

## Температурна зависимост на скоростта на химичните реакции

Кристиян Гиргинов, Теменужка Хараланова

**Temperature dependence of the rate of chemical reactions:** *The consecutive steps have been presented by which from the dependence of the rate constant on temperature some basic kinetic characteristics of the chemical reactions can be determined. This procedure is based on the Arrhenius equation and the ideas of the activated complex theory (transition state). The described approach has a methodological scope and aims to assist the students in a more detailed study of the kinetics of chemical reactions.*

**Keywords:** *chemical reaction rate, temperature dependence, Arrhenius equation, activated complex, transition state theory*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Химичната кинетика изучава скоростта на химичните реакции и факторите от които тя зависи. Опитът е показал, че различните реакции протичат с различна скорост. От друга страна, скоростта на една химична реакция зависи от температурата. С изключение на малък брой многостадийни процеси скоростната константа ( $k$ ) силно нараства с повишаване на температурата ( $T$ ). Цел на представената процедура е да се проследи алгоритъма за определяне на някои кинетични параметри в представите на теорията на преходното състояние (активен комплекс). Задачата се свежда до обработка на експерименталните данни за зависимостта на скоростната константа от температурата. Представеният подход се основава на известните интерпретации на уравнението на Арениус и има само методичен характер. Основната цел е да се подпомогнат студентите при по-детайлното изучаване на някои основни кинетични характеристики на химичните реакции.

### Зависимост на скоростната константа от температурата

Исторически, една приблизителна оценка за нарастването на ( $k$ ) с ( $T$ ) е дадена с емпиричното правило на Вант Хоф. Според него, при повишаване на температурата с  $10^\circ\text{C}$  скоростта на реакцията се увеличава от два до четири пъти.

Количествен израз за  $k(T)$ -зависимостта е била емпирично установена от Арениус:

$$\ln k = A - B/T, \quad (1)$$

където  $A$  и  $B$  са константи, характерни за конкретната реакция. Уравнението на Арениус е интерпретирано с различни теоретични представи.

### Термодинамична интерпретация

От зависимостта на равновесната константа от температурата (реакционна изохора, реакционна изобара) се достига до израза:

$$k = \lambda e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \ln k = \ln \lambda - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right), \quad (2)$$

където величината ( $\lambda$ ) се означава като предекспоненциален множител (фактор), а ( $E_a$ ) е активиращата енергия на реакцията. Активиращата енергия е важна характеристика на химичната реакция, защото показва минималната енергия, която трябва да притежават молекулите, за да взаимодействат. Уравнението предполага

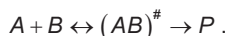
една линейна  $\ln k(1/T)$ -зависимост, от която графично, чрез отреза ( $b = \ln \lambda$ ) и наклона на правата ( $a = -E_a/R$ ), могат да бъдат определени ( $\lambda$ ) и ( $E_a$ ).

### Теория на ударите

Уравнението на Арениус може да бъде изведено чрез кинетичната теория и представите на статистическата механика. Скоростта се определя чрез броя на ефективните удари между молекулите в единица обем за единица време.

### Теория на преходното състояние (активен комплекс)

Теорията на активния комплекс (преходното състояние) е създадена от Ейринг и Полани и се основава на статистическата термодинамика и квантовата теория. Основната идея в тези представи е за едно постепенно преустройство на химичните връзки при взаимодействието между молекулите. При това преустройство началната конфигурация на атомите (в изходните молекули) преминава в крайната (за продуктите) чрез непрекъснато изменение на междоатомните разстояния. В този процес се формира междинно съединение, което е в равновесие с изходните вещества. Скоростната константа на реакцията ( $k$ ) зависи от „псевдо“ равновесната константа ( $K^\#$ ) между изходните вещества ( $A, B$ ) и формираното междинно ( $AB$ )<sup>#</sup> съединение:



Тази равновесна константа е виртуална и е свързана със скоростната константа ( $k$ ) на химичната реакция:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} K^\#, \quad (3)$$

където  $k_B$  и  $h$  са съответно константите на Болцман и Планк, а  $\chi$  е трансмисионен коефициент. Когато активният комплекс ( $AB$ )<sup>#</sup> се превръща директно в продукта ( $P$ ), то ( $\chi = 1$ ). От друга страна от термодинамиката е известно, че равновесната константа ( $K$ ) се свързва с изменението ( $\Delta G$ ) на енергията на Гибс: ( $\Delta G = -RT \ln K$ ). В случая може да се запише:

$$\Delta G^\# = -RT \ln K^\# \quad \rightarrow \quad K^\# = \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right). \quad (4)$$

