

АКТИВИРАЩА ЕНЕРГИЯ

Б. В. Тошев

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Резюме. Редица неточности и грешки относно такова важно понятие за химията, каквото е активиращата енергия на химичните реакции, са намерили място в учебниците и учебната документация. Тази статия дава нужните пояснения за адекватно разглеждане на активиращата енергия и химичната кинетика в българската училищна химия.

Keywords: activation energy, chemical kinetics, influence of temperature, catalysis

Въведение

Повечето от процесите в природата са с флукуационна природа. Това означава, че протичането на един процес, за който няма изрична термодинамична забрана, е свързано с преодоляване на определена енергетична бариера. В химията тази бариера се нарича *активираща енергия*.

Нека да запишем една химична реакция, протичаща при постоянна температура T и налягане P например във вида:



Ако промяната на свободната енергия на Гибс G е $-G = G_1 - G_2 > 0$, то C и D ще бъдат *реакционните продукти*.

Да запишем друга химична реакция



и да смятаме, че за нея също е известна стойността на $-\Delta G' = G'_1 - G'_2 > 0$

Тогава и реакцията (2) ще протича от ляво надясно. Нека сравним $-\Delta G'$ и $-\Delta G$ и да допуснем, че $(-\Delta G') \gg (-\Delta G)$. Означава ли това, че превръщането на A' и B' в C' и D' ще става много по-бързо от превръщането на A и B в C и D ? Ако отговорите утвърдително на този въпрос, вие ще допуснете сериозна грешка.

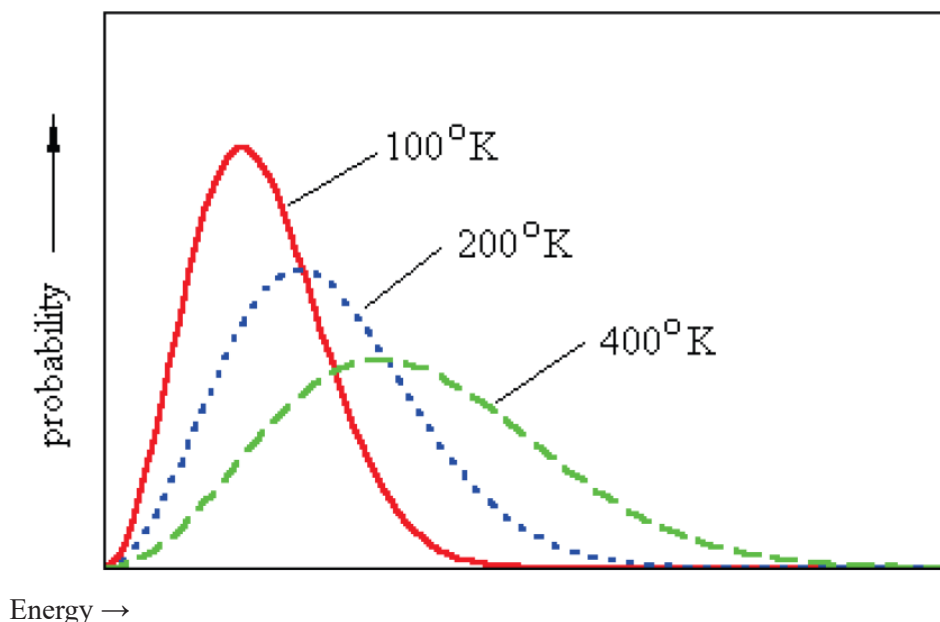
Знакът на ΔG определя възможността на химичната реакция да протича в една или друга посока. Това обаче няма никаква връзка със *скоростта* на

химичната реакция. Възможно е реакция, разрешена от гледна точка на термодинамиката, изобщо да не протича от гледна точка на химичната кинетика (Toshev et al., 1991).

Например D-глюкозата може да стои продължително време на лабораторната маса, без да се окисли до CO_2 и H_2O , въпреки че при стайна температура (25°C) $-\Delta G = 2870 \text{ kJ.mol}^{-1}$.



Тази реакция обаче протича много бързо при висока температура (горене). Също така в повечето живи организми окислението на глюкозата в процеса на дишането протича бързо поради участието на ензими, катализиращи този многостадийен процес.



