

## Ćw. 3

### KATALITYCZNY ROZKŁAD WODY UTLENIONEJ

Ćwiczenie składa się z dwóch części

#### Część 3a

#### Cel ćwiczenia

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

#### Wprowadzenie

**Szybkość reakcji chemicznej** definiowana jest jako ubytek stężenia substratu lub przyrostu stężenia produktu w jednostce czasu. Podobnie jak w definicjach szybkości innych zjawisk ważna jest wielkość określająca kinetykę w danej chwili, tzn. wielkość rzeczywistą a nie średnią:

$$v = -\frac{dc}{dt} = +\frac{dx}{dt} \quad (1)$$

Rzeczywista szybkość reakcji jest pochodną stężenia substratu (ze znakiem minus) lub pochodną stężenia produktu względem czasu.

**Katalizator** jest to substancja, która zmienia np. szybkość reakcji chemicznej, nie ulegając przy tym wypadkowej zmianie. W przypadku katalizy dodatniej, jego rola polega na obniżeniu energii aktywacji poprzez stworzenie alternatywnej ścieżki reakcji, która umożliwia ominięcie wolnego etapu limitującego szybkość reakcji niekatalizowanej. W rezultacie w tej temperaturze następuje zwiększenie szybkości reakcji. Katalizatory mogą działać bardzo efektywnie np. energia aktywacji rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  w roztworze wynosi  $76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  i reakcja ta w temperaturze pokojowej przebiega bardzo powoli. Jeżeli do układu wprowadzimy niewielką ilość jonów jodkowych, energia aktywacji spada do  $57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a szybkość reakcji wzrasta 2000 razy.

Katalizę można podzielić na dwie grupy:

- a) **katalizę jednofazową (homogeniczną)**, gdy katalizator tworzy jedną fazę z układem reagującym
- b) **katalizę wielofazową (heterogeniczną)**, gdy katalizator tworzy odrębną fazę, najczęściej jest nią powierzchnia ciała stałego na której zachodzi reakcja katalityczna.

Pośrednią grupę reakcji katalitycznych stanowią tzw. **reakcje mikroheterogeniczne**, kiedy katalizator występuje wprawdzie w postaci innej fazy ale jest wysoce zdyspergowany. Do tego rodzaju katalizy zaliczamy również **reakcje enzymatyczne**.

Reakcja katalizowana przez katalizator przebiega w kilku etapach, wśród których można wyróżnić:

1. Transport substratów z wnętrza fazy ciekłej lub gazowej do powierzchni katalizatora. Etap ten jest kontrolowany przez szybkość dyfuzji, którą można regulować zmieniając szybkość mieszania
2. Adsorpcja substratów na powierzchni katalizatora. Etap ten jest kontrolowany przez szybkość adsorpcji,
3. Reakcja między cząsteczkami substratów zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora, których reaktywność w istotny sposób różni się od reaktywności swobodnych cząsteczek, ze względu na zmiany w gęstości elektronowej. Etap ten jest kontrolowany przez szybkość reakcji powierzchniowej.
4. Desorpcja produktów reakcji z powierzchni katalizatora. Etap ten jest kontrolowany przez szybkość desorpcji,
5. Transport produktów reakcji od powierzchni katalizatora do wnętrza fazy. Etap ten podobnie jak pierwszy, jest kontrolowany przez szybkość dyfuzji.

O szybkości sumarycznej reakcji decyduje szybkość etapu, który przebiega najwolniej. Stała szybkości każdego z powyższych etapów rośnie z temperaturą zgodnie z równaniem Arrheniusa.

gdzie:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

A – wielkość stała,  $E_a$ - energia aktywacji odpowiedniego etapu

W przypadku katalizy wielofazowej bardzo ważną rolę odgrywa proces adsorpcji reagujących cząsteczek na powierzchni katalizatora. Adsorpcja ta zachodzi w najbardziej aktywnych miejscach powierzchni, zwanych centrami aktywnymi. Jest to z reguły adsorpcja fizyczna, ponieważ adsorpcja chemiczna powoduje trwałe związanie reagującej cząsteczki z centrum aktywnym, co prowadzi do zatruwania katalizatora na skutek blokowania jego centrów aktywnych. Jeżeli reakcja katalizowana zachodzi między gazowymi reagentami, do opisu

adsorpcji cząsteczek substratów na stałym katalizatorze stosowana jest zwykle izoterma adsorpcji jednowarstwowej Langumira. W przypadku, gdy reakcja katalizowana przez stały katalizator zachodzi w roztworze do opisu adsorpcji stosuje się równanie Freundlicha.