При комбиниране на уравн. (3) и (4), при ( $\chi = 1$ ) се получава:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right). \quad (5)$$

Във втория термодинамичен принцип се извежда изразът:

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T \Delta S^\#, \quad (6)$$

където ( $\Delta H^\#$ ) и ( $\Delta S^\#$ ) са измененията на енталпията и ентропията, свързани с формиране на междинното съединение. От уравнения (5) и (6) се получава изразът:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\#}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S^\#}{R}\right). \quad (7)$$

Сравнението на получения израз (7) с уравнение (2) показва, че предекспоненциалният фактор и активиращата енергия могат да се изразят:

$$\lambda = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) ; E_a = (\Delta H^\ddagger) \quad (8)$$

Заслужава да се отбележи обаче, че не винаги  $E_a = (\Delta H^\ddagger)$ . Връзката между тези две величини може да се намери чрез някои допълнителни представи относно механизма на формиране на междинното съединение.

Величините  $(\Delta H^\ddagger)$ ,  $(\Delta S^\ddagger)$  и  $(\Delta G^\ddagger)$ , които са свързани с междинното съединение  $(AB)^\ddagger$  могат да бъдат експериментално определени, ако уравн. (7) се представи във вида:

$$\frac{k}{T} = \left[ \frac{k_B}{h} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \right] \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \rightarrow \ln\left(\frac{k}{T}\right) = \left[ \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad (9)$$

Уравнение (9) е линейно ( $y = b - ax$ ) в координати  $\ln(k/T) - (1/T)$ , като отрезък от ординатната ос ( $b$ ) и наклона ( $a$ ) на правата могат да се запишат:

$$b = \left[ \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] ; -a = \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right) \quad (10)$$

От графично определените константи ( $a$ ) и ( $b$ ) се определят  $(\Delta H^\ddagger)$  и  $(\Delta S^\ddagger)$ , а чрез уравн. (6) – изменението на енергията на Гибс  $(\Delta G^\ddagger)$ .

### ИЛЮСТРАЦИЯ НА ПРОЦЕДУРАТА

Представеният алгоритъм може да бъде илюстриран с един пример. Реакцията на хидролиза на биологична молекула е изследвана в температурния интервал 300-500 K, като са определени стойностите на скоростните константи:

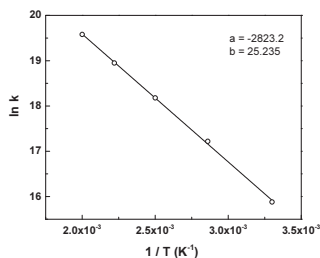
T (K)	300	350	400	450	500
k [dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	7.9×10 <sup>6</sup>	3.0×10 <sup>7</sup>	7.9×10 <sup>7</sup>	1.7×10 <sup>8</sup>	3.2×10 <sup>8</sup>

По тези експериментални данни могат да се определят предекспоненциалният множител ( $\lambda$ ), активиращата енергия ( $E_a$ ), както  $(\Delta H^\ddagger)$ ,  $(\Delta S^\ddagger)$  и  $(\Delta G^\ddagger)$ .

1. За определянето на ( $\lambda$ ) и ( $E_a$ ) експерименталните данни:

$T^{-1}$ [K <sup>-1</sup> ]	3.33×10 <sup>-3</sup>	2.86×10 <sup>-3</sup>	2.50×10 <sup>-3</sup>	2.22×10 <sup>-3</sup>	2.00×10 <sup>-3</sup>
(ln k)	15.88	17.22	18.18	18.95	19.58

се представят в Арениусови  $\ln k(1/T)$ -координати (Фиг. 1):



Фиг.1. Експериментални резултати в Арениусови координати

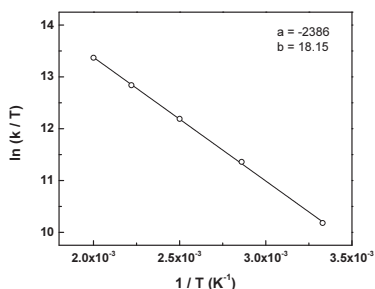
По уравн. (2) от отреза ( $b$ ) и ъгловия коефициент ( $a$ ) на правата ( $y = b \pm ax$ ) могат да се определят множителя ( $\lambda$ ) и активиращата енергия ( $E_a$ ):

$$b = \ln \lambda \rightarrow \lambda = \exp(b) \rightarrow \lambda = \exp(25.24) \rightarrow \lambda = 9.15 \times 10^{10} [dm^3 mol^{-1} s^{-1}]$$

$$a = -\frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = -aR \rightarrow E_a = -(-2823) \times 8.314 \rightarrow E_a = 23.47 kJ mol^{-1}.$$

2. Същите експериментални данни в съответствие с уравнение (9) са представени в координати  $\ln(k/T)/(1/T)$  на Фиг.2.

