

Ćwiczenie nr 43

KATALIZA HETEROGENICZNA

I. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie rzędu i stałej szybkości reakcji katalitycznej rozkładu wody utlenionej na koloidalnym MnO_2 .

II. Zagadnienia wprowadzające

1. Co to są katalizatory? Rodzaje katalizy – przykłady.
2. Kataliza heterogeniczna, mechanizm działania kontaktów.
3. Cząsteczkowość i rzędowość reakcji.
4. Metody wyznaczania rzędu reakcji.
5. Adsorpcja fizyczna i chemiczna.

Literatura obowiązuująca:

1. Praca zbiorowa, *Chemia fizyczna*, PWN, 2001.
2. L. Sobczyk, A. Kiswa, K. Gatner, A. Koll, *Eksperymentalna chemia fizyczna*, PWN, 1982.
3. M. Ziółek, I. Nowak, *Kataliza heterogeniczna – wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Naukowe UAM, 1999.
4. T. Milk, *Kataliza i katalizatory*, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, 1975.
5. J.E. Germain, *Kataliza w układach niejednorodnych*, PWN, 1962.
6. J. Barcicki, *Podstawy katalizy heterogenicznej*, Wydawnictwo UMCS, Lublin, 1998.
7. J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna T.2. Chemiczne metody analizy ilościowej*, PWN, 2012.

III. Cześć teoretyczna

III. 1. Wprowadzenie

Szybkość reakcji zależy od wielu czynników: stężenia reagentów, temperatury, ciśnienia, stanu skupienia reagentów, itp. W określonych warunkach dodatek substancji obcej może spowodować zmianę kinetyki reakcji. Zjawisko, które polega na zmianie szybkości reakcji w obecności substancji, które nie zmieniają się w czasie reakcji ani ilościowo ani jakościowo, nazywamy katalizą. Substancje, które przyspieszają reakcję nazywamy katalizatorami dodatnimi, a te które ją hamują - inhibitorami lub katalizatorami ujemnymi.

Termin „kataliza” został wprowadzony w 1936 r przez Berzeliusa i pochodzi od greckiego słowa oznaczającego rozłożenie. Miał on oznaczać przełamanie sił hamujących reakcję.

Katalizatory nie naruszają stanu równowagi i właściwości termodynamicznych układu reagującego. Rola katalizatora polega w szczególności na promowaniu tylko jednej reakcji spośród wszystkich możliwych prowadzących do powstania różnych produktów. O efektywności działania katalizatora decyduje jego aktywność i /lub selektywność.

Aktywność katalizatora (A_k) określa się jako różnicę między szybkościami reakcji chemicznej zachodzącej w obecności katalizatora, V_k , i bez niego, V :

$$A_k = V_k - V \quad (1)$$

Selektywność jest terminem stosowanym do opisu zdolności katalizatora do tworzenia poszczególnych produktów i definiuje się ją jako stosunek ilości (C_{P_i}) jednego z kilku możliwych produktów reakcji (P_i) do całkowitej ilości produktów (ΣC_{P_i}):

$$S_i = \frac{C_{P_i}}{\sum C_{P_i}} \quad (2)$$

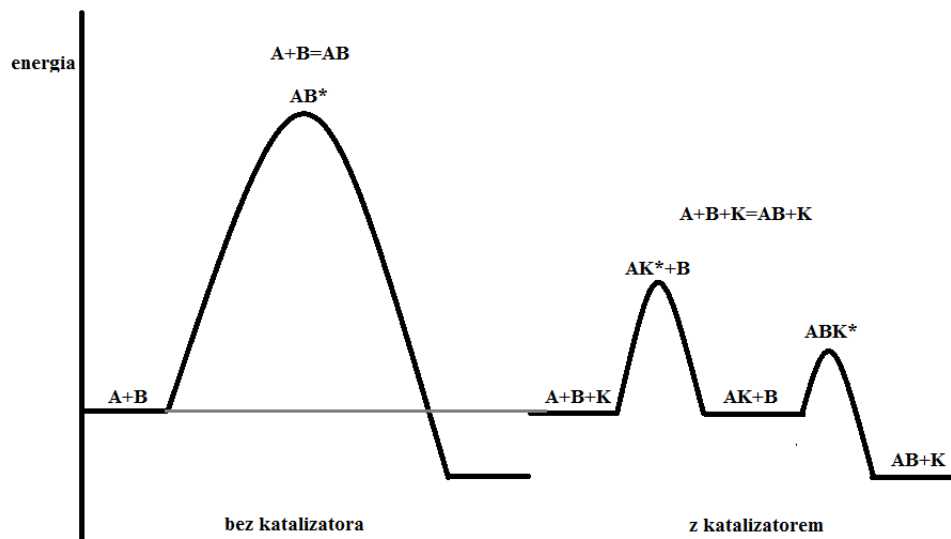
Obecnie rozróżniamy trzy zasadnicze typy katalizy:

- jednofazową (homogeniczną),
- wielofazową (heterogeniczną),
- mikrowielofazową (enzymatyczną).

III. 2. Kataliza homogeniczna

W katalizie homogenicznej katalizator jest w tej samej fazie co substraty (może to być układ gazowy lub roztwór), np. reakcja utleniania SO_2 do SO_3 wobec tlenków azotu, reakcja estryfikacji mieszaniny alkoholu etylowego i kwasu octowego wobec stężonego kwasu siarkowego lub reakcja hydrolizy sacharozy wobec kwasu solnego. W obydwu ostatnich przypadkach jony H^+ są katalizatorami, ponieważ wytwarzają wokół siebie silne pole elektryczne deformujące cząsteczki substratów ułatwiając reakcję.

Działanie katalizatora homogenicznego sprowadza się do obniżenia energii aktywacji reakcji, co schematycznie przedstawiono na rys. 1.



Rys.1. Zmiany energii aktywacji układu w reakcji chemicznej z udziałem katalizatora.

Cząsteczki katalizatora tworzą z reagentami produkty pośrednie, które reagują dalej znacznie łatwiej. Szybkość reakcji katalitycznej jest zazwyczaj proporcjonalna do stężenia katalizatora. Jeżeli reakcja bez katalizatora zachodzi zgodnie z równaniem (1) i nie zmienia rzędu reakcji

$$-\frac{dc}{dt} = k_n c^n \quad (3)$$

to w obecności katalizatora K jej szybkość wyniesie

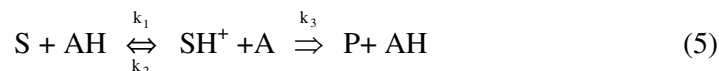
$$-\frac{dc}{dt} = k_n c^n + k' [K] c^n \quad (4)$$

gdzie $k' [K] c^n$ – określa szybkość reakcji katalitycznej, $[K]$ – stężenie katalizatora a k' – stałą szybkości reakcji katalitycznej, n – rząd reakcji.

III.2.1. Kataliza kwasowo-zasadowa

Szeroko rozpowszechnionym przypadkiem katalizy homogenicznej jest kataliza kwasowo-zasadowa. Polega ona na zmianie reaktywności poprzez przyłączenie lub oderwanie protonu od cząsteczki.

Reakcję katalizowaną przez kwas można przedstawić schematycznie



gdzie S – substrat, P – produkt.

Jak widać z równania reakcji kwas katalizuje także reakcję odwrotną. Działanie katalityczne kwasu zależy od łatwości odszczepiania protonu, tzn. od stałej równowagi reakcji jonizacji kwasu K_a , a nie od jego rodzaju.

Potwierdza to zależność empiryczna Brønsteda pomiędzy stałą katalityczną kwasu k' a jego stałą jonizacji K_a : $\log k' = a + b \log K_a$, gdzie a i b to stałe zależne od rodzaju reakcji.

W przypadku gdy stała k_3 jest większa od k_2 to zachodzi reakcja w kierunku tworzenia produktów. O kinetyce reakcji decyduje jej najwolniejszy etap w tym przypadku pierwszy:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_1 [S] [AH] = k [S] \quad (6)$$

Stała szybkości reakcji $k = k_1[AH]$ jest proporcjonalna do stężenia kwasu.