Rząd reakcji katalizowanych za pomocą reakcji katalizowanych wykazuje różne anomalie: brak zgodności z rzędem przewidywanym na podstawie równania stechiometrycznego, niecałkowite wartości rzędu reakcji i zmiany jego wartości w zależności od rodzaju katalizatora. Przyczyną tego jest złożony mechanizm reakcji katalitycznych

Według Ostwalda szybkość katalizy homogenicznej jest lub mikroheterogenicznej można wyrazić równaniem:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2b)(a - x)^n \quad (3)$$

Gdzie:  $k_1$  i  $k_2$  – wielkości stałe

a- stężenie początkowe substratu

b- stężenie katalizatora

x – stężenie produktu po czasie t,

n – rząd reakcji

Prawą stronę równania (4) można rozdzielić na dwa człony:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = k_1(a - x)^n + k_2b(a - x)^n \quad (4)$$

Z równania (5) wynika, że szybkość reakcji jest równa sumie szybkości dwóch niezależnych od siebie procesów: jednego przebiegającego tak, jakby katalizator był nieobecny i drugiego uzależnionego od obecności katalizatora.

Jeżeli sumę  $(k_1+k_2b)$  oznaczyć przez  $k'$ , otrzyma się równanie kinetyczne reakcji rzędu n –tego

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = k(a - x)^n \quad (5)$$

Wynik końcowy działania katalizatora przejawia się zmianą wartości liczbowej stałej szybkości reakcji.

Przykładem katalizy mikroheterogenicznej jest reakcja rozkładu  $H_2O_2$  katalizowana przez koloidalny  $MnO_2$ . Jej przebieg można śledzić oznaczając przez miareczkowanie roztworem  $KMnO_4$  zmiany stężenia  $H_2O_2$  w trakcie reakcji. Reakcja rozkładu jest reakcją rzędu pierwszego, a zatem jej przebieg opisuje równanie

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (6)$$

W równaniu  $c_0$  oznacza początkowe stężenie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , natomiast  $c$  jest stężeniem  $\text{H}_2\text{O}_2$  po czasie  $t$ . Stężenia te są proporcjonalne do objętości roztworu  $\text{KMnO}_4$  zużytych do miareczkowania, czyli

$$\frac{c_0}{c} = \frac{V_0}{V_t} \quad (7)$$

a zatem

$$\ln \frac{V_0}{V_t} = kt \quad (8)$$

lub

$$\ln V_t = \ln V_0 - kt \quad (9)$$

Wykres zależności  $\ln V_t = f(t)$  jest linią prostą, której współczynnik kierunkowy wynosi  $(-k)$

### Zagadnienia do opracowania

1. Pojęcie szybkości reakcji chemicznej, stała szybkości, rząd reakcji, cząsteczkowość.
2. Równanie kinetyczne dla reakcji różnych rzędów, metody wyznaczania stałej szybkości reakcji.
3. Metody wyznaczania rzędu reakcji.
4. Zależność stałej szybkości reakcji od temperatury. Energia aktywacji.
3. Kinetyka reakcji katalizowanych, równanie Ostwalda.
4. Kataliza i jej rodzaje (kataliza jedno-, wielo- i mikroheterogeniczna, kataliza kwasowo-zasadowa, ujemna, autokataliza).
5. Mechanizm działania katalizatorów.
6. Zastosowanie katalizy w przemyśle.
7. Znajomość badanego układu:
  - a) reakcja rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
  - b) reakcja tworzenia katalizatora  $\text{MnO}_2$  z  $\text{KMnO}_4$ .
  - c) reakcja miareczkowania  $\text{H}_2\text{O}_2$  nadmanganianem potasu w środowisku kwaśnym.

### Literatura

1. Atkins P. W.: *Podstawy chemii fizycznej*, PWN, Warszawa 1999
2. Atkins P. W.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 2001
3. Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna*, PWN, Warszawa 1980,
4. *Chemia fizyczna*, Praca zbiorowa, PWN, Warszawa 1980, s. 848 - 860.

