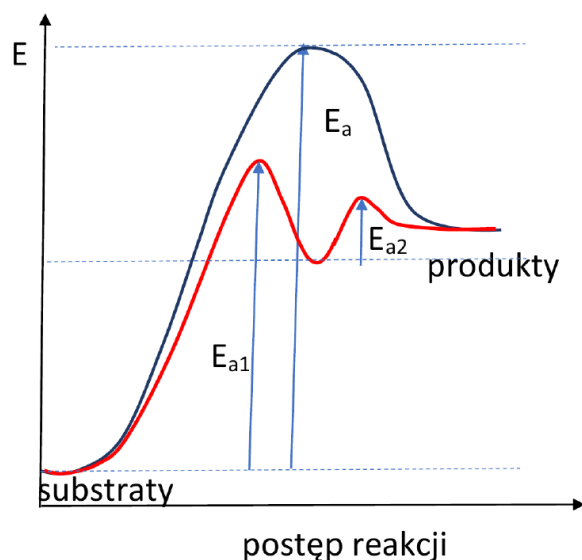


Katalityczny rozkład wody utlenionej

Kataliza homo- i heterogeniczna

Zwiększenie szybkości reakcji można osiągnąć poprzez zwiększenie stężeń lub ciśnień cząstkowych reagentów, podwyższenie temperatury oraz wprowadzenie katalizatora. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność reagentów i wytrzymałość aparatury możliwość zwiększenia stężeń i ciśnienia jest jednak ograniczona. W przypadku reakcji egzotermicznych podwyższenie temperatury prowadzi do niższej wydajności. Kataliza jest to zjawisko polegające na zwiększeniu szybkości reakcji chemicznej i/lub skierowaniu reakcji na jedną z kilku możliwych termodynamicznie dróg prowadzących do różnych produktów w obecności niewielkich ilości substancji zwanych katalizatorami. Substancje te biorą udział w reakcji, nie są jednakże zużywane w jej trakcie i nie występują w jej równaniu stechiometrycznym. Użycie katalizatorów nie zmienia wydajności reakcji, wpływa jedynie na szybkość dochodzenia układu do stanu równowagi chemicznej. Przyspieszenie reakcji przez katalizator polega na zmniejszeniu energii aktywacji w porównaniu z reakcją niekatalizowaną. Ilustruje to poniższy wykres:



Na powyższym schemacie przedstawiono przebieg zmian energii przy przejściu substratów w produkty. Zderzenie dwóch cząsteczek substratów prowadzi do zajścia reakcji tylko wtedy, gdy suma energii kinetycznej obu cząsteczek jest większa od energii aktywacji (E_a). W obecności katalizatora bariera energetyczna, którą muszą pokonać cząsteczki, jest znacznie niższa ($E_{a1} + E_{a2}$). Im mniejsza energia aktywacji procesu, tym

(w danej temperaturze) więcej cząsteczek spełnia ten warunek, a więc tym szybciej przebiega reakcja. Katalizatory mogą działać bardzo efektywnie, np. niewielki dodatek jonów jodkowych do H_2O_2 zwiększa szybkość rozkładu nadtlenu wodoru dwa tysiące razy. Katalizator wpływa jedynie na szybkość reakcji, ale tylko reakcji termodynamicznie możliwej. Nie jest on w stanie spowodować zajścia reakcji termodynamicznie niemożliwej ani też wpływać na wartość stałej równowagi. W przypadku reakcji odwracalnych katalizator w takim samym stopniu wpływa na szybkość reakcji przebiegającej w prawo jak i reakcji przebiegającej w lewo. Katalizator może również zmniejszać szybkość reakcji, gdy przebiega ona zbyt gwałtownie. W związku z tym wyróżniamy katalizę dodatnią i katalizę ujemną oraz odpowiednio katalizatory dodatnie (określane skrótowo katalizatorami) i katalizatory ujemne (inhibitory).