W przypadku gdy szybkość rozpadu kompleksu przejściowego SH^+ (ze stałą k_2) jest dużo większa od szybkości powstawania produktu (ze stałą szybkością k_3) to w pierwszym etapie reakcji ustala się równowaga, a o szybkości całej reakcji decyduje II etap:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_3 [SH^+] \quad (7)$$

Stężenie $[SH^+]$ związku przejściowego określone jest jako $[SH^+] = K [S][H^+]$ wówczas gdy K jest stosunkiem stałych równowagi reakcji: $S + AH \rightleftharpoons SH^+ + A$ oraz $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

Ostatecznie szybkość reakcji wynosi

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_3 [SH^+] = k_3 K [S] [H^+] = k [S] \quad (8)$$

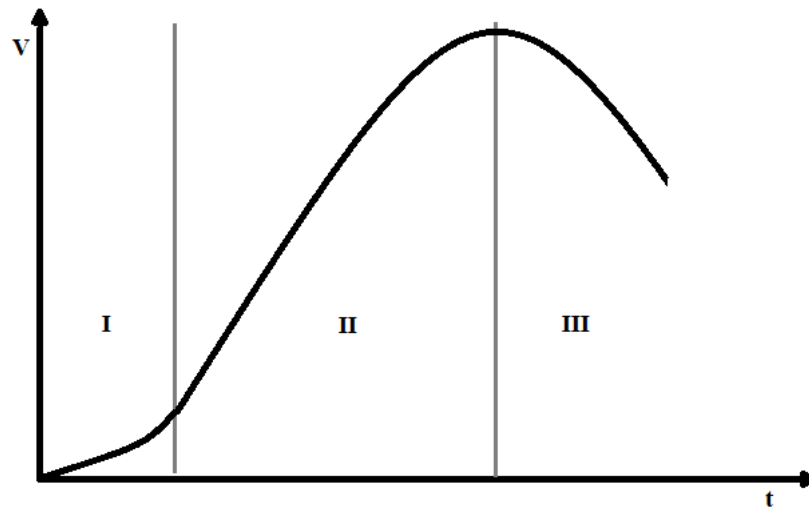
W tym przypadku stała szybkości katalitycznej jest proporcjonalna do stężenia jonów wodorowych.

III.2.2. Autokataliza

Reakcję nazywamy autokatalityczną wówczas gdy produkt reakcji jest katalizatorem np. reakcja KMnO_4 z wodą utlenioną w środowisku kwaśnym. Powstające jony Mn^{2+} działają katalitycznie. Ogólne wyrażenie na szybkość reakcji autokatalitycznej ma postać:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 x^p] (a - x)^n \quad (9)$$

gdzie k_1 i k_2 – stałe szybkości reakcji bez katalizatora i z katalizatorem, p – liczba cząsteczek produktu uczestniczących w elementarnej przemianie katalitycznej, n – rząd reakcji, a – stężenie początkowe reagenta i x – stężenie produktu.



Rys. 2. Zależność szybkości reakcji autokatalizy od czasu.

Na rys. 2 pokazano typową krzywą kinetyczną reakcji autokatalizy. Początkowa reakcja biegnie bardzo wolno, ponieważ w układzie brak jest katalizatora (I). Następnie wzrasta jego stężenie co powoduje wzrost szybkości reakcji (II). W wyniku przereagowania substratów obserwuje się stopniowy spadek szybkości reakcji (III).

W przypadku gdy reakcja bez udziału katalizatora praktycznie nie przebiega mamy do czynienia z autokatalizą prostą. Jeżeli reakcja zachodzi dwutorowo: bez katalizatora (produktów) i z produktami, to nazywamy ją autokatalizą złożoną.

III. 3. Kataliza heterogeniczna (wielofazowa)

W katalizie heterogenicznej katalizator stanowi odrębną fazę. Zdecydowana większość reakcji przebiega w obecności katalizatorów stałych nazywanych

kontaktami np. czasami katalizator może stanowić fazę ciekłą bądź katalizować mogą ścianki naczynia reakcyjnego. Szybkość reakcji heterogenicznej zależy od natury katalizatora, wielkości powierzchni, na której proces przebiega (od stopnia rozdrobnienia katalizatora).

