

1 Ćwiczenie 6

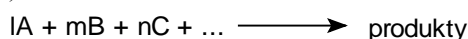
1.1 Kinetyka reakcji chemicznych, kataliza – wstęp teoretyczny

1.1.1 Szybkość reakcji

Kinetyka chemiczna jest nauką zajmującą się badaniem przebiegu reakcji chemicznych w czasie, w zależności od warunków zewnętrznych (ciśnienie, temperatura, rozpuszczalnik, stężenie reagentów). Miarą przebiegu reakcji w czasie jest *szybkość reakcji* zdefiniowana jako zmiana stężenia substratu (produktu) w jednostce czasu.

$$v = \frac{dc}{dt}$$

Wartość ta jest proporcjonalna do iloczynu stężeń substratów biorących udział w reakcji (wzrost stężenia powoduje wzrost szybkości reakcji)



$$v = -\frac{dc}{dt} = [A]^L * [B]^M * [C]^N * \dots$$

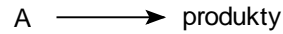
Jak można przypuszczać w miarę postępu reakcji, w związku ze spadkiem stężenia substratów, szybkość procesu maleje.

1.1.2 Rzędowość i cząsteczkowość reakcji

Sumę wykładników potęg, $r = L+M+N+\dots$, w zapisanym powyżej równaniu kinetycznym, nazywamy rzędowością reakcji chemicznej. Pamiętać należy iż wartości L, M, N... są wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie i są zazwyczaj różne od współczynników stechiometrycznych l, m, n... równania reakcji. Cząsteczkowość reakcji wskazuje z kolei, ile cząsteczek bierze udział w najwolniejszym, determinującym szybkość reakcji, etapie. Cząsteczkowość reakcji przyjmuje oczywiście wartości całkowite, nie większe niż 3 (jednoczesne spotkanie więcej niż trzech cząsteczek, prowadzące do zajścia reakcji jest mało prawdopodobne). Wynika z tego, iż reakcje, w których po stronie substratów biorą udział więcej niż trzy cząsteczki, przebiegają w co najmniej dwóch etapach.

1.1.3 Równania kinetyczne

Reakcją pierwszego rzędu nazywamy proces samorzutnego rozkładu lub przemiany cząsteczek (atomów) jednego rodzaju:



Przykładem mogą być reakcje dysocjacji termicznej cząsteczek, rozpad promieniotwórczy, samoistne procesy izomeryzacji i inne. Równanie kinetyczne dla tego typu procesów wyprowadzić można w następujący sposób:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc$$

$$-\frac{dc}{c} = kdt$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = k \int_0^t dt$$

$$\ln c_0 - \ln c = k(t - 0)$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

$$k = t^{-1} \ln \frac{c_0}{c}$$

gdzie c_0 oznacza stężenie początkowe substratu, c – stężenie substratu po czasie t .

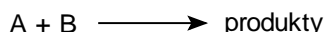
Dla reakcji pierwszego rzędu definiuje się często *okres półtrwania* $T_{1/2}$, określony jako czas w którym reakcji ulegnie połowa substancji:

$$c = 0,5 * c_0$$

$$T_{1/2} = k^{-1} \ln \frac{c_0}{0,5 * c_0} = k^{-1} \ln 2 = 0,69 * k^{-1}$$

Okres półtrwania nie zależy zatem od początkowego stężenia substratu.

Równie proste równania kinetyczne otrzymujemy dla reakcji drugiego rzędu.



