

Задача 96 Три реакции се характеризират със следните стойности на E_a и Q :

а) $E_a = 120 \text{ kJ/mol}$, $Q = 50 \text{ kJ/mol}$;

б) $E_a = 60 \text{ kJ/mol}$, $Q = 120 \text{ kJ/mol}$;

в) $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$, $Q = 50 \text{ kJ/mol}$;

Отговорете на въпросите и се обосновайте:

А) коя от горните реакции е най-бърза? ($T = \text{const}$)

Б) коя от тях е най-бавна?

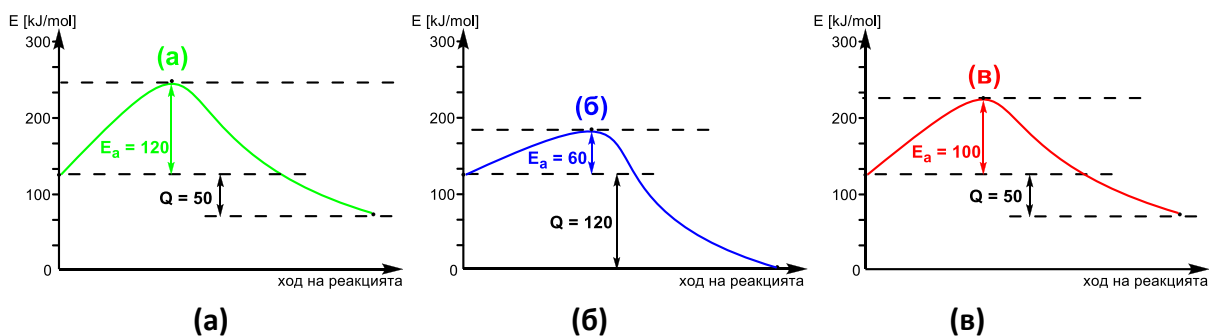
В) при коя от тях обратната реакция е най-бърза?

Подкрепете отговора си със съответни разсъждения и с енергетични диаграми!

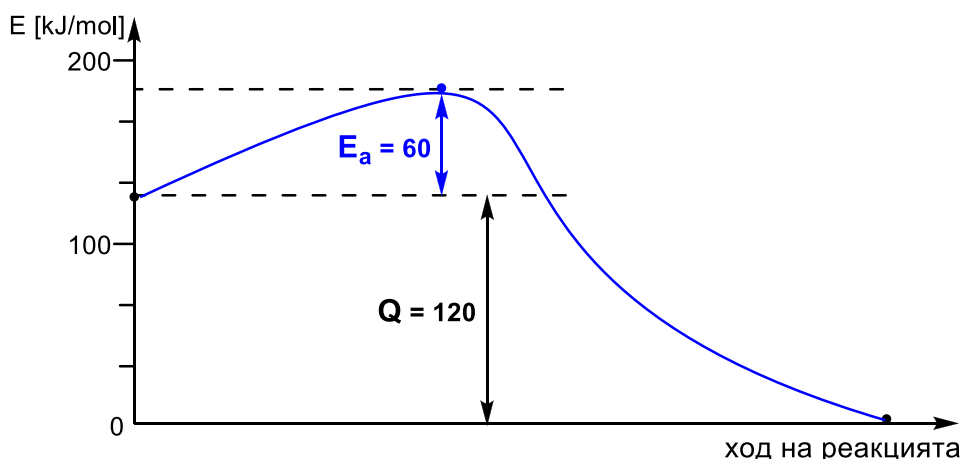
Решение:

Обяснението на енергетичния ход в една химична реакция е дадено в решението на Задача НХ 094.

