

## KINETYKA REAKCJI CHEMICZNYCH I KATALIZA

### Cel ćwiczenia

Badanie wpływu temperatury i katalizatora na szybkość reakcji.

### Zakres wymaganych wiadomości

1. Szybkość reakcji chemicznych – definicja, jednostki.
2. Wpływ temperatury i stężenia na szybkość reakcji chemicznych.
3. Reguła van't Hoffa.
4. Kataliza.

### Podstawy teoretyczne

Prawa rządzące przebiegiem reakcji chemicznych w czasie są przedmiotem badań kinetyki reakcji. Niektóre reakcje chemiczne przebiegają szybko, inne rozpoczynają się energicznie, a następnie ulegają zahamowaniu, jeszcze inne rozpoczynają się powoli, a następnie ulegają przyspieszeniu.

#### 3.1. Szybkość reakcji chemicznych

*Substratami* nazywamy cząsteczki substancji wchodzące w reakcję, a *produktami* cząsteczki powstające w wyniku reakcji.

Średnia szybkość reakcji w określonym przedziale czasu i w określonej temperaturze jest równa zmianie stężenia jednego z substratów lub produktów w jednostce czasu. Jeśli w czasie  $t_1$  i  $t_2$  stężenie produktu wynosi odpowiednio  $C_1$  i  $C_2$  (patrz rys.3.1), to średnią szybkość ( $V_r$ ) reakcji w przedziale czasu  $t_1$  do  $t_2$  można zapisać:

$$V_{sr} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (3.1)$$

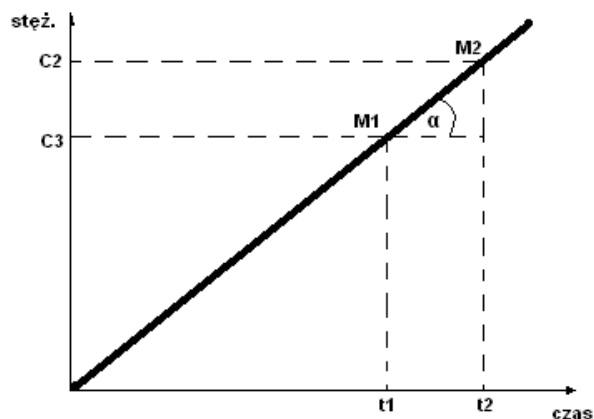
Gdy np. w ciągu 300 s stężenie produktu reakcji wzrosło z 0,25 do 0,35 mola/dm<sup>3</sup>, to średnia szybkość reakcji wyniesie:

$$V_{sr} = \frac{0,35 \text{ mola} / \text{dm}^3 - 0,25 \text{ mola} / \text{dm}^3}{300 \text{ s}} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mola} / \text{dm}^3 \cdot \text{s}$$

Aby wyrażenie na szybkość było stałe dodatnie, zmianę stężenia substratu w czasie zapisuje się w postaci:

$$V_{sr} = -\frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (3.2)$$

gdyż stężenie substratu maleje w czasie.



Rys. 3.1. wykres zależności stężenia produktów reakcji od czasu.

Średnia szybkość reakcji nie jest jednakowa w przedziale czasu  $\Delta t$  i zachodzi konieczność znalezienia wyrażenia na szybkość chwilową. Wyrażenie to określa się granicą, do której dąży stosunek  $\Delta C/\Delta t$  przy  $\Delta t \rightarrow 0$ , czyli pochodną stężenia względem czasu ( $dc/dt$ ):

$$V_t = \left[ \frac{\Delta C}{\Delta t} \right]_{t \rightarrow 0} = \frac{dc}{dt} \quad (3.3)$$

W dowolnym momencie szybkość reakcji równa jest tangensowi nachylenia krzywej  $c=f(t)$  w rozpatrywanym punkcie (rys.1.).

$$\frac{dc}{dt} = \operatorname{tg} \alpha \quad (3.4)$$

Szybkość reakcji chemicznych jest proporcjonalna do stężenia reagujących substancji chemicznych (substratów), gdyż wzrasta liczba zderzeń reagujących ze sobą cząsteczek.

