

CATALIZA SI ENERGIA DE ACTIVARE

In teoria cinetica a gazelor , conditia ca o reactie chimica sa se produca , rezida in necesitatea realizarii ciocnirilor efective intre atomii sau moleculelor reactante .Viteza reactiei depinde de frecventa ciocnirilor , iar numarul moleculelor (Z) care sufera coliziune in unitatea de timp intr-un volum de 1 cm^3 , pentru o reactie bimoleculara , este redat printr-o relatie de tipul:

$$Z = \sigma_A \cdot \sigma_B \cdot \sqrt{8\pi kT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (1)$$

in care σ_A si σ_B sunt diametrele eficace ale moleculelor A , respectiv B.

Reactia se produce numai cand moleculele sunt activate , cand poseda un nivel energetic ridicat ca rezultat al unor ciocniri efective.

Intre moleculele in starea fundamentala si cele activate , se stabileste un echilibru caracteristic fiecarei temperaturi.

Conform teoriei Arrhenius , se poate exprima dependenta vitezei de reactie de temperatura , folosind ecuatia izocorei van't Hoff:

$$\ln K_v = \ln A + \frac{E}{RT} \quad (2)$$

sau exprimand sub forma exponentiala :

$$K_v = A e^{\frac{-E}{RT}} \quad (3)$$

in care E reprezinta energia de activare , adica diferenta de energie proprie moleculelor activate si a celor in stare fundamentala .

Valoarea constantei de viteza K_v creste aproape fara exceptie cu temperatura si deci energia de activare in cazul reactiilor activate termic este intotdeauna o cantitate de calcul pozitiv.

In procesul de activare creste atat viteza de deplasare a moleculelor , cat si energia de vibratie a atomilor care compun molecula ; activarea consta in marirea energiei cinetice si a celei intramoleculare , modificandu-se chiar starea electronica a moleculei prin trecerea electronilor pe nivele de energie mai inalta .

Pentru diferitele reactii bimoleculare, valorile lui Z calculate variaza intre 10^{11} - 10^{12} ·mol s⁻¹ si ele coincid numeric cu valorile factorului preexponential A determinat empiric cu ajutorul ecuatiei Arrhenius .Aceasta concordanta valorica nu are insa un caracter general .Limitarea teoriei ciocnirilor consta in faptul ca datele experimentale corespund satisfactor celor teoretice numai pentru reactii rapide si pentru un domeniu limitat de temperatura.Diferentele intre valorile lui A si Z constatate in cazul reactiilor lente , a determinat introducerea , in ecuatia constantei de viteza , a unui factor de probabilitate P , definit ca factor steric , a carui semnificatie se refera la faptul ca reactia poate avea loc numai daca , in afara energiei de activare necesara moleculelor care se ciocnesc , se realizeaza si o anumita conditie de orientare , a moleculelor , favorabila ciocnirilor .

Teoria ciocnirilor tine seama numai de energia de activare globala , distribuita in mod necunoscut intre moleculele reactante .Pentru declansarea reactiei este uneori necesar ca energia de activare sa fie concentrata sub forma de energie de vibratie sau de rotatie , in una sau in cateva din legaturile interatomice ale unuia din reactanti.

Teoria vitezelor absolute de reactie , ca ia in considerare repartizarea energiei in moleculele reactantilor , permite nu numai o abordare calitativa si cantitativa a datelor de cinetica chimica de reactie.

Starea de tranzitie sau complexul activat are toate proprietatile moleculelor obisnuite cu deosebirea ca unul din gradele de libertate , de vibratie este inlocuit cu o miscare de translatie univoca pe asa numita coordonata de rotatie.

Pentru un sistem $AB+C$, care poate duce la complex activat ($A...B...C$) , s-a calculat ca energia de activare este minima , daca structura complexului activat este liniara.Structuriel liniare sunt mai probabile in cazul prezentei legaturilor π ;cand sunt prezente legaturile σ configuratiile triunghiulare de complex activat sunt mai probabile.

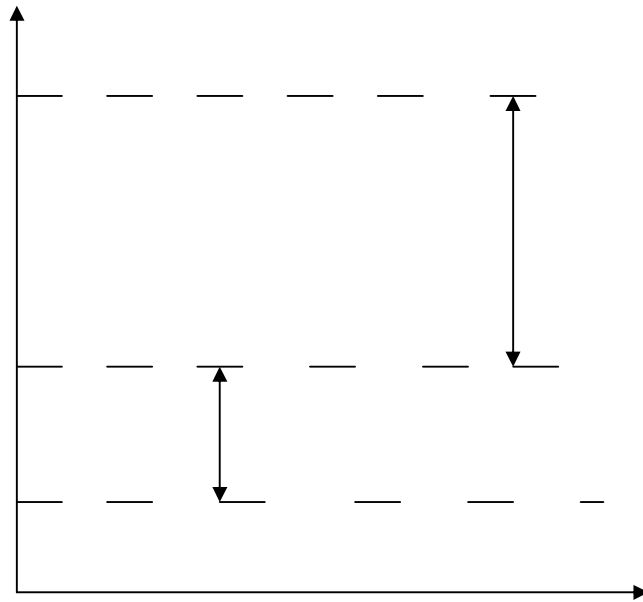


Fig. 1.1 Nivelul energetic al reactiei

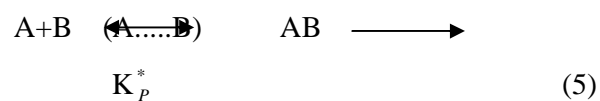
Complexii activati au o durata de existenta foarte mica, de ordinul 10^{-13} s , iar concentratiile lor sunt foarte reduse.

