

СУНЦ МГУ им. А. Н. Колмогорова  
Кафедра химии

# Правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса: конфликт или диалог?

Курсовая работа по химии  
ученика 11 «Л» класса СУНЦ МГУ

Бирюзова А.А.

Научный руководитель:

Ваймугин Л.А.

Москва 2022

**ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\frac{V(T_2)}{V(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

**И ПО КАКОЙ ФОРМУЛЕ СЧИТАТЬ?**

# Цель и задачи работы

Цель работы - вывод реальных ограничений использования правила Вант-Гоффа как эмпирической закономерности при помощи уравнения Аррениуса как фундаментального закона.

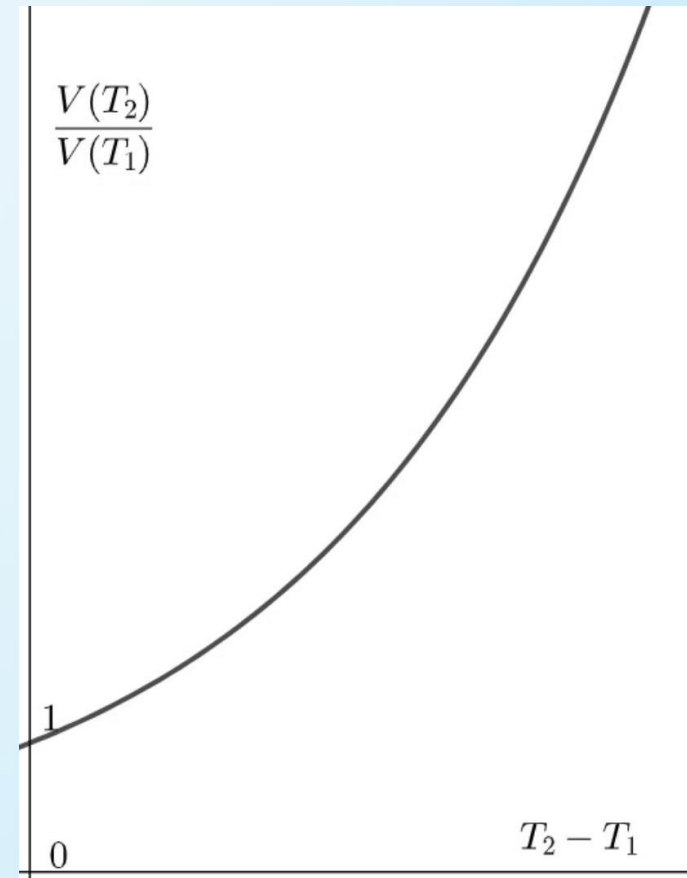
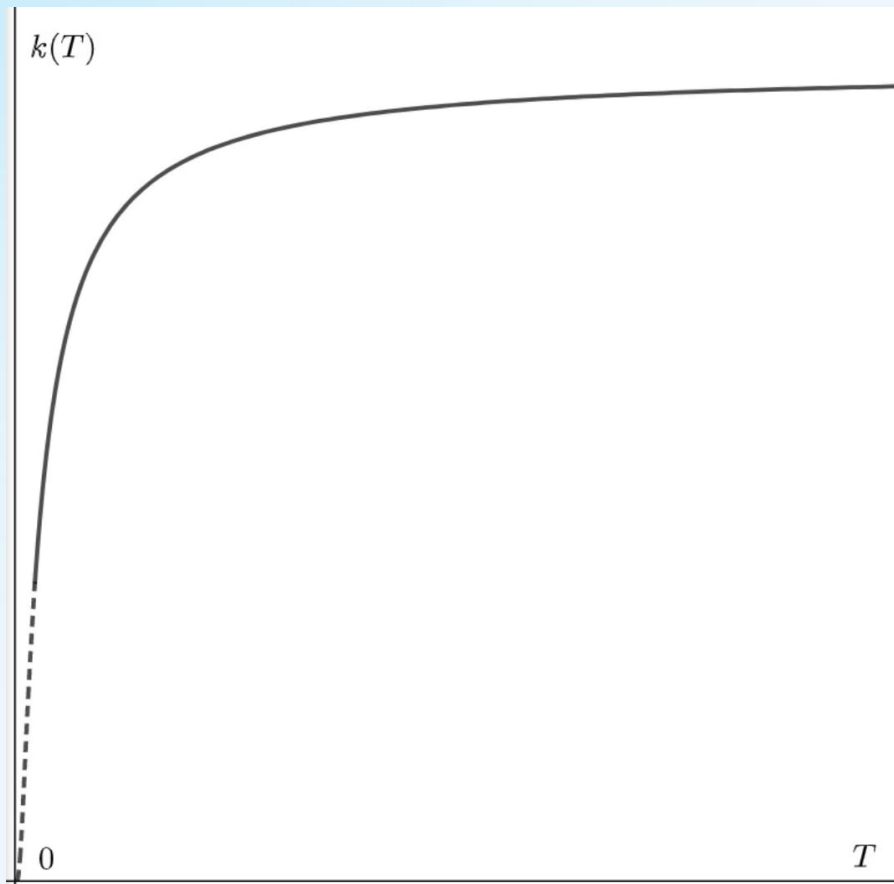
Задачи работы:

- Вывести ограничения применения правила Вант-Гоффа
- Для реакций с известной из справочной литературы энергией активации определить возможность использования правила Вант-Гоффа
- Для реакций с известными температурным коэффициентом и энергией активации определить погрешность правила Вант-Гоффа

# Уравнение Аррениуса и правило Вант-Гоффа

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\frac{V(T_2)}{V(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$



# Условия работы правила Вант-Гоффа



Без учёта температурной зависимости

Онлайн-источники  
(например, <https://studfile.net/preview/7009450/page:15/>)

Приблизительные ограничения при одном значении температурного коэффициента

В.В.Еремин, С.И.Каргов, Н.Е.Кузьменко. Задачи по физической химии. Часть 2. Химическая кинетика. Электрохимия.

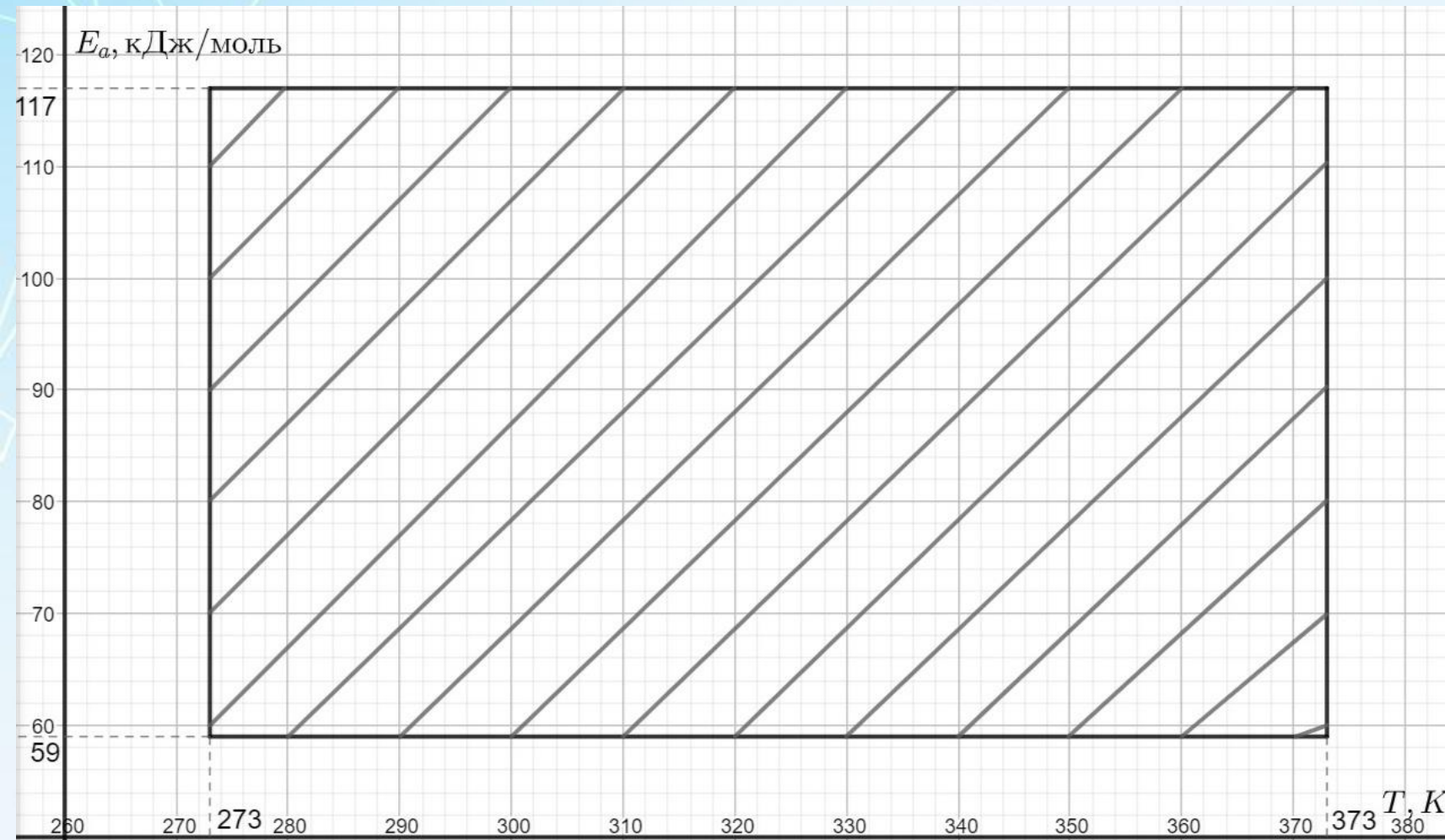
Точные ограничения с минимальным количеством приближений

