



Politechnika
Wrocławska

Podstawy Chemii Nieorganicznej

Ćwiczenia laboratoryjne

kod kursu:
CHC012001 I



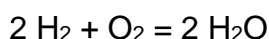
SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNYCH

Opracowanie: Piotr Drożdżewski

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Badanie szybkości reakcji chemicznych należy do działu chemii zwanego *kinetyką chemiczną*. Dział ten obejmuje również badanie wpływu różnych czynników na szybkość danej reakcji oraz szczegółowe poznanie jej przebiegu (mechanizmu).

Zgodnie z powszechnym znaczeniem pojęcia szybkości, w przypadku reakcji chemicznej wielkość ta jest określona poprzez *zmiany liczności reagentów w stosunku do czasu w którym te zmiany następują*. Praktycznie oznacza to, że dla wyznaczenia szybkości określonej reakcji trzeba ustalić ile moli wybranego substratu reaguje w jednostce czasu lub ile moli któregoś z produktów powstaje w tym samym czasie. Definicja ta może jednak doprowadzić do tego, że konkretna wartość szybkości reakcji będzie zależać od wyboru reagenta którego zmiany liczności zostaną wzięte do obliczenia szybkości. Problem ten można zilustrować na przykładzie prostej reakcji:



Jeżeli przybliżona szybkość powyższej reakcji zostanie wyznaczona na podstawie liczby moli tlenu (Δn_{O_2}) zużywanego w czasie Δt :

$$v_1 = - \Delta n_{\text{O}_2} / \Delta t \quad (1)$$

to wartość ta będzie dwukrotnie mniejsza od szybkości wyznaczonej ze wzrostu liczności wody:

$$v_2 = \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} / \Delta t \quad (2)$$

Powyższa różnica wynika z faktu, że w określonym, tym samym czasie, z jednego mola tlenu powstają dwa mole wody. Problem ten można usunąć dzieląc wyrażenie na szybkość reakcji $\Delta n_i / \Delta t$ przez współczynnik stechiometryczny ν_i reagenta użytego do jej wyznaczenia. Szybkość reakcji będzie wtedy określona jednoznacznie jako:

$$v = \Delta n_i / \nu_i \Delta t \quad (3)$$

co w przypadku reakcji syntezy wody daje następujące zależności:

$$v = - \Delta n_{\text{O}_2} / \Delta t = - \Delta n_{\text{H}_2} / 2\Delta t = \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} / 2\Delta t \quad (4)$$

Znak minus pojawił się w równaniach (1) i (4) z tego powodu, że liczności substratów maleją w miarę upływu czasu i wielkościom tym (np. Δn_{O_2} i Δn_{H_2}) przypisuje się wartość ujemną, dla odróżnienia od wzrostu liczności produktów (np. $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$), które to wyrażenia przyjmuje się jako dodatnie.

Dokładne zdefiniowanie szybkości reakcji wymaga zastosowania rachunku różniczkowego czyli zastąpienia wyrażień $\Delta n_i / \Delta t$ przez dn_i/dt co daje

$$v = dn_i / \nu_i dt \quad (5)$$

W równaniu (5), iloraz dn_i / ν_i określa się jako zmianę *postępu reakcji* $d\xi$, którego wartość jest dla wszystkich reagentów jednakowa, a szybkość reakcji można wtedy zdefiniować jako *stosunek zmiany postępu reakcji do czasu w którym ta zmiana nastąpiła*.

$$v = d\xi / dt \quad (6)$$

Jeżeli reakcja zachodzi w stałej objętości, to zmiany liczności reagentów dn_i (lub Δn_i) są proporcjonalne do zmian stężeń molowych dc_i (Δc_i) i szybkość reakcji można wyznaczyć z wyrażenia:

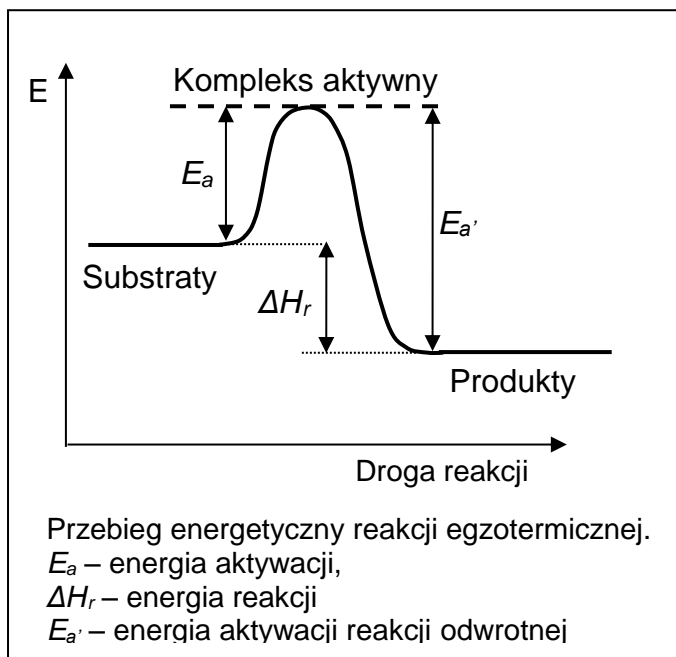
$$v = dc_i / \nu_i dt \approx \Delta c_i / \nu_i \Delta t \quad (7)$$

Reakcja chemiczna jest rezultatem wielu elementarnych reakcji zachodzących pomiędzy poszczególnymi atomami czy cząsteczkami. Każda elementarna reakcja wymaga uprzedniego zderzenia się biorących w niej udział cząstek (atomów, cząsteczek, jonów). Szybkość reakcji zależy więc od liczby zderzeń a ta od stężeń reagentów c_i . Przedstawia to *równanie kinetyczne* o ogólnej postaci:

$$v = k c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot \dots \quad (8)$$

Wykładniki potęgowe α , β noszą nazwę *rzędu reakcji względem odpowiednich reagentów A, B*, natomiast suma $\alpha + \beta + \dots$ daje *ogólny rząd reakcji*. Współczynnik k jest określany jako *stała szybkości reakcji*.

Nie wszystkie zderzenia cząstek kończą się ich przereagowaniem. Aby było to możliwe, zderzające się cząstki muszą mieć na tyle dużą energię by mogły pokonać odpychanie ich chmur elektronowych i zbliżyć się do siebie tak blisko aby utworzyć jedną dużą cząstkę zwaną *kompleksem aktywnym*. Energię taką, określoną dla jednego mola substancji i mierzoną względem przeciętnej w danych warunkach energii substratów, nazywa się *energią aktywacji*, E_a . W kompleksie aktywnym zachodzi częściowe przegrupowanie elektronów prowadzące do utworzenia nowych wiązań chemicznych kosztem osłabienia innych, występujących w substratach. Kompleks aktywny jest bardzo nietrwały i szybko rozpada się na produkty reakcji. Fakt istnienia energii aktywacji objawia się często jako konieczność zainicjowania reakcji np. podczas zapalania gazu energia aktywacji pochodzi od zapalanej zapałki lub iskry elektrycznej.

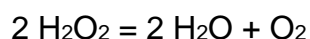


W miarę wzrostu temperatury rośnie energia wszystkich cząstek, co powoduje wzrost liczby zderzeń aktywnych kończących się reakcją, a tym samym wzrost szybkości reakcji. Według przybliżonej reguły, podwyższenie temperatury o 10 K powoduje 2 ÷ 4 krotny wzrost szybkości reakcji. W równaniu kinetycznym reakcji (8) wpływ temperatury uwzględnia się poprzez zależność stałej szybkości reakcji od temperatury.

Prawdopodobieństwo zderzenia się cząstek prowadzące do utworzenia kompleksu aktywnego jest tym mniejsze im większa liczba cząstek musi wziąć w nim udział. Praktycznie obserwuje

się reakcje w których następują jednoczesne zderzenia co najwyżej trzech cząstek – jest to reakcja elementarna *trójcząsteczkowa*. Bardziej prawdopodobne są reakcje *dwucząsteczkowe*, znane są także reakcje *jednocząsteczkowe*, których szybkość zależy od określonych przemian energetycznych wewnątrz cząsteczek. Jeżeli z równania stechiometrycznego wynika, że w reakcji powinna wziąć udział większa liczba cząsteczek niż trzy, to reakcja taka przebiega w kilku etapach z których każdy jest jedną z wyżej wymienionych reakcji elementarnych (trój-, dwu- lub jednocząsteczkowej). Poznanie wszystkich etapów pozwala na ustalenie pełnego *mechanizmu reakcji*.