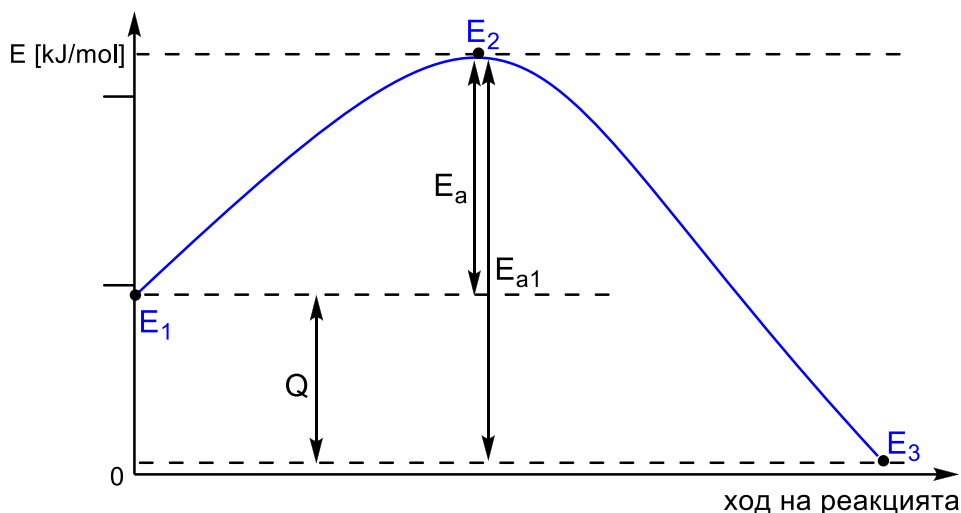
Графиките за енергетичния ход на трите дадени в условието реакции са:



А) С най-голяма скорост ($T = \text{const}$) протича реакцията с най-малка активираща енергия – пример (б).



Следващата графика показва енергетичния ход на произволна обратима реакция в затворена система с права екзотермична реакция.



Означенията на графиката са:

E_1 – средна енергия на частиците на изходните вещества в правата реакция;

E_2 – енергия на преходното състояние, в което старите химични връзки не са напълно разкъсани, а новите не са изцяло образувани;

E_3 – средна енергия на частиците на продуктите от правата реакция;

E_a – активираща енергия на правата реакция;

E_{a1} – активираща енергия на обратната реакция;

Q – топлинен ефект на реакцията.

Частиците на изходните вещества в правата реакция имат средна енергия E_1 . В началния етап на реакцията, наречен активирание, частиците поглъщат енергия, необходима за разкъсване на химичните връзки в изходните вещества. Системата достига енергетичния максимум E_2 , в който старите химични връзки в изходните вещества не са напълно разрушени, но и новите химични връзки в продуктите не са напълно изградени. Състояние E_2 се нарича преходно състояние, а в някои литературни източници – преходен, междинен комплекс.

Реакционният път продължава с етапа, в който преходното състояние се превръща в продуктите на правата реакция със средна енергия на частиците E_3 . По условие реакцията е екзотермична. Следователно, енергията на продуктите (E_3) е по-малка от енергията на изходните частици (E_1). Разликата в енергиите $E_1 - E_3$ е равна на отделеното в пространството количество топлина Q (топлинния ефект).

$$Q = E_1 - E_3$$

Разликата в енергиите на преходното състояние E_2 и на изходното състояние E_1 е активиращата енергия на правата реакция E_a .

$$E_a = E_2 - E_1$$

В обратимите химични реакции продуктите на правата реакция са изходни вещества в обратната реакция. Средната енергия на частиците на изходните вещества в обратната реакция е E_3 и активиращата енергия на обратната реакция се определя от разликата $E_2 - E_3$.

$$E_{a1} = E_2 - E_3$$

Графиката изтъква, че активиращата енергия на обратната реакция (E_{a1}) представлява сумата от активиращата енергия и топлинния ефект на правата реакция. Зависимостта е в сила за обратима система с права екзотермична реакция.

$$E_{a1} = E_a + Q$$

Активиращата енергия на всяка химична реакция E_a е специфична величина с измерение J (kJ), която отчита природата на реагиращите вещества, вида на химичните им връзки, алотропната форма и др. Активиращата енергия (E_a) не зависи от температурата и е пряко свързана със скоростната константа на реакцията, следователно, със скоростта на реакцията. Връзката на активиращата енергия и скоростната константа k се описва с уравнението на Арениус, чийто логаритмичен вид е:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3.R.T}$$

където k е скоростната константа, E_a е активиращата енергия, T е абсолютната температура (в Келвини), R е универсалната газова константа ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$), A е константа, отчитаща честотата на ударите и взаимната ориентация между взаимодействащите си частици в момента на удара.