Наше решение



# Условия работы правила Вант-Гоффа

## Модель 1



Область допустимых значений:  
 $59 \text{ кДж/моль} < E_a < 117 \text{ кДж/моль}$

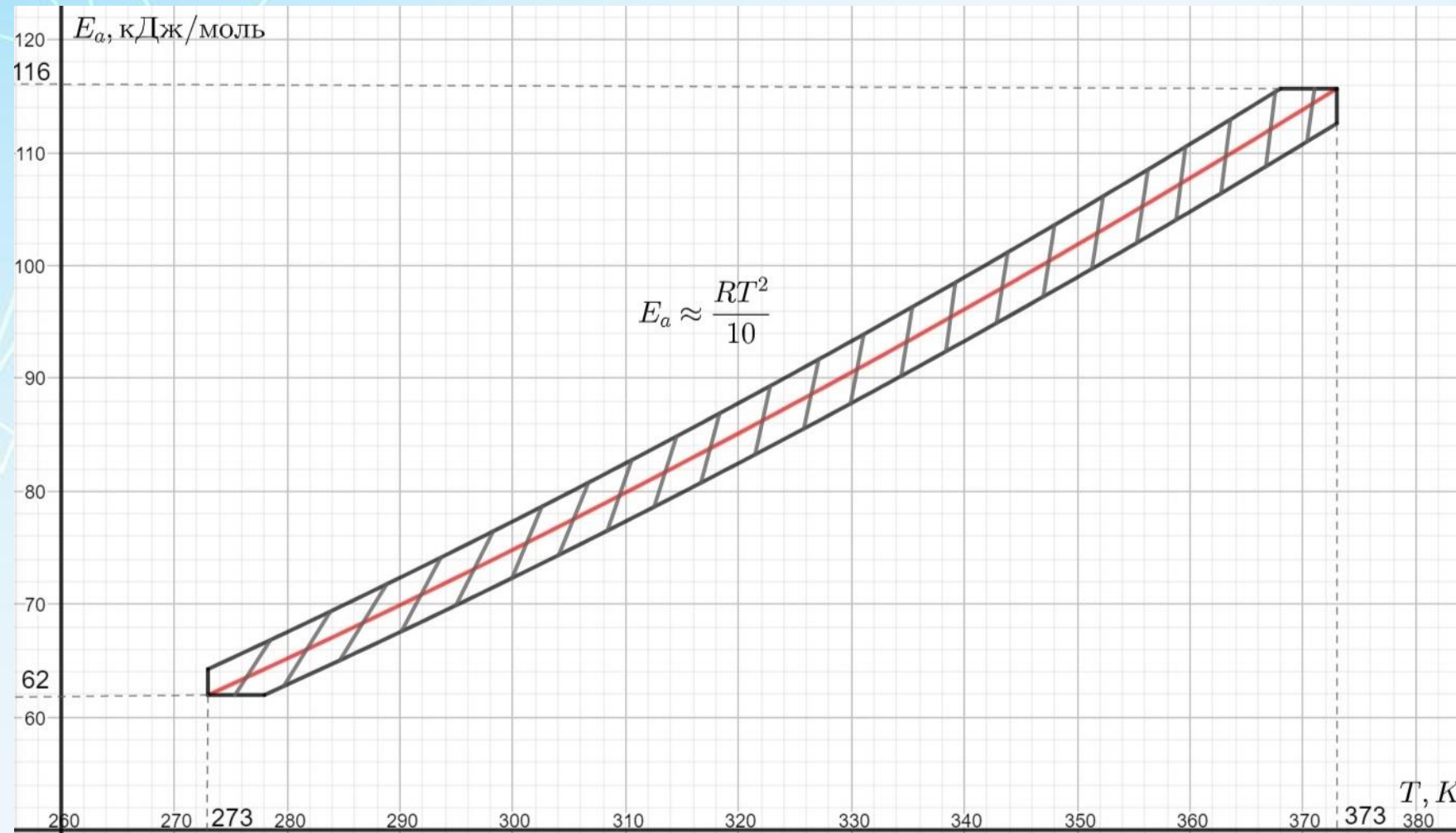
Область определения:  
 $273\text{К} < T < 373\text{К}$

