

ХИМИЧНА КИНЕТИКА (ЧАСТ 2)

Температурна зависимост на реакционната скорост.

Уравнение на Арениус; Активираща енергия.

Графично и аналитично определяне на Арениусовите параметри.

Интерпретация на параметрите.

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАВИСИМОСТ НА РЕАКЦИОННАТА СКОРОСТ

$$\frac{r_2}{r_1} = Q_{10}^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Q_{10} – температурен коефициент на реакцията

Показва колко пъти се ускорява реакцията при повишаване на температурата с 10 °C

$$Q_{10} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}}$$

Q_{10} зависи от температурата и не е надеждна величина.

УРАВНЕНИЕ НА АРЕНИУС

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

k – скоростна константа

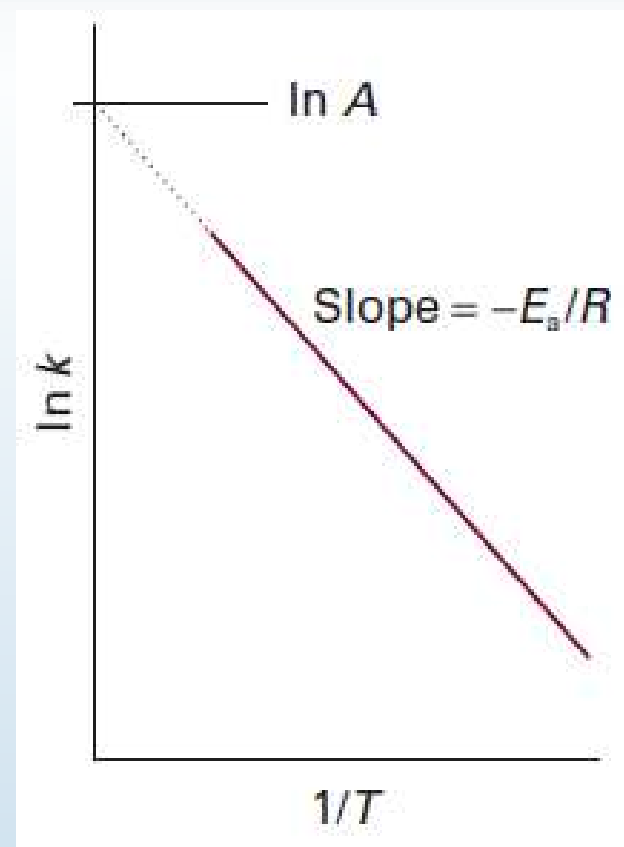
A – предекспоненциален множител

Свързан е с броя удари между ориентирани по подходящ начин в пространството молекули.