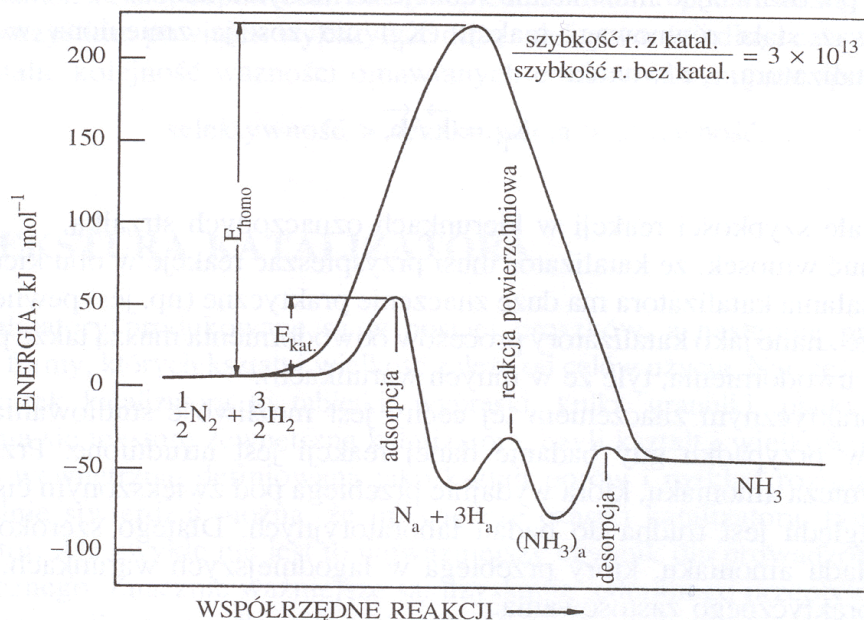
Większość procesów przemysłu chemicznego przebiega w obecności katalizatorów stałych. Jednym z etapów syntezy amoniaku jest konwersja tlenku węgla z parą wodną w obecności katalizatora Fe_2O_3 aktywowanego Cr_2O_3 . W metodzie kontaktowej otrzymywania kwasu siarkowego podczas utleniania SO_2 do SO_3 stosuje się jako kontakt V_2O_5 aktywowany K_2O . Innym przykładem może być spalanie amoniaku wobec platyny, jako kontaktu:



Otrzymany tlenek azotu przerabia się na kwas azotowy. W przypadku prowadzenia tej reakcji bez zastosowania katalizatora otrzymuje się mało wartościowy produkt przemysłu chemicznego, azot:



Aktywność kontaktów związana jest z adsorpcją cząsteczek na aktywnych miejscach powierzchni kontaktu czyli centrach aktywnych (Rys. 3). Adsorpcja taka prowadzi do zmian w rozkładzie ładunku cząsteczek substratu, w rezultacie czego dochodzi do znacznego obniżenia bariery energetycznej reakcji (energii aktywacji) w porównaniu z reakcją biegnącą bez katalizatora. W czasie chemisorpcji następuje rozluźnienie wiązań między atomami reagentu, w wyniku czego może on łatwo reagować, co przedstawiono na przykładzie syntezy amoniaku na rys 3.



Rys. 3. Zmiany energii aktywacji w zależności od postępu reakcji syntezy amoniaku.