Przemiana substratów w produkty może przebiegać różnymi drogami, według różnych mechanizmów reakcji. Z możliwości tej korzysta się szczególnie wtedy, gdy reakcja przebiega zbyt wolno, lub z małą wydajnością żądanego produktu. Wprowadzenie do reakcji specyficznej substancji zwanej *katalizatorem* zmienia jej mechanizm przez co obniża się energia aktywacji i wzrasta szybkość. Prosty przykładem może tu być reakcja samorzutnego rozkładu nadtlenu wodoru:



Reakcja ta przebiega wolno, o czym świadczy fakt, że roztwór nadtlenu wodoru wyraźnie traci swoje właściwości dopiero po dłuższym czasie. Jeżeli jednak doda się do tego roztworu jonów jodkowych, nadtlenek wodoru rozkłada się prawie natychmiast, przy czym proces ten zachodzi w dwóch etapach. Etap pierwszy to redukcja nadtlenu wodoru do wody przy jednoczesnym utlenianiu jonów jodkowych do jodanowych(I). W drugim etapie jony jodanowe(I) redukują się z powrotem do jodkowych utleniając przy tym kolejną porcję nadtlenu wodoru do gazowego tlenu (z wydzieleniem wody).

Reakcje powyższe ilustrują istotną cechę katalizatora jaką jest fakt, że nie zużywa się on w czasie reakcji. Katalizator może być w tej samej fazie co reagenty (kataliza *homogeniczna*) lub w innej fazie (kataliza *heterogeniczna*). W tym drugim przypadku katalizator przeważnie jest substancją stałą, a reakcja przebiega pomiędzy substratami zaadsorbowanymi na jego powierzchni. Szybkość reakcji zależy w takich przypadkach nie tylko od poprzednio przedstawionych czynników (stężenia, temperatura), lecz także od wielkości powierzchni katalizatora oraz od szybkości dyfuzji substratów do katalizatora oraz dyfuzji produktów od powierzchni katalizatora w głąb mieszaniny reakcyjnej.

Reakcje z udziałem katalizatorów występują powszechnie w funkcjonowaniu organizmów żywych. Specyficzne białka - enzymy pełnią rolę *biokatalizatorów* wielu procesów fizjologicznych (np. *katalaza* katalizuje wyżej przedstawiony rozkład nadtlenu wodoru). W wielu enzymach istotną rolę pełnią jony metali, stanowiące aktywne centra na których zachodzą katalizowane reakcje.

Istnieją także substancje zwane *inhibitorami*, które spowalniają szybkość reakcji. Stosuje się je w przypadkach kiedy zachodzi konieczność powstrzymania niekorzystnych procesów chemicznych jak np. korozji metali i innych materiałów.

2. LITERATURA:

1. A. Bielański, **Podstawy chemii nieorganicznej**, PWN 2001.
2. K. Skudlarski (Red.) **Podstawy chemii. Ćwiczenia laboratoryjne**, Wydawnictwo P.Wr. 1982.
3. I. Barycka, K. Skudlarski, **Podstawy chemii**, Oficyna Wydawnicza Politechnika Wroclawska, 2001.