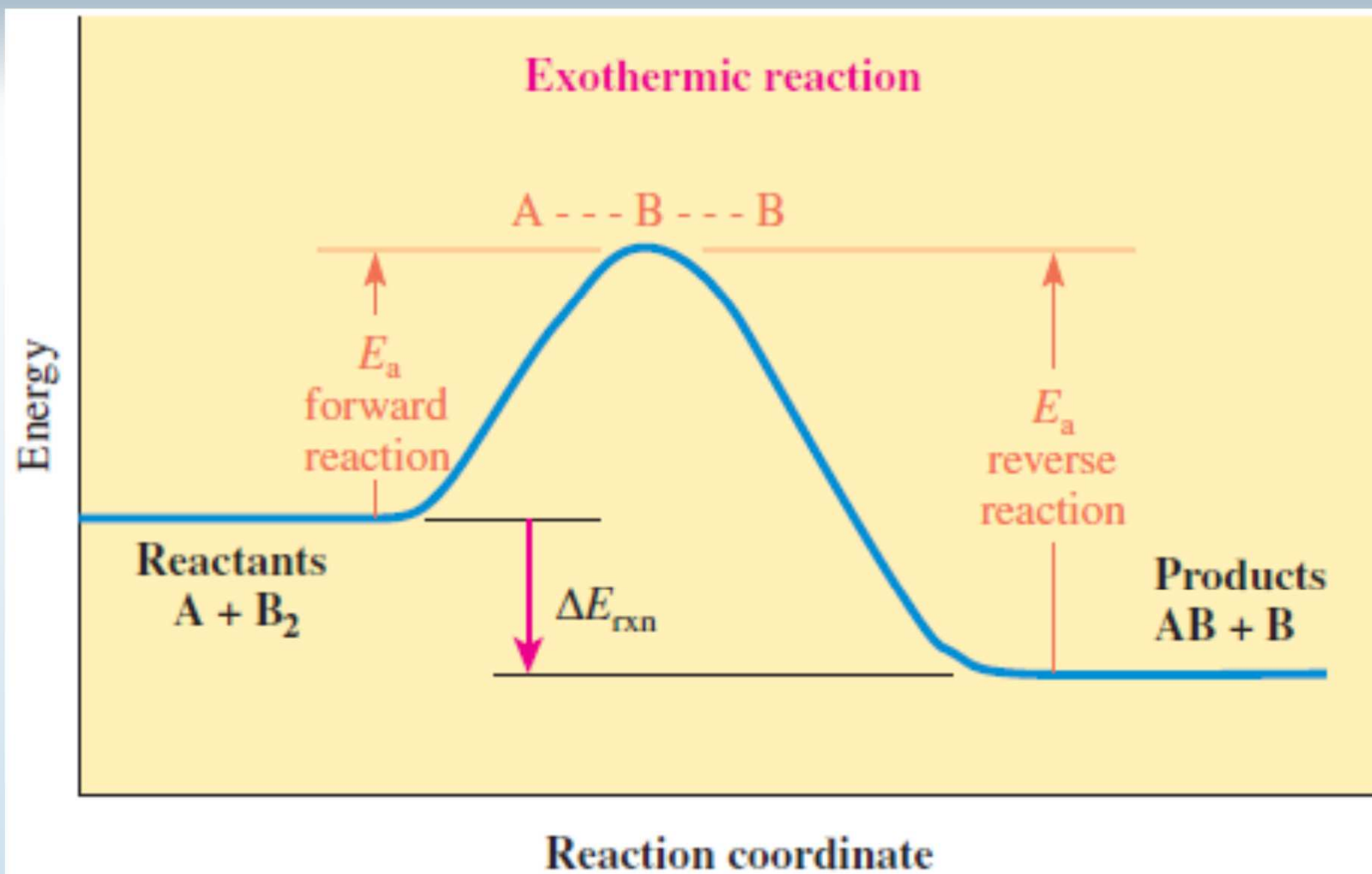
E_a – активираща енергия

Минимална енергия, която трябва да притежават молекулите, за да бъдат ударите между тях ефективни. Определя се експериментално.