$T^{-1} [K^{-1}]$	$3.33 \times 10^{-3}$	$2.86 \times 10^{-3}$	$2.50 \times 10^{-3}$	$2.22 \times 10^{-3}$	$2.00 \times 10^{-3}$
$\ln(k/T)$	10.18	11.36	12.19	12.84	13.37



Фиг.2. Експериментални резултати представени  $\ln k(1/T)$ -координати в съответствие с уравн. (9)

По уравнения (10) от отреза ( $b$ ) и ъгловия коефициент ( $a$ ) на правата ( $y = b \pm ax$ ) могат да се определят ( $\Delta S^\ddagger$ ) и ( $\Delta H^\ddagger$ ), които са свързани с формирането на междинното съединение  $(AB)^\ddagger$ , а чрез тези величини по уравн. (6) и ( $\Delta G^\ddagger$ ). За изчисленията се използват стойностите на трите фундаментални константи: ( $R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1}$ ), ( $k_B = 1.3805 \times 10^{-23} JK^{-1}$ ) и ( $h = 6.6256 \times 10^{-34} Js$ ). Съотношението  $\ln(k_B/h) = 23.76$ .

(а) Определяне на  $\Delta S^\ddagger$

$$b = \left[ \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right]; \quad \Delta S^\ddagger = R[18.15 - \ln(k_B/h)]; \quad \Delta S^\ddagger = 8.314[18.15 - 23.76];$$

$$\Delta S^\ddagger = -46.64 J mol^{-1} K^{-1}.$$

(б) Определяне на  $\Delta H^\ddagger$

$$a = -(\Delta H^\ddagger/R); \quad \Delta H^\ddagger = -Ra; \quad \Delta H^\ddagger = -8.314(-2386); \quad \Delta H^\ddagger = 19.84 kJ mol^{-1}.$$

(в) Изчисляване на ( $\Delta G^\ddagger$ ) при стандартната температура (298 K)

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger; \quad \Delta G^\ddagger = 19840 - [298 \times (-46.64)]; \quad \Delta G^\ddagger = 33.74 kJ mol^{-1}.$$

Необходимо е да се отбележи, че при тази реакция  $E_a \neq (\Delta H^\ddagger)$ , което показва, че е необходимо да се използват допълнителни предположения за механизма на формиране и разлагане на междинното съединение.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният подход има само методичен характер и описва последователните стъпки, чрез които могат да се определят някои основни кинетични характеристики при изследването на химична реакция в светлината на представите на теорията на активния комплекс (преходното състояние).

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вълчева Е., С. Велева, Е. Лазарова, Ц. Николов, А. Гиргинов, Физикохимия, „Мартилен“, София (1999).
- [2] Даниелс Ф., Р. Олбери, Физическая химия, „Мир“, Москва, (1978).
- [3] Эткинс П., Физическая химия, (том 1 и 2), „Мир“, Москва (1981).
- [4] Соколова Е., Физикохимия I част (Термодинамика), „Наука и изкуство“, София, (1990).
- [5] Раев Н., Химична термодинамика, „УХТ“, Пловдив (2008).
- [6] Соколова Е., С. Райчева, Физикохимия, „Техника“ (1983).
- [7] Monk P., Physical Chemistry (Understanding our Chemical World) “John Wiley & Sons” Ltd (2004).
- [8] Mortimer R., Physical Chemistry, “Elsevier Academic Press” (2008).
- [9] Berry R., S.D. Rice, J. Ross, Physical Chemistry, “Oxford university press” (2000).
- [10] Atkins P., J. Paula, Atkins' Physical Chemistry, “Oxford university press”

### За контакти:

Гл. асистент д-р инж. Кристиан Гиргинов, катедра „Физикохимия“, Химикотехнологичен и металургичен университет, бул. „Климент Охридски“ 8, 1756 София, България, christian.girginov@gmail.com.

Доц. д-р Теменужка Хараланова, РУ „Ангел Кънчев“, (Филиал Разград) катедра „Химия и химични технологии“, бул. „Априлско въстание“ 47, 7200 Разград, България, haralanova 97@abv.bg

**Докладът е ренцензиран**