

Ć w i c z e n i e 12

KINETYKA REAKCJI KATALITYCZNEGO ROZKŁADU WODY UTLENIONEJ -
- KATALIZA HETEROGENICZNAPrzybory i odczynniki

cylinder miarowy na 1 l.	0,5 n H ₂ O ₂
cztery zlewki na 250 ml	0,05 n KMnO ₄
trzy erlenmeyerki na 100 ml	2 n H ₂ SO ₄
biureta ze statywem	
pipeta na 100 ml	
pipeta na 50 ml	
dwie pipety na 10 ml	
pipeta kalibrowana na 5 ml	
mieszadła	

Wprowadzenie

W procesach katalizy heterogenicznej katalizator i substraty reakcji tworzą dwie różne fazy. Reakcja jest przyspieszana na granicy faz. Na pierwszy plan wysuwają się problemy struktury powierzchni katalizatora i jego miejsc aktywnych. Katalizator wpływa jedynie na szybkość reakcji chemicznej (przyspiesza lub zwalnia ją), nie posiada natomiast wpływu na równowagę chemiczną. Procesem poprzedzającym zazwyczaj reakcję heterogeniczną jest adsorpcja substancji reagujących.

Tematem niniejszego ćwiczenia jest katalityczny rozkład wody utlenionej. Stechiometrię tej reakcji opisuje równanie:



Stwierdzono, że szybkość rozkładu H₂O₂ wzrasta, jeżeli reagujący roztwór pozostaje w kontakcie z metalami, niektórymi tlenkami metali itp. Przyjmijmy jako hipotezę roboczą, że szybkość reakcji rozkładu

H_2O_2 na powierzchni katalizatora jest znacznie większa (różnica co najmniej 1 do 2 rzędów wielkości) od szybkości dyfuzji H_2O_2 do powierzchni katalizatora. W takim przypadku szybkość reakcji heterogenicznej będzie determinowana przez dyfuzję H_2O_2 . Jeśli jednocześnie założyć, że szybkość reakcji rozpadu w masie roztworu jest zanedbywalnie mała, to szybkość całego procesu można opisać za pomocą równania (2), które wyprowadzono z pierwszego prawa Ficka:

$$-dc / dt = (D F c) / (\delta V) = (k F c) / V \quad (2)$$

gdzie: dc oznacza zmianę stężenia H_2O_2 w czasie dt ($-dc/dt$ jest szybkością rozkładu); D - współczynnik dyfuzji substancji dyfundującej powoli przez nieruchomą warstwę cieczy o grubości δ , przylegającą do powierzchni fazy stałej δ jest tym mniejsze, im większa intensywność mieszania roztworu; k - współczynnik proporcjonalności jest wielkością stałą w stałej temperaturze; F - oznacza powierzchnię fazową katalizatora pozostającą w kontakcie z roztworem; V - objętość reagującego roztworu; c - stężenie H_2O_2 w dowolnym momencie czasu t . Całkując równanie (2) w granicach od 0 do t oraz od c_0 do c , otrzymuje się równania (3) oraz (4):

$$\log c = \log c_0 - \frac{kF}{2,3V} t \quad (3)$$

lub

$$c = c_0 \exp \left(- \frac{kF}{V} t \right). \quad (4)$$

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie szybkości rozkładu wody utlenionej w obecności różnych ilości katalizatora (MnO_2) oraz w roztworze nie zawierającym tego katalizatora, a także jakościowe sprawdzenie wpływu intensywności mieszania roztworu na szybkość reakcji w obecności katalizatora. Wykorzystując uzyskane wyniki pomiarowe należy stwierdzić, czy podane wyżej równania opisują zadowalająco kinetykę badanego procesu oraz wyciągnąć wnioski odnośnie do przyjętej hipotezy roboczej. W przypadku stwierdzenia zgodności równań z wynikami pomiarowymi należy wyznaczyć współczynniki równań oraz przeprowadzić dyskusję wyników.

Wykonanie ćwiczenia

75 ml 0,5 n H_2O_2 rozcieńcza się wodą destylowaną do 750 ml, po czym odpipetowuje się po 150 ml uzyskanego roztworu do zlewki na 250 ml. Z pozostałego roztworu pipetuje się dwie próbki po 10 ml do erlenmeyer-ek na 100 ml, dodaje do każdej 10 ml 2 n H_2SO_4 i miareczkuje* 0,05 n KMnO_4 celem oznaczenia początkowego stężenia wody utlenionej c_0 .

