

Ćwiczenie IX

KATALITYCZNY ROZKŁAD WODY UTLENIONEJ

opracowanie: Barbara Stypuła

Wprowadzenie

Celem ćwiczenia jest poznanie roli katalizatora w procesach chemicznych oraz prostego sposobu wyznaczenia wpływu katalizatora na szybkość reakcji.

1. Czynniki wpływające na szybkość reakcji

Zwiększenie szybkości reakcji można osiągnąć poprzez:

- zwiększenie stężeń reagentów,
- zwiększenie stałej szybkości k , (poprzez podwyższenie temperatury).
- wprowadzenie katalizatora.

Możliwość zwiększenia stężeń i ciśnienia - jest w praktyce ograniczona np. rozpuszczalnością reagentów, wytrzymałością aparatury. Podwyższenie temperatury zwiększa szybkość reakcji, ale w reakcjach egzotermicznych obniża wydajność.

Już w XIX wieku zauważono, że pewne substancje obecne w układzie reagującym mogą wpływać na przebieg reakcji, choć same w wyniku jej, nie ulegają przemianom chemicznym. Substancje te nazwano katalizatorami, a reakcje zachodzące pod wpływem takich substancji - reakcjami katalitycznymi. **Katalizatorem danej reakcji jest więc substancja, która wprowadzona do układu reagującego zwiększa szybkość tej reakcji, a sama nie ulega, w ostatecznym wyniku reakcji, przemianom chemicznym.**

Katalizator może stanowić jeden ze składników jednorodnej fazy (gazowej lub ciekłej) w której zachodzi reakcja - mówimy wówczas o katalizie homogenicznej, jednorodnej, jednofazowej.

Jeśli katalizator stanowi odrębną fazę w układzie reagującym to katalizowana reakcja przebiega na granicy faz i wówczas mamy do czynienia z katalizą niejednorodną (heterogeniczną, wielofazową). Najczęściej katalizator jest wtedy ciałem stałym, reakcja zaś przebiega pomiędzy substancjami gazowymi. Np. katalityczne syntezy NH_3 , SO_3 , CH_3OH .

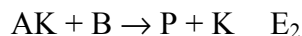
Reakcje katalizowane przebiegają zawsze przez stadium pośrednie, w których substraty reagują z katalizatorem tworząc związki przejściowe.

Reakcja bez katalizatora zachodzi zgodnie z ogólnym równaniem:

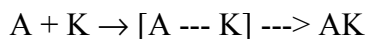


natomiast, w obecności katalizatora przebiega poprzez dwa etapy:

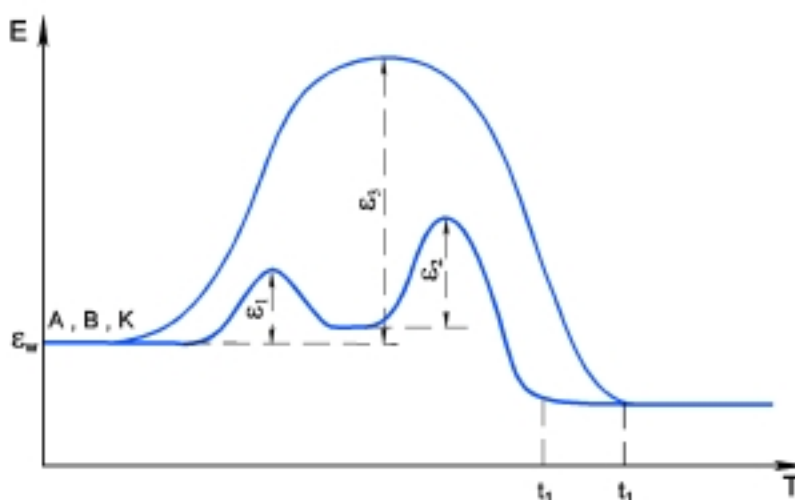




Należy pamiętać, że produkt przejściowy AK nie jest kompleksem aktywnym. Każda z pojedynczych reakcji przebiega przez stadium powstawania takiego kompleksu, (zgodnie z teorią kompleksu aktywnego):



