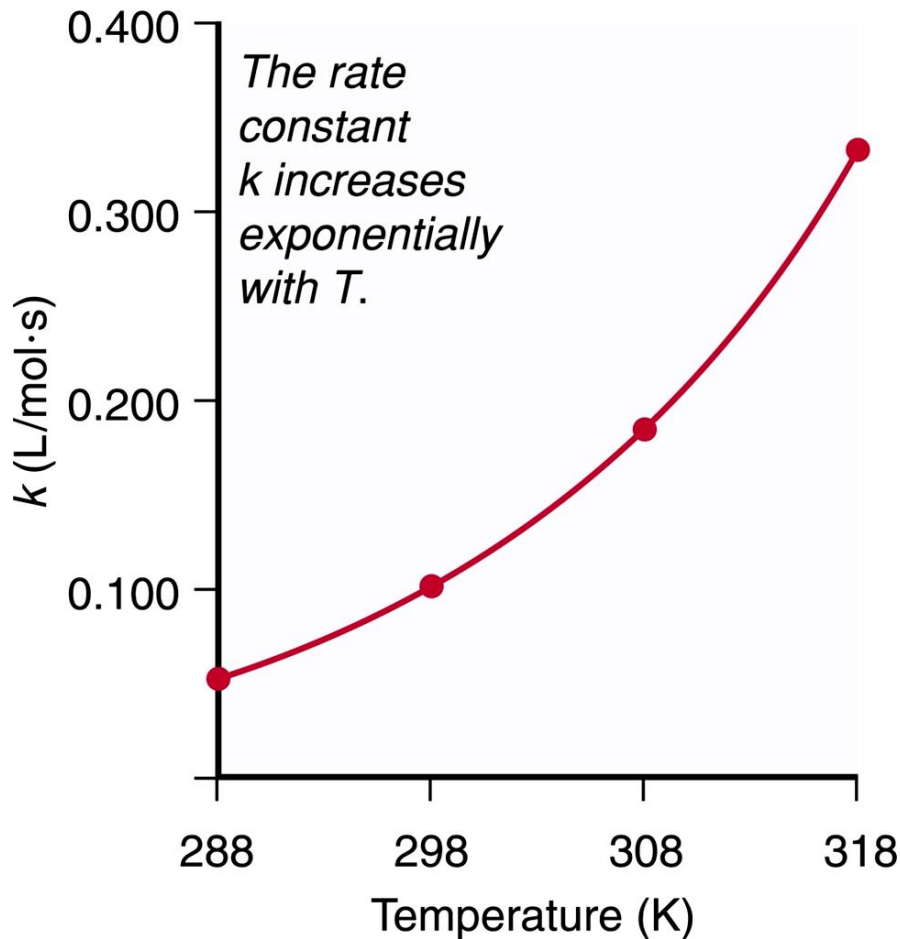


## температура має значний вплив на швидкість хімічної реакції

при зміні температури на 10 °C швидкість реакції змінюється в 2-3 рази  
правило Вант-Гоффа справджується лише в кімнатному діапазоні температур



приклад: гідроліз складного ефіру

[ester]	[H <sub>2</sub> O]	$T$ (K)	rate (mol/L·s)	$k$ (L/mol·s)
0.100	0.200	288	$1.04 \times 10^{-3}$	0.0521
0.100	0.200	298	$2.20 \times 10^{-3}$	0.101
0.100	0.200	308	$3.68 \times 10^{-3}$	0.184
0.100	0.200	318	$6.64 \times 10^{-3}$	0.332