Rozróżniamy dwa rodzaje adsorpcji: fizyczną lub chemiczną czyli chemisorpcję. Adsorpcja fizyczna wywołana jest siłami międzycząsteczkowymi Van der Waalsa. Siły tego oddziaływania są niewielkie, a sama adsorpcja ma charakter odwracalny, co upodabnia ją do kondensacji par. W przypadku chemisorpcji wiązanie adsorbatu z powierzchnią jest mocniejsze. Siłami wiążącymi są wiązania chemiczne tworzące się między cząsteczkami adsorbatu i powierzchnią fazy skondensowanej. Praktycznie we wszystkich przypadkach adsorpcji towarzyszy wydzielanie ciepła. W przypadku adsorpcji fizycznej jest ono bardzo małe i porównywalne z ciepłem kondensacji. W przypadku chemisorpcji ciepło towarzyszące temu procesowi jest znacznie wyższe, rzędu wielkości tego samego co entalpie odpowiednich reakcji. Adsorpcja fizyczna charakteryzuje się łatwą odwracalnością, podczas gdy odwracalność chemisorpcji jest ograniczona i wymaga wysokiej temperatury, aby uzyskać desorpcję warstwy chemisorbowanej. W niskich temperaturach mamy do czynienia głównie z adsorpcją fizyczną. W miarę wzrostu temperatury główną rolę odgrywa adsorpcja chemiczna, której szybkość wzrasta wraz z temperaturą, a tym samym zwiększa się ilość zaadsorbowanej substancji. W tym przypadku mamy do czynienia z reakcją powierzchniową.

Reakcja katalizy substratów gazowych na kontakcie przebiega w kilku następujących po sobie etapach:

1. dyfuzja zewnętrzna – transport reagentów do powierzchni katalizatora,
2. dyfuzja wewnętrzna – dyfuzja substratów w porach katalizatora,
3. adsorpcja – chemisorpcja przynajmniej jednego z substratów na powierzchni katalizatora,
4. reakcja powierzchniowa – następuje w niej przekształcenie zaadsorbowanych substratów i powstanie produktów reakcji adsorbowanych na powierzchni katalizatora,
5. desorpcja produktów,
6. dyfuzja wewnętrzna produktów – transport od wewnętrznej do zewnętrznej powierzchni katalizatora,
7. dyfuzja zewnętrzna – z powierzchni katalizatora do fazy gazowej.

Procesy 1, 2, 6 i 7 są procesami natury fizycznej, natomiast pozostałe natury chemicznej.

Aktywność katalizatorów można zmieniać przez dodatek obcych atomów lub cząsteczek zwanych promotorami np. Al_2O_3 dodane do Fe w reakcji syntezy amoniaku. Promotory mogą też zmieniać właściwości strukturalne kontaktu, jego powierzchnię właściwą i średnicę porów. Rozróżniamy dwa typy katalitycznych reakcji kontaktowych:

1. oksydacyjno-redukcyjne – związane z przejściem elektronu od katalizatora do substratu np. uwodornianie, utlenianie, odwodornianie. Reakcje takie przebiegają na powierzchni katalizatorów metalicznych np. Fe, Pt, Ni, lub półprzewodnikowych np. V_2O_4 .

2. kwasowo-zasadowe – związane z przejściem protonu pomiędzy kwasem i zasadą zgodnie z modelem Brønsteda albo zgodnie z definicją Lewisa związane z tworzeniem lub zrywaniem wiązania koordynacyjnego. Dlatego katalizatorami mogą być związki, które mogą uzyskiwać lub tracić proton lub wolną parę elektronową np. glinokrzemiany lub zeolity. Do tej grupy reakcji należą procesy hydrolizy, izomeryzacji, hydratacji, dehydratacji, polimeryzacji.

III.3.1. Teorie katalizy heterogenicznej

Do dnia dzisiejszego nie ma jednolitej teorii katalizy heterogenicznej i dobór kontaktów odbywa się przede wszystkim na drodze eksperymentalnej. Pierwszą teorię związków pośrednich sformułował Faraday w 1833 r. Stwierdził on, że proces katalizy polega na adsorpcji reagentów w warstwie powierzchniowej katalizatora w wyniku czego powstają związki pośrednie a szybkość reakcji wzrasta.

Kolejna teoria centrów aktywnych została stworzona przez Taylora w 1925 r. Zakładała ona, że powierzchnia katalizatora jest chemicznie i fizycznie niejednorodna, co wynika z istnienia defektów powierzchniowych, krawędzi, naroży itp. Dlatego właściwości różnych centrów adsorpcyjnych mogą się różnić. W pewnych przypadkach tylko niewielka część centrów adsorpcyjnych na powierzchni jest aktywna katalitycznie. Teoria Taylora powiązała dane dotyczące aktywowanej adsorpcji reagentów, wyniki badań niejednorodności energetycznej powierzchni katalizatorów oraz prawa określające wpływ promotorów na aktywność katalizatorów.