Jeśli stężenia substratów A i B są równe uzyskujemy:

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc_Ac_B$$

$$c_A = c_B$$

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2$$

$$-\frac{dc}{c^2} = kdt$$

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = k \int_0^t dt$$

$$-\left(\frac{1}{c_0} - \frac{1}{c}\right) = k(t-0)$$

$$k = t^{-1} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right)$$

Powyższe rozważania prawidłowe są wyłącznie dla reakcji nieodwracalnych, tzn. biegnących w jednym kierunku aż do wyczerpania substratów. W przypadku reakcji odwracalnych ustala się stan równowagi określony przez stosunek stałych szybkości obu biegnących w przeciwnych kierunkach procesów. W tym wypadku powyższe równania kinetyczne opisują poprawnie wyłącznie początkowy przebieg reakcji odwracalnej.

1.1.4 Czynniki wpływające na szybkość reakcji

Różne reakcje chemiczne przebiegają z różnymi szybkościami. Najszybsze są reakcje przeniesienia elektronu, protonu oraz procesy zachodzące między jonami; do reakcji wolnych należy wiele procesów organicznych, takich jak np.: hydroliza, estryfikacja lub nitrowanie. Przykłady te świadczą o dużym wpływie charakteru i budowy reagujących ze sobą substancji na szybkość reakcji. Jednocześnie, te same substancje mogą reagować ze sobą z różną szybkością, zależnie od warunków. W przypadku reakcji konkurencyjnych, zmiana warunków, a co za tym idzie, zmiana szybkości reakcji, prowadzić może do zmiany kierunku przebiegu reakcji (np.: etanol w reakcji ze stężonym kwasem siarkowym w 120°C tworzy eter dietylowy, w 160°C, eliminuje cząsteczkę wody, tworzyć eten). Istnieje szereg czynników determinujących szybkość reakcji chemicznej. Przede wszystkim wymienić należy stężenie, temperaturę, ciśnienie, środowisko i katalizatory. Niektóre reakcje są wrażliwe na bardziej specyficzne czynniki, takie jak promieniowanie elektromagnetyczne (głównie z zakresu mikrofalowego i światła ultrafioletowego bądź widzialnego), promieniowanie jonizujące czy ultradźwięki.

1.1.4.1 Wpływ temperatury

Na ogół podwyższenie temperatury w znacznym stopniu zwiększa szybkość reakcji. Wpływ zmiany temperatury określany jest przez *współczynnik temperaturowy*, charakteryzujący przyspieszenie reakcji po podgrzaniu układu o 10 K.

$$\alpha = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

Dla większości reakcji wartość α zawiera się pomiędzy 2 a 4, a dla wielu procesów biochemicznych wynosi około 7.

Zależność wartości k od temperatury określa *równanie Arrheniusa*:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

gdzie A i E_a oznaczają stałe, przy czym E_a ma wymiar energii i nazywana jest *energiją molową aktywacji reakcji*, A natomiast jest współczynnikiem proporcjonalności, nazywanym *współczynnikiem częstości*.

1.1.4.2 Wpływ stężenia

Wpływ stężenia na szybkość reakcji był tematem poprzednich punktów, dlatego ograniczymy się tylko do podsumowania dotychczasowych rozważań:

- szybkość reakcji chemicznej zależy od najwolniejszego jej etapu, czyli procesu elementarnego
- szybkość procesu elementarnego jest proporcjonalna do iloczynu stężeń substratów uczestniczących w tym procesie podniesionych do odpowiednich potęg, wynikających z liczby cząsteczek danego związku biorących udział w tym procesie:
 - dla reakcji pierwszego rzędu $v=kc$
 - dla reakcji drugiego rzędu $v=kc^2$ lub $v=kc_Ac_B$
 - dla reakcji trzeciego rzędu $v=kc^3$ lub $v=kc_Ac_B^2$ lub $v=kc_Ac_Bc_C$

1.1.4.3 Wpływ ciśnienia

W przypadku reakcji w fazie gazowej wpływ ciśnienia jest analogiczny do wpływu stężenia na szybkość reakcji w fazie ciekłej (stężenia w równaniach kinetycznych zastąpić należy wartościami ciśnień cząstkowych odpowiednich reagentów gazowych). Wpływ ciśnienia na reakcje w fazie ciekłej jest zanedbywalny.