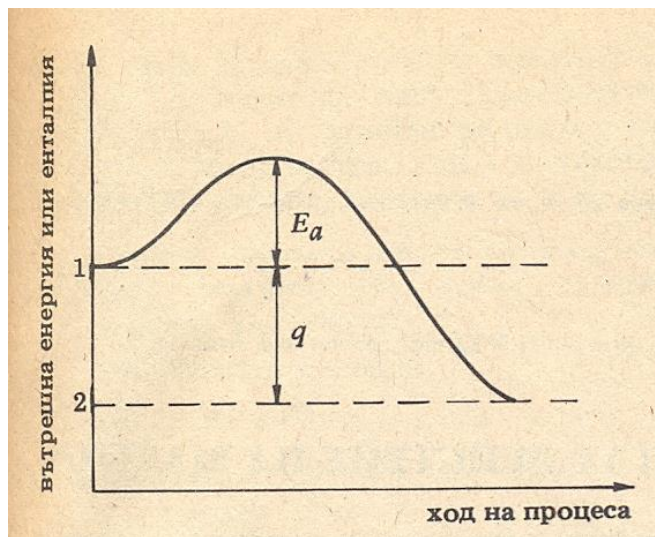
Фигура 1. Разпределение на молекулите на един газ по енергии

Обяснението наистина трябва да се търси във факта, че химичните реакции протичат с преодоляване на определена енергетична бариера. Вече бе казано, че височината на тази бариера се нарича активираща енергия. Скоростта на химичната реакция ще расте, когато повече молекули на изходните вещества са в състояние да преодолеят този енергетичен праг. Това става при повишаване на температурата, защото интензивността на топлинното движение на молекулите тогава расте. По закона на Максвел (Toshev, 2013) при повиша-

ване на температурата нараства броят на молекулите, които имат енергия над някаква определена стойност (фиг. 1). Скоростта на химичната реакция може да се повиши и при използване на катализатори. Чрез тях се влияе върху активиращата енергия – височината на енергетичната бариера намалява или се разпада на няколко по-ниски бариери, чието преодоляване естествено е улеснено. Това е смисълът на каталитичното действие в химията.

Енергетичен ход на химична реакция

Диаграмата, показана на фиг. 2, от десетилетия се възпроизвежда в българските учебници по химия за средното училище. В диаграмата, показана тук обаче, има едно важно уточнение. На ординатната ос не се нанася „енергия“ или „потенциална енергия“, както обикновено е посочено в българската учебна литература. Ако става дума за реакция, която тече при постоянна температура и обем (най-често реакция в разтвор), там е вътрешната енергия U в химическата система; ако реакцията тече при постоянна температура и налягане (най-често реакции в газова фаза), там е енталпията $H=U+PV$ на химическата система (Toshev, 2012).



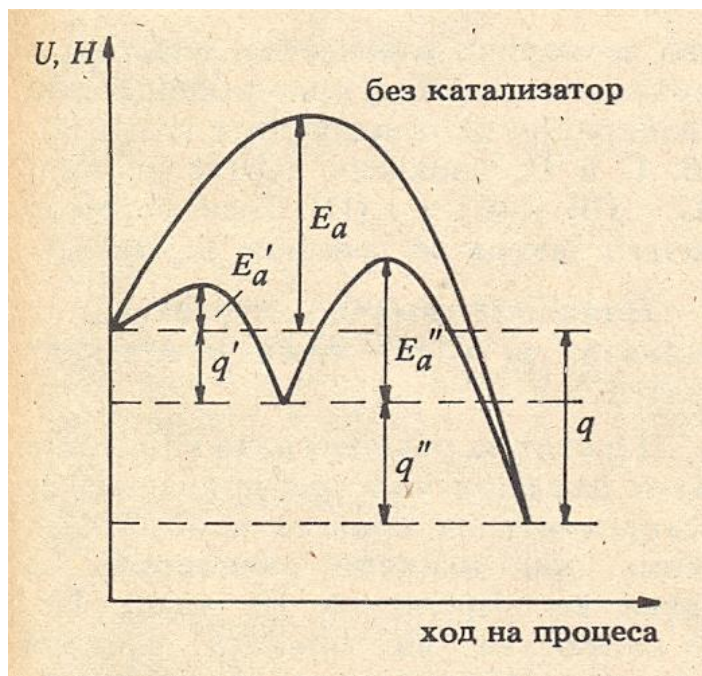
Фигура 2. Енергетичен ход на химична реакция

Височината на енергетичната бариера за реакцията $1 \rightarrow 2$ е E_a . Реакцията $1 \rightarrow 2$ е екзотермична с топлинен ефект $q = U_1 - U_2$ или $q = H_1 - H_2$, където U_i , H_i ($i = 1, 2$) са вътрешната енергия/енталпията на реакционните вещества 1 и 2 съответно. Очевидно, активиращата енергия на реакцията $2 \rightarrow 1$ ще бъде $E_a = E_a + q$, а тази реакция е ендотермична с топлинен ефект $-q$.