W stałej temperaturze szybkość reakcji chemicznej jest funkcją iloczynu stężeń reagujących substancji. Dla reakcji  $A+B \rightarrow C$  szybkość reakcji określona równaniem:

$$V = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (3.5)$$

$[A],[B]$ - stężenie substratów w danej chwili,

$k$  - współczynnik proporcjonalności, zwany współczynnikiem szybkości reakcji lub stałą szybkości reakcji.

Jeżeli mamy do czynienia z reakcją, w której dwie cząstki substancji A reagują z jedną cząsteczką substancji B to:



$$V = k \cdot [A]^2 \cdot [B] \quad (3.6)$$

na przykład:



Równanie  $A+B \rightleftharpoons C+D$  przedstawia schematycznie reakcję odwracalną. Szybkość tworzenia produktów C i D jest w miarę ubywania substratów A i B coraz mniejsza, zgodnie z równaniem:

$$V_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B] \quad (3.8)$$

W miarę powstawania produktów C i D wzrasta szybkość reakcji w przeciwną stronę, a więc szybkość tworzenia się substancji A i B z substancji C i D. Szybkość reakcji w przeciwną stronę można wyrazić za pomocą:

$$V_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (3.9)$$

Gdy po pewnym czasie szybkości obu reakcji zrównają się (stan równowagi) wtedy:

$$V_1 = V_2$$

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (3.10)$$

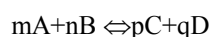
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (3.11)$$

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (3.12)$$

K – stała równowagi chemicznej.

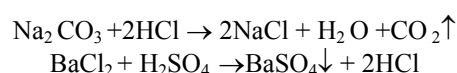
W stanie równowagi dla danej temperatury stosunek iloczynu stężeń molowych produktów reakcji do iloczynu stężeń molowych substratów jest wielkością stałą i nosi nazwę stałej równowagi reakcji chemicznej (prawo działania mas sformułowane przez Guldberga i Waagego).

W przypadku, gdy współczynniki reakcji są większe od jedności wtedy stanowią wykładniki potęgowe równania równowagi:



$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} \quad (3.13)$$

Większość reakcji chemicznych należy do odwracalnych. Często jednak dochodzi do prawie całkowitego wyczerpania substratów i takie reakcje nazywamy w praktyce nieodwracalnymi. Do nieodwracalnych należą także reakcje, w których produktami są substancje słabo rozpuszczalne, słabo zdysocjowane lub gazowe, np.:



Szybkość reakcji chemicznych zależy nie tylko od stężenia substratów, lecz również od innych czynników: temperatury, charakteru substancji reagujących, środowiska, obecności katalizatorów. Podwyższenie temperatury w znacznym stopniu zwiększa szybkość reakcji. Zależność tę w sposób przybliżony określa reguła van't Hoffa, którą można wyrazić wzorem:

$$n^{\left[\frac{T_2-T_1}{10}\right]} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{k_2}{k_1} \quad (3.14)$$

$$V_1 = k_1 \cdot C_1 \quad (3.15)$$

$$V_2 = k_2 \cdot C_2 \quad (3.16)$$

Jeżeli  $C_1 = C_2 = C$  wtedy:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k_2}{k_1} \quad (3.17)$$

gdzie:

$V_1, V_2$  – szybkości reakcji w temperaturach  $T_1$  i  $T_2$ ,

$k_1, k_2$  - stałe szybkości reakcji w temperaturach  $T_1$  i  $T_2$ .

Współczynnik  $n$  może się zmieniać w szerokich granicach od około 1,4 do 7 (najczęściej jednak od 2 do 4).

Wzór wyrażający zależność stałej szybkości reakcji od temperatury wprowadził Arrhenius:

$$\lg k = A - \frac{E}{T} \quad (3.18)$$

gdzie:

$A$  – stała,

$E$  - energia aktywacji.