## Cześć A.

### Przyrządy:

- Kolbka 100cm<sup>3</sup> 2szt
- pipeta 25 cm<sup>3</sup> 1 szt
- pipeta 5cm<sup>3</sup> 1szt
- biureta 50 cm<sup>3</sup>
- stoper

### Odczynniki:

- 5 % roztwór H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- roztwór 0,05 M FeCl<sub>3</sub> +0,4 M HCl (katalizator reakcji)
- roztwór 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- roztwór 0,1 M HCl
- 0,1M KMnO<sub>4</sub>
- 0,1M MnCl<sub>2</sub>

Do kolbki wlewamy 25cm<sup>3</sup> 5 % roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 5cm<sup>3</sup> roztworu zawierającego 0.05 mola FeCl<sub>3</sub> i 0.4 mola HCl w litrze roztworu. W roztworze tym będzie przebiegać reakcja  $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 0.5O_2$  silnie przyspieszana obecnością jonów Fe<sup>3+</sup>. Z otrzymanego roztworu należy odpipetować 5 cm<sup>3</sup> i przenieść do erlenmajerki zawierającej 25 cm<sup>3</sup> 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 1cm<sup>3</sup> 0.1 M roztworu MnCl<sub>2</sub> (katalizator procesu miareczkowania). Zawartość erlenmajerki miareczkuje się 0.1M KMnO<sub>4</sub> do blad różowego, trwałego zabarwienia roztworu. Następne dwa miareczkowania przeprowadza się co pół godziny w analogiczny sposób. Wyniki pomiarów zamieścić w tabeli według wzoru przedstawionego poniżej

Objętość roztworu katalizatora V [cm <sup>3</sup> ]		
t [s]	V <sub>KMnO<sub>4</sub></sub> [cm <sup>3</sup> ]	ln V <sub>KMnO<sub>4</sub></sub>

### Literatura

1. Atkins P.W., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2001.
2. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1986.
3. Barrow G., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1978.

4. Brdička R, Podstawy chemii fizycznej, PWN, Warszawa

### Opracowanie wyników

1. Dla każdego z badanych układów narysować wykres zależności  $\ln V_{\text{KMnO}_4} = f(t)$  i z nachylenia wykresów wyznaczyć stałe szybkości reakcji
2. Wyniki obliczeń zebrać w tabeli
3. Wyliczyć stężenia  $\text{H}_2\text{O}_2$  w momencie pobierania próbek do miareczkowania

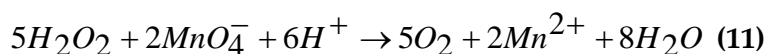
### Zagadnienia do opracowania

1. Pojęcie szybkości reakcji chemicznej, stała szybkości, rząd reakcji
2. Równanie kinetyczne dla reakcji pierwszego, drugiego rzędu, metody wyznaczania stałej szybkości reakcji
3. Kinetyka reakcji katalizowanych
4. Kataliza i jej rodzaje
5. Zastosowanie katalizy w przemyśle
6. Manganometria jako metoda analizy chemicznej (właściwości  $\text{KMnO}_4$ , przykłady oznaczeń manganometrycznych).

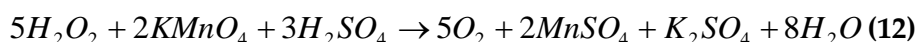
### **Oznaczenie nadlenku wodoru ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**

Nadlenek wodoru ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zachowuje się wobec manganianu potasu (VII) jako reduktor.

W kwaśnym środowisku redukuje on  $\text{KMnO}_4$  do  $\text{Mn}^{2+}$ , przy czym uwalnia się tlen.



czyli :



Reakcję tę katalizują jony  $\text{Mn}^{2+}$ ; pierwsze krople  $\text{KMnO}_4$  odbarwiają się bardzo powoli, lecz gdy stężenie jonów  $\text{Mn}^{2+}$  wzrośnie przebieg reakcji jest bardzo szybki. Ze wzrostem rozcieńczenia maleje trwałość  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Należy więc przeprowadzić miareczkowanie bezpośrednio po odpipetowaniu roztworu.