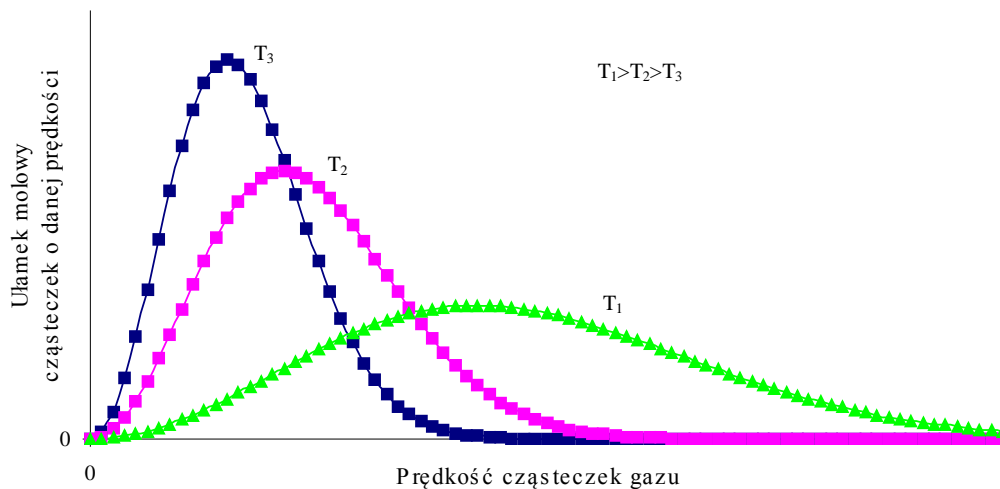
1.1.4.4 Wpływ środowiska

W fazie ciekłej cząsteczki reagujące ze sobą, jak również kompleks aktywny oraz produkty, są otoczone molekułami rozpuszczalnika (solwatacja). Pomiedzy rozpuszczalnikiem a rozpuszczoną substancją mają miejsce różnorodnego typu oddziaływania, takie jak wiązania wodorowe, wiązania Van der Waalsa, oddziaływania hydrofobowe, jonowe, elektrostatyczne, przeniesienia ładunku i inne. Oczywiście oddziaływania z różnymi rozpuszczalnikami mogą mieć odmienny charakter. Efektem tego jest różna reaktywność i szybkość reakcji w różnych mediach reakcyjnych. Szybkości reakcji mogą zmienić się, na skutek zmiany środowiska, o kilka rzędów wielkości. Ogólnie stwierdzić można że rozpuszczalniki polarne ułatwiają dysocjację wiązań i zwiększają szybkość reakcji między cząsteczkami związków polarnych. Jeśli natomiast reagenty i produkty są molekułami niepolarnymi, reakcje będą szybciej w środowisku niepolarnym.

