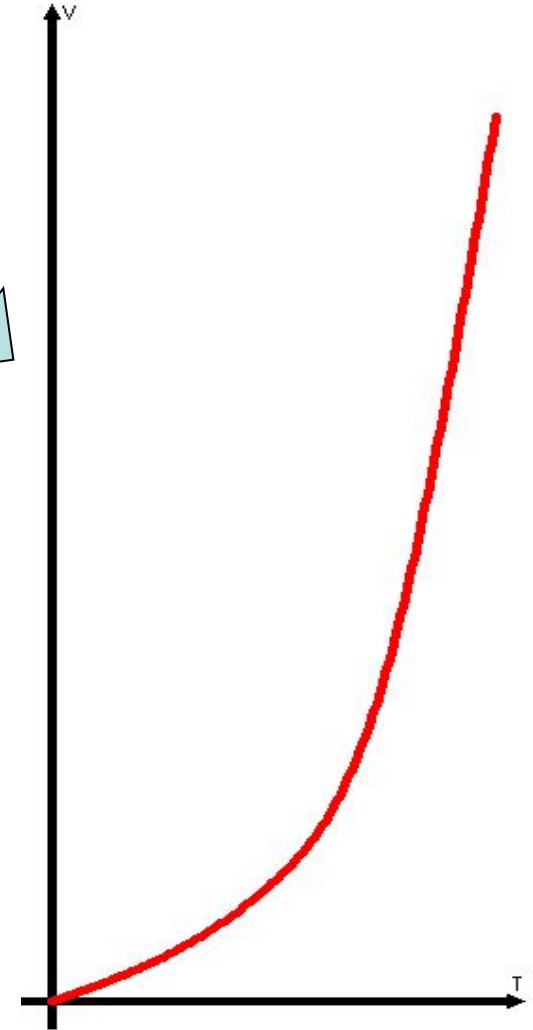
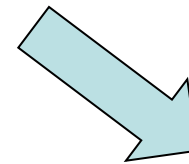
НО!

Должно быть:


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



Реально:



Правило Вант-Гоффа

С повышением температуры на каждые 10°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 ,

γ – 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°C);
- Если в данном интервале температур меняется **механизм** реакции, изменится и температурная зависимость!

Уравнение Аррениуса

Предэкспоненциальный
множитель
(частотный фактор)

Энергия
активации

константа
скорости
реакции

$$k = Ae$$

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

Температура (К)

Основание натуральных
логарифмов (2,71828...)

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

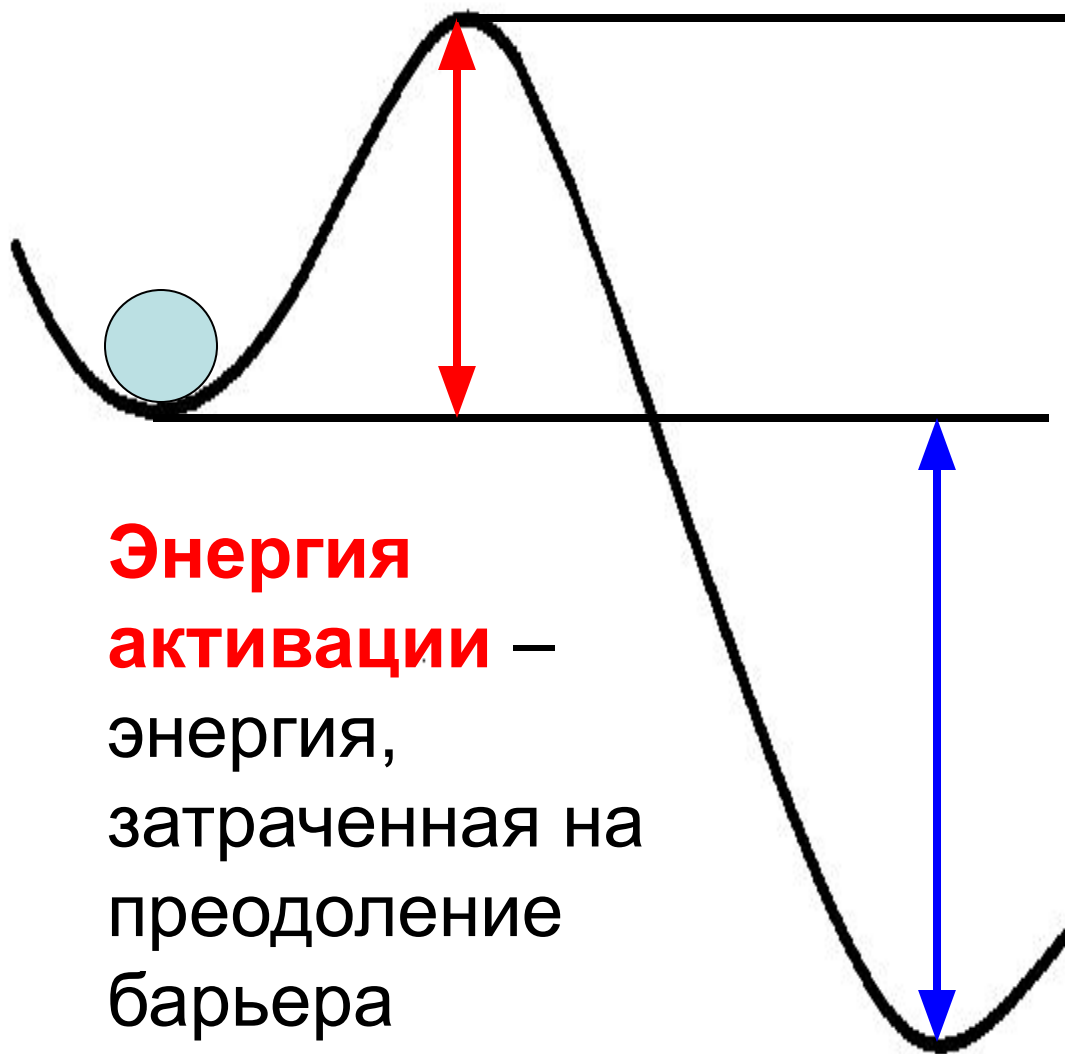
E_a – для данной реакции постоянно,
если не меняется механизм!