Zależnie od stanu skupienia reagujących substancji i katalizatorów oraz liczby obecnych w układzie faz procesy katalityczne dzielimy na dwie grupy:

- a) Katalizę homogeniczną (jednofazową), gdy katalizator tworzy jedną fazę z reagującym układem. Przykładem takiej katalizy może być utlenianie SO_2 do SO_3 w komorowej metodzie produkcji kwasu siarkowego(VI), które przebiega w obecności NO_2 pełniącego rolę katalizatora.
- b) Katalizę heterogeniczną, gdy katalizator tworzy odrębną fazę: najczęściej jest nią powierzchnia ciała stałego, na której zachodzi reakcja katalityczna. Najczęściej stosowane katalizatory w fazie stałej to:
 - ❖ nikiel powszechnie używany w produkcji wodoru;
 - ❖ platyna stosowana w produkcji amoniaku oraz przetwarzaniu ropy naftowej;
 - ❖ pallad katalizujący ponad 90 reakcji organicznych, w tym produkcję kwasów karboksylowych, estrów, amidów, olefin, itd.

Reakcje przyspieszane przez katalizatory heterogeniczne przebiegają poprzez kilka etapów, a o sumarycznej szybkości reakcji decyduje szybkość etapu najwolniejszego. Wśród etapów procesu katalitycznego wyróżnić można:

- ❖ transport substratów z wnętrza fazy ciekłej lub gazowej do powierzchni katalizatora – jest to zazwyczaj etap najwolniejszy, uzależniony od szybkości dyfuzji. Można nim sterować zmianą szybkości mieszania;

- ❖ adsorpcje substratów na powierzchni katalizatora – jest to etap uzależniony od szybkości procesu adsorpcji;
- ❖ reakcje między cząsteczkami substratów zaadsorbowanych na powierzchni katalizatora – jest to etap uzależniony od szybkości reakcji powierzchniowej;
- ❖ desorpcje produktów reakcji z powierzchni katalizatora do wnętrza fazy – jest to etap uzależniony od szybkości procesu desorpcji;
- ❖ transport produktów reakcji od powierzchni katalizatora do wnętrza fazy - podobnie jak transport substratów z wnętrza reagującej mieszaniny do powierzchni katalizatora etap ten jest uzależniony od szybkości dyfuzji.

W przypadku katalizy heterogenicznej bardzo ważną rolę odgrywa proces adsorpcji reagujących cząsteczek na powierzchni katalizatora. Adsorpcja, zachodząca w najbardziej aktywnych miejscach powierzchni zwanych centrami aktywnymi, ma z reguły charakter fizyczny. Adsorpcja chemiczna powodowałaby bowiem trwałe związanie reagującej cząsteczki z centrum aktywnym, co prowadziłoby do zatrucia 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 postaci:

$$a = a_m \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Gdzie: a - oznacza ilość zaadsorbowanej substancji, a_m - maksymalna ilość zaadsorbowanej substancji przypadająca na jeden gram adsorbentu, a K to stała eksperymentalna.

W przypadku, gdy reakcja katalizowana przez stały katalizator zachodzi w roztworze do opisu adsorpcji stosuje się izotermę Freundlicha postaci:

$$a = kc^{\frac{1}{n}}$$

Gdzie: k i n to parametry empiryczne.

Do podstawowych właściwości katalizatorów należą:

- a) aktywność (miara szybkości reakcji) proporcjonalna do wielkości obniżenia energii aktywacji danej reakcji;

- b) selektywność polegająca na zdolności katalizatora do obniżenia energii aktywacji jednej tylko reakcji z kilku reakcji termodynamicznie możliwych;
- c) stabilność (żywoćność katalizatora w czasie jego eksploatacji) związana ze zmianą jego struktury krystalicznej prowadząca do znacznego zmniejszenia liczby centrów aktywnych i utraty aktywności katalitycznej;
- d) zakres temperaturowy efektywnego działania katalizatora.

Katalizator w fazie stałej składa się z kilku elementów:

1. nośnika, którego zadaniem jest zwiększenie wytrzymałości mechanicznej i termicznej katalizatora oraz zwiększenie powierzchni fazy aktywnej. Do najczęściej stosowanych nośników należą tlenki metali;
2. fazy aktywnej zawierającej centra aktywne. Najczęściej stosowane fazy aktywne to metale;
3. promotorów modyfikujących strukturę fizyczną i elektronową substancji aktywnej oraz hamujących jej niekorzystne przemiany fazowe. Najczęściej stosowane promotory to ZrO_2 , HCl oraz MgO.

Kinetyka reakcji katalitycznych

Z powodu złożonego mechanizmu reakcji katalitycznych ich rząd przyjmuje wartości niecałkowite oraz zmienia się w zależności od rodzaju użytego katalizatora.