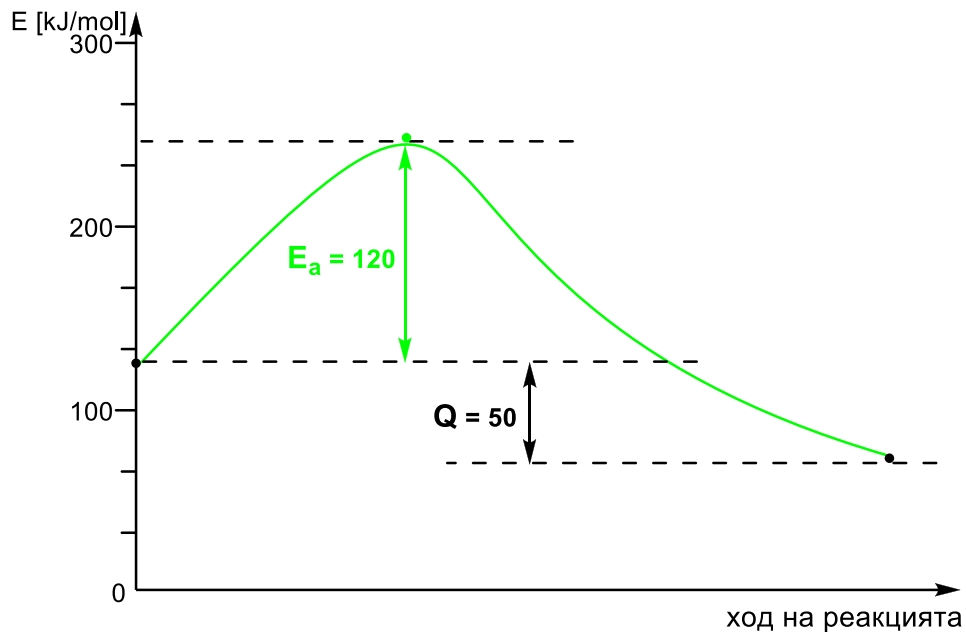
От уравнението на Арениус следва изводът, че колкото по-малка е стойността на активиращата енергия E_a , толкова по-голяма е скоростната константа k и, съответно, скоростта на реакцията.

Активиращата енергия E_a е минималната енергия, която трябва да притежават частиците на реагиращите вещества (атоми, молекули или йони), за да бъдат ударите между тях ефективни. Частиците, които имат енергия равна или по-голяма от активиращата се наричат активни. Само активните частици „прескачат“ енергетичната бариера от активиращата енергия E_a и успешно осъществяват елементарен акт на химичната реакция.

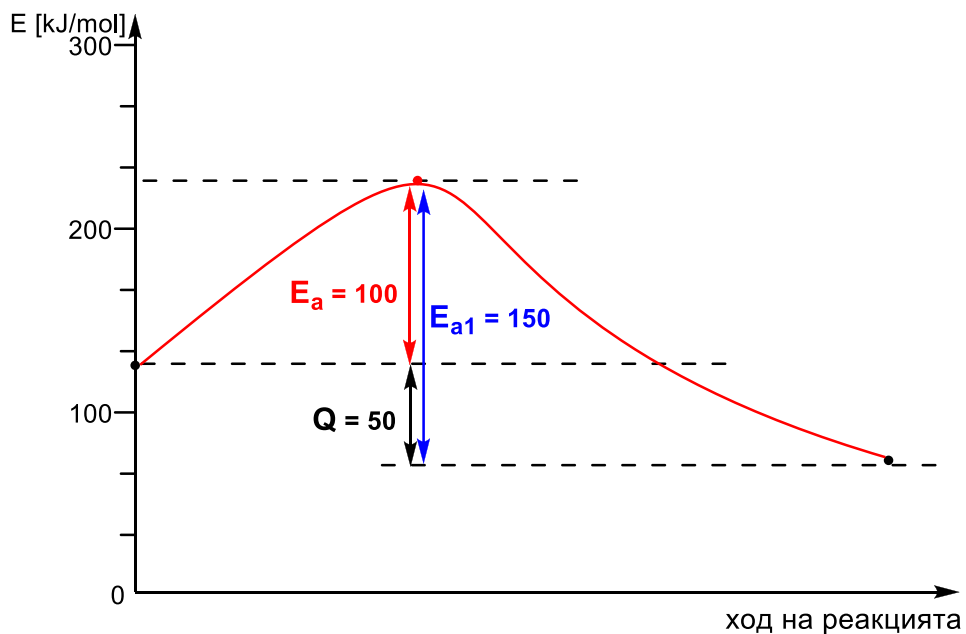
Когато активиращата енергия на реакцията е по-малка, нараства вероятността по-голям брой реагиращи частици да имат обща енергия, достатъчна за „прескачане“ на енергетичната бариера E_a , което води до увеличаване броя на ефективните удари и, следователно, до нарастване на скоростта.

