

Задача 97 Сравнете причините за увеличаване скоростта на химичните реакции при повишаване на температурата и в присъствие на катализатор.

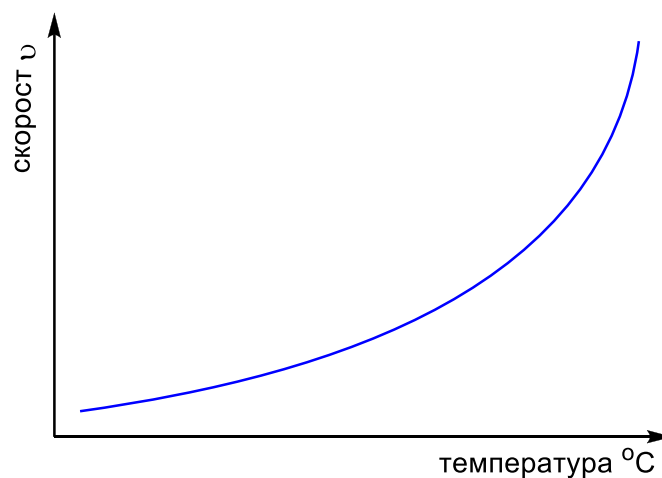
Решение:

Енергетичният ход на една химична реакция е обяснен в решението на задача НХ 094.

Повишаването на температурата винаги ускорява химичните реакции. Заедно с повишаване на температурата нараства броят на активните частици на изходните вещества и също нараства броят ефективни удари, които водят до протичане на реакцията. Методът за ускоряване на реакциите с повишаване на температурата се използва често в химичната технология, но е твърде скъп и енергоемък.

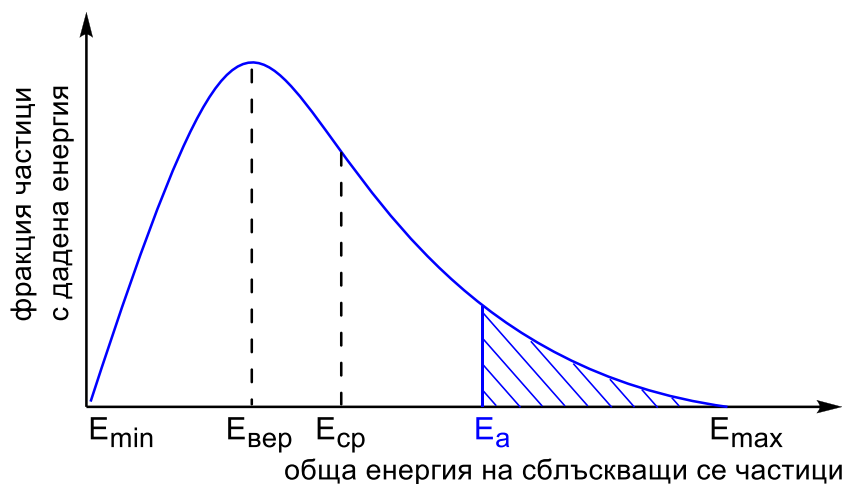
Икономически е по-изгодно химичните реакции да се ускоряват чрез добавяне на положителен катализатор в системата. Нарастването на скоростта в този случай се дължи на намалена активизираща енергия на катализираната реакция. В нея се увеличава скоростната константа на реакцията и нейната скорост. Понижаването на активизиращата енергия става по различен механизъм в хомогенна и хетерогенна катализирана реакция.

Влиянието на температурата върху скоростта на химичните реакции се описва с емпиричното правило на Вант Хоф, според което с повишаване на температурата в реакционната система с 10°C скоростта на реакцията нараства от 2 до 4 пъти. Правилото не е универсално и не важи за много високи температури или за реакции между твърди вещества. Графиката показва примерно повишение на скоростта на реакцията с покачване на температурата, при която е проведена.



Влиянието на температурата върху скоростта на реакцията се илюстрира с пример за хомогенна реакция в газова фаза $A + B \rightleftharpoons AB$.

От кинетичната теория на газовете е известно, че при всяка температура се установява разпределение на газовите частици според кинетичната им енергия. Разпределението е постоянно за дадена температура, тъй като частиците се движат непрекъснато и хаотично, срещат се, удрят се и така обменят енергия и променят посоката си на движение. За произволна температура T_1 разпределението на частиците на изходните вещества **A** и **B** по енергия се представя с разпределителна (Гаусова) крива.