6.1.5 Teoretyczne podstawy kinetyki

1.1.5.1 Teoria zderzeń

Arrhenius, korzystając z kinetycznej teorii gazów, stworzył model mechanizmów oraz kinetyki reakcji w fazie gazowej. Według tej teorii reakcji ulegają tylko te cząsteczki których suma energii kinetycznej ruchu translacyjnego jest większa od pewnej minimalnej, charakterystycznej dla każdej reakcji i środowiska, wartości zwanej energiją aktywacji, niezbędnej do rozerwania starych i wytworzenia nowego wiązania chemicznego. Aktywację osiągnąć można nie tylko poprzez wzrost temperatury (wzrost szybkości cząsteczek na skutek ruchów termicznych), ale również przez pochłonięcie kwantów promieniowania elektromagnetycznego lub zderzenia z innymi, wysokoenergetycznymi cząstkami (np.: neutronami, elektronami, cząstkami α). Oprócz niezbędnej energii, potrzebnej do zajścia reakcji, cząsteczki muszą mieć właściwą orientację, tak, aby zderzenie mogło prowadzić do rozerwania i/lub wytworzenia wiązania. Parametry steryczne, determinowane przez geometrię reagujących ze sobą molekuł, składają się na współczynniki częstości – A , w równaniu Arrheniusa. Współczynnik ten zawiera w sobie również poprawkę na fakt, że nie wszystkie zderzenia o energii wyższej niż E_a i poprawnej orientacji przestrzennej prowadzą do produktów, możliwe wszakże jest zdysocjowanie wytworzonego kompleksu reagujących molekuł na substraty. Rozszerzeniem teorii Arrheniusa jest model Lindemana, tłumaczący, w oparciu o teorię zderzeń, reakcje pierwszorzędowe. Zakłada on, że skutkiem zderzenia jest nie tylko zmiana energii kinetycznej, ale także elektronowej, oscylacyjnej i rotacyjnej cząsteczki. Molekuła wzbudzona ulega po pewnym czasie spontanicznemu rozkładowi wg mechanizmu jednocząsteczkowego lub przekazuje, na skutek zderzeń, nadmiar energii innym cząsteczkom. Zależność ułamka molowego cząsteczek w zależności od ich prędkości, a zatem energii, w różnych temperaturach prezentuje wykres.



1.1.5.2 Teoria stanu przejściowego

Teoria stanów przejściowych, opracowana przez Eyringa i Hinshelwooda jest zmodyfikowaną, dostosowaną do opisu fazy ciekłej, teorią Arrheniusa. Podobnie jak poprzednia uwzględnia konieczność pokonania przez cząsteczki bariery energetycznej jaką jest energia aktywacji. Ogólny zapis reakcji pomiędzy cząsteczkami substancji A i B zapisać można jako:



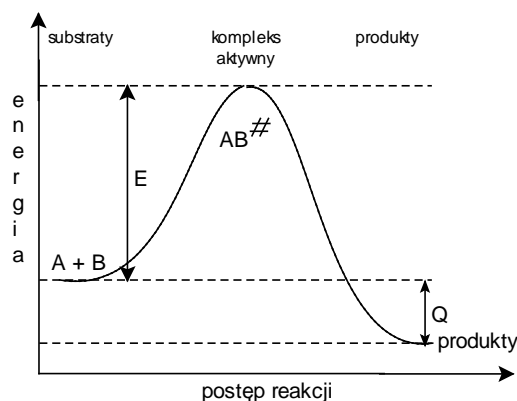
Zderzenie efektywne (pod względem sterycznym i energetycznym) prowadzi do powstania kompleksu aktywnego AB^{\ddagger} , który może ulec przekształceniu w produkty lub z powrotem w substraty. Współczynnik steryczny z równań teorii zderzeń nosi w tym przypadku miano entropii aktywacji (w teorii Eyringa wiąże się z termodynamicznymi właściwościami cząsteczek).

Wartość stałej szybkości określona jest wzorem:

$$k = \frac{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i^{\ddagger}}{kT}}}{\prod_i \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j^s}{kT}}}$$

gdzie ε^{\ddagger} oznacza energię kompleksu aktywnego, ε^s – energię kolejnych substratów.

Zależność energii układu od postępu reakcji przedstawić można w formie znanego wykresu:



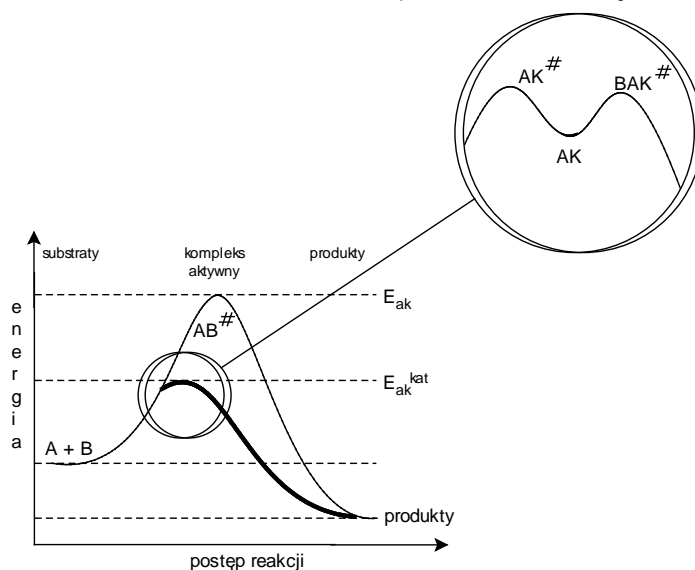
Widoczną, słabą stroną teorii Eyringa, jest to, że wymaga ona, aby kompleks aktywny znajdował się w równowadze termodynamicznej z substratami reakcji. Dla wielu procesów, szczególnie takich, w których udział biorą wolne rodniki lub molekuly elektronowo wzbudzone, warunek ten jest nie do spełnienia.

1.1.6 Katalizatory i inhibitory

Jak już wspomniano w paragrafie poświęconym kinetyce reakcji na wartość stałej szybkości, obok takich czynników jak temperatura czy charakter środowiska, wpływa obecność substancji zwanych katalizatorami. Katalizatorami nazywamy substancje chemiczne które zmieniają szybkość reakcji chemicznych nie ulegając zużyciu podczas przebiegu reakcji. W obecności katalizatora bariera energetyczna, jaką jest niezbędna w celu wytworzenia kompleksu aktywnego energia aktywacji, ulega obniżeniu i większa ilość cząsteczek w mieszaninie reakcyjnej posiada energię kinetyczną wystarczającą do zajścia zderzenia efektywnego, w następstwie którego zachodzi reakcja chemiczna (linia pogrubiona na wykresie poniżej). W rezultacie większej ilości zderzeń efektywnych, szybkość reakcji ulega zwiększeniu.

Katalizator należy odróżnić od induktora, który również wywołuje i przyspiesza reakcję chemiczną jest jednak w procesie indukcji zużywany. Przykładem induktorów mogą być związki łatwo wytwarzające wolne rodniki, inicjujące reakcje łańcuchowe.

Jakkolwiek główną rolę odgrywają katalizatory przyspieszające reakcje chemiczne, tzw. katalizatory dodatnie, znane są również katalizatory ujemne, inaczej inhibitory, zmniejszające szybkość reakcji. Efekt ten wynika ze zwiększenia wartości energii aktywacji reakcji. Podobnie, rozróżnić należy inhibitory od substancji których działanie polega na wychwytywaniu reaktywnych indywiduów (np.: wolnych rodników, karbokationów), przez co reakcja zostaje zahamowana. Substancje te, podobnie jak induktory (inicjatory), są zużywane w procesie reakcyjnym. Stężenia katalizatora lub inhibitora, niezbędne do wyraźnej zmiany szybkości reakcji jest na ogół bardzo niewielkie, kilka do kilkunastu rzędów wielkości mniejsze niż stężenie reagentów.



1.1.7 Kataliza homogeniczna, heterogeniczna i autokataliza

Proces katalityczny zachodzić może w układzie jednofazowym lub wielofazowym. W pierwszym przypadku katalizator tworzy fazę wspólną z mieszaniną reakcyjną. Proces taki nazywamy katalizą homogeniczną. W przypadku gry proces katalityczny zachodzi na granicy faz pomiędzy powierzchnią katalizatora i reagentami mamy do czynienia z katalizą heterogeniczną. Wszystkie znane katalizatory heterogeniczne są substancjami stałymi, często o bardzo rozbudowanej powierzchni właściwej. Katalizy heterogeniczne nie należy mylić z katalizą przeniesienia międzyfazowego. Zjawisko to zachodzi na granicy dwóch nie mieszających się ze sobą cieczy lub cieczy i nierozpuszczalnego w niej ciała stałego, jednakże katalizator jest w tym przypadku rozpuszczony w mieszaninie reakcyjnej, a jego funkcja polega na przenoszeniu cząsteczek reagentów przez granicę faz.

