KATALITYCZNY ROZKŁAD WODY UTLENIONEJ

**Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie stałej szybkości reakcji rozkładu wody H2O2 w obecności różnych ilości katalizatora (MnO2) oraz w roztworze bez katalizatora.

**Wprowadzenie**

Według najbardziej ogólnej definicji, szybkość reakcji można wyrazić jako pochodną postępu reakcji chemicznej (a więc zmiany reagentów) po czasie:



gdzie: νi – współczynnik stechiometryczny i-tego reagenta

ni – liczba moli i-tego reagenta

Postęp reakcji jest taki sam dla wszystkich reagentów, a ponieważ liczba moli jest różna dla różnych reagentów w definicji należy uwzględnić współczynnik stechiometryczny danego reagenta. Jeżeli reakcja zachodzi w stałej objętości to można przedstawić szybkość reakcji jako zmianę stężenia dc danego reagenta w przedziale czasu (t, t+dt):

 [mol/dm3 ·s]

Ponieważ przyjęto, że szybkość reakcji ma zawsze wartość dodatnią, więc w zależności od tego czy jest rozważana jako ubytek substratu czy przyrost stężenia produktu w równaniu (1) pojawia się znak – lub +.

Na drodze doświadczeń wykazano, że szybkość reakcji chemicznych można przedstawić jako funkcję stężeń reagentów. I tak dla reakcji o równaniu:

A + B → C + D (2)

można zapisać równanie kinetyczne postaci:

V = k · c · c · c · c (3)

gdzie: k – stała szybkości reakcji zależna od temperatury

 - rząd reakcji ze względu kolejno na substancję A, B, C i D

Całkowity rząd reakcji jest sumą wykładników potęgowych:

n =  

Wartości współczynników potęgowych wyznacza się eksperymentalnie, czasami są one równe współczynnikom stechiometrycznym przy odpowiednich reagentach w równaniu reakcji, chociaż najczęściej tak nie jest. Rząd reakcji może przyjmować wartości dodatnie, ujemne, całkowite, ułamkowe lub zero(głównie w reakcjach heterogenicznych). Pojęciem często mylonym z rzędem reakcji jest cząsteczkowość. Termin ten określa liczbę cząsteczek uczestniczących w elementarnej przemianie chemicznej. A zatem dla reakcji zapisanej w sposób sumaryczny za pomocą równania stechiometrycznego, która w rzeczywistości może przebiegać przez szereg przemian elementarnych cząsteczkowość nie jest równa sumie współczynników stechiometrycznych w równaniu reakcji. Tylko w przypadku reakcji biegnących jednoetapowo suma współczynników stechiometrycznych i cząsteczkowość pokrywają się.

Poniżej przedstawiono najprostsze równania opisujące reakcję rzędu pierwszego.

Szybkość reakcji pierwszego rzędu jest wprost proporcjonalna do chwilowego stężenia substratu A(dla równania reakcji 2):

V =  = ==  = k · c

Zakładając νA = 1:

 = k · cA

Rozdzielając zmienne i całkując obustronnie:

lncA = -kt + const

dla t=0 cA=a a więc stała const = lna

ln= -kt

2,303 log= kt

log cA = log a - t

Zależność ta jest funkcją typu y = ax + b. Na jej podstawie można sporządzić wykres log cA = f(t), gdzie ze współczynnika nachylenia prostej można wyznaczyć stałą szybkości reakcji k Równanie reakcji I-go rzędu można przedstawić również biorąc: a - cA = x, wówczas cA = a – x, co daje wyrażenie na szybkość reakcji postaci:



co po całkowaniu i przekształceniu daje wyrażenie na stałą szybkości reakcji postaci:

k = 

Cechami charakterystycznymi reakcji I rzędu są:

* Wykładnicze zmiany stężeń reagentów
* Wymiarem stałej szybkości reakcji I-szego rzędu jest [s-1]
* Stała szybkości reakcji nie zależy od stężenia

Zgodnie z danymi doświadczalnymi do reakcji I-go rzędu należą:

1. Homogeniczne reakcje jednocząsteczkowe np. reakcja rozkładu H2O2
2. Reakcje dwucząsteczkowe przebiegające przy dużym nadmiarze jednego z reagentów(którego stężenie pozostaje praktycznie stałe w czasie) np. reakcje hydrolizy estrów
3. Reakcje złożone z kilku elementarnych reakcji z których najwolniejszą jest reakcja I-szego rzędu.

