KATALIZA HOMOGENICZNA

WSTĘP

Kataliza jest to zjawisko zwiększenia szybkości reakcji w obecności substancji zwanej katalizatorem. **Katalizator** to substancja, która choć uczestniczy w reakcji chemicznej, to po jej zakończeniu pozostaje niezmieniona. Przyspiesza ona reakcję chemiczną wskutek obniżenia bariery energetycznej które muszą posiadać cząsteczki substratów by stać się produktem, bariera ta nosi nazwę **energii aktywacji**. Jeżeli substrat łączy się z katalizatorem bardzo mocno, to dochodzić może do zwiększenia bariery energetycznej. Mamy wówczas do czynienia z katalizą ujemną, a katalizator opóźniający nazywamy **inhibitorem**. Zależnie od stanu skupienia reagujących substancji i katalizatorów procesy katalizy dzielimy na **homogeniczne i heterogeniczne**.

Katalizator może stanowić jeden ze składników jednorodnej fazy (gazowej lub ciekłej) w której zachodzi reakcja - mówimy wówczas o katalizie homogenicznej, jednorodnej, jednofazowej.
Przykładem reakcji katalitycznej jednofazowej może być utlenianie SO_2 do SO_3 w komorowej metodzie produkcji kwasu siarkowego:

$$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$
$$NO + \frac{1}{2} \rightarrow NO_2$$

Reakcja sumaryczna $\quad SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$

Wszystkie składniki reakcji – substraty (SO_2, O_2), katalizator (NO_2) oraz produkt (SO_3) są substancjami gazowymi i tworzą układ jednofazowy.

Przyśpieszenie reakcji przez obecność katalizatora polega na zmniejszeniu energii aktywacji w porównaniu z reakcją nie katalityczną. Każdą reakcję chemiczną charakteryzuje specyficzna energia którą powinny posiadać cząsteczki substratów by reakcja mogła doprowadzić do produktów. Dla reakcji opisanej przykładowym równaniem:

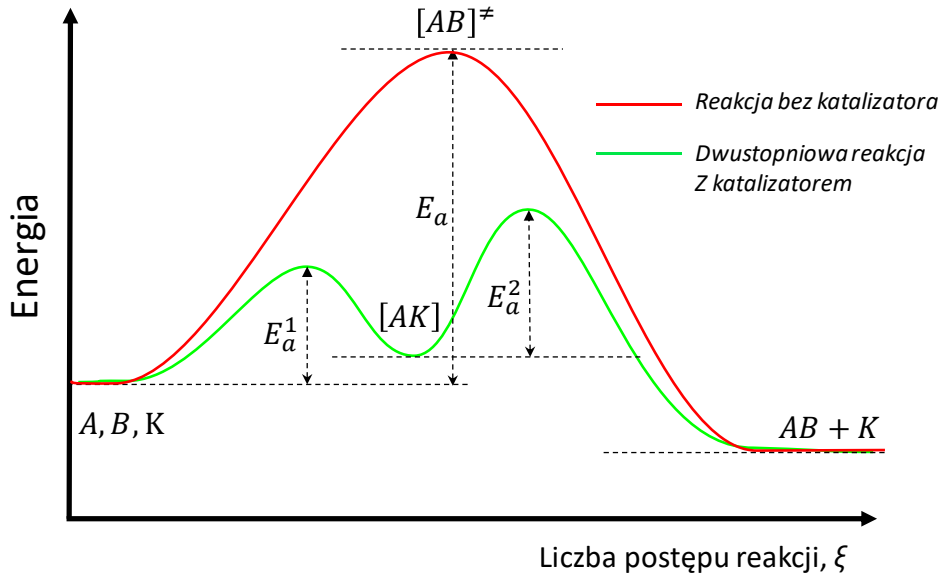
$$A + B \rightarrow AB$$

Energię tę nazywam energią aktywacji E_a. Gdy w obecności substratów znajdzie się katalizator reakcja ta może mieć inny mechanizm, poniżej zaprezentowany mechanizm dwuetapowy opisany równaniami:

$\mathrm{A + K \rightarrow AK}$ Energię aktywacji E_a^1

$\mathrm{AK + B \rightarrow AB + K}$ Energię aktywacji E_a^2

Jeżeli reakcja bez katalizatora wymaga energii aktywacji E_a**,** to w obecności katalizatora K, dwie reakcje wykazują energię aktywacji E_a^1 i E_a^2 przy czym każda z nich jest mniejsza od E_a (rys.1).



Rys.1. Wpływ katalizatora na szybkość reakcji.