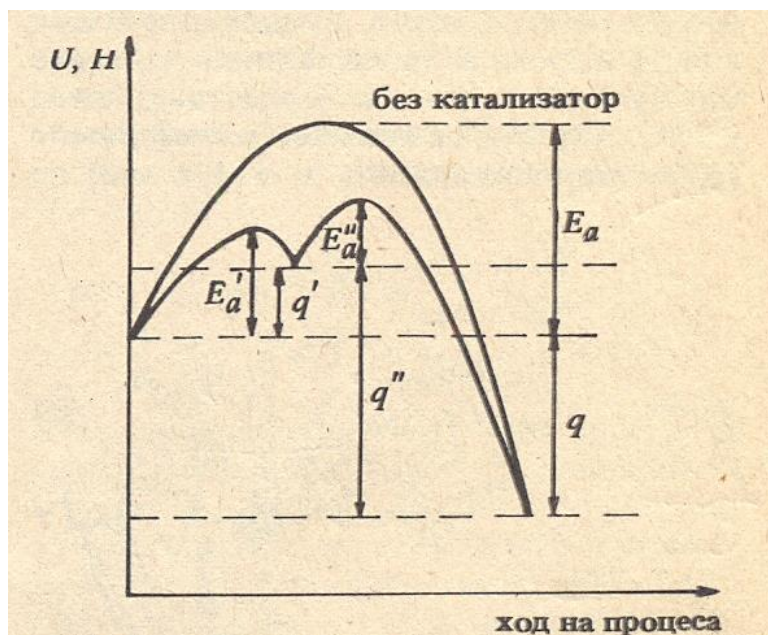
Влияние на катализаторите върху активиращата енергия

Присъствието на катализатори в химическата система намалява активиращата енергия на реакцията. Простото намаление на енергетичния праг E_a улеснява протичането на химическия процес – този ефект изглежда тривиален и в този случай няма особени затруднения при неговото усвояване и разбиране от обучаващите се.

По-сложен е случаят, когато каталитичното действие е свързано с разцепване на енергетичната бариера на две (или повече) по-малки бариери, така че катализираният процес се реализира чрез няколко етапа, протичащи последователно. Когато тези етапи протичат с различни скорости, съответно с височините на бариерите, които трябва да се преодоляват в хода на сумарния процес, би могло на преден план, от експериментална гледна точка, да излезе въпросът за скоростоопределящия етап. Не е трудно да се съобрази, че при последователно протичащи процеси скоростта на най-бавния от тях стои най-близо до сумарната скорост на процеса.



Фигура 3. Енергетична диаграма за каталитична химична реакция, която протича в два последователни етапа (първи вариант)



Фигура 4. Енергетична диаграма за каталитична химична реакция, която протича в два последователни етапа (втори вариант)

При описанието на този случай в учебниците и учебната литература са допускани грешки и неточности. За да се улесни разбирането на тази материя, тук на фиг. 3 и 4 са разгледани два възможни и достатъчно инструктивни варианта. От фиг. 3 се вижда, че за топлинните ефекти на двата етапа q' и q'' и за топлинния ефект на реакцията без катализатор може да се напише $q' + q'' = q$. И двата етапа са екзотермични, а скоростопределящият етап е този с по-голямата активираща енергия E''_a ; скоростопределящ е преходът от междинния реакционен продукт, получен след първия етап, до крайния реакционен продукт.

За другия случай (фиг. 4) $q'' - q' = q$ е изпълнено, първият етап е ендотермичен, но вторият етап е екзотермичен. Тук скоростопределящ етап е с активираща енергия E'_a – етапът, при който от изходните вещества се достига до някакъв междинен реакционен продукт.

Обемно-хетерогенен механизъм на каталитичните реакции

Правилното разбиране на въпроса за скоростопределящия етап при сложните химични реакции в химичната кинетика е с особена значимост. Практи-

ката показва, че в масовия случай при въпрос кой е скоростопределящият етап ученици и студенти най-често отговарят „най-бавният“, пропускайки да отбележат, че това е вярно само при последователните химични реакции. Лесно може да се съобрази, че в случая на успоредни процеси скоростопределящ етап ще бъде най-бързият от тях.