Означенията на графиката са:

E_{\min} – минимална енергия на частиците;

E_{\max} – максимална енергия на частиците;

$E_{\text{вер}}$ – най-вероятната енергия на частиците;

$E_{\text{ср}}$ – средна енергия на частиците;

E_a – активираща енергия на реакцията.

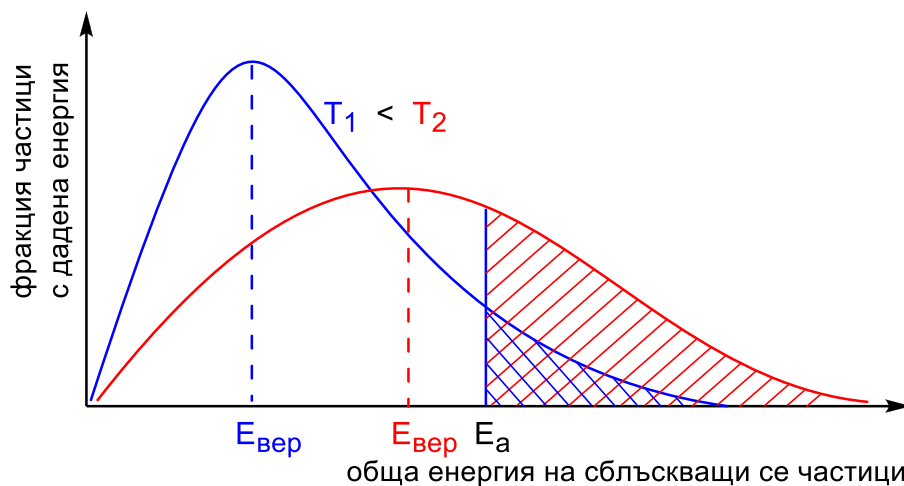
Площта на графиката, заградена от абсцисата и кривата на енергията показва общия брой частици на изходните вещества **A** и **B**.

От графиката е видно, че броят на частиците с минимална (E_{\min}) и с максимална енергия (E_{\max}) е изключително малък. Най-голям е броят на частиците, чиято енергия ($E_{\text{вер}}$) е близка до средната стойност на енергията $E_{\text{ср}}$ за дадената температура T_1 . На графиката е означена и активиращата енергия на реакцията, E_a – минималната енергия, която трябва да притежават общо частиците на изходните вещества за да бъде ударът между тях ефективен и да доведе до протичане на химична реакция. Активиращата енергия е характерна величина за всяка реакция, зависи само от природата на веществата и наличието на катализатор и винаги надвишава средната енергия на

частиците на изходните вещества. Частиците с енергия равна и по-голяма от активиращата енергия се наричат активни частици.

Броят на активните частици за температура T_1 се определя от заштрихованата част между стойността на активиращата енергия E_a , абсцисата и Гаусовата крива.

Когато се направи разпределение на реагиращите частици по енергия в същата реакция, но при температура $T_2 > T_1$ се получава различна крива, в която броят на активните частици е по-голям.