### **Obliczenie stężenia $\text{H}_2\text{O}_2$ w badanych próbkach**

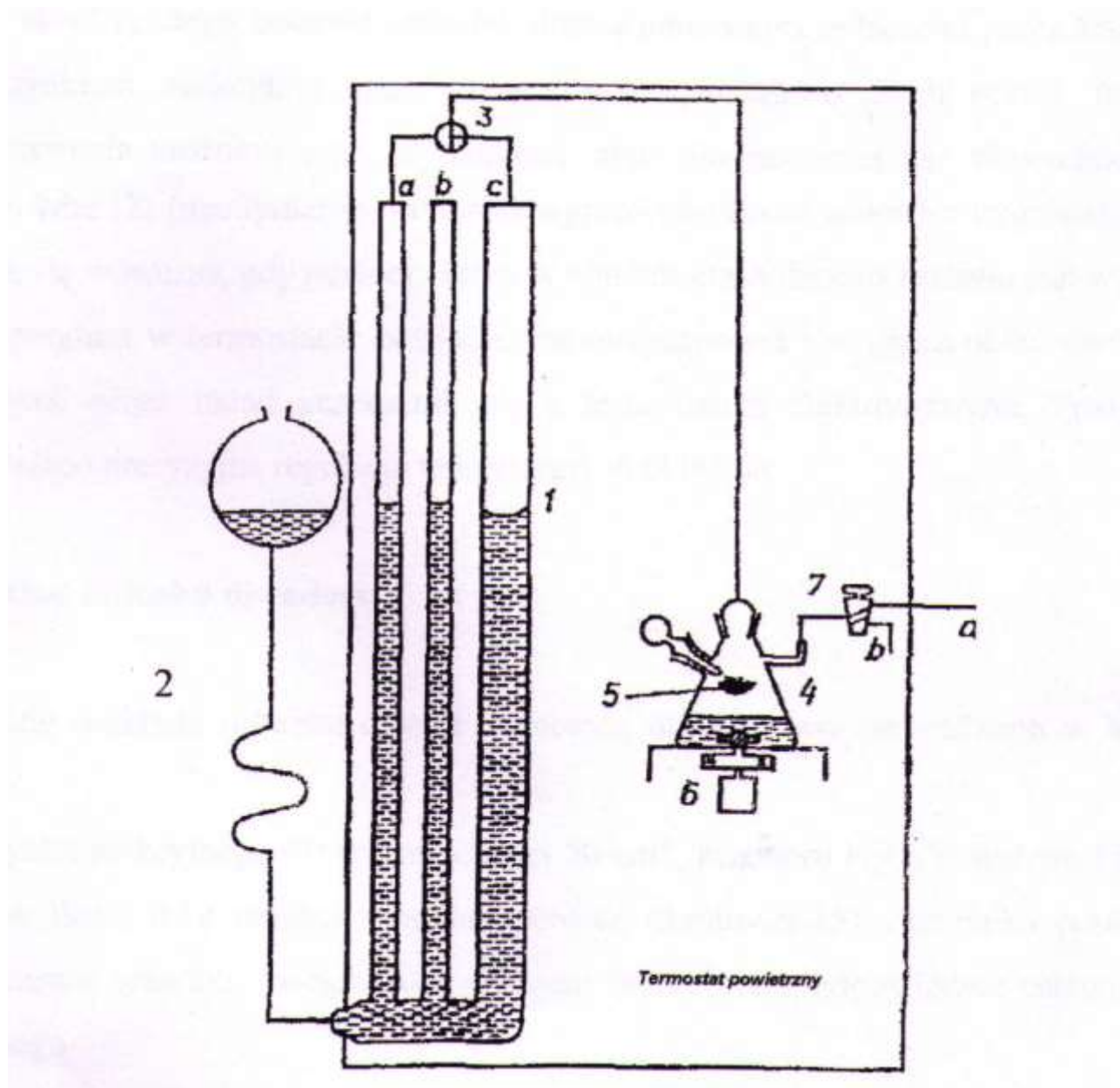
Jak wynika z równania reakcji **2 mole  $\text{KMnO}_4$**  odpowiadają **5 molom ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**. Należy więc przeprowadzić proste obliczenia stechiometryczne zgodnie z równaniem reakcji (12).



## Cześć B

### Wykonanie ćwiczenia

Aktywność otrzymanych katalizatorów w reakcji rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$  bada się przy pomocy aparatury przedstawionej na rysunku:



1. układ biuret gazowych
2. naczynko wyrównawcze
3. kran trójdrożny
4. naczynko reakcyjne
5. łyżeczka obrotowa

6. mieszadło magnetyczne

7. kran dwudrożny

Zasadniczym elementem tej aparatury jest naczynko reakcyjne (4), które połączone jest z dwoma zaworami odpowietrzającymi (7) i trójdrożnym zaworem rozdzielającym (3). Zawór odpowietrzający umożliwia wyrównanie ciśnienia w aparaturze z ciśnieniem panującym na zewnątrz oraz umożliwia napełnienie aparatu dowolnym gazem. Zawór trójdrożny pozwala na połączenie naczynka z jednym z dwóch zestawów biuret gazowych (1). W skład każdego zestawu wchodzi biureta porównawcza o identycznej średnicy. Do wyrównania poziomy cieczy w biuretach służy umieszczone na prowadnicy naczynko wyrównawcze (2) (manipulatory zaworów wyprowadzone są na zewnątrz termostatu). odczytu dokonuje się wówczas, gdy poziom cieczy w obu biuretach danego zestawu jest wyrównany.