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?

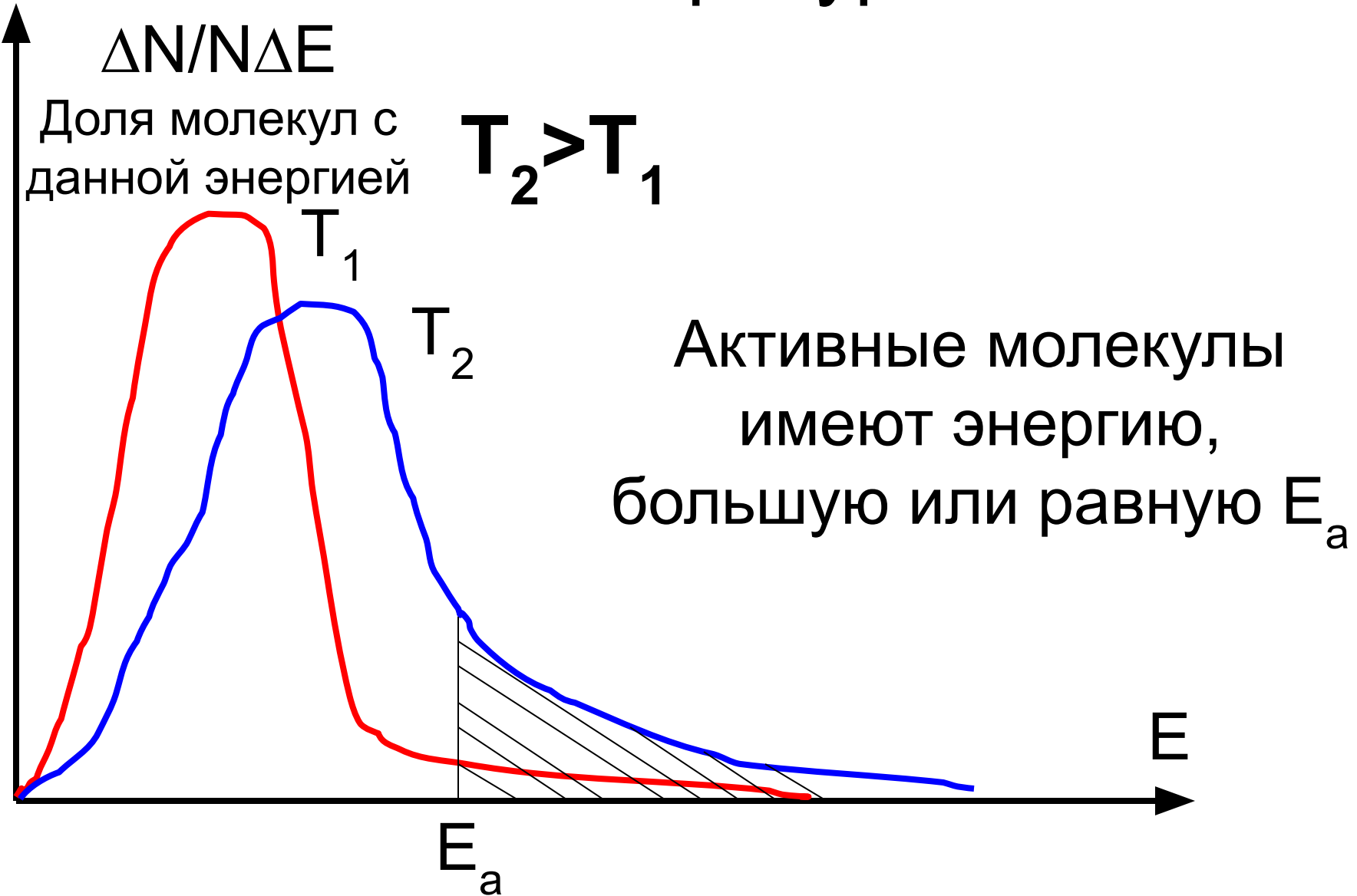


Энергия активации – энергия, затраченная на преодоление барьера