точні виміри показують, що залежність експоненційна

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

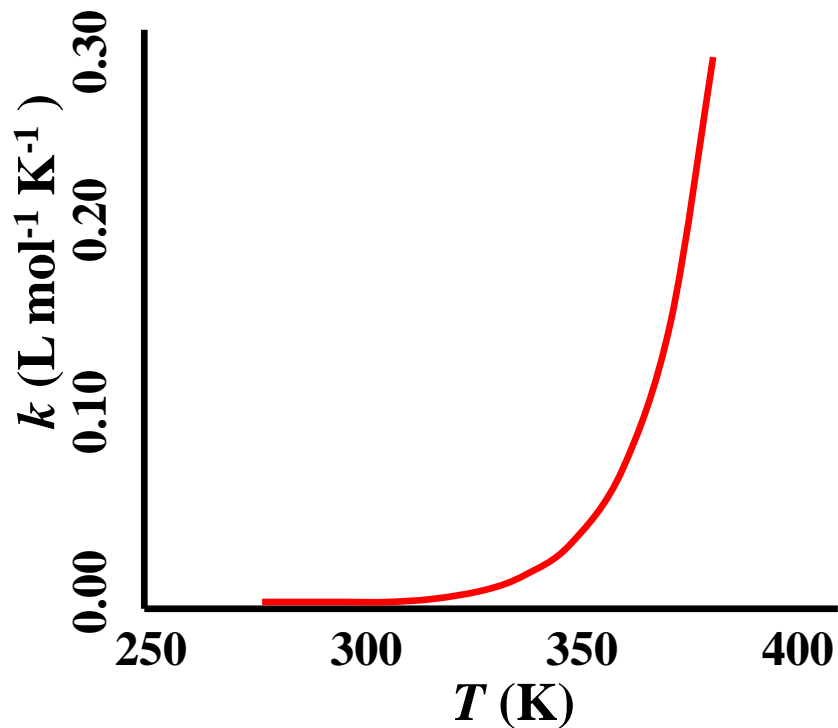
### рівняння Арреніуса

виведене емпіричним шляхом в кінці 19 ст

$E_a$  = енергія активації

$k$  = константа швидкості

$A$  = фактор кінетичний

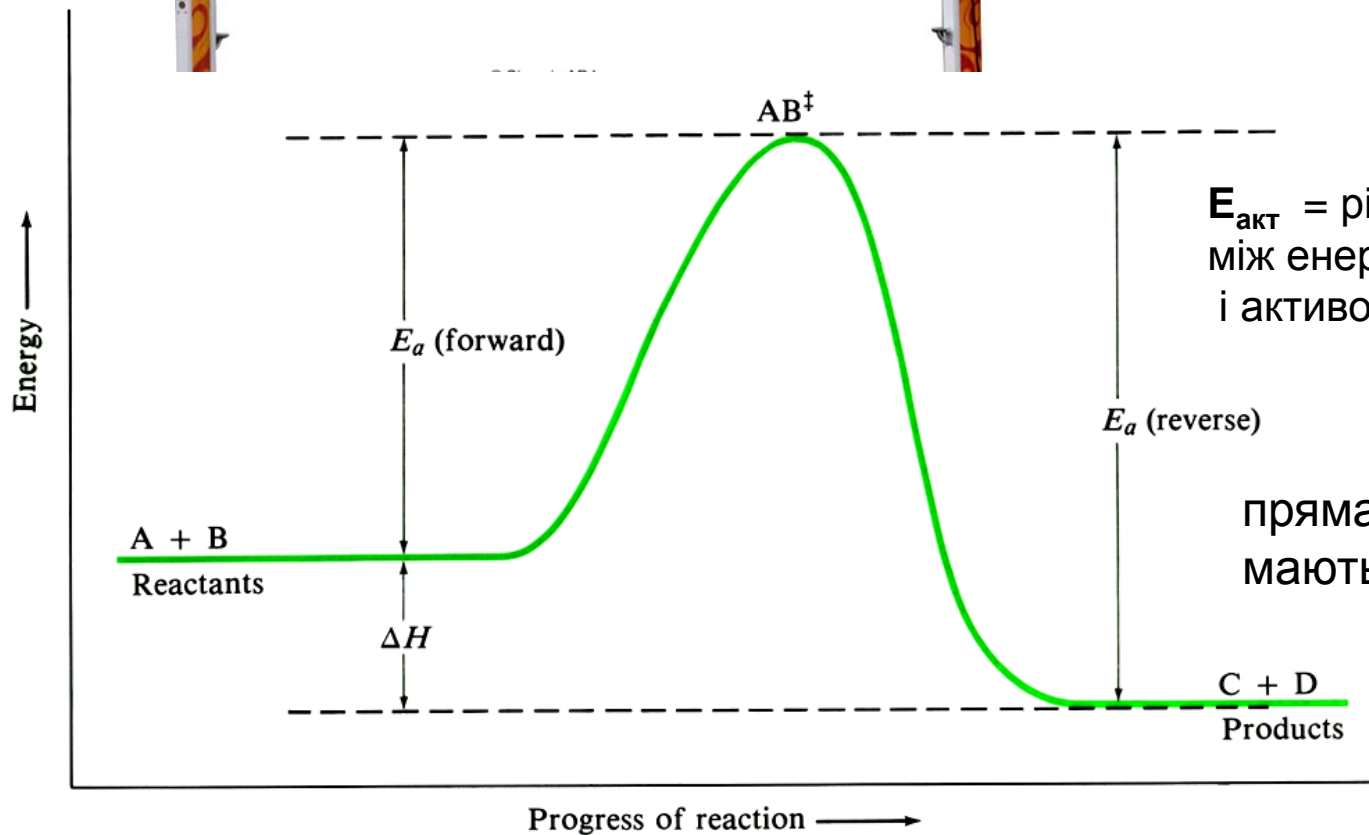


$T$ (K)	$k$ (L mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