Pomimo iż katalizatory heterofazowe nie zmieniają w procesie katalitycznym swojego składu chemicznego, może mieć miejsce zmiana ich struktury fizycznej (zmiana formy krystalograficznej, pojawienie się defektów sieciowych, przejście w formę amorficzną bądź, przeciwnie, tworzenie krystalitów)

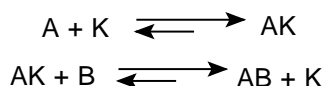
Ciekawym przypadkiem są reakcje autokatalityczne, w których katalizatorem reakcji są jej produkty. Biegająca początkowo wolno reakcja ulega zatem coraz większemu przyspieszeniu.

1.1.8 Mechanizm procesów katalitycznych

Chociaż mechanizm działania wielu katalizatorów nie został dotychczas należycie wyjaśniony a katalizatory do poszczególnych reakcji dobiera się eksperymentalnie, kataliza odgrywa doniosłą rolę w chemii. Większość procesów technologicznych stosowanych w przemyśle to właśnie reakcje katalityczne.

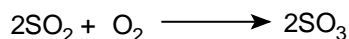
W przypadku katalizy heterogenicznej pierwszym etapem procesu katalitycznego jest zjawisko adsorpcji fizycznej lub chemicznej reagentów na powierzchni katalizatora. Przyjmuje się, że powierzchnia katalizatorów tego typu jest niejednorodna, a zjawisko katalizy ma miejsce na istniejących na niej centrach aktywnych. Pierwszym efektem adsorpcji substratów jest zwiększenie ich stężenia w bezpośrednim sąsiedztwie katalizatora, co już przyczynia się do wzrostu szybkości reakcji. Dalszym efektem jest deformacja chmury elektronowej cząsteczek substratu, co prowadzi do zwiększenia ich aktywności. Czasem przyciąganie adsorpcyjne jest na tyle duże, że prowadzi do rozerwania wiązań w cząsteczce (np.: rozbicie cząsteczki H_2 na pojedyncze atomy na powierzchni katalizatora niklowego). W przypadku chemisorpcji cząsteczki reagentów tworzą wiązania z atomami katalizatora efektem czego jest całkowita zmiana ich reaktywności. Wiązania w molekułach substratów są rozrywane, a cząsteczki przechodzą w nowe, pośrednie indywidua, istniejące jako jednocząsteczkowa warstwa na powierzchni katalizatora. Potem, w procesie desorpcji tworzą się nowe wiązania, prowadzące do tworzenia się cząsteczek produktów.

W katalizie homogenicznej katalizator reaguje z cząsteczkami jednego z substratów, tworząc produkt pośredni, atakujące następnie cząsteczkę drugiego substratu, z odtworzeniem molekuly katalizatora (patrz wykres). Proces ten można zapisać schematycznie jako:

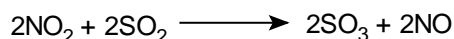
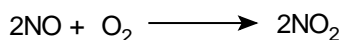


Przykładem katalizy homogenicznej może być utlenianie tlenku siarki(IV) do tlenku siarki(VI). Pod nieobecność katalizatora proces ten przebiega powoli. Użycie tlenku azotu(II) jako katalizatora przyspiesza znacznie ten proces.

1. Niekatalizowane utlenianie (proces powolny)



2. Katalizowane utlenianie (proces szybki)



Procesy katalityczne odgrywają olbrzymią rolę, zarówno w przemyśle chemicznym, ochronie środowiska jak i w organizmach żywych (procesy enzymatyczne).