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

Podstawowe właściwości katalizatorów:

- Aktywność (miara szybkości reakcji)
- Selektywność (preferencja jednego kierunku przemiany)
- Stabilność (żywotność katalizatora w czasie jego eksploatacji)
- Zakres temperaturowy efektywnego działania katalizatora

Katalizator w fazie stałej składa się z kilku elementów:

1. **Nośnik** – jego zadaniem jest zwiększenie powierzchni fazy aktywnej i zwiększenie wytrzymałości mechanicznej i termicznej katalizatora. Może być źródłem centrów aktywnych innego typu niż faza aktywna, albo modyfikować jej strukturę elektronową. Przykłady nośników to SiO_2, γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3, Cr_2O_3, MgO, CaO.
2. **Faza aktywna** – jest źródłem centrów aktywnych jednego bądź różnych typów, na których powstają kompleksy przejściowe. Przykłady fazy aktywnej to Fe, Ni, Pt, Cu Pd, Ag, Ni O, ZnO.
3. **Promotory** – modyfikują strukturę fizyczna i elektronową substancji aktywnej, hamują jej niekorzystne przemiany fazowe i ułatwiają regenerację. Przykłady promotorów to ZrO_2, HCl, MgO, K_2O, pierwiastki ziem rzadkich.

Katalizatory są tym aktywniejsze, im silniej obniżają energie aktywacji. Selektywność polega na zdolności katalizatora do obniżenia energii aktywacji jednej tylko reakcji z kilku termodynamicznie możliwych. Zjawisko starzenia się katalizatora wiąże się ze zmianą jego struktury krystalicznej. Przechodzenie w trwalszą sieć krystalograficzną prowadzi do znacznego zmniejszenia liczby centrów aktywnych (miejsc na katalizatorze, uczestniczących w akcie katalizy) i utraty aktywności katalitycznej. Odporność na zatrucia to zdolność do zachowania swojej aktywności w obecności niedużych ilości zanieczyszczeń.
Zdolność katalizatorów do kierowania reakcjami chemicznymi ma niezwykle doniosłe znaczenie w przemyśle. Najczęściej stosowane katalizatory to te w fazie stałej:

- Nikiel (Ni) – katalizatory niklowe są powszechnie stosowane w dwóch procesach produkcji wodoru: reformingu parowym metanu oraz oczyszczaniu otrzymanego wodoru ze śladów tlenków węgla.

- Platyna (Pt) - postaci czerni platynowej, gąbki oraz siatek drucianych platyna jest stosowana jako katalizator, np. podczas produkcji amoniaku, kwasu cyjanowodorowego, podczas przetwarzania ropy naftowej.
- Pallad (Pd) – Najważniejszymi reakcjami w syntezie organicznej są reakcje tworzenia nowych wiązań C-C. Spośród wielu metali przejściowych, od wielu lat szczególna uwaga poświęcona jest związkom palladu ze względu na ich ogromne zastosowanie w syntezie organicznej, zarówno na skalę laboratoryjną jak i przemysłową. Obecnie ponad 90 reakcji organicznych katalizowanych jest przez związki palladu, jednakże nie wszystkie znalazły zastosowanie w przemyśle. Do najważniejszych zaliczyć można reakcje halogenków arylowych prowadzące do powstania kwasów karboksylowych, estrów, amidów, związków bifenylowych, nowych olefin, itd.

Ogólnie szybkość reakcja chemicznej będzie więc wypadkową dwóch reakcji, katalizowanej o oraz niekatalizowanej. Szybkość homogenicznej reakcji katalitycznej można opisać więc równaniem:

$$-\frac{dc}{dt} = (k + k_K c_K)c^n \tag{1}$$

Lub:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n + k_K c_K c^n \tag{2}$$

Gdzie:
c – stężenie substratu w roztworze
c_K – stężenie katalizatora
k – stała szybkości reakcji biegnącej bez udziału katalizatora
k_K – stała szybkości reakcji biegnącej w obecności katalizatora
n – rząd reakcji, który dla reakcji katalitycznych przyjmuje wartości w zakresie 0-2 (także wartości ułamkowe).