Teoria multipletu A. A. Baładina (1929) zakłada, że centrum aktywnym na powierzchni katalizatora jest grupa kilku miejsc aktywnych tzw. multiplet a nie jedno miejsce adsorpcji o określonej energii chemisorpcji. W teorii tej rozpatruje się ogólny typ adsorpcji uwzględniający oddziaływanie cząsteczek reagentów z kilkoma centrami na powierzchni katalizatora, tzw. adsorpcją na multiplecie. Podczas takiej adsorpcji w cząsteczce powstaje naprężenie i na powierzchni tworzy się związek przejściowy, w skład którego wchodzi kilka atomów katalizatora. Według Baładina adsorpcja na multiplecie wymaga spełnienia dwóch zasad: zasady zgodności geometrycznej oraz zasady zgodności energetycznej. Pierwsza z nich mówi, że między długościami wiązań cząsteczek reagentów a odległościami atomów katalizatora muszą zachodzić określone zależności. Zasada zgodności energetycznej stwierdza, że w trakcie katalizy musi istnieć określona zależność między energią powstających i pękających wiązań a adsorpcyjnymi właściwościami kontaktu.

Teoria adsorpcji aktywowanej zakłada chemisorpcję niektórych cząsteczek prowadzącą do zmiany stanu energetycznego. Chemiczna adsorpcja rośnie ze wzrostem temperatury.

Nowe teorie katalizy wielofazowej przyjmują istnienie związków przejściowych. Przyspieszenie reakcji przez kontakt rozpatruje się jako utworzenie

kompleksu aktywnego z substratem co zmniejsza energię aktywacji. Aby taki kompleks mógł powstać jeden z reagentów musi ulec chemisorpcji tworząc wiązanie.

III. 4. Kataliza mikroheterogeniczna

Dotyczy ona układów, w których katalizator występuje w stanie rozdrobnienia koloidalnego. Takimi typowymi katalizatorami są enzymy charakteryzujące się ogromną aktywnością katalityczną w niskich temperaturach. Pod względem chemicznym zalicza się je do białek, w szczególności do białek złożonych (proteidów). Wrażliwe są one na działanie elektrolitów oraz pH środowiska. Reakcje enzymatyczne odznaczają się bardzo wysoką selektywnością. Działanie enzymów jako katalizatorów jest podobne do działania każdego katalizatora: enzym przyspiesza reakcję przez obniżenie jej energii aktywacji, tworząc kompleks enzym-substrat, który następnie wchodzi w reakcję i rozpada się na produkty i wolny enzym.

Chemiczna przeróbka pokarmów w organizmie ludzkim polega na hydrolizie białek na aminokwasy poprzez enzym min. pepsynę (występującą w soku żołądkowym), węglowodanów na cukry proste z udziałem ptyaliny (obecnej w ślinie). Tłuszcze hydrolizowane są z udziałem lipazy występującej w soku trzustkowym, na glicerynę i kwasy tłuszczowe.

IV. Część doświadczalna

A. Aparatura i odczynniki

1. Aparatura:

- termostat zaopatrzony w termometr kontaktowy i termometr kontrolny zanurzone w kąpeli termostatującej,
- butelki ze szlifem – 2 szt.,
- pipety miarowe 10 cm³ – 4 szt.,
- kolbki stożkowe o poj. 200 cm³ – 3 szt.,
- biureta 25 cm³,
- cylinder miarowy o poj. 10 cm³ i 100 cm³,
- zlewka o poj. 50 cm³.

2. Odczynniki:

- 0,02 M KMnO₄,
- 3% H₂O₂,
- bufor boranowy o pH = 9,23,
- 1 M H₂SO₄.

B. Przygotowanie termostatu do pracy

Przed przystąpieniem do robienia ćwiczenia uruchamiamy termostat. W tym celu należy:

- włączyć termostat
- ustawić niewielki przepływ wody
- ustawić żadaną temperaturę na termometrze kontaktowym (25°C), dokładną wartość temperatury sprawdzamy na termometrze kontrolnym. O ustaleniu się temperatury w termostacie informuje nas zgaszenie lampki kontrolnej.