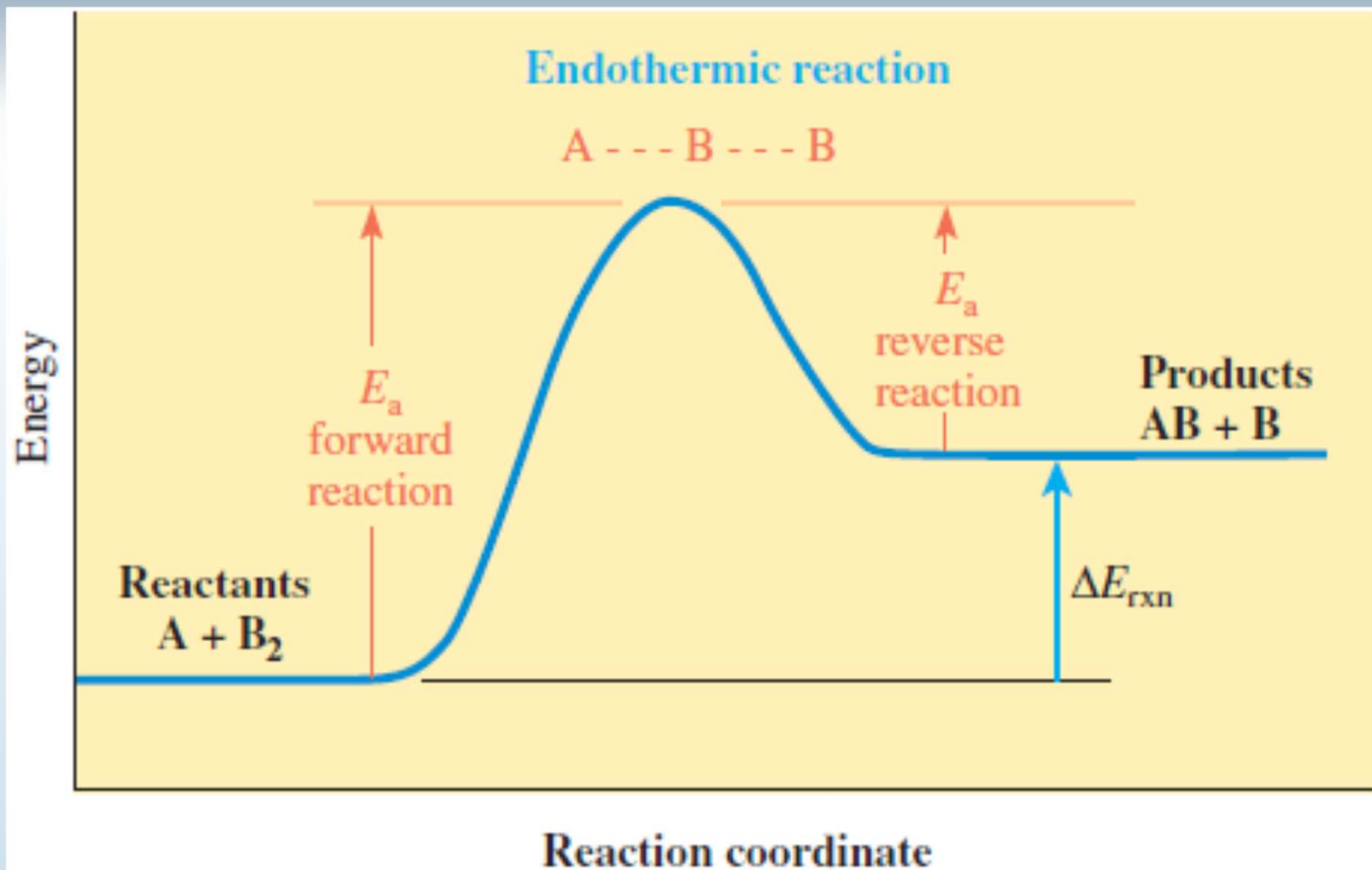
Експонентата определя каква част от молекулите имат $E \geq E_a$.