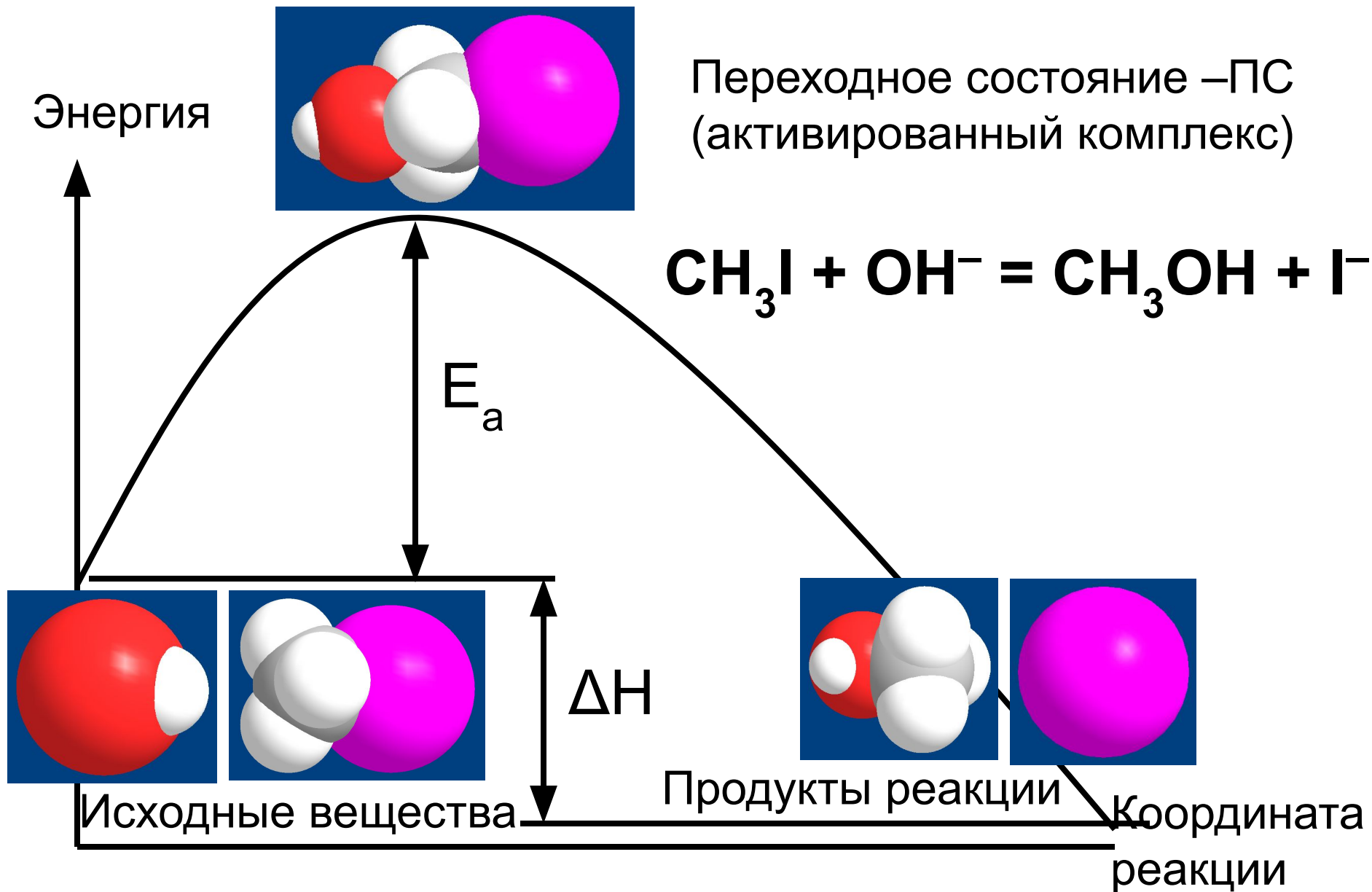
Не каждая молекула исходного вещества способна превратиться в продукты!
(реагируют только активные молекулы)