273	4.18 x 10 <sup>-5</sup>
290	2.00 x 10 <sup>-4</sup>
310	2.31 x 10 <sup>-3</sup>
330	1.39 x 10 <sup>-2</sup>
350	6.80 x 10 <sup>-2</sup>
370	2.81 x 10 <sup>-1</sup>



$E_{\text{акт}}$  – енергія активації

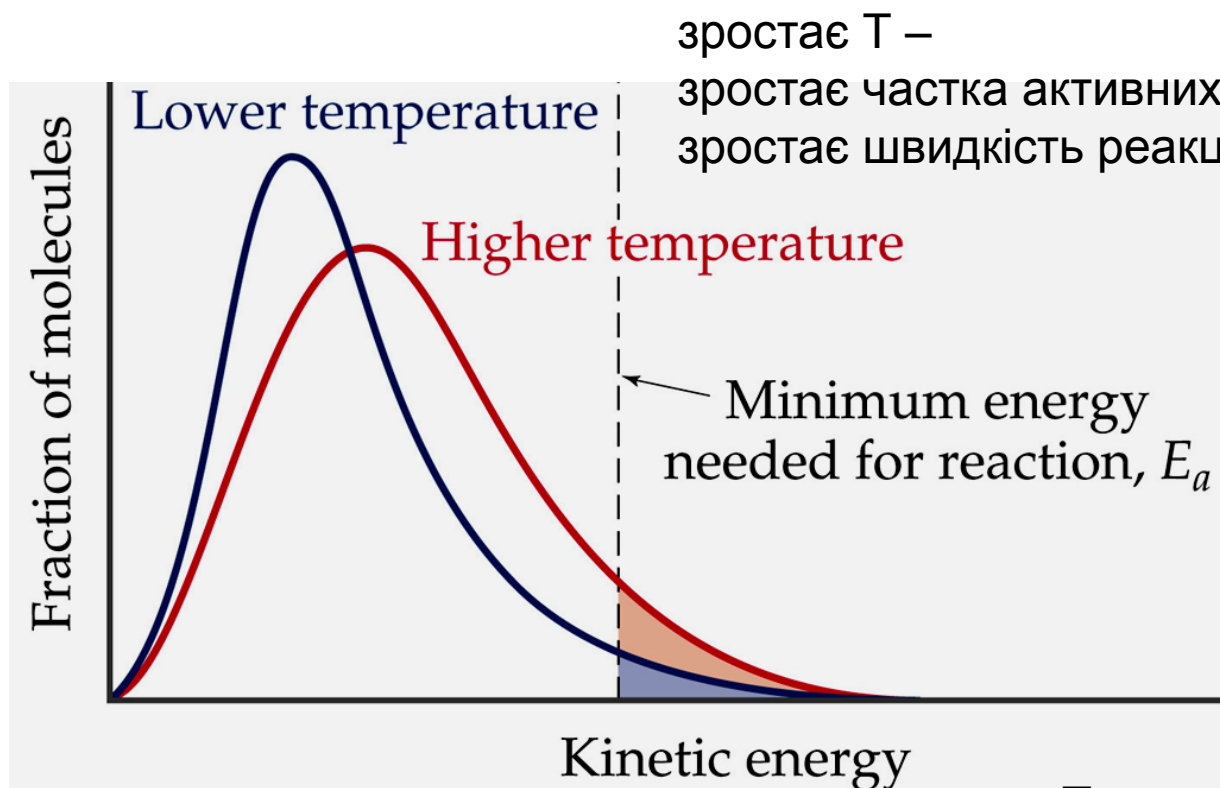
енергія, необхідна для подолання відштовхування між молекулами «енергетичний бар'єр реакції»