W przypadku gdy stała szybkości reakcji niekatalizowanej k jest bardzo mała w porównaniu z reakcją katalizowana k_K pierwszy człon powyższego równania jest pomijalny,

Przykładem ilustrującym przedstawione zależności może być rozkład nadtlenku wodoru H_2O_2 (wody utlenionej) w obecności i bez dodatku katalizatora. H_2O_2 ulega rozkładowi zgodnie z reakcją:

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2 \tag{3}$$

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

$$-\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = kc_{H_2O_2} \tag{4}$$

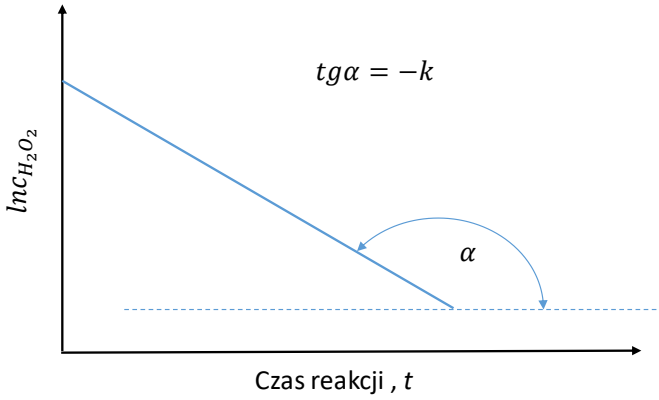
Po scałkowaniu równanie 7 przyjmuje postać:

$$ln\, c_{H_2O_2} = ln\, c_{H_2O_2^O} - kt \tag{5}$$

$c^{o}_{H_2O_2}$ – początkowe stężenie H_2O_2 w roztworze

$c_{H_2O_2}$ – stężenie H_2O_2 w roztworze, po upływie czasu t

Sporządzenie wykresu w układzie współrzędnych $\ln c_{H_2O_2} = f(t)$ umożliwia graficzne przedstawienie stałej k



Rys.2. Graficzne wyznaczanie stałej szybkości reakcji

Szybkość rozkładu wody utlenionej wzrasta w obecności metali niektórych ich związków. Rozkład H_2O_2 w roztworze wodnym jest przyspieszany przez wiele jonów, np. Fe^{3+}, Fe^{2+}, MoO^{2-}, WO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$. W przypadku katalizy homogenicznej szybkość reakcji można opisać wzorem:

$$-\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = (k + k_K c_K)c_{H_2O_2} \tag{6}$$

Po scałkowaniu przyjmuje postać:

$$ln\, c_{H_2O_2} = ln\, c_{H_2O_2^o} - k't \tag{7}$$

gdzie: $k' = k + k_K c_K$

Jeśli reakcja bez udziału katalizatora zachodzi bardzo wolno (k jest o 1-2 rzędy wielkości mniejsza od k_K), wówczas $k' \approx k_K \cdot c_K$. Stała szybkości reakcji k_K nie zależy od stężenia katalizatora, należy się zatem spodziewać, że wpływ stężenia katalizatora na szybkość reakcji można śledzić poprzez zmianę wartości k.
Pewnie substancje, które same nie są katalizatorami rozkładu H_2O_2 pobudzają aktywność katalizatorów.

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie szybkości rozkładu nadtlenku wodoru w procesie katalizy homogenicznej w obecności różnych ilości katalizatora $Fe_2(SO_4)_3$.

SZKŁO LABORATORYJNE

biureta 50 cm^3 - 1 szt.
lejek - 1 szt.
kolba miarowa 250 cm^3- 1 szt.
kolby stożkowe z korkami - 100 cm^3 - 4 szt.

pipeta 50 cm^3 - 1 szt.
pipety 10 cm^3 - 1 szt.
pipety 5 cm^3 - 4 szt.
kolby stożkowe do miareczkowania - 3 szt.

ODCZYNNIKI

H_2O_2 3% roztwór
$KMnO_4$ 0,02 M
H_2SO_4 2 M
$Fe_2(SO_4)_3$ 0,05 M w 0,1 M H_2SO_4

WYKONANIE ĆWICZENIA

Przebieg rozkładu wody utlenionej można śledzić poprzez miareczkowanie H_2O_2 roztworem nadmanganianu potasu $KMnO_4$ w środowisku kwaśnym lub mierząc objętość wydzielanego tlenu w określonych odstępach czasu. W ćwiczeniu zostanie wykorzystana pierwsza z wymienionych metod.

Manganometryczne oznaczanie stężenia H_2O_2
Manganometryczne oznaczanie H_2O_2 opiera się na reakcji:

$$5\,H_2O_2 + 2\,MnO_4^- + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{2+} + 5\,O_2 + 8\,H_2O \tag{8}$$

W czasie miareczkowania w roztworze silnie kwaśnym jony MnO_4^- o intensywnej fioletowej barwie ulegają redukcji z utworzeniem jonów Mn^{2+} o bladoróżowym zabarwieniu (roztwory rozcieńczone są praktycznie bezbarwne). Po osiągnięciu punktu końcowego miareczkowania próbka przyjmuje lekko różowe zabarwienie pochodzące od jednej kropli nadmiaru $KMnO_4$ (dzięki temu nie jest konieczne stosowanie wskaźników).