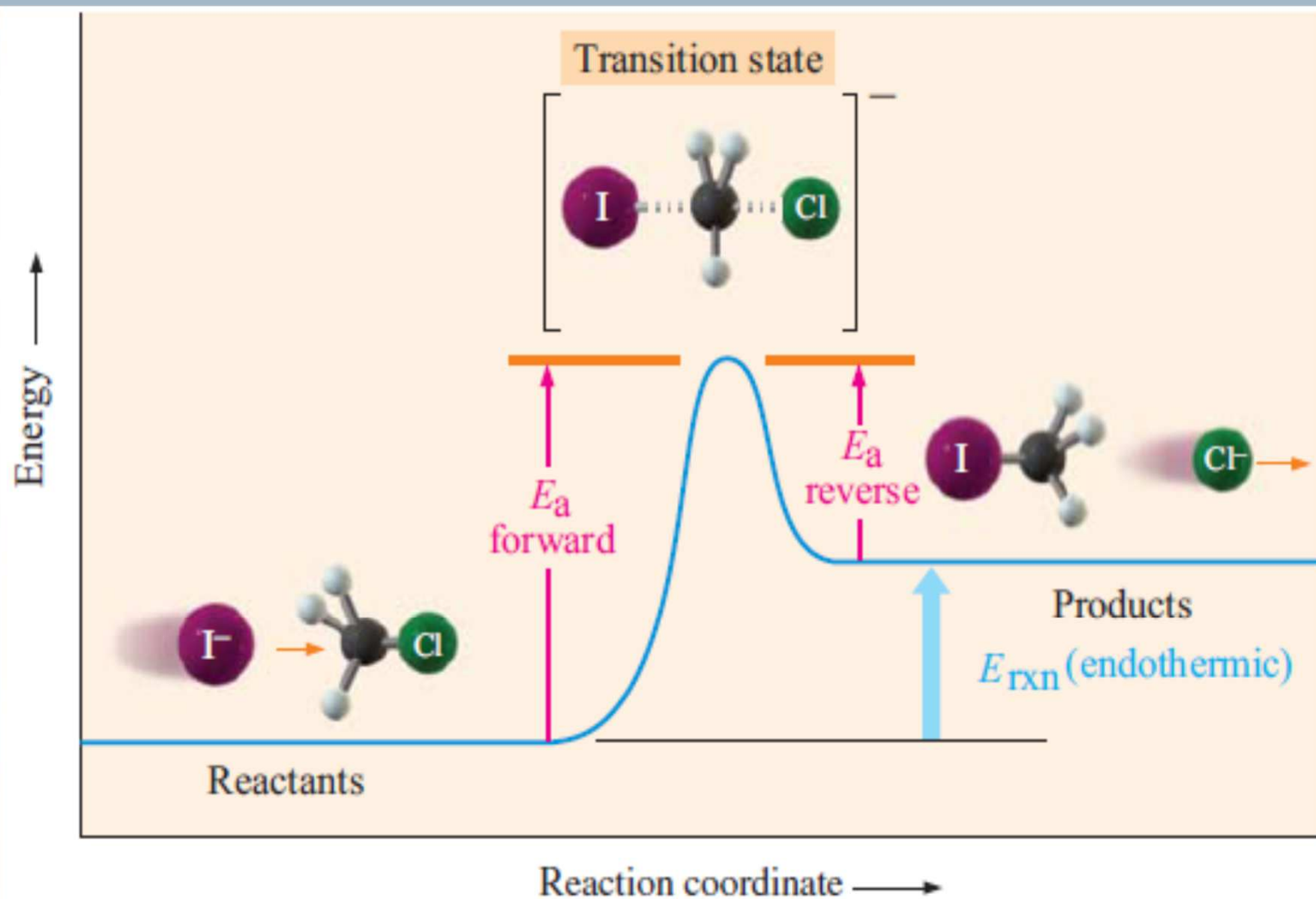
АКТИВИРАЩА ЕНЕРГИЯ



АКТИВИРАЩА ЕНЕРГИЯ



АКТИВИРАЩА ЕНЕРГИЯ



УРАВНЕНИЕ НА АРЕНИУС

Задача

За реакция с $E_a = 50 \text{ kJ/mol}$ да се определи колко пъти ще се ускори реакцията, ако:

1. температурата се повиши от 10°C на 20°C ;
2. температурата се повиши от 510°C на 520°C ;

Решение

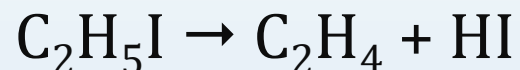
$$\frac{r_{20}}{r_{10}} = \frac{k_{20}}{k_{10}} = \frac{e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_2}}}{e^{-\frac{E_a}{R \cdot T_1}}} = e^{\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}} = e^{\frac{50000 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot (293\text{K} - 283\text{K})}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 283\text{K} \cdot 293\text{K}}} = e^{0,7253} = 2,07$$

$$\frac{r_{520}}{r_{510}} = e^{0,09686} = 1,10$$

АНАЛИТИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРЕНИУСОВИТЕ ПАРАМЕТРИ

Задача

Разлагането на етилйодид в газова фаза до етен и водороден йодид е реакция от първи порядък.



При 600 K стойността на k е $1,60 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Когато температурата се повиши до 700 K, стойността на k се повишава до $6,36 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Колко е активиращата енергия на реакцията?

АНАЛИТИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРЕНИУСОВИТЕ ПАРАМЕТРИ

Решение

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

$$E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}$$

$$E_a = \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 600 \text{ K} \cdot 700 \text{ K} \cdot \ln \frac{6,36 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{1,60 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}}}{700 \text{ K} - 600 \text{ K}} = 2,09 \cdot 10^5 \text{ J/mol}$$
$$= 209 \text{ kJ/mol}$$

АНАЛИТИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРЕНИУСОВИТЕ ПАРАМЕТРИ

Задача

Скоростната константа на разлагане на N_2O



е $2,6 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ при 300°C и $2,1 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ при 330°C .

