10. Katalýza

Látky, které i při nízké koncentraci výrazně urychlují žádanou reakci a přitom nezanikají (regenerují se) nazýváme katalyzátory. Pak platí, že celková rychlost žádané reakce je dána výrazem

$$v = v_0 + v_k \tag{10.1.}$$

kde v_0 je rychlost reakce cestou bez katalyzátoru a v_k s katalyzátorem. Je-li rychlost nekatalyzované reakce zanedbatelná, pak $v = v_k$.

Za přítomnosti katalyzátoru se proto zvyšuje mnohem rychleji rozsah reakce definovaný vztahem:

$$\xi = \frac{n_i^t - n_i^0}{\nu_i} \tag{10.2.}$$

kde n_i^0 je výchozí počet molů reaktantu nebo produktu i , n_i^t je počet molů reaktantu nebo produktu v čase t a ν_i je stechiometrický koeficient látky i. Během reakce se tak zvyšuje stupeň reakce $\alpha = \xi / \xi^{max}$ od hodnoty *0* do *1* (lze použít i %).

Tvoří-li katalyzátor s reakční směsí homogenní směs (homogenní katalýza), pak aktuální koncentraci katalyzátoru $[K]$, zavádíme do rychlostních rovnic elementárních reakcí, které jsou součástí celkového reakčního mechanismu reakce. Například:

$$v_k = \frac{1}{V}\frac{d(n_i^t - n_i^0)}{\nu_i\, dt} = \frac{1}{\nu_i}\frac{dc_i}{dt} = k_k'[K]^m[A]^n \tag{10.3.}$$

kde V je reakčním objem, $\frac{dc_i}{dt}$ je rychlost změny koncentrace látky i , k_k' rychlostní konstanta homogenně katalyzované reakce, $[A]$ je aktuální koncentrace reaktantu, m a n je řád reakce vzhledem ke katalyzátoru a výchozí látce A.

Probíhá–li katalyzovaná reakce na povrchu katalyzátoru (heterogenní katalýza), pak celková rychlost katalyzované reakce je úměrná aktivní ploše katalyzátoru S_k a rychlostní rovnice má tvar:

$$v_k = \frac{1}{\nu_i}\frac{dc_i}{dt} = v_k^1 S_k = k_k\,[A]^n \tag{10.4.}$$

kde v_k^1 je rychlost katalyzované reakce vztažená na jednotkovou aktivní plochu katalyzátoru, k_k je rychlostní konstanta heterogenně katalyzované reakce.

Celková reakce je velmi často důsledkem spojení dílčích elementárních reakcí, které mohou být propojeny v lineární sekvence, katalyzovány, či uspořádány do cyklických sekvencí. U některých složitých reakčních mechanismů může existovat být i zpětná vázba vedoucí k přepínání reakční koordináty. Tato zpětná vazba se může projevit i periodickými změnami (oscilacemi) složení reakční směsi.

10.a. Stanovení rychlostní konstanty a řádu reakce katalyzovaného rozkladu peroxidu

Rozklad peroxidu vodíku může probíhat za heterogenní katalýzy na platině dle celkové rovnice

$$2\,H_2O_2 \xrightarrow{Pt} O_2 + 2\,H_2O \tag{10.5.}$$

Pro tuto reakci předpokládejme rychlostní rovnici

$$v_k = k_k\,[H_2O_2]^n \tag{10.6.}$$

kde v_k je aktuální rychlost katalyzované reakce, $[H_2O_2]$ je aktuální koncentrace peroxidu, n je řád reakce vůči H_2O_2.

K určení rychlostní konstanty heterogenně katalyzované reakce k_k a řádu reakce n použijeme metodu stanovení počátečních rychlosti reakce v_k^0 , kdy měníme počáteční koncentraci $[H_2O_2]_0$. Zlogaritmováním rovnice (10.6.) získáme lineární vztah:

$$\ln v_k^0 = \ln k_k + n \ln[H_2O_2]_0 \qquad (10.7.)$$

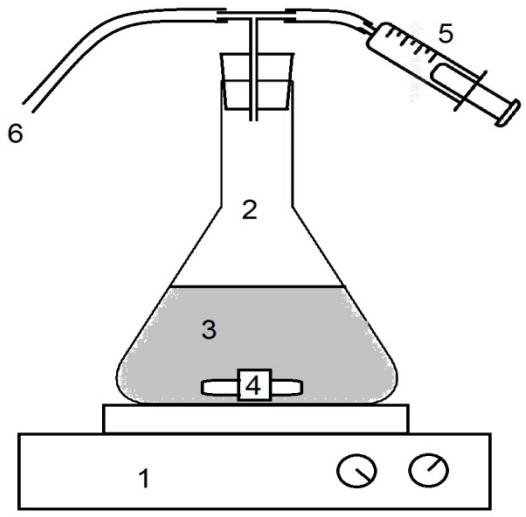
který umožňuje stanovit konstanty k_k a n reakce z parametrů regresní přímky.

