

Лекция 12

Зависимость скорости химических реакций от температуры. Катализ и катализаторы

План лекции

1. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
2. Энергетические диаграммы протекания реакции.
Связь кинетических и термодинамических параметров.
3. Катализ и катализаторы. Особенности каталитических процессов.
4. Особенности кинетики гетерогенных реакций.

Зависимость скорости реакции от температуры

К реакции приводит столкновение лишь тех молекул, энергия которых больше определённой величины E_a .

Энергия активации E_a (кДж/моль): разность между средней энергией молекул, способных к активным столкновениям, и средней энергией всех молекул.

С увеличением температуры увеличивается доля активных молекул.

Энергия активации E_a – фактор, в который заложено влияние природы реагирующих молекул на скорость и который не является функцией температуры.

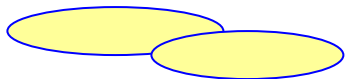
Источниками активации могут быть тепловая энергия, электрическая энергия, $h\nu$, радиоактивность, рентгеновское излучение.

Уравнение С. Аррениуса — 1889 г.

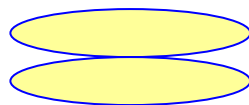
$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

k_0 – **предэкспоненциальный множитель**, не зависит от T

Кроме E_a для осуществления реакции необходима благоприятная ориентация частиц в момент столкновения - **стерический фактор**.



неблагоприятная ориентация



благоприятная ориентация

Вероятность надлежащей ориентации при столкновении характеризуется **энтропией активации**

$$S_{акт} = R \ln W \Rightarrow W = e^{S_{акт}/R} \Rightarrow k_0 = Z \cdot W \Rightarrow k_0 = Z \cdot e^{S_{акт}/R}$$

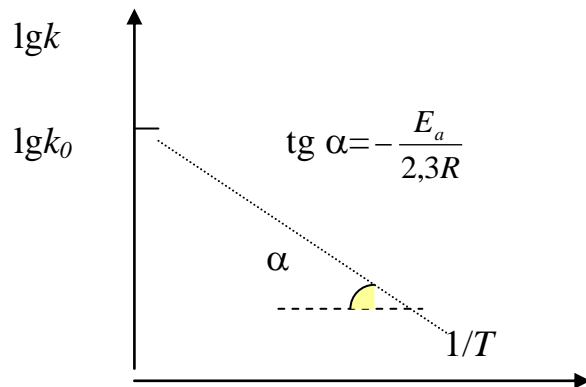
Z- общее число соударений в единице объема за единицу времени.

$$k = k_0 e^{E_a/RT} = Z \cdot e^{S_{акт}/R} \cdot e^{E_a/RT}$$

Определение E_a

Строят график зависимости в координатах ($\lg k$, $1/T$).

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad \text{или} \quad \lg k = \lg k_0 - \frac{E_a}{2,303RT}$$



Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

\Rightarrow с ростом температуры $\Rightarrow k$ возрастает, скорость растет.

Чем больше E_a , тем сильнее влияние T на k реакции.

Зная k при T_1 и T_2 , рассчитывают E_a .

Интегрируем от T_1 до $T_2 \Rightarrow$

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E_a}{RT^2} dT = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$



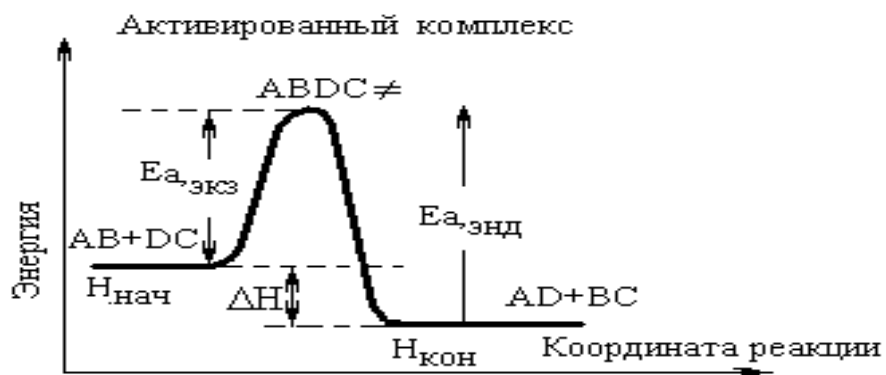
Энергетическая диаграмма реакции: а – *эндотермическая* реакция; б – *экзотермическая* реакция

$$\overrightarrow{E}_a - \overleftarrow{E}_a = \Delta_r H \Rightarrow \text{связь термодинамических и кинетических параметров}$$