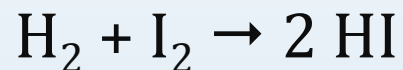
Изчислете E_a за тази реакция. Изобразете диаграма на реакционната координата, използвайки $-164,1 \text{ kJ/mol}$ за ΔE_{rxn} .

Отговор: $E_a = 200 \text{ kJ/mol}$

АНАЛИТИЧНО И ГРАФИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРЕНИУСОВИТЕ ПАРАМЕТРИ

Задача

От приведените по-долу опитно измерени стойности за k при различни температури за реакцията



пресметнете E_a и A

T, K	556	629	666	709	781
$k, \text{M.s}^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$

АНАЛИТИЧНО И ГРАФИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРЕНИУСОВИТЕ ПАРАМЕТРИ

Решение

1. Аналитично

По вече разгледания начин пресмятаме E_a за всяка съседна двойка температури.

Получаваме следните данни:

T, K	556		629		666		709		781
$E_a, kJ.mol^{-1}$		160		122		265		133	

E_a изчисляваме като средно аритметично:

$$E_a = \frac{1}{4} \cdot (160 + 122 + 265 + 133) = 170 \text{ kJ/mol}$$

АНАЛИТИЧНО И ГРАФИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРЕНИУСОВИТЕ ПАРАМЕТРИ

Решение

2. Графично

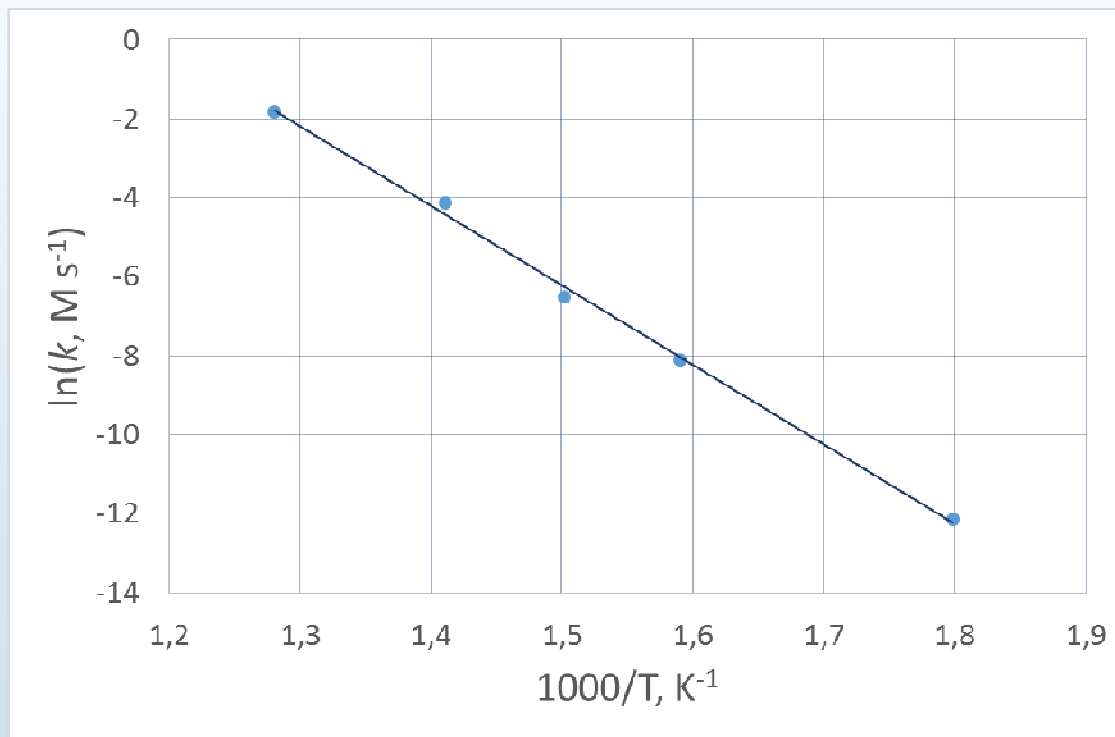
Построява се графиката на зависимостта на $\ln k$ от $1/T$.