Według Ostwalda szybkość katalizy homogenicznej lub mikroheterogenicznej można wyrazić równaniem:

$$-\frac{dc}{dt} = (k + k_k + c_k)c^n$$

Gdzie: c - oznacza stężenie substratu, c_k - to stężenie katalizatora, k to stała szybkości reakcji biegnącej bez udziału katalizatora, k_k - oznacza stałą szybkości reakcji katalizowanej, a n to rząd reakcji, który dla reakcji katalizowanych przyjmuje zwykle wartości od 0 do 2, w tym ułamkowe.

Równanie to wskazuje, że szybkość reakcji zależy od stężenia katalizatora i temperatury. Temperatura wpływa na stałą szybkości zgodnie z równaniem Arrheniusa:

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

gdzie A to tzw. czynnik przed wykładniczy, E_a - to energia aktywacji, a R to stała gazowa.

W przypadku reakcji przebiegającej w kilku fazach, jeżeli etapem powolnym jest reakcja na powierzchni katalizatora, wówczas równanie kinetyczne opisujące proces katalizy można przedstawić równaniem podanym przez Ostwalda, obowiązującym również dla katalizy homogenicznej. W tym przypadku szybkość reakcji zależy od stężenia substratów, temperatury oraz pola powierzchni fazy stałej.

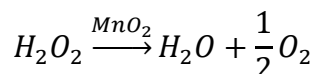
Jeżeli natomiast etapem powolnym jest dyfuzja reagentów do powierzchni stałego katalizatora, wówczas równanie kinetyczne opisujące proces katalizy przedstawia się następująco:

$$-\frac{dc}{dt} = \left(k + \frac{DS_k}{V\delta}\right)c^n$$

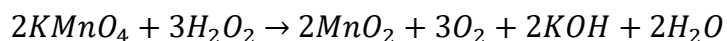
Gdzie: V - oznacza objętość roztworu, D - współczynnik dyfuzji reagenta, S_k - pole powierzchni katalizatora, δ - grubość warstwy dyfuzyjnej, a k to stała szybkości reakcji biegnącej w głębi roztworu bez udziału katalizatora. W takim przypadku szybkość reakcji zależy również od intensywności mieszania roztworu.

Wprowadzenie do katalitycznego rozkładu wody utlenionej

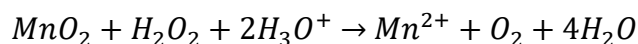
Celem ćwiczenia jest wyznaczenie wpływu katalizatora (MnO_2) na szybkość reakcji rozkładu nadtlenu wodoru. Rozkład nadtlenu wodoru, związku termodynamicznie nietrwałego, jest typowym przykładem reakcji katalizy heterogenicznej. Przebiega ona w obecności MnO_2 zgodnie z równaniem:



Braunsztyn jest wytwarzany w wyniku reakcji $KMnO_4$ z H_2O_2 w środowisku obojętnym



Jest on strącany w formie koloidalnej i katalizuje dalszy rozkład H_2O_2 . Niewielka zdolność sorpcyjna MnO_2 sprawia, że najwolniejszym etapem rozkładu nadtlenu wodoru jest adsorpcja jego cząsteczek na powierzchni katalizatora. Związku z tym cały proces przebiega zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu i można go śledzić wyznaczając w trakcie jego trwania zmianę stężenia H_2O_2 . W celu oznaczenia zawartości H_2O_2 należy zatrzymać reakcję poprzez zakwaszenie próbki, co powoduje zniszczenie katalizatora:



a następnie miareczkować próbkę mianowanym roztworem $KMnO_4$. Reakcja zachodząca podczas miareczkowania przebiega w środowisku kwaśnym zgodnie z równaniem:



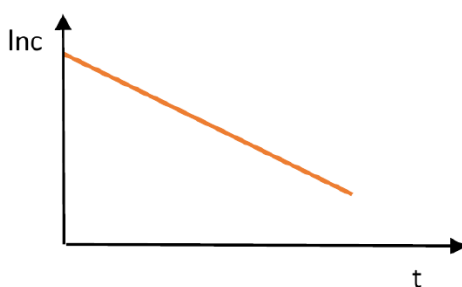
Reakcje rozkładu nadtlenu wodoru, jako reakcje rzędu pierwszego opisuje równanie kinetyczne postaci:

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

które po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu przyjmuje postać:

$$\ln c_{H_2O_2} = kc_{H_2O_2}^0$$

gdzie $c_{H_2O_2}$ i $c_{H_2O_2}^0$ oznaczają odpowiednio stężenie nadtlenu wodoru po czasie t oraz na początku reakcji. Sporządzenie wykresu w układzie współrzędnych $\ln c_{H_2O_2} = f(t)$ umożliwia graficzne wyznaczenie stałej szybkości reakcji rozkładu H_2O_2 :



Stała szybkości jest równa ujemnemu współczynnikowi nachylenia, a jej jednostka zależy od sposobu wyrażenia czasu.