$E_{\text{акт}}$  = різниця між енергією реагентів і активованого комплексу

пряма і зворотня реакції мають **різні** значення  $E_{\text{акт}}$

рівняння Арреніуса виводиться строго математично  
 з теорії перехідного активованого комплексу  
 з урахуванням молекулярно-кінетичної теорії (розподіл Максвелла-Больцмана)



$T$	$f_{act} (E_a = 50 \text{ kJ/mol})$
25°C (298 K)	$1.70 \times 10^{-9}$
35°C (308 K)	$3.29 \times 10^{-9}$
45°C (318 K)	$6.12 \times 10^{-9}$

$E_a$ (kJ/mol)	$f_{act}$ ( $T = 298$ K)
50	$1.70 \cdot 10^{-9}$
75	$7.03 \cdot 10^{-14}$
100	$2.90 \cdot 10^{-18}$

зростає  $E_{act}$  –

зростає частка активних молекул  $f_{act}$  –  
зростає швидкість реакції

реальні реакції мають  
різні величини  $E_{act}$

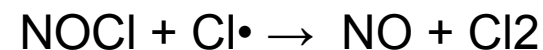
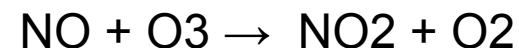
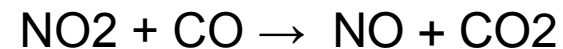
велика  $E_a$