3. PYTANIA KONTROLNE:

1. Czym zajmuje się kinetyka chemiczna?
2. Jak definiuje się szybkość reakcji chemicznej?
3. Jaki jest wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznej?
4. Co to jest rząd reakcji?
5. Od jakich dodatkowych czynników zależy szybkość reakcji chemicznej w układzie heterogenicznym?
6. Dlaczego nie wszystkie zderzenia cząstek substratów kończą się ich przereagowaniem?
7. Co to jest kompleks aktywny i jaka jest jego energia w stosunku do średnich energii substratów i produktów?
8. Jakie są względne energie substratów i produktów w reakcjach egzo- i endotermicznych?
9. Narysuj profil energetyczny reakcji endotermicznej. Zaznacz energię aktywacji (E_a) i energię aktywacji reakcji odwrotnej (E_a'). Wskaż położenie kompleksu aktywnego.
10. Jakie są podstawowe cechy katalizatora?
11. Jaki jest wpływ inhibitora na reakcję chemiczną.
12. Szybkość reakcji $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ wyraża się równaniem kinetycznym $v = k c_{\text{SO}_2}^2 c_{\text{O}_2}$. Jak zmieni się szybkość tej reakcji, jeżeli do przeprowadzenia procesu, przy niezmienionej ilości reagentów, zastosuje się naczynie o trzykrotnie mniejszej objętości.
13. Reakcja $\text{BrO}_3^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{Br}^- + \text{SO}_4^{2-}$ przebiega według równania kinetycznego $v = k[\text{BrO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]$. (a) Uzupełnij współczynniki stechiometryczne reakcji; (b) Podaj ogólny rząd reakcji; (c) Określ rząd reakcji względem SO_3^{2-} .
14. Energia aktywacji E_a reakcji $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$ wynosi 221 kJ, a entalpia reakcji równa się 111 kJ. Narysuj wykres ilustrujący przebieg energetyczny tej reakcji i zaznacz na nim reagenty i podane energie.
15. W reakcji $\text{HCrO}_4^- + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (a) uzupełnij współczynniki stechiometryczne; (b) napisz równanie kinetyczne wiedząc, że jest to reakcja I-ego rzędu względem jonów HCrO_4^- i H^+ , a ogólny rząd reakcji wynosi 4.

4. WYKONANIE DOŚWIADCZEŃ

Doświadczenie 1. Wpływ temperatury na szybkość reakcji

Materiały i odczynniki: 0,001M manganian(VII) potasu (KMnO_4), 3 M kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4), 0,5 M szczawian amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), łaźnia wodna, stoper (zegarek z sekundnikiem)

Przygotować dwie probówki i gorącą łaźnię wodną (prawie wrzącą). Do każdej probówki wlać 2 cm^3 0,001 M manganianu(VII) potasu i 10 kropli 3 M kwasu siarkowego. Jedną probówkę umieścić w łaźni wodnej. Do drugiej probówki (zimnej) dodać 3 krople 0,5 M szczawianu amonu, i rozpocząć pomiar czasu do zaniku fioletowej barwy roztworu. Zawartość probówki cały czas mieszać poprzez wstrząsanie probówką. Kiedy pierwsza probówka ogrzeje się dostatecznie (powinna przebywać kilka minut we wrzącej łaźni wodnej), wyjąć probówkę z łaźni, dodać 3 krople 0,5 M szczawianu amonu i zmierzyć czas reakcji podobnie jak dla poprzedniej probówki.

- Zanotować czasy potrzebne do całkowitego odbarwienia roztworów w poszczególnych probówkach.
- Zapisać równanie reakcji (jonowo).
- Oszacować wpływ temperatury na szybkość reakcji redukcji jonów manganianowych(VII) podając ile razy czas potrzebny do odbarwienia roztworu w probówce ogrzewanej był krótszy od czasu odbarwienia się roztworu w drugiej probówce.

Doświadczenie 2. Wpływ stężenia reagentów na szybkość reakcji

Materiały i odczynniki: 3 M kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4), 0,5 M tiosiarczan sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), stoper (zegarek z sekundnikiem)

Przygotować trzy jednakowe probówki. Do pierwszej probówki wlać 4 cm^3 wody i 1 cm^3 0,50 M roztworu tiosiarczanu sodu. Do drugiej probówki wlać 10 kropli 0,5 M roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a do trzeciej 2 krople 0,5 M roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i uzupełnić wodą obydwie probówki do objętości 5 cm^3 . Do pierwszej probówki dodać 3 krople 3 M kwasu siarkowego(VI) i dokładnie wymieszać przez wstrząsanie, rozpoczynając równocześnie pomiar czasu, który upłynie do momentu pojawienia się zauważalnego zmętnienia (zmętnienie łatwiej można zauważyć zaglądając do wnętrza probówki). Podobnie zmierzyć czasy reakcji w dwóch pozostałych probówkach dodając do nich również po 3 krople 3 M kwasu siarkowego(VI).