Wykonanie ćwiczenia

Aparatura i szkło laboratoryjne:

- a) kolba miarowa 100 cm³
- b) cylinder 50 cm³
- c) pipeta jednomiarowa 25 cm³
- d) pipeta wielomiarowa 25 cm³
- e) pipeta jednomiarowa 10 cm³
- f) pipeta jednomiarowa 5 cm³
- g) mikropipeta 1 cm³
- h) kolba stożkowa 200 cm³
- i) kolby stożkowe 100 cm³ (7 szt.)
- j) biureta 25 cm³
- k) stoper

Odczynniki:

- a) 3% roztwór H₂O₂
- b) bufor boraksowy (pH = 9,2)
- c) 0,004 M KMnO₄
- d) 0,5 M H₂SO₄

Sposób postępowania:

1. Do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ wlać 50 cm³ wody destylowanej (odmierzonej za pomocą cylindra), 25 cm³ buforu boraksowego oraz 5 cm³ 3% nadtlenku wodoru.
2. Przygotować kolby stożkowe o pojemności 100 cm³ do miareczkowania nalewając do nich po 20 cm³ 0,5 M H₂SO₄.
3. Dodać do mieszaniny reakcyjnej (wg wskazań prowadzącego):

a) $0,35 \text{ cm}^3$;

b) $0,55 \text{ cm}^3$;

c) $0,75 \text{ cm}^3$ $0,004 \text{ M}$ roztworu KMnO_4

i następnie dopełnić roztwór do kreski tak, aby jego całkowita objętość wynosiła 100 cm^3 . Roztwór wymieszać i przelać do kolby stożkowej o pojemności 200 cm^3 . Zanotować czas rozpoczęcia reakcji jako $t = 0$.

4. Pobrać 10 cm^3 mieszaniny reakcyjnej i dodać ją do 20 cm^3 $0,5 \text{ M}$ H_2SO_4 . Pobrana próbkę miareczkować $0,004 \text{ M}$ KMnO_4 do uzyskania trwałego słabo różowego zabarwienia.

5. Kolejne porcje 10 cm^3 próbki mieszaniny reakcyjnej pobierać do miareczkowania w następujący sposób:

a) roztwór z dodatkiem $0,35 \text{ cm}^3$ roztworu KMnO_4 – co 10 min. przez godzinę;

b) roztwór z dodatkiem $0,55 \text{ cm}^3$ roztworu KMnO_4 – co 10 min. przez godzinę;

c) roztwór z dodatkiem $0,75 \text{ cm}^3$ roztworu KMnO_4 – co 5 min. przez 40 minut.

Opracowanie wyników

1. Na podstawie wyników miareczkowania obliczyć stężenie molowe nadtlenu wodoru w pobieranych próbkach.

2. Narysować zależność $\ln \text{CH}_2\text{O}_2 = f(t)$ i za pomocą regresji liniowej opartej na metodzie najmniejszych kwadratów wyznaczyć stałą szybkości reakcji. Podać jej wartość wraz z niepewnością i jednostką.

3. Na podstawie uzyskanych wartości stałych szybkości dla innych ilości KMnO_4 (wyniki pozostałych studentów w grupie) narysować zależność $k = f(V_{\text{KMnO}_4})$. Ponieważ katalizatorem rozkładu jest MnO_2 utworzony z KMnO_4 , stężenie katalizatora jest proporcjonalne do objętości dodanego roztworu nadmanganianu potasu, zatem zależność ta można traktować jako $k = f(V_{\text{MnO}_2})$.

4. Wyciągnąć wnioski dotyczące wpływu katalizatora i jego stężenia na szybkość rozkładu H_2O_2 .

Literatura

1. P. W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 2007.
2. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna. Tom 1, PWN, Warszawa 2005.
3. L. Komorowski, A. Olszowski, Chemia fizyczna. Tom 4, PWN, Warszawa 2013.
4. B. Grzybowska-Świerkas, Elementy katalizy heterogenicznej, PWN, Warszawa 1993.