мала  $E_a$

мала  $E_a$

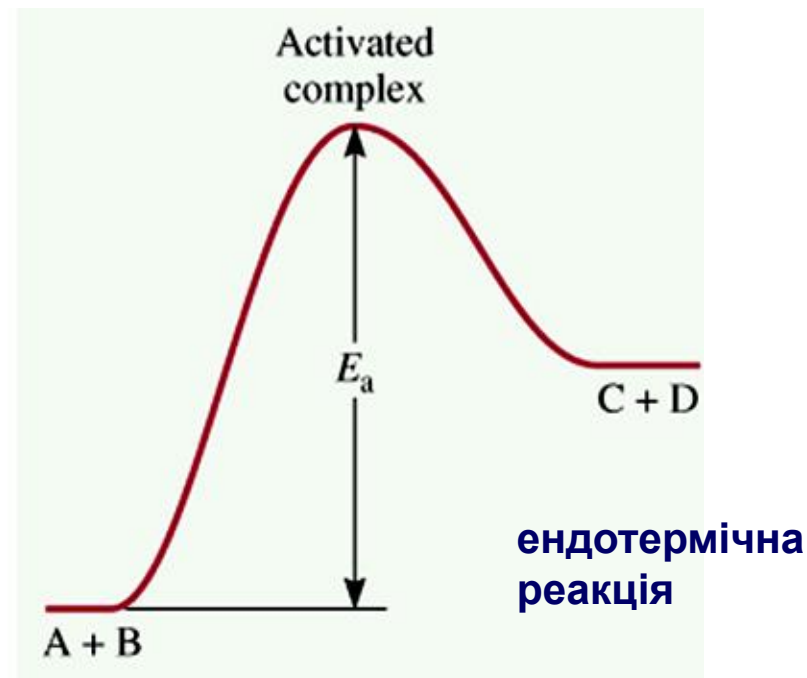
$E_a = 0$

$E_a = 0$



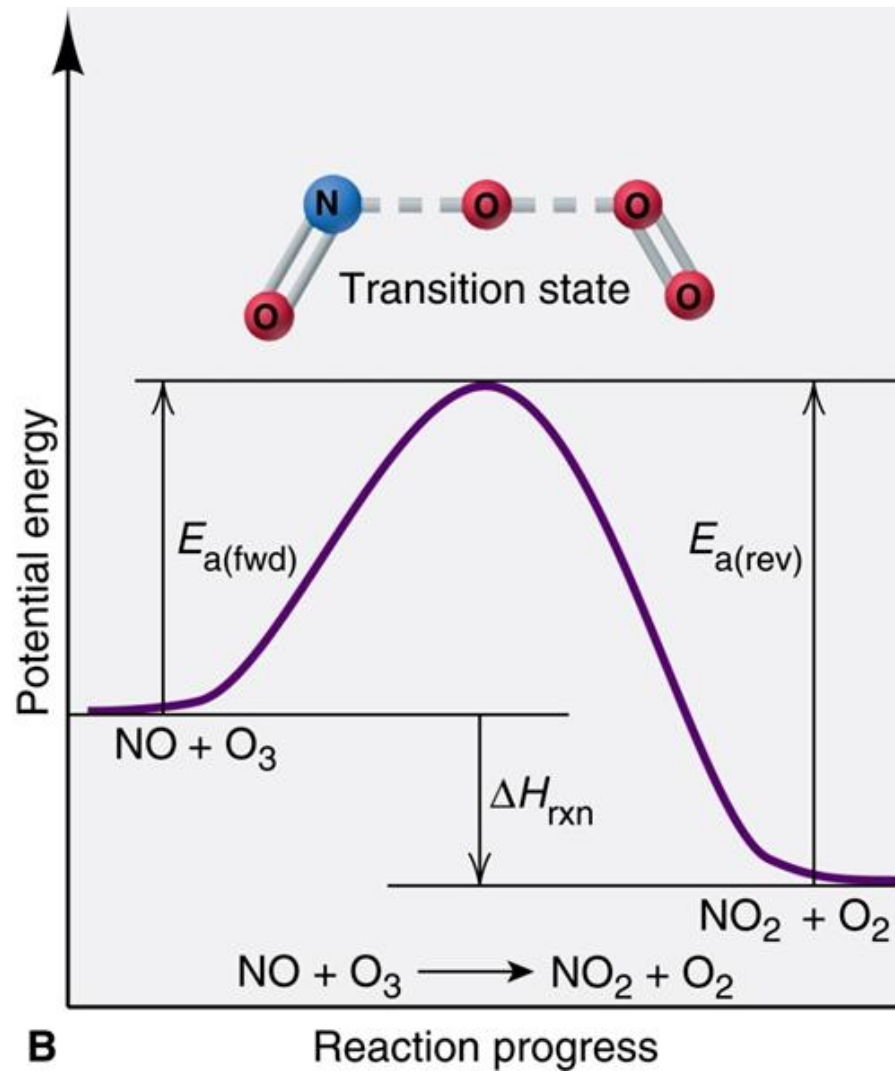