Do jednej ze zlewki, w której znajduje się 150 ml roztworu H_2O_2 , dodaje się pipetą kalibrowaną 5, do drugiej 2,5 ml zawiesiny MnO_2 (uwaga: flaszką z zawiesiną należy uprzednio potrząsnąć dla uzyskania możliwie równomiernego "stężenia zawiesiny"). W trzeciej zlewce pozostawia się roztwór bez zawiesiny. W pierwszej i drugiej zlewce uruchamia się mieszałką, aby utrzymać cząstki MnO_2 w zawieszeniu w roztworze. Ze zlewki zawierających MnO_2 pobiera się próbki po 10 ml do miareczkowania, przy czym z pierwszej zlewki pobiera się je po 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 minutach**, a z drugiej zlewki po 7, 15, 25, 35, 45, 55 i 65 minutach. W przypadku, gdyby ze względu na trudności manipulacyjne nie udało się dokładnie przestrzegać tego schematu, należy w tabeli wyników każdorazowo wpisać rzeczywisty czas. Ze zlewki nie zawierającej MnO_2 pobiera się próbki 10 ml do miareczkowania po czasie około 30 minut i około 70 minut. (Uwaga: do pobierania próbek należy tu użyć pipety, która nie stykała się z roztworami zawierającymi zawiesinę). W czwartej zlewce pozostawia się bez mieszania 150 ml roztworu H_2O_2 i 2,5 ml zawiesiny MnO_2 . Tuż przed pobraniem próbek roztworu do miareczkowania (po czasie około 20, 40 i 60 minut) miesza się zawartość zlewki w celu wyrównania "stężenia zawiesiny" (patrz uwaga do pkt 2 w rozdziale "Opracowanie wyników").

Uzyskane wyniki należy nanieść, celem łatwiejszego ich wykorzystania, według schematu tabeli 12.I.

*Manganometryczne oznaczenie stężenia H_2O_2 opiera się na reakcji: $5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ = 5 \text{O}_2 + 2 \text{Mn}^{++} + 8 \text{H}_2\text{O}$. Jak wynika z tej reakcji, jeden mol H_2O_2 odpowiada jednemu litrowi 2 n KMnO_4 .

**Liczy się czas do dodania MnO_2 do zlewki do momentu rozpoczęcia miareczkowania, a ściślej do momentu dodania 10 ml 2 n H_2SO_4 do próbki (kwas rozpuszczając MnO_2 przerywa reakcję katalityczną). W związku z tym wskazane jest odpipetowanie próbek do kolb zawierających już kwas siarkowy.

Zależność stężenia H_2O_2 od czasu trwania reakcji rozpadu

Nr pomiaru	Ilość ml zawiesiny	Czas t [min]	Poziom 0,05 n $KMnO_4$ w biurecie		Ilość ml 0,05 n $KMnO_4$ do zmiareczkowania próbki	Stężenie H_2O_2 [g/l]	Stężenie H_2O_2 c [moli/l]	lg c	Uwagi
			pocz.	końc.					
1									
2									
3									
itd									

Opracowanie wyników

1. Celem zorientowania się w przebiegu zależności stężenia H_2O_2 od czasu należy uzyskane w trzech seriach pomiarowych wartości wykreślić w układzie współrzędnych $c = f(t)$.

2. Stwierdzenie przydatności podanych we wstępie wzorów, wprowadzonych w oparciu o przyjętą do opisu kinetyki badanego procesu hipotezę roboczą, jest możliwe po wykreśleniu uzyskanych wyników doświadczalnych w układzie współrzędnych $\log c = f(t)$. Uzyskanie liniowej zależności w takim układzie współrzędnych byłoby dowodem stosowności - w rozpatrywanym przypadku - wzoru (3), a tym samym związanych z nim wzorów (2) oraz (4)*.