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

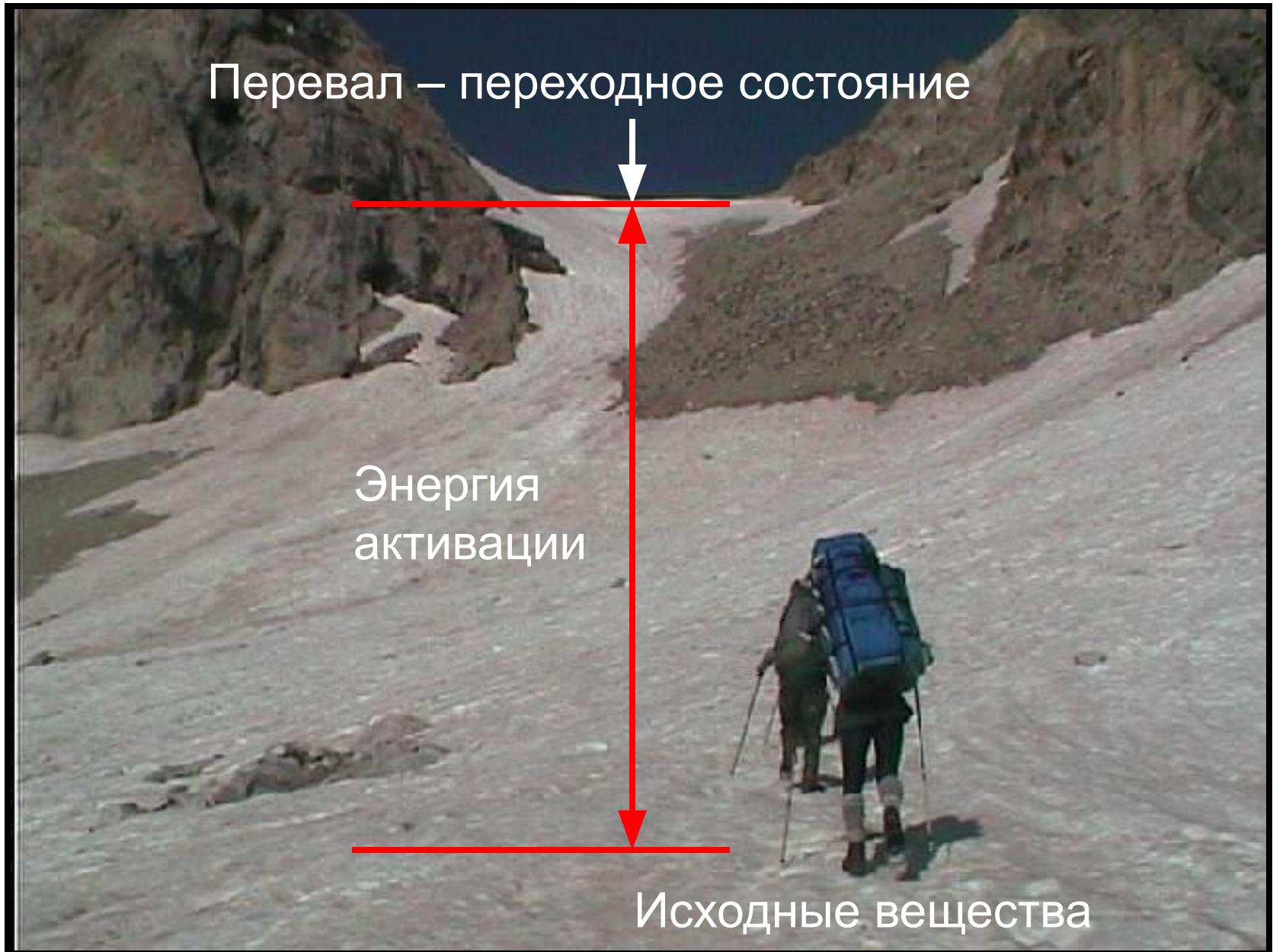
Как меняется доля активных молекул с температурой?