- Zapisać równanie reakcji rozkładu jonów tiosiarczanowych w środowisku kwaśnym.
- Przyjmując, że objętość pojedynczej kropli wynosi $0,05\text{ cm}^3$, obliczyć stężenia molowe $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ we wszystkich probówkach.
- Przyjmując, że szybkość reakcji jest w przybliżeniu równa odwrotności zmierzonego czasu reakcji ($v \approx 1/t$), zrobić wykres „szybkość reakcji – stężenie molowe $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ” dla trzech wykonanych eksperymentów.

Doświadczenie 3. Wpływ obecności katalizatora lub inhibitora na szybkość reakcji

Materiały i odczynniki: 5 % roztwór nadtlenku wodoru (H_2O_2), 1,0 M kwas fosforowy(V) (H_3PO_4), stały jodek potasu (KI), środek pianotwórczy

Do trzech długich probówek wlać po 1 cm^3 5 % roztworu nadtlenku wodoru i po jednej kropli środka pianotwórczego, po czym wszystkie probówki umieścić w łaźni wodnej o temperaturze $60\text{-}70^\circ\text{C}$ (przy tej temperaturze zaczyna być wyraźnie widoczne parowanie wody). Następnie, do pierwszej probówki dodać 1 kroplę 1,0 M kwasu fosforowego(V) a do drugiej probówki dodać szczyptę stałego jodku potasu.

- *Oszacować szybkość rozkładu nadtlenku wodoru obserwując szybkość tworzenia piany przez wydzielający się tlen.*
- *Określić charakter dodanych substancji (katalizator, inhibitor) ze względu na ich wpływ na szybkość reakcji rozkładu przyjmując, że trzecia probówka zawierająca jedynie roztwór nadtlenku wodoru pełni rolę odnośnika.*
- *Napisać reakcję samorzutnego rozkładu nadtlenku wodoru oraz reakcje zachodzące w obecności katalizatora (opisane w Części Teoretycznej).*

Doświadczenie 4. Działanie biokatalizatora

Materiały i odczynniki: 5 % roztwór nadtlenku wodoru (H_2O_2), plasterek ziemniaka, mały przedmiot metalowy (np. moneta)

Niewielki metalowy przedmiot (np. monetę) chwycić metalowymi szczypcami i ogrzać w płomieniu palnika do około 200°C . Gorący przedmiot położyć na plasterek surowego ziemniaka. Zdjąć przedmiot po kilku sekundach i połączyć całą powierzchnię ziemniaka roztworem nadtlenku wodoru.

- *Zaobserwować gdzie na powierzchni ziemniaka tworzy się piana powstająca z tlenu wydzielającego się w wyniku rozkładu nadtlenku wodoru katalizowanego przez enzymy, nieuszkodzone działaniem wysokiej temperatury.*

Doświadczenie 5. Katalityczne utlenianie metanolu do metanal (pokaz)

Materiały i odczynniki: metanol (CH_3OH), siatka platynowa

Do zlewki o pojemności 250 cm^3 wlać około 10 cm^3 metanolu i lekko podgrzać, nie dopuszczając do wrzenia alkoholu. Rozgrzać siatkę platynową w płomieniu palnika do czerwoności, wyjąć z płomienia i w momencie gdy przestanie świecić, włożyć do zlewki z metanolem i przytrzymać $2 \div 3 \text{ cm}$ nad powierzchnią cieczy. Po chwili siatka powinna się rozżarzyć ponownie pod wpływem ciepła reakcji utleniania metanolu (alkoholu metylowego) do metanal (aldehydu mrówkowego). Nad zlewką powinien być wyczuwalny zapach aldehydu.

- *Napisać reakcję katalitycznego utleniania metanolu tlenem z powietrza.*

Doświadczenie 6. Wyznaczanie stałej szybkości reakcji

UWAGA! Doświadczenie wykonuje się na oddzielnych zajęciach.