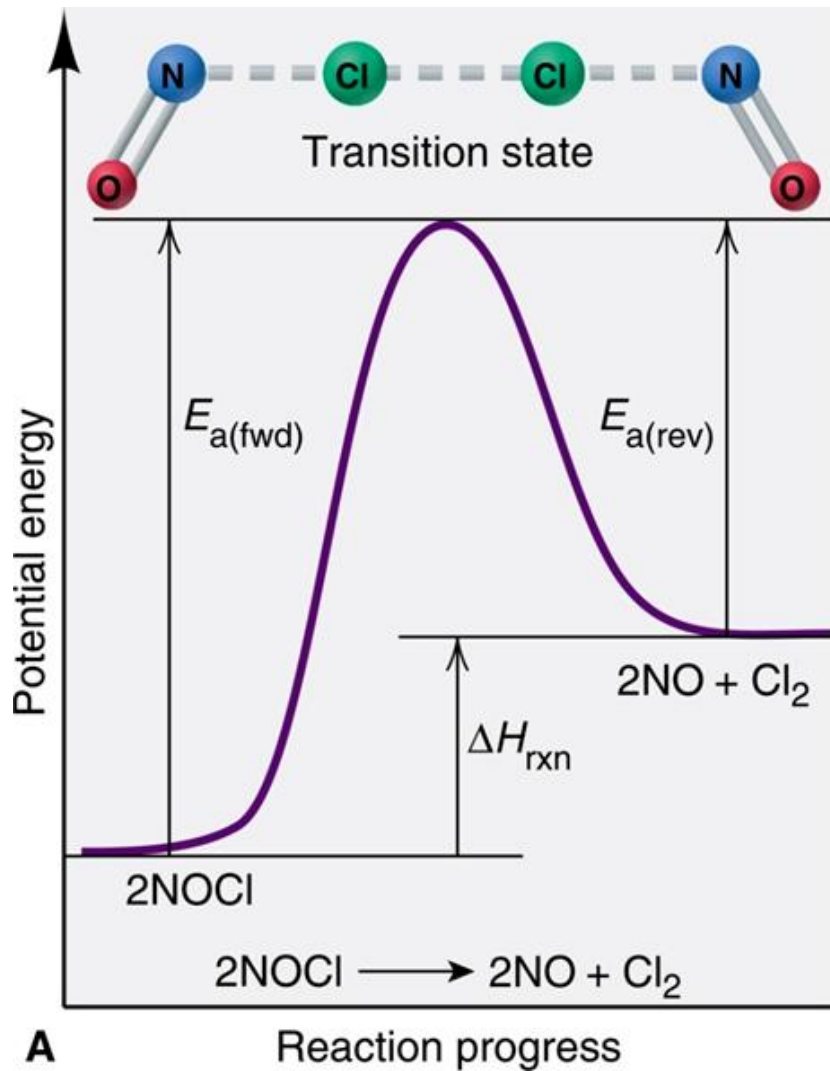
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