С най-малка активираща енергия ($E_a = 60 \text{ kJ/mol}$) от трите реакции в условието е реакцията в пример **(б)** и тази е най-бързата реакция.

Б) С най-малка скорост (най-бавна) е реакцията от пример (а), тъй като активиращата енергия на тази реакция е най-голяма – 120 kJ/mol. От уравнението на Арениус следва, че когато активиращата енергия е по-голяма, стойността на скоростната константа е по-малка и скоростта на реакцията е по-ниска.



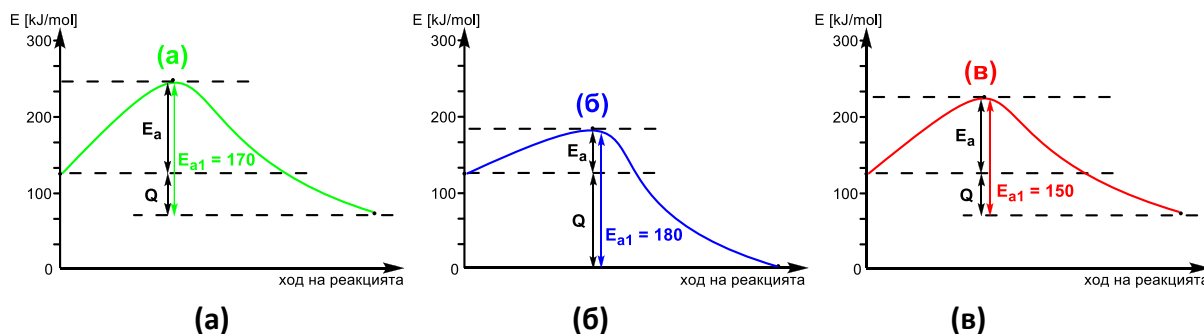
В) Обратната реакция е най-бърза в пример (в), защото нейната активираща енергия E_{a1} е най-малка – 150 kJ/mol (спрямо 170 kJ/mol в (а) и 180 kJ/mol в (б)).



По условие трите химични реакции са екзотермични и имат положителен топлинен ефект $Q > 0$. В обратимите реакции, когато правата реакция е екзотермична,

активиращата енергия на обратната реакция (E_{a1}) се изчислява като сума от активиращата енергия E_a и топлинния ефект Q на правата реакция.

$$E_{a1} = E_a + Q$$



Активиращите енергии на обратните реакции за трите случаи са:

(а) $E_{a1} = E_a + Q = 120 \text{ kJ/mol} + 50 \text{ kJ/mol} = 170 \text{ kJ/mol}$

(б) $E_{a1} = E_a + Q = 60 \text{ kJ/mol} + 120 \text{ kJ/mol} = 180 \text{ kJ/mol}$

(в) $E_{a1} = E_a + Q = 100 \text{ kJ/mol} + 50 \text{ kJ/mol} = 150 \text{ kJ/mol}$

Активиращата енергия в случая **(в)** е най-малка, следователно, тази е най-бързата обратна реакция.

Скоростта на химичните реакции се измерва с изменението в концентрацията на участниците в реакцията (изходни вещества или продукти) за определен интервал от време. Химичните реакции протичат с различна скорост – има мигновени, бързи, бавни и много бавни реакции. Скоростта на реакцията зависи от природата на веществата, концентрацията на реагиращите вещества, температурата и наличието на катализатор.

Скоростта на една реакция се описва с кинетично уравнение, което се определя експериментално. Коефициентът на пропорционалност в кинетичното уравнение се нарича скоростна константа. Тя зависи от природата на веществата, температурата и наличието на катализатор. Скоростната константа и активиращата енергия са свързани в уравнението на Арениус, от което е видно, че намаляване стойността на E_a или увеличаване на температурата повишават стойността на скоростната константа и скоростта.