Геометрическое место точек -  
прямоугольник

Графическое представление ограничений по модели 1

# Условия работы правила Вант-Гоффа

## Модель 2



Правило Вант-Гоффа:

$$k(T) = B \cdot \gamma^{\frac{T}{10}}$$

Ограничение:

$$E_a \approx \frac{RT^2}{10}$$

Область допустимых значений:  
 $62 \text{ кДж/моль} < E_a < 116 \text{ кДж/моль}$

Область определения:  
 $273\text{К} < T < 373\text{К}$

Геометрическое место точек -  
окрестность параболы

Графическое представление ограничений по модели 2

# Условия работы правила Вант-Гоффа

## Вывод модели 3

$$k(T) = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \frac{V(T_2)}{V(T_1)} = \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}$$
$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = e^{\frac{E_a(T_2-T_1)}{RT_2T_1}}$$

$$e^{\frac{E_a}{RT_1T_2}} = \gamma^{\frac{1}{10}}$$

$$\frac{E_a}{RT_1T_2} = \frac{\ln(\gamma)}{10}$$

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{10} \ln(\gamma) \quad T_2 = T_1 + \Delta T$$

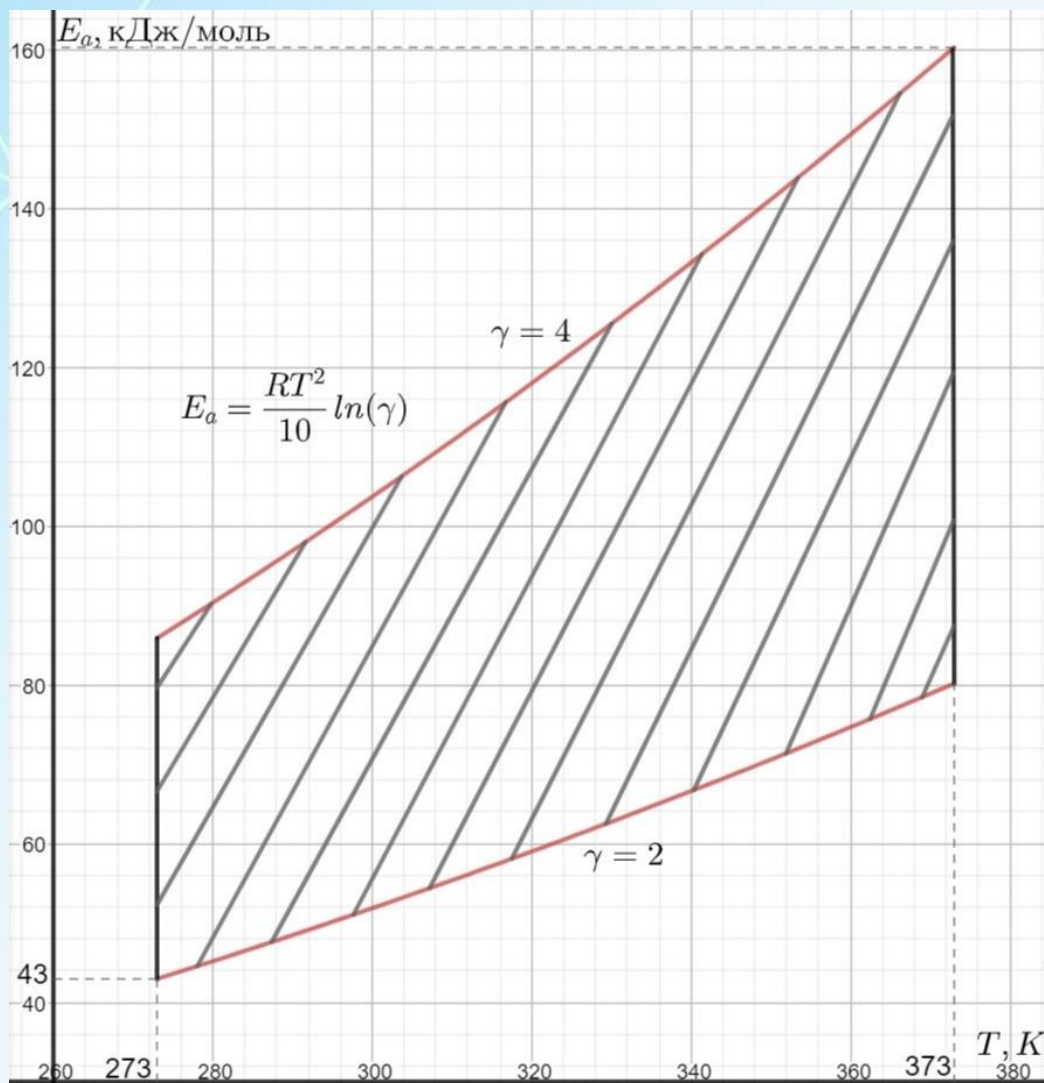
$$E_a = \frac{R(T_1^2 + \Delta TT_1)}{10} \ln(\gamma) \quad \Delta T = 0$$