Przyspieszenie reakcji przez katalizator polega na zmniejszeniu energii aktywacji, E_A , procesu chemicznego. Jeżeli reakcja bez katalizatora wymaga energii aktywacji E_A , to w obecności katalizatora K, dwie reakcje wykazują energię aktywacji E_1 i E_2 , przy czym każda z nich jest mniejsza od E_A . Na rys.1. pokazano wykres zmian energii dla reakcji prowadzonej w obecności katalizatora.



Rys.1. Wpływ katalizatora na szybkość reakcji.

Wzrost szybkości reakcji wynika z niższej energii aktywacji kolejnych etapów w porównaniu z energią aktywacji jednoetapowej przemiany bez katalizatora.

2. Katalizatory heterogeniczne

Reakcje przyspieszane przez katalizatory heterogeniczne przebiegają poprzez kilka etapów, wśród których można wyróżnić:

- transport substratów z wnętrza fazy ciekłej lub gazowej do powierzchni katalizatora – jest to etap najwolniejszy, kontrolowany przez szybkość dyfuzji, można go kontrolować poprzez zmianę szybkości mieszania,
- adsorpcję substratów na powierzchni katalizatora – kontrolowany przez szybkość adsorpcji,
- reakcję międzycząsteczkową substratów zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora – etap ten kontrolowany jest przez szybkość reakcji powierzchniowej,
- desorpcję produktów reakcji z powierzchni katalizatora do wnętrza fazy – etap ten, kontrolowany jest przez szybkość desorpcji.
- transport produktów reakcji od powierzchni katalizatora do wnętrza fazy – etap, podobnie, jak etap pierwszy, kontrolowany jest przez szybkość dyfuzji.

O sumarycznej szybkości reakcji decyduje szybkość etapu najwolniejszego.

3. Stała szybkości reakcji

Ważnym parametrem szybkości reakcji jest stała szybkości reakcji k . Jest ona wykładniczą funkcją odwrotności temperatury. Zależność ta podaje równanie Arrheniusa:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

A – wielkość stała dla danego układu,

E_A – energia aktywacji etapu,

T – temperatura,

R – stała gazowa.

Każdy etap ma swoją energię aktywacji. Energia aktywacji przyjmuje najwyższe wartości dla reakcji powierzchniowych ($E_A > 40 \text{ kJ/mol}$), dla procesów dyfuzji jej wartość jest znacznie niższa ($E_A < 17 \text{ kJ/mol}$). Doświadczalne badania zależności wpływu temperatury na szybkość reakcji pozwala na wyznaczenie energii aktywacji.

Po przekształceniu równania Arrheniusa otrzymujemy wyrażenie:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

Kreśląc graficznie zależność $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$, otrzymujemy prostą o równaniu $y = ax + b$, gdzie współczynnik nachylenia prostej odpowiada: $a = -\frac{E_A}{R}$, zaś punkt przecięcia prostej z osią OY : $b = \ln A$.

Jeżeli badamy zmiany stałej szybkości reakcji w szerokim zakresie temperatur – obserwuje się zmiany szybkości etapu, ograniczającego szybkość całego procesu.

4. Szybkość reakcji katalizowanych

Według Ostwalda szybkość reakcji katalizowanej w układzie homogenicznym (lub mikroheterogenicznym) można wyrazić równaniem:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 b)(a - x)^n$$

$\left. \begin{matrix} k_1 \\ k_2 \end{matrix} \right\}$ – stałe szybkości reakcji,

a – stężenie początkowe substratu,

x – stężenie produktu po czasie t ,

b – stężenie katalizatora,

n – rząd reakcji, dla reakcji katalizowanych przyjmuje często wartości ułamkowe, a nawet zerowe.