$$\text{наклон} = -\frac{E_a}{R} = -20,138$$

$$E_a = -(-20,138 \cdot 8,314) \\ = 167 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{отрез} = \ln A = 23,99$$

$$A = e^{23,99} \approx 2,6 \cdot 10^{10} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$



ГРАФИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРЕНИУСОВИТЕ ПАРАМЕТРИ

Задача

Кинетиката на реакцията на разпадане на етанал е изследвана в температурния интервал 700-1000 K и скоростните константи са представени в таблицата:

T, K	700	730	760	790	810	840	910	1000
$k, \text{dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	0,011	0,035	0,105	0,343	0,789	2,17	20,0	145

Като имате предвид, че това е реакция от втори порядък, определете нейната активираща енергия и предекспоненциален множител.

ГРАФИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРЕНИУСОВИТЕ ПАРАМЕТРИ

Решение

Построява се графиката на зависимостта на $\ln k$ от $1/T$.

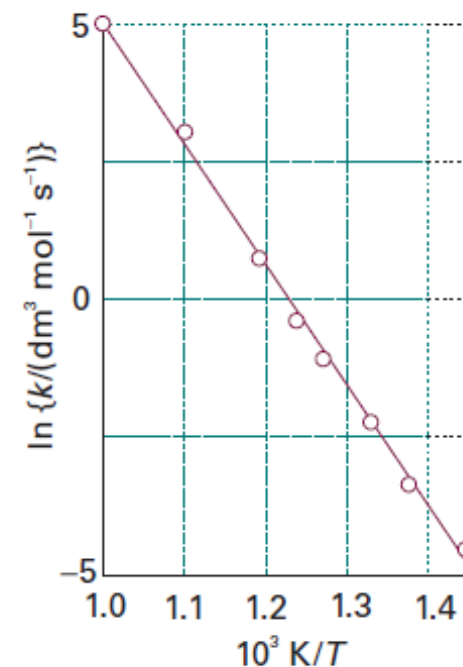
$1000/T, K^{-1}$	1,43	1,37	1,32	1,27	1,23	1,19	1,10	1,00
$\ln(k, \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	-4,51	-3,35	-2,25	-1,07	-0,24	0,77	3,00	4,98

От графиката се определя
наклон $-22,7$ и отрез от
ординатната ос $27,7$

$$E_a = (22,7 \cdot 1000) K \cdot (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 0,001 \text{ kJ/J}$$

$$E_a = 189 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A = e^{27,7} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



ГРАФИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРЕНИУСОВИТЕ ПАРАМЕТРИ

Задача

Определете активиращата енергия и предекспоненциалния множител от следните данни:

T, K	300	350	400	450	500
$k, \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$7,9 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^7$	$7,9 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^8$

Отговор: $E_a = 23 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $A = 8 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

ГРАФИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРЕНИУСОВИТЕ ПАРАМЕТРИ

Задача

Разполагате със скоростните константи при различни температури за обменната реакция



$T, \text{ K}$	298	305	312
$k, \text{ min}^{-1}$	0,0409	0,0818	0,157

- (a) Определете графично E_a
(b) Използвайте графиката, за да прогнозируете стойността на k при 308 K.
(c) Каква е стойността на предекспоненциалния множител?

Отговор:
74,3 kJ/mol
0,109 min⁻¹
4,69.10¹¹ min⁻¹

ГРАФИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АРЕНИУСОВИТЕ ПАРАМЕТРИ

Задача

Реакцията



е проведена при различни температури и са получени следните стойности на относителна скорост ($r_{\text{отн.}}$):

$T, ^\circ\text{C}$	14	25	32	44	54
$r_{\text{отн.}}$	1,00	1,98	2,94	5,20	8,79

Въз основа на тези експериментални данни определете активиращата енергия на реакцията.

Отговор: 42 kJ/mol