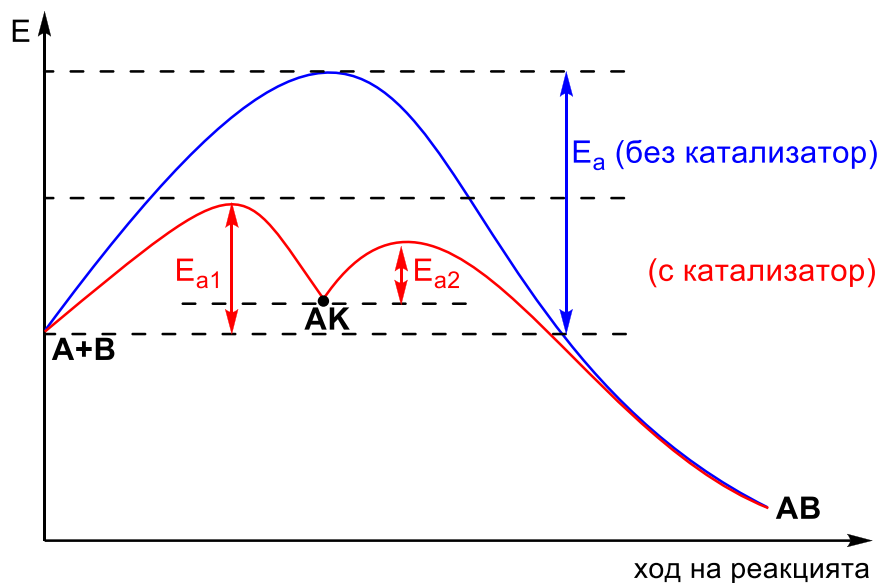


Средната кинетична енергия на частиците нараства с повишаване на температурата. Установено е различно разпределение на частиците по енергия при по-високата температура T_2 , в сравнение с разпределението при T_1 . Графиката за T_2 е със снижена $E_{вер}$ и „разтеглена“ надясно. Активиращата енергия за реакцията, проведена при двете температури T_1 и T_2 , е непроменена, тъй като E_a зависи само от природата на веществата и наличието на катализатор. От заштрихованата част под Гаусовата крива за T_2 е видно, че броят на активните частици е по-голям при по-високата температура. Нарастналият брой активни частици увеличава броя на ефективните удари и ускорява реакцията с повишаване на температурата.

Влиянието на прибавен положителен катализатор върху скоростта на реакцията е обяснено използвайки същата хомогенна реакция в газова фаза $A + B \rightleftharpoons AB$.

Когато в системата се добави положителен катализатор скоростта на реакцията се увеличава и е правопрпорционална на концентрацията на катализатора. Нарастването на реакционната скорост се обяснява с механизма на хомогенната катализа и теорията на преходните състояния.

Реакцията без катализатор се приема за едностадийна и протича съгласно стехиометричното уравнение $A + B \rightleftharpoons AB$ с активираща енергия E_a .



След добавяне на газообразен катализатор **K** реакцията променя своя път и протича през различни междинни етапи. Ще бъде разгледан вариант на реакцията в присъствие на катализатор с образуване на едно междинно съединение между катализатора и изходно вещество.

Първият етап от реакцията в присъствие на катализатор води до образуване на междинно съединение **AK** между катализатора **K** и едно от изходните вещества, например **A**.

- 1) $A + K \rightarrow AK$
- 2) $AK + B \rightarrow AB + K$

Междинното съединение **AK** взаимодейства с другото изходно вещество **B** във втория етап. Получава се продуктът **AB** и катализаторът **K** се възстановява непроменен качествено и количествено, както е по определение.

Двата етапа, през които преминава реакцията в присъствието на катализатор протичат с активираща енергия E_{a1} за етап 1) и E_{a2} за етап 2). И двата етапа имат по-ниска активираща енергия в сравнение с некатализираната реакция (E_a). В разглеждания пример скоростоопределящ е етап 1). Той е по-бавен тъй като активиращата му енергия е по-висока от активиращата енергия в етап 2), съгласно графиката. Катализаторът участва в скоростоопределящия етап 1) като изходно вещество и скоростта на общата реакция е право пропорционална на концентрацията на катализатора.

Възможно е в други реакции скоростоопределящ да е етап 2). Има катализирани реакции, които протичат по сложен път, с повече междинни етапи. И в тези случаи скоростта на катализираната реакция е по-голяма в присъствието на положителен катализатор и е пропорционална на концентрацията на катализатора.

Обяснението как скоростта на реакцията зависи от активиращата енергия E_a се основава на уравнението на Арениус.

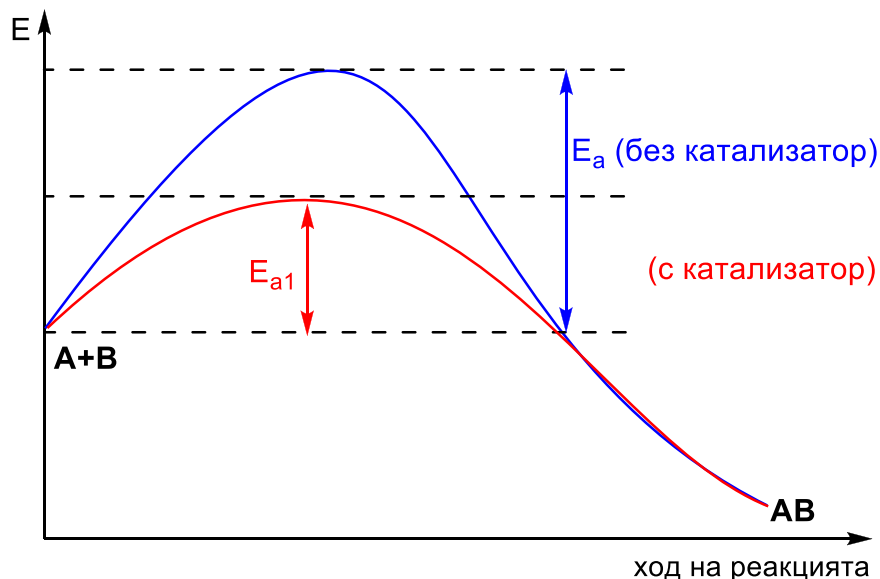
Уравнението на Арениус дава връзката между активиращата енергия и скоростната константа на дадена реакция:

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

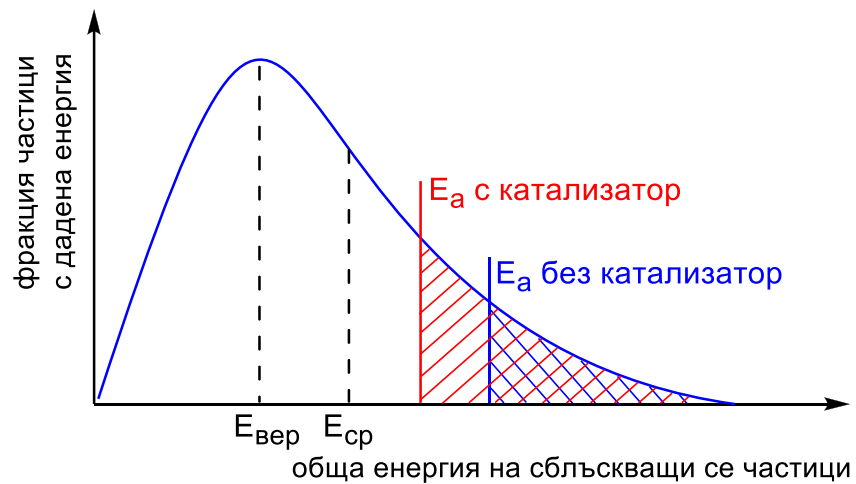
където k е скоростната константа, E_a е активиращата енергия, T е абсолютната температура (в Келвини), R е универсалната газова константа ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$), A е константа, отчитаща честотата и взаимната ориентация на взаимодействащите си частици в момента на удара.

Математичният израз показва, че когато активиращата енергия е по-малка стойността на скоростната константа k е по-голяма, което еднозначно определя и по-високата скорост на реакцията с по-ниска E_a .

Аналогичен е изводът за промяна в скоростта на реакцията $A + B \rightleftharpoons AB$ когато добавеният положителен катализатор K е в твърдо състояние. Тогава системата е хетерогенна и скоростта на реакцията зависи от големината на повърхността на твърдия катализатор. Колкото по-голяма е повърхността на катализатора (по-дребни твърди частици), толкова по-голям е броят на активните центрове на повърхността му, върху които центрове протича химичната реакция. Когато частиците на изходните вещества са адсорбирани върху активните центрове, енергията на химичните връзки между атомите в адсорбираните молекули намалява. Тези химични връзки се разкъсват по-лесно и изходните вещества стават по-реакционноспособни. Активиращата енергия на реакцията отчита здравината на химичните връзки в изходните вещества. В тях с намаляване енергията на химичните връзки намалява и активиращата енергия на реакцията, както е показано в графиката. Затова катализираната реакция протича с по-ниска активираща енергия E_{a1} и с по-голяма скорост.



До същия извод се достига когато се разгледа Гаусовата крива за разпределение на частиците по кинетична енергия в хетерогенно катализирана реакция в сравнение с некатализирана реакция.



Разпределителната Гаусова крива е една и съща за произволна температура, независимо дали реакцията протича без или с катализатор. Заштрихованата площ между Гаусовата крива, абсцисата и стойността на E_a показва относителния брой на активните частици осъществяващи ефективни удари. Когато реакцията се провежда в присъствие на положителен катализатор активиращата енергия намалява (нейната стойност се премества към по-малки стойности на енергията наляво по абсцисата). Както е видно от графиката броят на активните частици в катализираната реакция е по-голям в сравнение с некатализираната реакция. По-големият брой активни частици води до повече на брой ефективни удари и скоростта на реакцията нараства.