Równanie Arrheniusa można też przedstawić następująco:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{2,303 \cdot R} \cdot \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right] \quad (3.19)$$

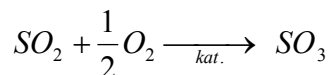
gdzie:

$k_1, k_2$  – stałe szybkości reakcji w temperaturach  $T_1$  i  $T_2$ ,

$R$  - uniwersalna stała gazowa.

### 3.2. Kataliza

Katalizą nazywamy samo zjawisko przyśpieszania lub opóźniania reakcji pod wpływem katalizatora. Inhibitory czyli katalizatory ujemne to substancje hamujące szybkość reakcji chemicznych. Kontaktami nazywamy katalizatory w stanie stałym przyśpieszające reakcję w środowisku ciekłym lub gazowym, np.:



kat. -  $V_2O_5$  (pięciotlenek wanadu).

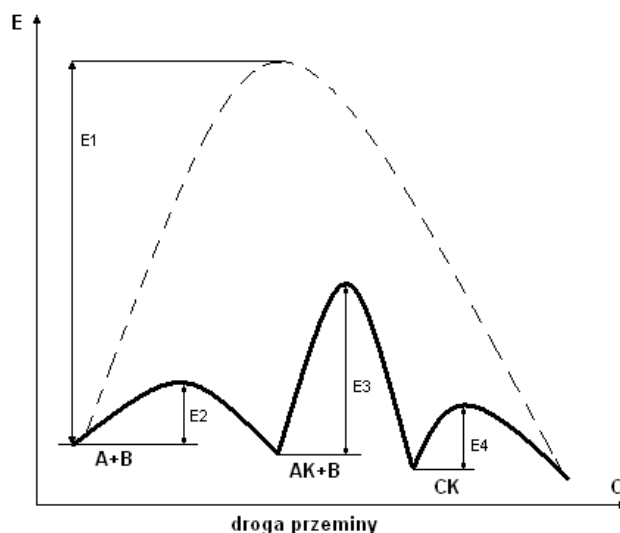
Autokatalizą nazywa się katalityczne działanie substratów lub produktów reakcji, a same substancje wywołujące katalizę nazywamy autokatalizatorami. Katalizą jednofazową nazywamy katalizę zachodzącą w układzie, w którym wszystkie substancje wraz z katalizatorami tworzą jedną fazę (np. reakcja zachodzi między gazami, przy czym katalizatorem jest substancja gazowa).

W katalizie wielofazowej katalizator stanowi inną fazę niż substancje reagujące (np. platyna przy utlenianiu amoniaku). Katalizatory w zasadzie nie zużywają się w reakcji, chociaż często zmieniają swą postać. Na

przykład w reakcji rozpadu  $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$  czarny, krystaliczny dwutlenek manganu  $MnO_2$

(braunsztyn) użyty jako katalizator zmienia swą postać na drobny brązowy proszek. W katalizie heterogennej przy użyciu kontaktów zachodzi zjawisko adsorpcji (zmiana stężenia substancji w warstwie powierzchniowej). Proces kontaktowy (katalizator w fazie stałej a reagenty są gazami lub cieciami) przebiega w następujących po sobie etapach:

1. dyfuzja substratów do powierzchni kontaktu,
2. chemisorpcja substratu, np. A na powierzchni katalizatora (K); tworzy się związek przejściowy AK,
3. reakcja substratu B ze związkiem AK; powstaje chemisorbowany produkt ABK (lub CK),
4. desorpcja chemisorbowanego produktu C połączona z rozerwaniem wiązań z atomami na powierzchni katalizatora,
5. dyfuzja produktu w głąb fazy gazowej lub ciekłej.



Rys.3.2. Zależność energii oddziaływań od drogi przemiany dla reakcji jednoetapowej niekatalizowanej (linia przerywana) oraz dla tej samej przemiany jako proces kontaktowy.