Если $\Delta_r H_{\text{прямой реакции}} > 0 \Rightarrow \overrightarrow{E}_{\text{энд}} > \overleftarrow{E}_{\text{экз}} \Rightarrow$

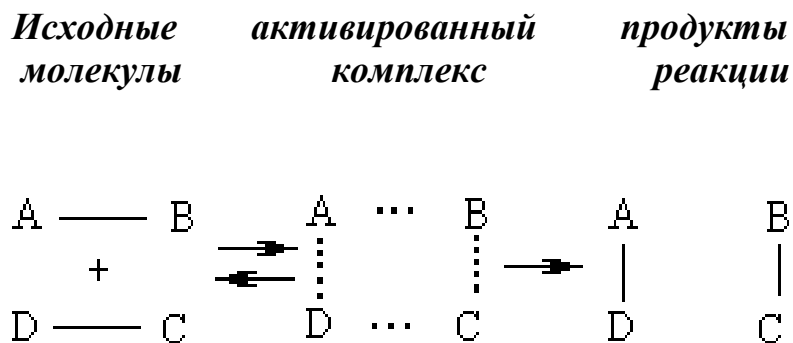
$$\frac{d \ln k_{\text{энд}}}{dT} > \frac{d \ln k_{\text{экз}}}{dT}$$

$\Rightarrow k_{\text{эндотерм.}}$ растет с температурой быстрее $k_{\text{экзотерм}}$ реакции.



Энергетическая диаграмма хода реакции с образованием активированного комплекса

Активированный комплекс – переходное состояние системы с максимальной энергией на пути реакции.

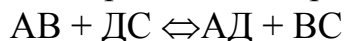


Для образования активированного комплекса необходима **избыточная энергия** E_a . Таким образом:

E_a - минимальная избыточная энергия по сравнению со средней энергией всех частиц, необходимая для перехода системы в состояние активированного комплекса.

Связь энергии активации с $\Delta_r H$.

Пусть протекает равновесная реакция:



• для прямой реакции:

$$\vec{k} = k_0 \cdot e^{-\frac{\vec{E}_a}{RT}} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln \vec{k}}{dT} = \frac{\vec{E}_a}{RT^2}$$

• для обратной реакции:

$$\overleftarrow{k} = k_0 \cdot e^{-\frac{\overleftarrow{E}_a}{RT}} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln \overleftarrow{k}}{dT} = \frac{\overleftarrow{E}_a}{RT^2}$$

Вычитая из первого уравнения второе, получим:

$$\frac{d \ln \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}}{dT} = \frac{\vec{E}_a}{RT^2} - \frac{\overleftarrow{E}_a}{RT^2},$$

$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K$ - выражение закона действия масс ,

где K – константа равновесия.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\vec{E}_a - \overleftarrow{E}_a}{RT^2}.$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2} \text{ - изобара Вант-Гоффа.}$$

Объединяя оба уравнения, имеем:

$$\overrightarrow{E}_a - \overleftarrow{E}_a = \Delta_r H \Rightarrow \text{связь термодинамических и кинетических параметров.}$$

Катализ. Катализаторы

Катализ:

ускорение реакции за счет введения дополнительного вещества – катализатора, состояние и масса которого в конце реакции остаются неизменными.

Kt (катализаторы) – *вещества, которые входят в состав активированного комплекса, а после распада его регенерируются в неизменном виде:*



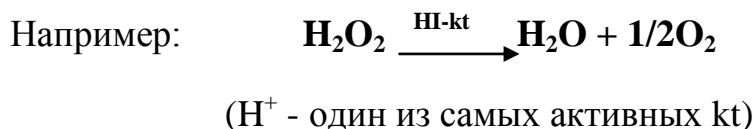
Энергетическая диаграмма некаталитической (1) и каталитической (2) реакции

Вывод:

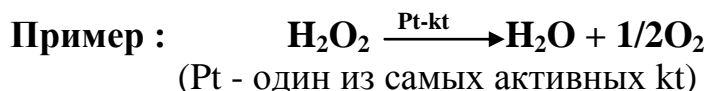
- Катализатор снижает E_a реакции, уменьшая энергию активированного комплекса.
- Увеличивает энтропию активации S_a .
- Небольшие количества Kt - резко ускоряют процесс.