Równanie to można przedstawić w postaci:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^n + k_2b(a-x)^n$$

Szybkość reakcji jest równa sumie dwóch niezależnych od siebie procesów: jednego przebiegającego tak, jakby katalizator był nieobecny i drugiego, uzależnionego od katalizatora.

Jeżeli wyrażenie $(k_1 + k_2b)$ oznaczmy jako k' , to równanie kinetyczne przyjmie postać:

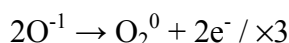
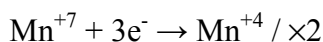
$$\frac{dx}{dt} = k'(a-x)^n$$

Wynik działania katalizatora przejawia się zmianą wartości stałej szybkości reakcji.

5. Zadanie i sposób wykonania

W ćwiczeniu tym będziemy oznaczać szybkość reakcji rozkładu wody utlenionej, bez katalizatora i w obecności katalizatora. Katalizatorem procesu jest brausztyn MnO_2 , który należy wytworzyć w wyniku reakcji manganianu VII potasu (nadmanganianu potasu), $KMnO_4$, z wodą utlenioną

w środoisku obojętnym. Reakcja ta przebiega zgodnie z równaniem:



Woda utleniona jest związkiem termodynamicznie nietrwałym i ulega rozkładowi na tlen i wodę :



Reakcja rozkładu wody utlenionej jest reakcją pierwszego rzędu, czyli przebiega zgodnie z równaniem kinetycznym pierwszego rzędu:

$$\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = kc_{H_2O_2}$$

Równanie to, po rozdzieleniu zmiennych i całkowaniu przyjmuje postać:

$$\ln c_{(H_2O_2)_t} = \ln c_0 - kt$$

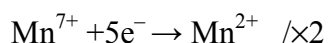
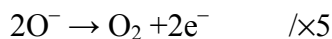
gdzie: c_0 – stężenie początkowe wody utlenionej,

c_t – stężenie po czasie t ,

Szybkość przebiegu reakcji (zarówno bez katalizatora jak i z katalizatorem), można śledzić oznaczając stężenie H_2O_2 w roztworze, po upływie różnych odstępów czasu.

Oznaczenie stężenia wody utlenionej w roztworze, po upływie czasu, należy przeprowadzić poprzez miareczkowanie roztworu wody utlenionej, roztworem $KMnO_4$ w środoisku kwaśnym.

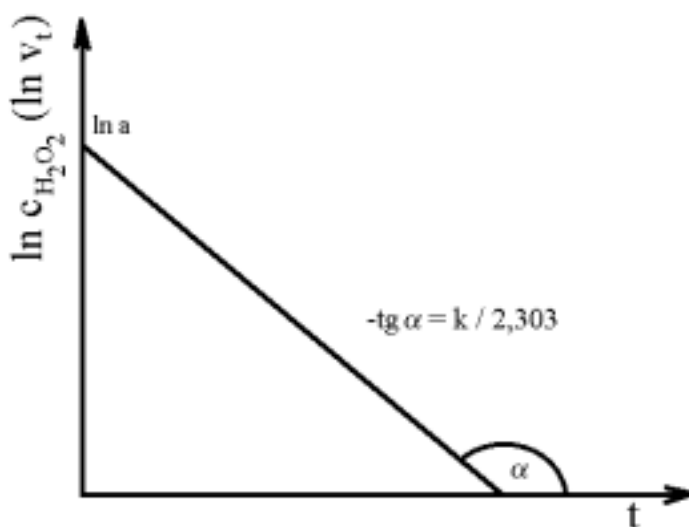
Reakcja, w czasie miareczkowania, przebiega według równania:



na podstawie którego obliczamy stężenie wody utlenionej c_A , w chwili t . Pamiętając, że stężenie wody utlenionej w chwili t jest wprost proporcjonalne do zużytej objętości KMnO_4 , można również równanie kinetyczne zapisać za pomocą objętości zużytego nadmanganianu, v :

$$\ln v_t = \ln v_0 - kt$$

Wykres zależności $\ln v_t = f(t)$, podobnie jak $\log c_A = f(t)$, jest linią prostą, której współczynnik kierunkowy jest równy $-k$.