Общоприета е представата, че при хетерогенната катализа каталитичното действие се осъществява върху повърхността на катализатора. Затова, в технически план, се вземат специални мерки катализаторът да бъде с по-голяма гранична повърхност. Популярно изложение на механизма на катализата в хетерогенна среда, достъпно за ученици, е представено от проф. Стефан Христов (Christov, 2002).¹⁾

Дали освен на повърхността на катализатора в обема над катализатора също протичат химични процеси? Този въпрос води към идеята за обемно-хетерогенния механизъм на каталитичните химични реакции. У нас тази представа е въведена за пръв път от Димитър Владов и сътрудници (Wladow, 1954; Vladov, 1956; 1961/1962; Wladow & Slawew, 1956).

Протичането на каталитичната реакция освен на повърхността на катализатора, но и в обема над него, означава, че сумарният процес се реализира чрез два успоредни етапа. Скоростопределящ е по-бързият от тях. От общи съображения е за очакване това да бъде етапът, който протича върху граничната повърхност на катализатора. Аналогията, че хетерогенното фазообразуване енергетично е фаворизирано пред хомогенното фазообразуване, би могла да бъде от полза. Но ако с външно въздействие (например с електрично поле) активиращата енергия на обемната част на каталитичната реакция намалее, тогава двата етапа по скорост могат да се окажат съизмерими (Vladov et al., 1966).

Заклучение

Тази статия е изчистена от всякакви подробности на теорията на катализата и нейните термодинамични и кинетични основи. Такъв подход е избран с надеждата, че по този начин могат да се преодолеят затрудненията, които изпитват ученици и учители при овладяването на тази материя – затруднения, които идват от несъвършенствата и неточностите в предлаганите учебници и учебна документация.

БЕЛЕЖКИ

1. Сп. Химия и индустрия, год. 18, 1940 г., с. 428 – 437.

REFERENCES

- Christov, S.G. (2002). The mechanism of catalysis in heterogeneous media. *Chemistry*, 11, 489 – 499.
- Toshev, B.V., Kostadinov, K., Karaivanov, S., Boianova, L., Sofronieva, A., Docheva, M. & Doychinova, R. (1991). *Chemistry for 11th grade: a textbook*. Sofia: Prosveta [Тошев, Б., Костадинов, К., Караиванов, С., Боянова, Л., Софрониева, А., Дочева, М. & Дойчинова, Р. (1991). *Химия за XI клас на средното общообразователно училище*. София: Просвета].
- Toshev, B.V. (2012). Conceptual scheme of the school course in chemistry: macroscopic approach. *Chemistry*, 21, 669 – 683 [In Bulgarian].
- Toshev, B.V. (2013). Kinetic theory of the ideal gas: derivation of the law of Maxwell and barometric formula from the kinetic equation of Boltzmann. *Chemistry*, 22, 832 – 839 [In Bulgarian].
- Vladov, D. (1956). Heterogeneous-homogeneous mechanism of the catalytic oxidation of ammonia. *Doklady USSR*, 100, 561 – 564 [Владов, Д. (1956). Гетерогенно-гомогенный механизм при каталитическом окислении аммиака. ДАН СССР, 100, 561 – 564].
- Vladov, D. (1961/1962). Heterogeneous-homogeneous mechanism of the catalytic destruction of ammonia. *Ann. Univ. Sofia. Fac. Chem.*, 56, 123 – 137 [Владов, Д. (1961/1962). Хетерогенен-хомогенен механизъм на каталитичното разпадане на амоняка. Соф. унив. 56, 123 – 137].
- Vladov, D., Dyakovitch, V. & Dinkov, S. (1966). The catalytic decomposition of ammonia: electric field effect on the catalytic activity. *J. Catalysis*, 5, 412 – 418.
- Wladow, D. (1954). Dynamische Methoden zur Feststellung des Oberflächen-Volumen-Mechanismus bei der heterogenen Katalyse. *Z. anorg. & allg. Chemie*, 277, 287 – 296.
- Wladow, D. & Slawew, A. (1956). Ein neuer Fall von Oberflächen-Volumen-Mechanismus bei der heterogenen Katalyse. *Z. anorg. & allg. Chemie*, 284, 305 – 311.

ACTIVATION ENERGY

Abstract. A number of inaccuracies and errors on such an important concept of chemistry, as the activation energy of chemical reactions, have found a place in textbooks and academic documents. This article provides the necessary clarifications for adequate consideration of the concept of energy of activation; with using this method a close understanding of this basic concept in Chemistry would be expected.

✉ **Professor B.V. Toshev**

University of Sofia
1, James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, Bulgaria
E-mail: toshev@chem.uni-sofia.bg