1.2 Kinetyka reakcji chemicznych, kataliza – część eksperymentalna

CEL ĆWICZENIA

Zapoznanie ze pojęciem szybkości reakcji i warunkującymi ją czynnikami oraz zagadnieniem katalizy.

ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU

Szybkość reakcji chemicznej, energia aktywacji, czynniki wpływające na szybkość reakcji, równanie Arrheniusa, teoria zderzeń oraz stanu przejściowego, rząd i cząsteczkowość reakcji, stała szybkości, równania kinetyczne dla reakcji I i II rzędu, kataliza i jej rodzaje, katalizator a inicjator, inhibitor.

UWAGA: Stężony kwas siarkowy(VI) jest silnie żrący. Pracując z nim obowiązuje stosowanie rękawic ochronnych i okularów. Sole rtęci są silnie toksyczne.

PRZYGOTOWANIE ODCZYNNIKÓW

Przygotować:

100 cm³ 10% roztworu mocznika

OPIS ĆWICZENIA

a. Wpływ stężenia na szybkość reakcji

W pięciu małych probówkach umieść kolejno:

2 krople 0,5 M Na₂S₂O₃ i 8 kropli wody

4 krople 0,5 M Na₂S₂O₃ i 6 kropli wody

6 kropli 0,5 M Na₂S₂O₃ i 4 kropli wody

8 kropli 0,5 M Na₂S₂O₃ i 2 kropli wody

10 kropli 0,5 M Na₂S₂O₃

Przygotuj stoper lub zegarek z sekundnikiem i do każdej probówki dodaj 2 krople 1 M roztworu kwasu siarkowego. Zmierz czas po którym pojawi się zmętnienie.

b. Kataliza heterogeniczna

Do trzech probówek wprowadź po 2 cm³ 3% roztworu nadtlenku wodoru. Do pierwszej probówki dodaj szczyptę MnO₂, do drugiej wrzuć kawałek drutu platynowego. Zawartość trzeciej probówki służy do porównania. Obserwuj różnice w szybkości wydzielania się gazu.

UWAGA: Myjąc probówki nie wyrzuć drutu platynowego do zlewu.

c. Autokataliza

Do dwóch zlewek wlej po 25 cm³ 2% roztworu kwasu szczawowego. Do obu powoli wlej, mieszając roztwór, po 0,7 cm³ stężonego kwasu siarkowego a następnie dodaj 8 cm³ 0,001 M roztworu KMnO₄. Do jednej ze zlewek wrzuć kryształek chlorku manganu(II). Po zamieszaniu roztworów zaobserwuj czas zaniku barwy w obu zlewkach. Zapisz równania reakcji.

d. Kataliza homogeniczna

Do dwóch probówek nalej po około 5 cm³ roztworu siarczanu(VI) żelaza(III) i amonu (sól mieszana o wzorze: NH₄Fe(SO₄)₂) o stężeniu 3%. Do jednej z nich dodaj 2 krople 5% roztworu siarczanu miedzi(II). Do obu probówek nalej szybko po 5 cm³ 3% roztworu tiosiarczanu sodu. Po wymieszaniu zawartości zmierz czas odbarwienia się roztworów. Zapisz równania reakcji.

e. Enzymatyczny rozkład mocznika

Przygotuj 100 cm³ 10% wodnego roztworu mocznika. 10 g nasion soi lub pestek dyni starannie rozdrobnij i podziel na dwie równe części. Jedną połowę umieść w probówce, dodaj kilka mililitrów wody i ogrzewaj do wrzenia w płomieniu palnika przez 2 minuty. Do trzech małych zlewek wlej po ok. 30 cm³ otrzymanego roztworu mocznika i do każdej z nich dodaj kilka kropli roztworu błękitu bromotymolowego. Pierwszą zlewką pozostaw jako kontrolną, do drugiej wsyp utarte nasiona, do trzeciej wlej zawiesinę nasion przygotowanych. Co obserwujesz?