Rys.2. Wykres zależności $\ln c = f(t)$.

5.1. Wykonanie ćwiczenia

1. Przygotować 50cm^3 roztworu H_2O_2 przez pięciokrotne rozcieńczenie perhydrolu (10cm^3 perhydrolu + 40cm^3 wody).
2. Do czterech erlenmayerek wlać po 150cm^3 wody destylowanej, po 50cm^3 roztworu buforu boranowego oraz po 5cm^3 wcześniej przygotowanego roztworu wody utlenionej.
3. Do trzech erlenmayerek dodać kolejno 1, 3 i 5cm^3 $0,02\text{M}$ KMnO_4 (aby powstał katalizator) i dokładnie wymieszać.
4. Po upływie 3–5 minut od momentu dodania katalizatora pobrać z każdej kolbki 5cm^3 roztworu, dodać 5cm^3 2M H_2SO_4 (w tym momencie odczytać czas) i miareczkować $0,02\text{M}$ KMnO_2 do uzyskania słabo różowego zabarwienia.
5. Próbki pobierać do miareczkowania w następujący sposób:
 - roztwór bez katalizatora – co 30 min przez 2 godziny,

- roztwór z dodatkiem 1cm^3 KMnO_4 – co 10 minut przez 1 godzinę,
- roztwór z dodatkiem 3cm^3 KMnO_4 – co 5 minut przez 40 minut,
- roztwór z dodatkiem 5cm^3 KMnO_4 – co 5 minut przez 30 minut

Wyniki zebrać w tabeli 1.

Sprawozdanie przygotować wg załączonego poniżej wzoru

KATALITYCZNY ROZKŁAD WODY UTLENIONEJ

Nazwisko:	Wydział:	Data:
Imię:	Grupa:	
	Zespół:	Ocena:

Wyniki pomiarów:

Podpis prowadzącego:

Tabela 1. Wyniki pomiarów

V_{KMnO_4} (katalizatora) [cm ³]	czas [s]	$v_t \text{KMnO}_4$ [cm ³]	$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$\ln c_{\text{H}_2\text{O}_2}$	V_{KMnO_4} [cm ³]	czas [s]	$v_t \text{KMnO}_4$ [cm ³]	$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$\ln c_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	0				3	0			
						300			
						600			
	1800					900			
						1200			
	3600					1500			
						1800			
	5400					2100			
	7200				2400				
1	0				5	0			
						300			
						600			
	600					900			
						1200			
	1200					1500			
						1800			
	1800					2100			
	2400								
	3000								
	3600								

Opracowanie wyników:

1. Dla każdej objętości katalizatora sporządzić wykres zależności $f(t) = \ln c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ i z nachylenia wykresów wyznaczyć stałe szybkości reakcji. Wyniki zebrać w tabeli 2.
2. Sporządzić wykres zależności $k = f(v_{\text{katalizatora}})$ i sprawdzić, czy jest linią prostą (spełnia równanie Ostwalda).

Tabela 2. Obliczone wartości stałej szybkości reakcji

V_{KMnO_4} (katalizatora) [cm ³]	k
0	
1	
3	
5	

Analiza wyników

Najważniejsze zagadnienia (pytania)

1. Szybkość reakcji chemicznej, definicja, czynniki wpływające na szybkość, stała szybkości, rząd reakcji.
2. Równanie kinetyczne reakcji I rzędu
3. Kataliza i jej rodzaje (jedno-, wielofazowa, mikroheterogeniczna, ujemna).
4. Zastosowanie katalizy w przemyśle.

Literatura

P.W. Atkins, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa 2001,

K. Pigoń, Z Ruziewicz, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1980,

M. Holtzer, A. Staronka, Chemia fizyczna – wprowadzenie, wyd. AGH, Kraków 2000.

Wykonano w ramach pracy własnej nr 10.10.170.245