

Правило Вант-Гоффа

В весенний семестр этого учебного года мне как аспиранту для прохождения педагогической практики довелось вести лабораторные занятия по физической химии в группе студентов-химиков вечернего отделения. Как-то утром я ехал в маршрутке и придумал задание, которое можно было задать кому-нибудь из студентов при приёме допуска к лабораторной работе. Заключалось оно в следующем: вывести из уравнения Аррениуса правило Вант-Гоффа, показав при этом его приближённый характер. В силу разных причин это задание никто из студентов так и не получил, и чтобы оно совсем не пропало, я выложил его здесь.

Известно, что для подавляющего числа химических реакций при увеличении температуры увеличивается и скорость реакции. Приблизённо эта зависимость выражается правилом Вант-Гоффа, гласящего, что скорость химической реакции увеличивается приблизительно в 2-4 раза при возрастании температуры на каждые 10 градусов Цельсия. Более точно влияние температуры отражает уравнение Аррениуса, содержащее в себе такую важную величину, как энергия активации. Можно показать, что правило Вант-Гоффа следует из уравнения Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа в математической форме выражается следующим равенством:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (1)$$

В (1): v – скорости реакции при температуре t_1 и t_2 (t – в °C), γ – температурный коэффициент, принимающий для разных реакций значения от 2 до 4.

Уравнение Аррениуса обычно записывается в виде

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2)$$

где k – константа скорости химической реакции при температуре T (T – в кельвинах), E_a – энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная, k_0 – предэкспоненциальный множитель.

Пусть $T_2 > T_1$ (или, что тоже самое, $t_2 > t_1$). При всех прочих равных условиях отношение скорости реакции при температуре T_2 (или t_2) к скорости реакции при температуре T_1 (или t_1) будет равно отношению констант скоростей при указанных температурах, поэтому с учётом (2)

$$\begin{aligned} \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} &= \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}} = \\ &= e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = e^{\frac{E_a}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}} = e^{\frac{E_a}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \cdot (T_2 - T_1)} \end{aligned}$$

Домножим и поделим подэкспоненциальное выражение на 10 К. Получим, что

$$e^{\frac{E_a}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \cdot (T_2 - T_1)} = e^{\frac{E_a \cdot 10}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \cdot \frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Поскольку $1^\circ\text{C} = 1 \text{ K}$, то $T_2 - T_1 = t_2 - t_1$. Заменив разность абсолютных температур разностью температур, выраженных в градусах Цельсия, будем иметь:

$$e^{\frac{E_a \cdot 10}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \cdot \frac{t_2 - t_1}{10}} = \left(e^{\frac{E_a \cdot 10}{R \cdot T_1 \cdot T_2}} \right)^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

Введя обозначение

$$\gamma = e^{\frac{E_a \cdot 10}{R \cdot T_1 \cdot T_2}} \quad (3)$$

получим формулу (1).

Выражение (3) позволяет вычислять значение температурного коэффициента химической реакции в определённом температурном интервале, если известна E_a . Пусть для некоторой реакции энергия активации составляет 70 кДж/моль. Нетрудно посчитать, что, например, в интервале 20°C (293 К) – 50°C (323 К) в соответствии с полученной формулой температурный коэффициент должен будет составить величину, равную $\gamma=2,6$. Кстати, формула (3) делает очевидным приближённый характер правила Вант-Гоффа, поскольку значение γ получается зависимым от выбранного интервала температур.

© Широков Александр, 08.01.2010