$$E_a = \frac{RT^2}{10} \ln(\gamma)$$



# Условия работы правила Вант-Гоффа

## Модель 3



$$E_a = \frac{R(T_1^2 + \Delta T T_1)}{10} \ln(\gamma)$$

Ограничение:  $E_a = \frac{RT^2}{10} \ln(\gamma)$

Область допустимых значений:  
 $43 \text{ кДж/моль} < E_a < 160 \text{ кДж/моль}$

Область определения:  
 $273\text{К} < T < 373\text{К}$

Геометрическое место точек -  
криволинейная трапеция

Графическое представление ограничений по модели 3

## Расчёт значения температурного коэффициента

$$\gamma = e^{\frac{10E_a}{RT_1T_2}}$$

Правило Вант-Гоффа выполняется в основном для реакций в растворе при температуре от 0 до 100 °С

Уравнение реакции	Энергия активации, кДж/моль	Температурный коэффициент
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	89,6	2,9
$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	75,4	2,4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$	218	13,1
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	180,5	7,1

# Погрешность правила Вант-Гоффа

Уравнение реакции	Температурный коэффициент (Интервал температур, °C)	Энергия активации из справочной литературы, кДж/моль	Расчётная энергия активации, кДж/моль	Относительная погрешность правила Вант-Гоффа
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	2,5 (283-293)	165,5	282,1	6345%
$2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$	3,8 (0-65)	103,5	102,4	8,8%
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,9 (10-45)	46,9	48	5,4%
$\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- = \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{I}^-$	3,34 (10-40)	86,6	88,8	9,4%
$\text{CH}_3\text{NNCH}_3 = \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	1,9 (290-330)	219,41	181,16	41,8%

Относительная погрешность:

$$\delta = \frac{\left| \left( \frac{V(T_2)}{V(T_1)} \right)_{\text{Арен.}} - \left( \frac{V(T_2)}{V(T_1)} \right)_{\text{В.-Г.}} \right|}{\left( \frac{V(T_2)}{V(T_1)} \right)_{\text{Арен.}}}$$

Погрешность правила Вант-Гоффа для реакций при температуре от 0 до 100 °C меньше 10%, а при температуре больше 100 °C больше 40%

## Выводы

- 1) Рассмотрены три модели ограничений для правила Вант-Гоффа
- 2) Выведены точные ограничения для применения правила Вант-Гоффа
- 3) Найдены реакции, для которых справедливо правило Вант-Гоффа
- 4) Определена относительная погрешность при использовании правила Вант-Гоффа для кинетических расчётов

**Спасибо за внимание!**