### 3.3. Przebieg ćwiczenia

#### 3.3.1 Badanie wpływu temperatury i katalizatorów na szybkość rozkładu kompleksu Fe III z jonami $S_2O_3^{-2}$

Ćwiczenie obejmuje trzy lub cztery pomiary szybkości reakcji wykonywane zawsze z tych samych ilości substratów w różnych warunkach:

1. Temperatura początkowa (zadana)
2. Ta sama temperatura + katalizator
- 3 i 4. Temperatura większa o  $10^\circ\text{C}$  lub  $20^\circ$ , odpowiednio.

Każdy pomiar należy wykonywać w następujący sposób:

Do jednej probówki odmierzyć  $3\text{ cm}^3$  1 M roztworu tiosiarczuanu sodu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), a do drugiej  $2\text{ cm}^3$  1 M roztworu chlorku żelazowego ( $\text{FeCl}_3$ ). Przygotować probówki do wszystkich pomiarów i umieścić je w termostacie o temperaturze początkowej i odczekać ok. 5 min, aż roztwory uzyskają temperaturę kąpeli wodnej. Wykonać pomiar nr 1, wlewając szybkim ruchem roztwór tiosiarczuanu sodu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) do roztworu chlorku żelazowego ( $\text{FeCl}_3$ ). Zmierzyć stoperem czas, który upłynął od chwili zmieszania roztworów do momentu przejścia barwy czerwono-fioletowej w kolor zbliżony do koloru roztworu  $\text{FeCl}_3$ . W czasie przebiegu reakcji probówka powinna pozostać w kąpeli wodnej, a roztwór należy wstrząsać.

W pomiarze nr 2 przed zmieszaniem roztworów do probówki zawierającej  $\text{FeCl}_3$  należy dodać katalizator - 1 kroplę 0,1 M roztworu  $\text{CuSO}_4$ . Pozostałe czynności są takie same jak przy pomiarze nr 1. Podobnie wykonać pomiary 3 i 4 w temperaturach odpowiednio podwyższonych o  $10^\circ\text{C}$  lub  $20^\circ\text{C}$ .

Po wykonaniu każdego pomiaru zanotować czas i warunki przebiegu reakcji. Ze wzoru (3.14) wyliczyć wartości współczynnika temperaturowego  $n$ .

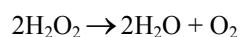
#### 3.3.2. Kataliza homogeniczna

Do 3 kolb stożkowych wlać po:  $10\text{ cm}^3$  0,1 M roztworu szczawianu amonowego  $(\text{COONH}_4)_2$ ,  $10\text{ cm}^3$  2 M roztworu kwasu siarkowego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz odpowiednio: 0,0; 1,0; 2,0;  $\text{cm}^3$  0,002 M roztworu siarczynu manganowego  $\text{MnSO}_4$ .

Do każdej z kolb dodać kolejno  $1\text{ cm}^3$  0,002 M roztworu  $\text{KmnO}_4$  i wstrząsając kolbką zmierzyć czas odbarwienia się roztworu.

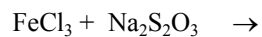
### 3.3.3. Kataliza heterogeniczna

Do dwóch probówek odmierzyć po 5 cm<sup>3</sup> wody utlenionej (3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Do pierwszej dodać niewielką ilość dwutlenku manganu (MnO<sub>2</sub>). Należy obserwować obie probówki i ocenić wpływ MnO<sub>2</sub> na szybkość reakcji:



#### Opracowanie wyników

1. Opisać sposób wykonania ćwiczeń.
2. Napisać odpowiednie reakcje chemiczne:



3. Wypełnić tabelkę i przeprowadzić obliczenia współczynnika  $n$  w ćwiczeniu nr 3.3.1. wg wzoru (3.14)

Lp	Temperatura $t$ [°C]	Katalizator	Czas reakcji $t$ [s]	Szybkość $1/t$ [s <sup>-1</sup> ]
1				
2				
3				
4				

4. Przedstawić wnioski z poszczególnych doświadczeń.

#### Literatura

1. L. Pajdowski: „Chemia ogólna”, PWN, Warszawa, 1985r.