Zależność stałej szybkości reakcji od temperatury przedstawia równanie Arrheniusa:

 (2)

k0 – wielkość stała, Ea- energia aktywacji reakcji jednoetapowej

Wykorzystując zlogarytmowaną postać tego równania można wyznaczyć energię aktywacji badanych reakcji.

**Katalizator** jest to substancja która przyspiesza reakcję chemiczną, nie ulegając przy tym wypadkowej zmianie. Jego rola polega na obniżeniu energii aktywacji poprzez stworzenie alternatywnej ścieżki reakcji, która umożliwia ominięcie wolnego etapu limitującego szybkość reakcji niekatalizowanej. W rezultacie w danej temperaturze następuje zwiększenie szybkości reakcji. Katalizatory mogą działać bardzo efektywnie np. energia aktywacji rozkładu H2O2 w roztworze wynosi 76 kJ⋅mol-1 i reakcja ta w temperaturze pokojowej przebiega bardzo powoli. Jeżeli do układu wprowadzimy niewielką ilość jonów jodkowych, energia aktywacji spada do 57 kJ⋅mol-1, a szybkość reakcji wzrasta 2000 razy.

Katalizę można podzielić na dwie grupy:

1. **katalizę jednofazową (homogeniczną)**, gdy katalizator tworzy jedną fazę z układem reagującym
2. **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

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 może przyjmować wartości niecałkowite i może zmieniać się w zależności od rodzaju użytego katalizatora. Przyczyną tego jest złożony mechanizm reakcji katalitycznych.

Według Ostwalda szybkość katalizy homogenicznej lub mikroheterogenicznej można wyrazić równaniem:

 (3)

Gdzie: k1i k2 –wielkości stałe

1. stężenie początkowe substratu
2. stężenie katalizatora

x – stężenie produktu po czasie t,

n –rząd reakcji

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

 (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 *(k1+k2b)* oznaczyć przez k′, otrzyma się równanie kinetyczne reakcji rzędu n –tego

 (5)

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

Przykładem katalizy mikroheterogenicznej jest reakcja rozkładu H2O2: H2O2 ↔ H2O + 1/2O2 która może być katalizowana przez koloidalny MnO2 lub przez jony Fe3+. Jej przebieg można śledzić oznaczając przez miareczkowanie roztworem KMnO4 zmiany stężenia H2O2 w trakcie reakcji. Podczas miareczkowania ma miejsce następująca reakcja:

5H2O2 + 2KMnO4 + 3H2SO4 → MnSO4 + K2SO4 + 8H2O + 5O2

Sama reakcja rozkładu nadtlenku wodoru jest reakcją rzędu pierwszego, a zatem jej przebieg opisuje równanie

 (6)

W równaniu a oznacza początkowe stężenie H2O2, natomiast c jest stężeniem H2O2 po czasie t. Stężenia te są proporcjonalne do objętości roztworu KMnO4 zużytych do miareczkowania, czyli

 (7)

a zatem

 (8)

lub

 (9)

Wykres zależności ln Vt= f(t) jest linią prostą, której współczynnik kierunkowy wynosi (-k).

**WARIANT A**

**Wykonanie ćwiczenia**

Odczynniki

* 30% roztwór H2O2 (perhydrol),
* bufor boranowy,
* 1M H2SO4,
* 0,02 M KMnO4

1. Przygotować 50 cm3 6 % roztworu H2O2 przez pięciokrotne rozcieńczenie perhydrolu.
2. Przygotować roztwór buforowy: zmieszać 180cm3 0,2M H3BO3 i 20cm3 0,05M Na2BO4O7)
3. Do czterech erlenmajerek wlać po 150cm3 wody destylowanej i 50cm3 buforu boranowego oraz 5cm3 6% roztworu H2O2. Do trzech erlenmajerek dodać kolejno 2, 5, i 8 cm3 0,02 M roztworu KMnO4­(katalizator) i dokładnie wymieszać. Do czwartej erlenmajerki dodać zamiast katalizatora 5cm3 wody destylowanej.
4. Po upływie 3 -5 minut od momentu dodania katalizatora pobrać z każdej erlenmajerki 10cm3 roztworu, dodać 10cm3 1,0M kwasu siarkowego(VI) (w tym momencie należy odczytywać czas) i miareczkować 0,02M KMnO4 do słabego różowego zabarwienia, oznaczając w ten sposób aktualne stężenie H2O2 w roztworze.
5. Kolejne próbki do miareczkowania należy pobierać w następujący sposób:

* Roztwór bez katalizatora – co 30 minut przez 2 godziny
* Roztwór z dodatkiem 5 cm3 KMnO4 – co 10 minut przez 90 minut
* Roztwór z dodatkiem 8 cm3 KMnO4 – co 5 minut przez 40 minut
* Roztwór z dodatkiem 10 cm3 KMnO4 – co 3 minut przez 30 minut

Wyniki pomiarów zebrać w tabelach

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Objętość roztworu katalizatora V [cm3] | | |
| t [s] | [cm3] |  |
|  |  |  |

**Opracowanie wyników**

1. Dla każdego z badanych układów narysować wykres zależności lnVKMnO4= f(t) i z nachylenia wykresów wyznaczyć stałe szybkości reakcji
2. Wyniki obliczeń zebrać w tabeli
3. Zbadać wpływ stężenia katalizatora na szybkość reakcji. Według Ostwalda stała szybkości jest liniową funkcją stężenia katalizatora. Ponieważ katalizatorem rozkładu wody utlenionej MnO2 utworzony z KMnO4, stężenie katalizatora jest proporcjonalne do objętości dodanego roztworu KMnO4. W związku z tym sprawdzenie słuszności równania Ostwalda sprowadza się do stwierdzenia czy wykres k = f(Vkat) jest linią prostą.
4. Przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników i wyjaśnić ewentualne odstępstwa od prawa Ostwalda

# Zagadnienia do opracowania

1. Pojęcie szybkości reakcji chemicznej, stała szybkości, rząd reakcji, cząsteczkowość.
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 KMnO4, przykłady oznaczeń manganometrycznych).

WERSJA B:

**Przyrządy:**

* Kolbka 100cm3 2szt
* pipeta 25 cm3 1 szt
* pipeta 5cm3 1szt
* biureta 50 cm3
* stoper

Odczynniki:

* 5 % roztwór H2O2
* roztwór 0.05 M FeCl3 +0.4 M HCl (katalizator reakcji)
* roztwór 2M H2SO4
* roztwór 0.1 MHCl
* 0.1M KMnO4
* 0.1M MnCl2

## Wykonanie ćwiczenia

Do kolbki wlewamy 25cm3 5 % roztworu H2O2 i 5cm3 roztworu zawierającego 0.05 mola FeCl3 i 0.4 mola HCl w litrze roztworu. W roztworze tym będzie przebiegać reakcja  silnie przyspieszana obecnością jonów Fe3+. Z otrzymanego roztworu należy odpipetować 5cm3 i przenieść do erlenmajerki zawierającej 25cm3 2 M H2SO4 i 1cm3 0.1 M roztworu MnCl2 (katalizator procesu miareczkowania). Zawartość erlenmajerki miareczkuje się 0.1M KMnO4 do bladoróżowego, 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 [cm3] | | |
| t [s] | [cm3] |  |
|  |  |  |

**Opracowanie wyników**

1. Dla każdego z badanych układów narysować wykres zależności lnVKMnO4= f(t) i z nachylenia wykresów wyznaczyć stałe szybkości reakcji
2. Wyniki obliczeń zebrać w tabeli
3. Zbadać wpływ stężenia katalizatora na szybkość reakcji. Według Ostwalda stała szybkości jest liniową funkcją stężenia katalizatora. Ponieważ katalizatorem rozkładu wody utlenionej MnO2 utworzony z KMnO4, stężenie katalizatora jest proporcjonalne do objętości dodanego roztworu KMnO4. W związku z tym sprawdzenie słuszności równania Ostwalda sprowadza się do stwierdzenia czy wykres k = f(Vkat) jest linią prostą.
4. Przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników i wyjaśnić ewentualne odstępstwa od prawa Ostwalda

# Zagadnienia do opracowania

1. Pojęcie szybkości reakcji chemicznej, stała szybkości, rząd reakcji, cząsteczkowość.
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 KMnO4, przykłady oznaczeń manganometrycznych).

##### 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