Энергетический профиль реакции



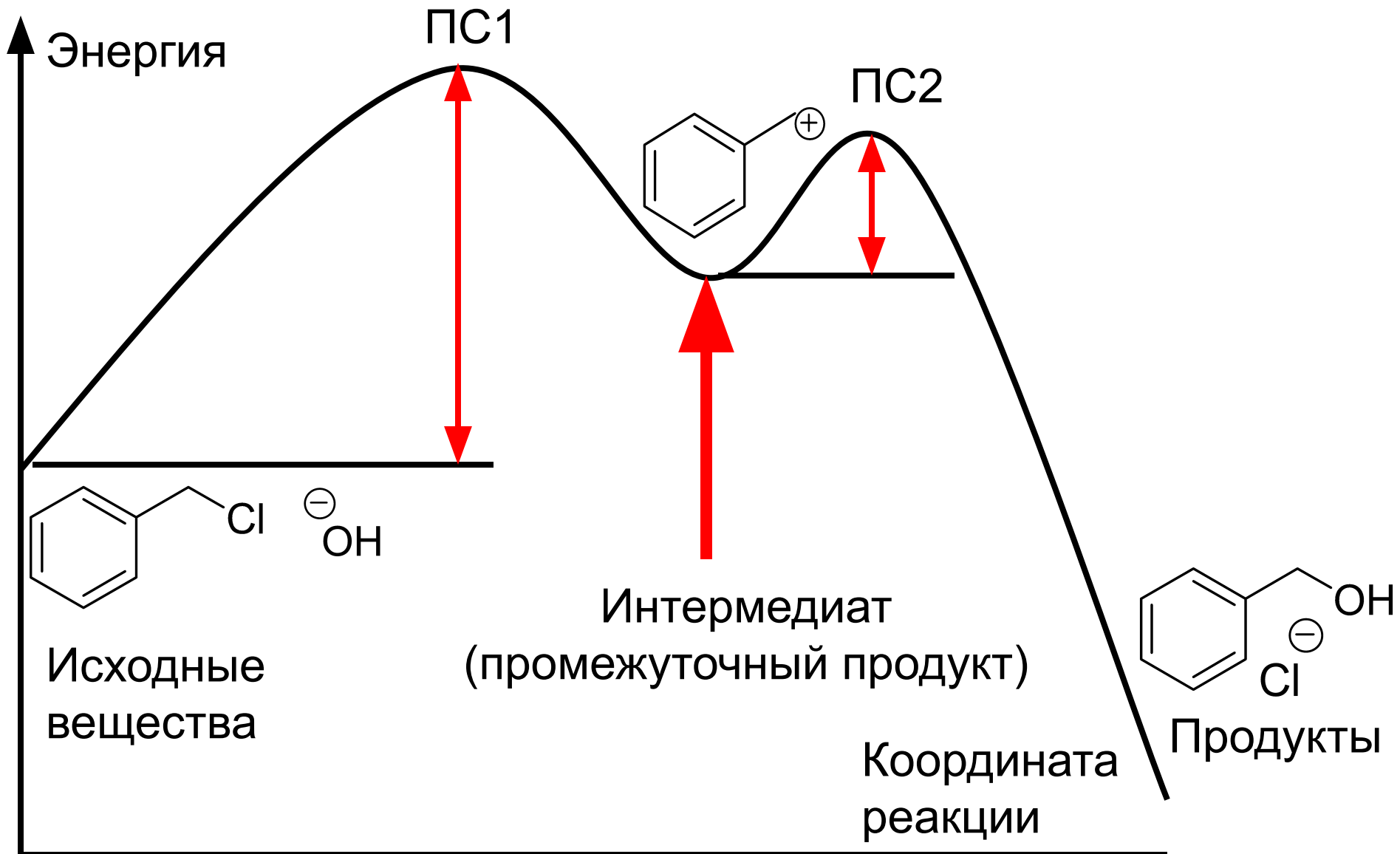
На что это похоже?



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 **интермедиата**

Окончательный вывод

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

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