*W czasie pomiaru zmienną oprócz czasu i stężenia jest również objętość roztworu (w wyniku pobierania próbek). Jednakże dzięki temu, że roztwór jest mieszany, uzyskuje się równomierne rozproszenie cząstek MnO_2 w jego masie, a co za tym idzie, pobierając próbkę roztworu pobiera się również odpowiednią część MnO_2 . Biorąc to pod uwagę oraz uwzględniając, że wielkość F (powierzchnia katalizatora) jest proporcjonalna do ilości zawiesiny, można przyjąć, że wyrażenie F/V pozostaje stałe pomimo pobierania próbek. Tak więc zmiennymi w równaniu (3) są - praktycznie - czas i stężenie.

3. W przypadku uzyskania liniowej zależności w układzie $\log c = f(t)$, należy wyznaczyć, posługując się sporządzonymi wykresami, wielkości współczynników $KF/2,3V$ w badanych przypadkach rozkładu katalitycznego. Stwarza to możliwość weryfikacji zawartego w podanych równaniach wniosku (wynikającego z przyjętej hipotezy roboczej) co do wpływu wielkości powierzchni katalizatora na badaną kinetykę rozkładu. Wielkość powierzchni F jest wprawdzie nieznana, wiadomo jednak, że jest ona proporcjonalna do ilości wprowadzonej do roztworu zawiesiny. Należy się więc spodziewać, że w zlewce zawierającej 5 ml zawiesiny powierzchnia katalizatora będzie dwa razy większa niż w zlewce zawierającej 2,5 ml zawiesiny.

Przykłady praktycznego wykorzystania procesu katalizy

Procesy katalityczne odgrywają podstawową rolę w syntezie chemicznej. Rodzaj powierzchni katalizującej może wpłynąć nie tylko na szybkość reakcji, ale także na jakość jej produktów. Na przykład tlenek węgla i wodór reagując w kontakcie z metalicznym niklem dają przede wszystkim metan, w zetknięciu z tlenkiem cynku - alkohol metylowy, a na katalizatorach mieszanych złożonych z metali i tlenków dają rozmaite węglowodory, parafiny, aldehydy i kwasy organiczne. Trzeba tutaj podkreślić, że zastosowanie takiego czy innego katalizatora nie wpływa na wielkość stałej równowagi danej reakcji chemicznej. Stan równowagi jest niezależny od katalizatora. Katalizator wpływa jedynie na szybkość reakcji chemicznej. Jeżeli reakcja w danym układzie daje cały szereg produktów równowagowych (jak to ma na przykład miejsce przy uwodornieniu tlenku węgla), to zastosowanie takiego czy innego katalizatora pozwala na przyspieszenie tworzenia się niektórych produktów, zwalnia zaś bardzo znacznie (praktycznie w ogóle zatrzymuje) tworzenie się produktów pozostałych. Pozwala to na kierowanie przebiegiem reakcji w danym układzie.

W zakładach metalurgicznych przerabiających rudy siarczkowe uzyskuje się często jako produkt uboczny kwas siarkowy. Otrzymuje się go z SO_2 (powstającego podczas utleniającego prażenia rud) przez katalityczne utlenianie w obecności V_2O_5 , platyny itp., do SO_3 i rozpuszczenie w wodzie.

Innym przykładem praktycznego wykorzystania katalizy jest oczyszczanie wodoru (potrzebnego np. w metalurgii proszków, w technice laboratoryjnej itp.) od śladów zawartego w nim tlenu. W tym celu przepuszcza się oczyszczany gaz nad katalizatorem (który może być np. silnie rozdrobniony pallad, platyna w temperaturze pokojowej czy wiórki miedzi w 300°C), umożliwiając w ten sposób przebieg praktycznie zahamowanej w niskich temperaturach reakcji łączenia się wodoru z tlenem.

Obok katalizy dodatniej (przyspieszanie reakcji) istnieje kataliza ujemna (zwolnienie przebiegu reakcji). Katalizatory ujemne nazywa się często inhibitorami. Z ważniejszych technicznie przypadków należy tu wymienić działanie substancji, które dodane w małych ilościach do roztworów kwasów zwalniają znacznie kwasową korozję metali.

Podobnie można uzyskać zwolnienie procesu starzenia się gumy (kruszenie) wprowadzając do niej drobne ilości inhibitorów.

Innym przykładem jest inhibitowanie rozkładu wody utlenionej (zagadnienie ważne z punktu widzenia jej składowania).