

## 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  $-\Delta G = G_1 - G_2 > 0$ , то  $C$  и  $D$  ще бъдат *реакционните продукти*.

Да запишем друга химична реакция



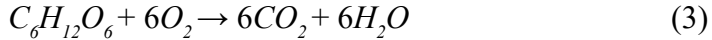
и да смятаме, че за нея също е известна стойността на  $-\Delta G' = G'_1 - G'_2 > 0$

Тогава и реакцията (2) ще протича от ляво надясно. Нека сравним  $-\Delta G'$  и  $-\Delta G$  и да допуснем, че  $(-\Delta G') \gg (-\Delta G)$ . Означаваш 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.

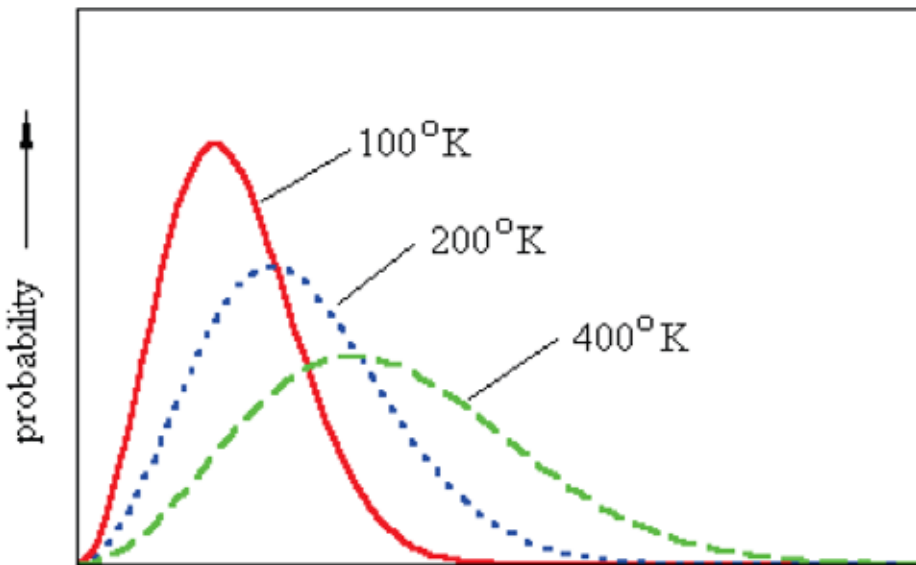
Знакът на  $\Delta G$  определя възможността на химичната реакция да протича в една или друга посока. Това обаче няма никаква връзка със *скоростта* на

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)  $-\Delta G = 2870 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



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.



Energy →

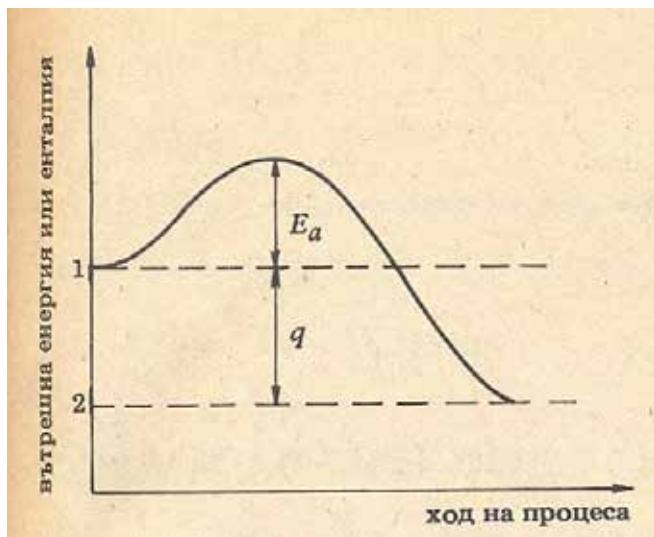
**Фигура 1.** Разпределение на молекулите на един газ по енергии

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).



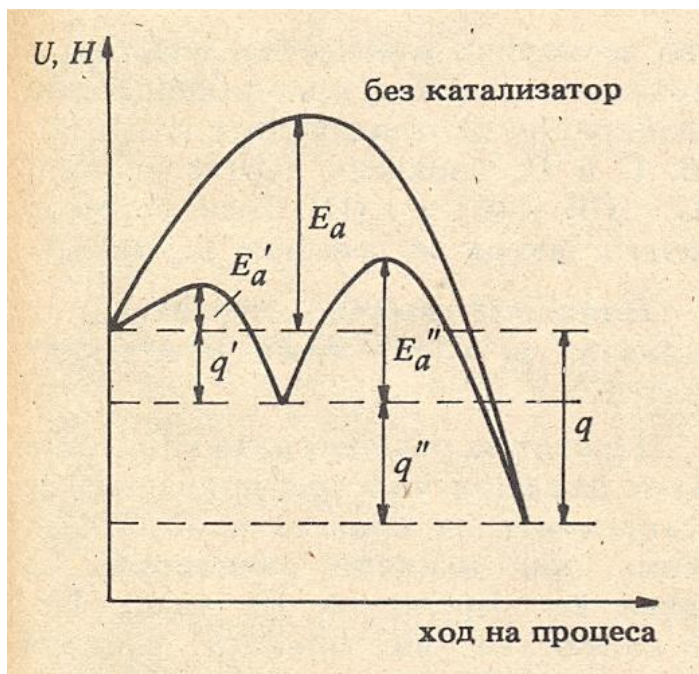
Фигура 2. Енергетичен ход на химична реакция

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  $-q$ .

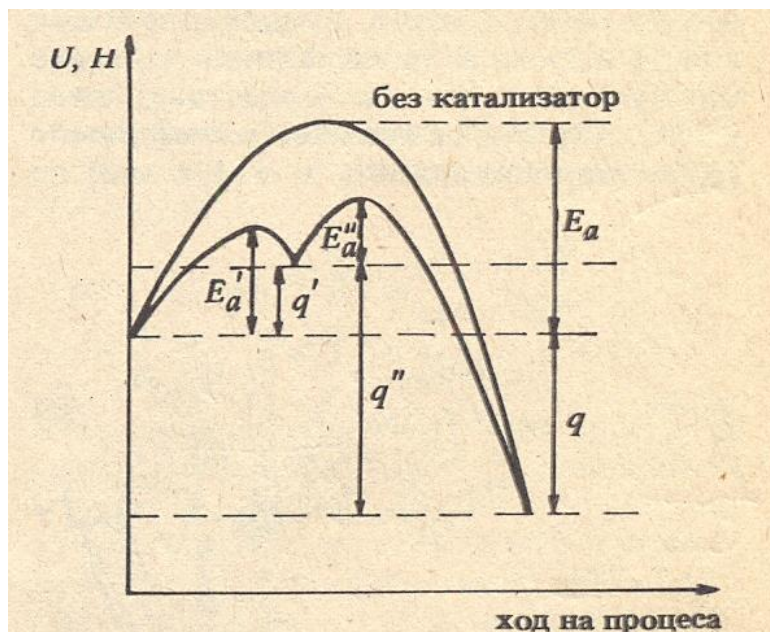
### Влияние на катализаторите върху активиращата енергия

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).<sup>1)</sup>

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 11<sup>th</sup> 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 амонияка. 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](mailto:toshev@chem.uni-sofia.bg)