Materiały i odczynniki: 0,01 M siarczan(IV) sodu (Na_2SO_3) w 1% roztworze skrobi (roztwór jest nietrwały i powinien być przygotowany krótko przed wykonaniem doświadczenia), 0,02 M kwas jodowy(V) (HIO_3), 5 zlewek o pojemności od 50 do 100 cm^3 , stoper (zegarek z sekundnikiem)

Celem doświadczenia jest pomiar szybkości reakcji utleniania jonów siarczanowych(IV) przez jony jodanowe(V). Proces ten przebiega w dwóch etapach:

Etap I: jony siarczanowe(IV) są utleniane do siarczanowych(VI) przez jony jodanowe(V) które redukują się do jonów jodkowych. Reakcja ta przebiega powoli.

Etap II: w środowisku kwaśnym, jony jodkowe są utleniane do wolnego jodu przez jony jodanowe(V) które redukują się także do wolnego jodu. Reakcja ta zachodzi bardzo szybko, a o jej przebiegu świadczy zmiana barwy wywołana powstającym jodem, który ze skrobią daje kompleks molekularny *skrobia- I_2* o bardzo intensywnym, niebieskim zabarwieniu.

Jony siarczanowe(IV) w środowisku kwaśnym są silniejszym reduktorem od jonów jodkowych co powoduje, że reakcja etapu II nie zachodzi tak długo, jak długo w roztworze są jeszcze jony siarczanowe(IV). W momencie całkowitego zużycia jonów siarczanowych(IV) reakcja etapu II zaczyna biec bardzo szybko, w wyniku czego roztwór w jednej chwili zmienia zabarwienie. Ta efektywna reakcja nosi nazwę *chemicznego zegara*, który można „nastawić” na określoną długość mierzonego czasu poprzez dobranie odpowiednich stężeń reagentów. Przeprowadzając doświadczenia przy ustalonym stężeniu jonów siarczanowych(IV) można spowodować, że szybkość ich utleniania będzie zależeć tylko od stężeń utleniacza, czyli jonów jodanowych(V)

$$v = k[\text{IO}_3^-]$$

Konstruuując wykres zależności średniej szybkości reakcji v (odwrotność czasu pojawienia się barwy) od stężenia jonów jodanowych(V), można wyznaczyć stałą szybkości k z nachylenia otrzymanej prostej.

Wykonanie:

Do 5 zlewek wlać podane w poniższej tabeli ilości 0,01 M roztworu siarczanu(IV) sodu (roztwór ten zawiera również 0.1% skrobi) oraz wody.

Stężenie roztworu podstawowego kwasu jodowego(V) (lub odpowiednio zakwaszonego kwasem siarkowym(VI) roztworu jodanu(V) potasu) wynosi 0,02 mol/dm^3 .

Roztwór	$V_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ [cm^3]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [cm^3]	V_{HIO_3} [cm^3]	c_{HIO_3} [mol/dm^3]	Czas reakcji t [s]	Średnia szybkość reakcji $v=1/t$ [s^{-1}]
1	6,0	7,0	7,0			
2	6,0	8,0	6,0			
3	6,0	9,0	5,0			
4	6,0	10,0	4,0			
5	6,0	11,0	3,0			

Zlewkę z roztworem „1” umieścić na kartce papieru i przygotować się do pomiaru czasu. W innej zlewce przygotować odpowiednią objętość (według tabeli) 0.02 M roztworu kwasu jodowego(V). Wlać szybko roztwór kwasu jodowego(V) do zlewki „1” i rozpocząć pomiar czasu do chwili pojawienia się niebieskiego zabarwienia. Zawartość zlewki cały czas mieszać bagietką. Postępowanie powtórzyć dla pozostałych roztworów „2” ÷ „5”. Wyniki umieścić w tabeli.

- Sporządzić wykres zależności szybkości reakcji V od stężenia jonów jodanowych(V). Wzdłuż zaznaczonych punktów pomiarowych poprowadzić prostą tak, aby odchylenie od niej wszystkich punktów było jak najmniejsze (patrz przykładowy wykres poniżej).
- Z wykresu wyznaczyć średnią wartość stałej szybkości reakcji (k).
- W sprawozdaniu umieścić zapis jonowy równań zachodzących reakcji.