Do naczynka reakcyjnego wprowadzić 50 cm<sup>3</sup> roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o stężeniu podanym przez prowadzącego zajęcia. Węgiel w ilości 0,5 g. umieścić na łyżeczce obrotowej.

Naczynko pomiarowe po wprowadzeniu łyżeczki połączyć z układem biuret poprzez odpowiednie ustawienie kranu trójdrożnego.

Katalizator wprowadza się do roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przez obrót łyżeczki.

Czas reakcji mierzy się od momentu wsypania próbki do roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> intensywnie mieszanego przy pomocy mieszadła magnetycznego.

Ilość tlenu wydzielanego w reakcji rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> odczytuje się przy ciśnieniu atmosferycznym (tzn. wyrównując poziom cieczy w biuretach przez zmianę położenia naczynia wyrównawczego).

Po zakończeniu pomiaru, aparat należy zapowietrzyć.

Wyznaczenie objętości otrzymanego tlenu

$$V_c = b \cdot L_{odcz}$$

gdzie:

$V_c$  – całkowita objętość wydzielonego tlenu

$L_{odcz}$  – wielkość odczytana z biurety

$b$  – stała kalibracyjna, dla dużej biurety wynosi  $b=1,45198$ ; dla małej –  $b=0,27344$ .

Następnie należy wyliczyć rzeczywistą objętość tlenu:

$$V_{O_2} = f_{O_2} \cdot V_c$$

przy czym:

$$f_{O_2} = \frac{p_{atm} - p_{H_2O}^{\circ}}{p_{atm}}$$

gdzie:

$p_{atm}$  - ciśnienie atmosferyczne (odczytać ze strony [www.krakow.infometeo.pl](http://www.krakow.infometeo.pl) )

$p_{H_2O}^{\circ}$  - prężność nasyconej pary wodnej w temperaturze pomiaru (31,86 hPa)

Ilość otrzymanego tlenu wylicza się z równania:

$$n_{O_2} = \frac{(p_{atm} - p_{H_2O}^{\circ}) \cdot V_{O_2}}{10RT}$$

gdzie:

$R$  – stała gazowa

$T$  – temperatura pomiaru

Liczbę moli nadtlenku diwodoru oblicza się ze wzoru:

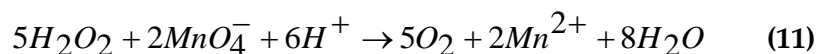
$$n_{H_2O_2} = c_{pocz} \cdot 25 - 2n_{O_2}$$

$c_{pocz}$  – stężenie początkowe w  $mmol/cm^3$

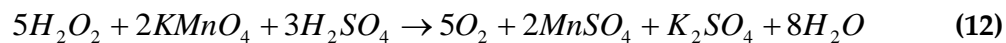
### Oznaczenie nadlenku wodoru (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Nadlenek wodoru (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) zachowuje się wobec manganianu potasu (VII) jako reduktor.

W kwaśnym środowisku redukuje on KMnO<sub>4</sub> do Mn<sup>2+</sup>, przy czym uwalnia się tlen.



czyli :



Reakcję tę katalizują jony  $Mn^{2+}$ ; pierwsze krople  $KMnO_4$  odbarwiają się bardzo powoli, lecz gdy stężenie jonów  $Mn^{2+}$  wzrośnie przebieg reakcji jest bardzo szybki. Ze wzrostem rozcieńczenia maleje trwałość  $H_2O_2$ . Należy więc przeprowadzić miareczkowanie bezpośrednio po odpipetowaniu roztworu.

#### **Obliczenie stężenia $H_2O_2$ w badanych próbkach**

Jak wynika z równania reakcji **2 mole  $KMnO_4$**  odpowiadają **5 molom ( $H_2O_2$ )**. Należy więc przeprowadzić proste obliczenia stechiometryczne zgodnie z równaniem reakcji (12).