Viteza medie de trecere a complexului activat peste bariera de potential , in sensul descompunerii sale este descrisa de ecuatia:

$$v = \sqrt{\frac{KT}{2\pi m^*}} \quad (4)$$

unde m^* este masa efectiva a complexului activat.

Pentru o reactie bimoleculara , in baza celor de mai sus :



constanta de viteza se va scrie sub forma :

$$K_v = \frac{c^*}{c_A c_B} \cdot \frac{Kt}{h} = K_p^* \frac{KT}{h} \quad (6)$$

unde K_p^* reprezinta constanta de echilibru pentru formarea complexului activat.

Cand reactantii au structuri flexibile cu posibilitati mari de miscare de vibratie si rotatie, ΔS^* are o valoare pozitiva mare si reactia este rapida si invers.

Ecuatia lui Arrhenius se refera numai la reactii termice, in care invingerea barierei de potential este furnizata de activarea termica a moleculelor.

Procesele catalitice decurg cu o viteza mai mare decat cele necatalitice, pentru ca ele necesita o energie de activare mai scazuta. Reactia catalitica se produce prin etape intermediare la care participa catalizatorul, fiecare dintre aceste etape necesitand trecerea unei bariere energetice mai mici decat in cazul reactiei necatalitice.

Evaluand energia de activare a unei reactii, s-a constatat ca aceasta este mai mica decat suma energiilor legaturilor care se rup, adica la deplasarea pe coordonata de reactie, o parte din energia necesara pentru ruperea vechilor legaturi este compensata de energia eliberata la formarea celor noi.

Aceasta diferenta se poate exprima prin gradul de compensare definiti ca:

$$\chi = \frac{\sum D_i - E}{\sum D_i} \quad (7)$$

E fiind energia de activare, iar $\sum D_i$, suma energiilor care se rup in timpul reactiei.

Gradul de compensare determina reactivitatea substantelor in raport cu reactia examinata si depinde de structura electronica a reactantilor si a produsilor, de modificarea distantei si unghiurilor de valenta la formarea complexului activat. Rolul catalizatorului este de a mari gradul de compensare prin interactia sa cu reactantul, intrand in compozitia complexului activat al reactiei si formand complexi intermediari instabili.

in cazurile de cataliza eterogena, intervin fenomenele de absorbtieale moleculelor reactante pe suprafata si in porii catalizatorului. Campul electrostatic al suprafetei are ca efect o redistributie a energiei si a legaturilor din molecula reactanta, o

perturbare și o tensionare a acestora, o polarizare a moleculei, în urma căreia legăturile covalente sau slab polare capătă un caracter polar mai pronunțat. Molecula astfel activată devine mai reactivă, legăturile se pot rupe și se pot redistribui diferit între diferiții atomi. Din punct de vedere energetic, efectul global observabil, este o micșorare a energiei aparente de activare a reacției catalitice.

Procesele actalitice și necatalitice se supun acelorasi legi și se produc numai dacă sunt posibile termodinamic, independent de prezența sau absența catalizatorului; ele se deosebesc numai prin viteza cu care se atinge echilibrul de reacție.

Pentru o reacție $A \rightleftharpoons B$ care se poate produce în prezența sau absența de catalizator la o temperatură T , constanta de echilibru K_p depinde de variația energiei libere standard ΔG^0 conform relației:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

Admitând că într-un interval de timp suficient de mic, catalizatorul își păstrează activitatea inițială, prezența sa în sistemul de reacție nu trebuie să introducă nici o variație a mărimumi ΔG^0 și deci nu poate avea influența asupra valorii K_p . Catalizatorul prezent într-un sistem de reacție accelerează viteza de atingere a stării de echilibru dar nu produce modificări asupra echilibrului chimic al reacției sau efectului termic al reacției. Dacă studiem echilibrul reacției

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ în prezența sau absența de catalizator de platina, găsim că la $350^\circ C$, în absența catalizatorului, gradul de disociere al acidului iodhidric este 0,186, iar în prezența de catalizator 0,190

Conform concepției dinamice a echilibrului chimic, acesta se stabilește când vitezele de reacție izoterme sunt egale în ambele sensuri ale reacției.

Să considerăm reacția reversibilă:



În prezența catalizatorului de nichel, platin sau paladiu, benzenul se hidrogenează cu conversii mari de ciclohexan, la temperaturi de $100-180^\circ C$, ciclohexanul se dehidrogenează cu randamente mari formând benzen. Între

concentratiile de benzen , ciclohexan si hidrogen se stabilesc echilibre cu valori determinate pentru fiecare temperatura si pentru care :

$$K_p = \frac{k_v}{k_v}$$

Bibliografie:

- 1) Cataliza eterogena –E. Anghelescu , A. Szabo
- 2) Biofizica medicala –V. Vasilescu, EDP 1977
- 3)Introducere in chimie-fizica-Murgulescu vol 1, 1981,