швидкість реакції з низькою величиною  $E_{act}$   
незначною мірою залежить від температури



	екзотермічна	ендотермічна
$E_a$ direct	50 kJ/mol	300 kJ/mol
$E_a$ reverse	150 kJ/mol	100 kJ/mol
$\Delta H$	-100 kJ/mol	+200 kJ/mol

приклади:



приклад: реакція в верхніх шарах атмосфери  $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$

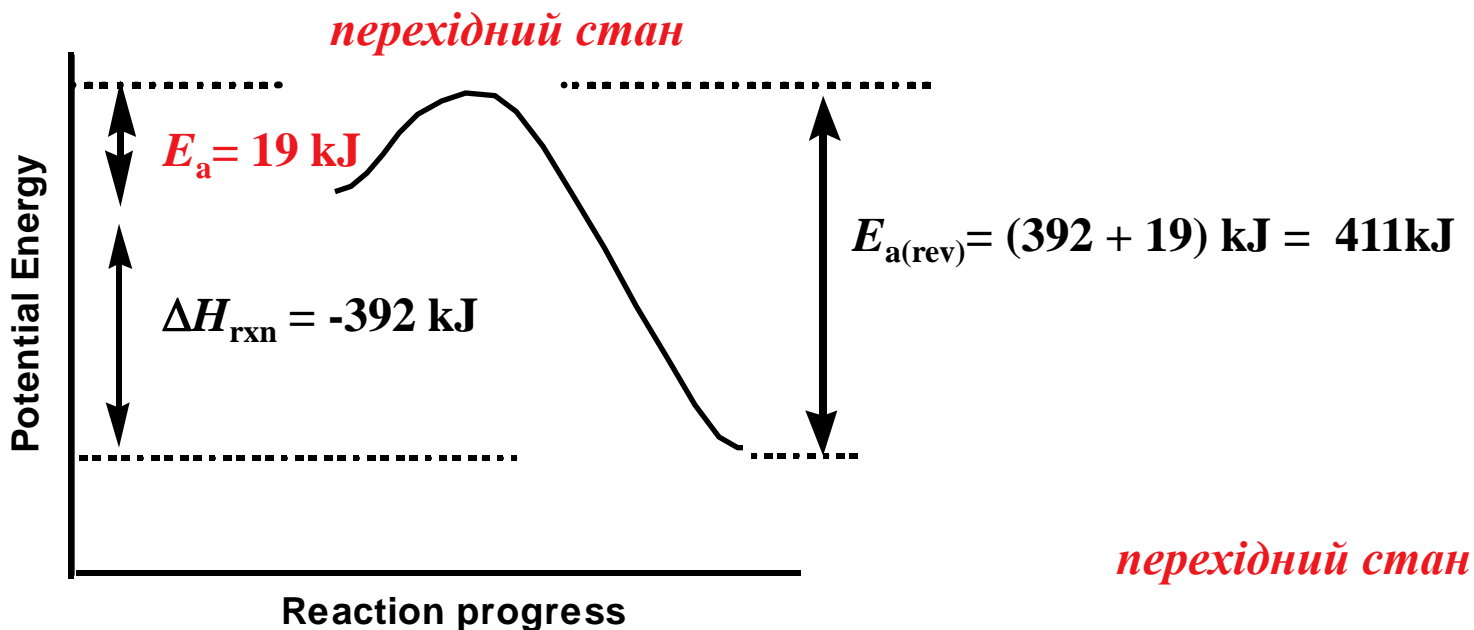
$E_a$  прямої реакції становить 19 kJ

$\Delta H$  дорівнює -392 kJ

побудувати діаграму енергії, знайти енергію активації зворотної реакції і запропонувати структуру перехідного стану

$$\Delta H = E_{a(\text{fwd})} - E_{a(\text{rev})}$$

$$E_{a(\text{rev})} = + E_{a(\text{fwd})} - \Delta H_{\text{rxn}} = 19 \text{ kJ} - (-392 \text{ kJ}) = 411 \text{ kJ}$$





## розрахунковий метод визначення енергії активації

проводять вимірювання швидкості реакції при двох значеннях температури

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

лінійна форма р-ння Арреніуса

приклад: розклад йодоводню  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$

конст. швидкості рівні  $9.51 \cdot 10^{-9} \text{ L/mol}\cdot\text{s}$  при 500 K і  $1.10 \cdot 10^{-5} \text{ L/mol}\cdot\text{s}$  при 600 K

розрахунок  $E_a$ :