C. Wykonanie pomiarów

- do kolby o pojemności 200 cm³ odmierzamy odpowiednią objętość 0,02 M KMnO₄ i dopełniamy wodą destylowaną do kreski, tak aby uzyskać roztwór o stężeniu 0,004 M.
- do dwóch butelek ze szlifem odmierzamy po 50 cm³ buforu boranowego (pH = 9,23) oraz 150 cm³ wody destylowanej i wstawiamy do termostatu na 15 min. od ustalenia się temperatury (25°C).
- po ustaleniu się temperatury dodajemy do obu butelek po 5 cm³ H₂O₂ oraz różne porcje 0,004 M KMnO₄ (2 i 5 cm³). Natychmiast pobieramy po 10 cm³ tak przygotowanych roztworów do kolbek stożkowych zawierających 2 cm³ 1 M H₂SO₄ i miareczkujemy za pomocą przygotowanego wcześniej roztworu

KMnO₄ do trwałego, lekko różowego zabarwienia. Czas zakwaszenia pierwszej pobranej do analizy próbki traktujemy jako początkowy ($t = 0$). Kwas siarkowy dodaje się do roztworu w celu zatrzymania reakcji rozkładu wody utlenionej.

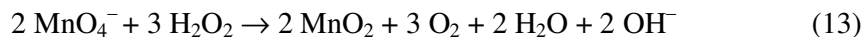
- pobieranie próbek przeprowadzamy co 10 min. Pomiar kończymy, gdy podczas kolejnych miareczkowań ilość KMnO₄ zmienia się nieznacznie (co najmniej 7 pomiarów).

D. Opracowanie wyników

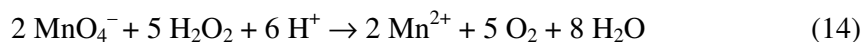
Reakcja rozkładu wody utlenionej przebiegająca według równania:



katalizowana jest przez MnO₂, który można otrzymać w postaci koloidalnej działając na KMnO₄ wodą utlenioną w lekko alkalicznym środowisku:



Przebieg katalityczny rozkładu H₂O₂ możemy kontrolować za pomocą miareczkowania nadmanganianem potasu w środowisku kwaśnym. Nadmanganian reaguje w takich warunkach w myśl równania:



Reakcja ta prowadzi do całkowitego odbarwienia i dzięki temu należy do najczulszych metod objętościowej analizy ilościowej.

Ilość nieprzereagowanego nadtlenu wodoru w (gramach) obliczamy ze wzoru:

$$m = V_{(\text{KMnO}_4)} \cdot C_{(\text{KMnO}_4)} \cdot 0,03401 \cdot \frac{5}{2} \quad (15)$$

gdzie $V_{(\text{KMnO}_4)}$ i $C_{(\text{KMnO}_4)}$ objętość [ml] i stężenie roztworu KMnO₄ [mol/l],

0,03401 – masa jednego milimola H₂O₂ (g/mmol),

5/2 – współczynnik wynikający z równania reakcji.

Uwaga: W przypadku, gdy obliczamy stężenia wody utlenionej po określonym czasie ($C_M = m / (M \cdot V)$), należy pamiętać że $V = 10 \text{ cm}^3$ (czyli jest to ilość pobierana do miareczkowania co 10 min.).

Otrzymane wyniki zestawiamy w tabeli 1 i obliczamy stałą szybkości z równania reakcji I rzędu:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot t \quad (16)$$

stąd

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (17)$$

gdzie k – stała szybkości reakcji, c_0 – stężenie początkowe H_2O_2 (stężenie pierwszej próbki), c – stężenie H_2O_2 w danej chwili, t – czas w sekundach.

Obliczamy średnią wartość k_{sr} .

Sporządzamy wykres zależności $\ln \frac{c_0}{c} = f(t)$ dla obydwu stężeń katalizatora.

Tabela 1. Wyniki pomiarów.

t [s]	c	$\ln \frac{c_0}{c}$	k
0			
600			
.			
.			
.			

$k_{\text{sr}} =$ _____