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \cdot e^{S_a/R}$$

Гомогенный катализ – катализатор и все реагенты в одной фазе.

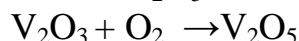
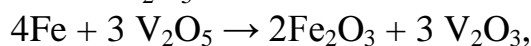


Гетерогенный катализ – реакция идет на поверхности Kt, который образует самостоятельную фазу.



Пример: Ванадиевая коррозия железа.

Продукты сгорания топлива (особенно мазута) содержат соединения ванадия, в частности V_2O_5



Таким образом, V_2O_5 не расходуется, служит переносчиком кислорода к железу, ускоряя процесс его окисления.

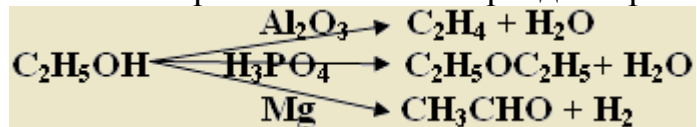
Ферментативный катализ - природные реакции, катализируемые ферментами: превращение крахмала в глюкозу, гидролиз эфиров, расщепление белков, брожение, дегидратация CO_2 из крови и др.

Ферменты – биологические катализаторы - полимеры (белки) или комплексы полимеров с низкомолекулярными соединениями.

В организме человека более 30 тысяч (!) ферментов

Особенности катализаторов:

■ **избирательность** – разные катализаторы дают разные продукты;



■ **специфичность** – для каждой реакции в организме человека – свой фермент.

(!) Kt – не изменяет $\Delta_r H$ и $\Delta_r G$: $\Delta_r G_{\text{нект}}^0 = \Delta_r G_{\text{кт}}^0$

$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p \Rightarrow$ **не влияет на равновесие, только ускоряет его достижение.**

ВЫВОД:

Катализаторы уменьшают E_a и увеличивает S_a , что приводит к увеличению скорости процесса.

Катализаторы ускоряют как прямую, так и обратную реакции.

Более 90% химических промышленных процессов проводят с применением катализаторов → экономия энергии, тепла, ресурсов, направленное получение продуктов.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, которая и служит реакционным пространством (поверхностью). Поэтому **первой особенностью** кинетики этих реакций является влияние **площади реакционной поверхности на скорость реакции**. Если **суммарная площадь поверхности равна S** , то **общая скорость гетерогенной реакции первого порядка** описывается уравнением:

$$v = k \cdot c_A \cdot S,$$

где c_A – концентрация реагента (газообразного или жидкого).

Единицы измерения скорости и константы скорости гетерогенной реакции **отличны** от таковых для гомогенной реакции.

Единица измерения скорости гетерогенной реакции – $[\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}]$, константы скорости реакции первого порядка – $[\text{м} \cdot \text{с}^{-1}]$.

Таким образом, если в реакции непосредственно участвует твердое вещество, то в кинетическое уравнение входит не его концентрация, а площадь его поверхности.

Удельная скорость реакции v_S - скорость, отнесенная к **единице площади реакционной поверхности**. Для реакции первого порядка описывается уравнением:

$$v_S = v/S = k \cdot c_A \quad [v] = [\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}]$$

В ходе реакции концентрация реагента в зоне реакции у поверхности c_S уменьшается по сравнению с его концентрацией в объеме c_V из-за расхода реагента и замедленного его подвода.

→ В уравнение скорости реакции входит **поверхностная концентрация** реагента c_S :

$$v = k \cdot c_S \cdot S$$

или

$$v_S = v/S = k \cdot c_S$$

Вторая особенность гетерогенных реакций:

скорость гетерогенной химической реакции зависит от скорости подвода реагента в зону химической реакции.

Наибольшее изменение концентрации реагента происходит в тонком слое около реакционной поверхности, называемом *диффузионным слоем*. Перенос вещества в этом слое осуществляется за счет диффузии.

Если скорость диффузии ниже скорости самой реакции $v_d \ll v$, то процесс лимитируется диффузией.

Если скорость диффузии достаточно высока $v_d \gg v$, то говорят о кинетическом контроле, т.е. процесс лимитируется собственно химической реакцией. Если v_d и v соизмеримы, то говорят о смешанном контроле.