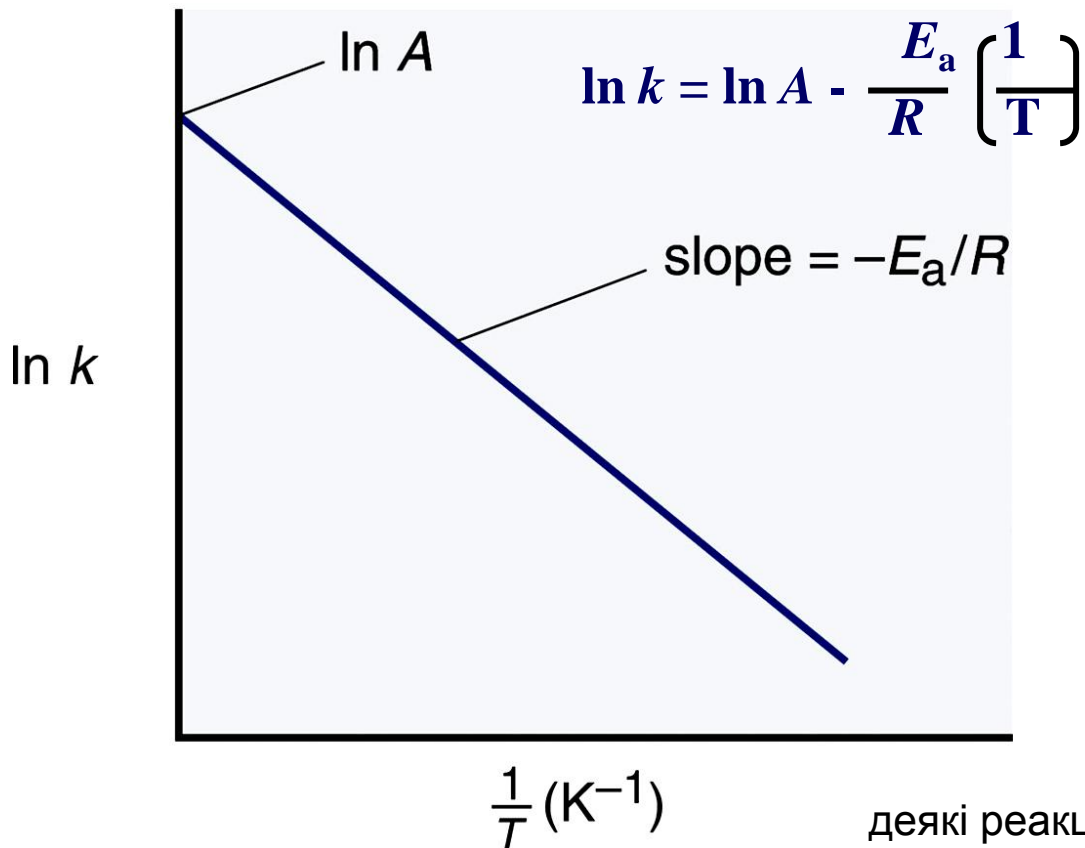
$$E_a = -R \left( \ln \frac{k_2}{k_1} \right) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)^{-1}$$

$$E_a = -(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) \ln \left( \frac{1.10 \times 10^{-5} \text{ L/mol}\cdot\text{s}}{9.51 \times 10^{-9} \text{ L/mol}\cdot\text{s}} \right) \left( \frac{1}{600. \text{K}} - \frac{1}{500. \text{K}} \right)^{-1}$$

$$E_a = 1.76 \cdot 10^5 \text{ J/mol} = 1.76 \cdot 10^2 \text{ kJ/mol}$$

## графічний метод визначення енергії активації

1. виконати серію вимірів швидкості реакції при різних температурах
2. побудувати залежність швидкості від  $1/T$  (координати Арреніуса)
3. провести лінійна апроксимація (м-дом найменших квадратів)
4. з коефіцієнта нахилу прямої вирахувати енергію активації



деякі реакції (напр., реакції полімеризації)  
не піддаються лінійній залежності  
в таких випадках **необхідно** будувати графік

**вплив температури на хімічну рівновагу**  
ендотермічна реакція прискорюється в більшій мірі