Stężenie H_2O_2 oblicza się ze wzoru:

$$c_{H_2O_2} = \frac{2{,}5\, c_{KMnO_4} v_{KMnO_4}}{v_p} \tag{9}$$

$c_{H_2O_2}$ – stężenie H_2O_2, M
c_{KMnO_4} – stężenie $KMnO_4$, 0,02 M
v_{KMnO_4} – objętość roztworu $KMnO_4$ zużytego do miareczkowania, cm^3
v_p – objętość miareczkowanej próbki (5 cm^3)

1. Przygotować roztwor H_2O_2 według wskazań prowadzącego (do kolby miarowej o objętości 250 cm^3 odmierzyć 25 cm^3 3% roztworu H_2O_2 i uzupełnić wodą do kreski).
2. Do 4 ponumerowanych kolb stożkowych dodać po 50 cm^3 roztworu H_2O_2 przygotowanego w pkt. 1, następnie katalizatora w ilościach zgodnie z poniższą tabelą:

NR KOLBKI	ILOŚĆ WODY DESTYLOWANEJ [cm^3]	ILOŚĆ KATALIZATORA 0,05 M $Fe_2(SO_4)_3$ [cm^3]
1	10	0
2	7,5	2,5
3	5	5
4	0	10

UWAGA! Nie dodawać katalizatora równocześnie do wszystkich kolb, z uwagi na konieczność szybkiego pobrania i miareczkowania co określony czas. Należy zachować wystarczające odstępy czasowe pomiędzy dodaniem katalizatora do poszczególnych kolbek. Patrz pkt. 3.

3. Po dodaniu katalizatora $Fe_2(SO_4)_3$ roztwór miesza się i pobiera z niego próbkę do miareczkowania o objętości 5 cm^3. Kolejne próbki pobieramy i miareczkujemy według poniższego schematu:
   Z kolbki nr 1 pobiera się próbkę do miareczkowania po 10, 70 i 90 min od momentu dodania katalizatora, natomiast z kolbek 2, 3, 4 pobiera się pierwszą próbkę po 5 min, następne trzy próbki co 15 min, a kolejne dwie co 20 min, a więc z każdej kolbki pobierzemy po sześć próbek z wyjątkiem kolbki nr 1 – trzy próbki.

Próbki roztworów bada się w następujący sposób:
Do kolby stożkowej o pojemności 100 cm^3 dodać 5 cm^3 2 M H_2SO_4 i 5 cm^3 badanej próbki. Zawartość kolbki wymieszać i miareczkować roztworem 0,02 M $KMnO_4$ do lekko różowego zabarwienia.

OPRACOWANIE WYNIKÓW:

1. Na podstawie wyników miareczkowania obliczyć stężenie molowe c (z równania (12)) roztworów w czasie przebiegu reakcji, w czterech różnych układach.

Nr kolbki	CZAS REAKCJI, [min]	ILOŚĆ $KMNO_4$, [cm^3]	STĘŻENIE H_2O_2 c, [mol/dm^3]	ln c
1	10 70 90			
2	5 20 35 50 70 90			
3	5 20 35 50 70 90			
4	5 20 35 50 70 90			

Wykonać wykresy zależności ln $c = f(t)$ dla wszystkich czterech układów w celu potwierdzenia, że reakcja jest pierwszego rzędu. Następnie dla każdej mieszaniny wyznaczyć stałą szybkości k metodą regresji liniowej.

2. Wykonać wykres zależności stałej szybkości reakcji od ilości dodawanego katalizatora ($k = f(V_{Fe2(SO4)3})$. Wyciągnąć wnioski dotyczące wpływu katalizatora i jego stężenia na szybkość reakcji rozkładu H_2O_2

Wzór tabeli i schematu opracowania

…….. *Wydział* ……. *Kierunek* *Studia stacjonarne/niestacjonarne*	…… *Imię i Nazwisko studenta*	…….... *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …….. *Nr zespołu:* ……..	……..…… *Nr ćwiczenia:*	……. *Nazwisko Prowadzącego:*

1. Temat ćwiczenia:
2. Cel ćwiczenia:
3. Pomiary:
4. Obliczenia:
5. Wykresy:
6. Wnioski:

template

…….. *Wydział* …….. *Kierunek* *Studia stacjonarne/niestacjonarne*	…… *Imię i Nazwisko studenta*	…….... *Data wykonywania ćwiczenia:*
Nr grupy: …….. *Nr zespołu:* ……..	……..…… *Nr ćwiczenia:*	……. *Nazwisko Prowadzącego:*