ÚKOL: Sledujte začátek heterogenně katalyzované reakce rozkladu peroxidu vodíku na platině za laboratorní teploty a stanovte počáteční rychlost reakce, pro různé výchozí koncentrace peroxidu. Určete rychlostní konstantu a řád reakce.

POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: magnetická laboratorní míchačka, teploměr, rtuťový barometr, odměrná baňka *250ml*, 6 odměrných baněk *100ml*, pipeta *20 a 50ml*, dělená pipeta *10ml*, reakční Erlenmeyerova baňka (*150ml*) se zátkou opatřenou vývodem pro injekční stříkačku o objemu nad *10ml* a vývodem pro tlakový senzor (např. Vernier GPS- BTA), obslužné PC se SW pro záznam tlaku, destilovaná voda, roztok H_2O_2 ($30wt\%,\ \rho = 1{,}11 g/ml$), katalyzátor: platina ukotvená na povrchu nosiče (použijeme nosič ze sady pro čištění kontaktních čoček, který spojíme v celek s magnetickým laboratorním míchadlem).

Zkontrolujeme zapojení tlakového senzoru s PC. Seznámíme se se SW pro záznam tlaku, nastavíme sběr dat po $10s$.

1. **PŘÍPRAVA ROZTOKŮ PEROXIDU**
   - Připravíme si z koncentrovaného roztoku peroxidu *250ml* základního roztoku o koncentraci *3hm*% H_2O_2.
   - Do odměrných baněk $100ml$ odpipetujeme *0*, *10*, *20*, *30*, *40* a *50*ml základního roztoku peroxidu a dolejeme destilovanou vodou.
2. **MĚŘENÍ VNITŘNÍHO OBJEMU REAKČNÍ APARATURY.**
   - **Příprava měření.** Erlenmeyerovu nádobky umístíme na elektromagnetickou míchačku (viz **OBRÁZEK 1**) a upevníme ji do stojanu. Odpipetujeme 100ml vody do nádobky a vložíme nosič s katalyzátorem. Změříme teplotu v reakční nádobce teploměrem. Změříme tlak v laboratoři rtuťovým barometrem. Uzavřeme nádobku zátkou s vývodem k čidlu tlaku a stříkačce. Spustíme měření tlaku pomocí tlakového senzoru a ukládání dat do PC.
   - **Měření v podtlaku.** Stříkačku nastavíme na objem $V_s = 0\ ml$ a připojíme ji k aparatuře o vnitřním objemu V_c. Začneme zvyšovat objem vzduchu



OBRÁZEK 1: Reakční aparatura. 1…elektromagnetická míchačka, 2…Erlenmayerova baňka, 3…roztok H_2O_2, 4…magnetické míchadlo s Pt katalyzátorem, 5…stříkačka, 6…vývod k tlakovému senzoru.

připojenou stříkačkou $(V_c + V_s)$. Po každé změně objemu si zapíšeme tlak udávaný senzorem. V první fázi experimentu vnitřní objem zvyšujeme po $1ml$ až dosáhneme hodnoty $V_s = 10\,ml$ na stříkačce. V druhé fázi objem v aparatuře stříkačkou po 1ml snižujeme na původní hodnotu V_c , kdy $V_s = 0\,ml$. Nakonec stříkačku od aparatury odpojíme.

- **Měření v přetlaku.** Stříkačku nastavíme na objem $V_s = 10\,ml$ a připojíme ji k reakční nádobě. Začneme snižovat objem vzduchu $V_c + 10ml$ v aparatuře připojenou stříkačkou. Po každé změně objemu si zapíšeme tlak. V první fázi vnitřní objem $V_c + 10ml$ po $1ml$ snižujeme, až dosáhneme objemu V_c , kdy $V_s = 0\,ml$. V druhé fázi objem stříkačkou po $1ml$ zvyšujeme, až dosáhneme opět výchozí hodnoty $V_s = 10\,ml$.

3. MĚŘENÍ RYCHLOSTI ROZKLADU ROZTOKŮ PEROXIDU

- Do reakční nádobky upevněné ve stojanu na magnetické míchačce nalijeme roztok peroxidu o nejvyšší koncentraci. Do roztoku vhodíme nosič katalyzátoru a současně zapneme záznam tlaku. Nádobku ihned uzavřeme zátkou a připojíme co nejrychleji prázdnou stříkačku.
- Zapneme elektromagnetickou míchačku pod reakční nádobkou a nastavíme velmi pomalé míchání. Měření provádíme do tlaku *115 kPa* nebo *10 min*.
- Experiment rozkladu peroxidu opakujeme u všech dalších roztoků stejným způsobem.

VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ VNITŘNÍHO OBJEMU REAKČNÍ APARATURY. Vypočteme rozdíl mezi tlakem v laboratoři změřeným barometrem p_0 a tlakem, který v laboratoři udává senzor. Tento rozdíl považujeme za systematickou odchylku senzoru.

Pro vzduch v reakční aparatuře předpokládáme platnost stavové rovnice ideálního plynu o objemu $V_c + V_s$, kde V_c je objem vzduchu v aparatuře a V_s je objem vzduchu v stříkačce. Rovnici můžeme použít v nelineárním či lineárním tvaru:

$$\mathrm{p} = \frac{\mathrm{nRT}}{(V_c + V_s)} \qquad \text{resp.:} \quad \frac{1}{p} = \frac{V_c}{nRT} + \frac{1}{nRT} \cdot V_s \qquad (10.8.)$$

kde p je tlak senzoru po korekci na systematickou odchylku senzoru, n je počet molů plynu vzduchu v aparatuře, $\mathrm{R} = 8{,}31448\ \mathrm{J}\,K^{-1}mol^{-1}$, T je teplota náplně aparatury v Kelvinech.

Vyneseme–li hodnotu $1/p$ proti objemu vzduchu ve stříkačce V_s dle lineárního vztahu (10.8.) je možné tuto závislost proložit přímkou. Ze směrnice regresní přímky získáme nejprve látkové množství plynu v aparatuře n. Z hodnot úseku a n pak výchozí objem aparatury V_c. Můžeme také použít uvedeného nelineárního tvaru (10.8.), kterým proložíme experimentální závislost tlaku p na objemu V_s a získáme parametry V_c a n metodou nelineární regrese.

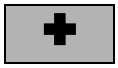
VÝHODNOCENÍ REAKČNÍ RYCHLOSTI: Tlakový senzor měří tlak všech plynů v reakční nádobce, tedy i parciální tlak par vodních par. Proto je nutné tento příspěvek od tlaku změřeného odečíst. Použijeme nasycený tlak vodních par p_{H2O}, který zjistíme z tabulek pro teplotu měření.

Počáteční rychlost reakce v_k^0 v roztoku peroxidu získáme z experimentu, který sledujeme do stupně rozkladné reakce $\alpha < 5\%$. Máme-li měření pro více koncentrací peroxidu vyneseme závislost $\ln v_k^0$ proti $\ln[H_2O_2]_0$ (viz vztah (10.7.)) a proložíme závislost přímkou. Z parametrů přímky určíme řád n a rychlostní konstantu k_k sledované katalyzované reakce.

Množství kyslíku v molech vznikajícího během rozkladu peroxidu vypočteme s použitím stavové rovnice ideálního plynu

$$n_{O_2} = \frac{\Delta p V_c}{RT} \qquad (10.9.)$$

kde Δp je rozdíl mezi tlakem vzniklého kyslíku v reakční nádobce o objemu V_c v čase t a tlakem na začátku reakce v čase $t = 0$.



Koncentrovaný peroxid způsobuje popálení pokožky a vážné poškození zraku. Pozor na vystřelení zátky při přetlakování aparatury kyslíkem.

PROTOKOL: Laboratorní tlak p_0 v jednotkách $mmHg$ a kPa. Teplota laboratorní vody v Erlenmeyerově baňce v $°C$ a K. Pro měření v podtlaku (**Tabulka 1a)** i přetlaku (**Tabulka 1b)**: objem ve stříkačce V_s, tlak p v kPa po korekci o systematickou odchylku senzoru, hodnoty $1/p$, pomocná data pro lineární či nelineární regresi, objem $(V_c + V_s)$. **Tabulka 2:** pro obě měření: počet molů v aparatuře a objem V_c , průměr V_c v ml. **Společný graf 1:** pro obě měření: závislost $1/p$ na V_s. **Společný graf 2:** pro měření v podtlaku i přetlaku: závislost tlaku p na objemu $(V_c + V_s)$. **Dále:** hustota koncentrovaného roztoku peroxidu a jeho objem k přípravě *250ml* 3wt% základního roztoku H_2O_2. Tlak vodních par při teplotě měření. **Tabulka 3:** pro každý roztok peroxidu: označení roztoku, použitý objem základního 3% roztoku peroxidu a vody, hmotnostní $w_{H_2O_2}$ a molární $[H_2O_2]_o$ koncentrace připravených roztoků peroxidu (předpokládáme, že hustota roztoků peroxidu je shodná s vodou), predikce nejvyšších hodnot po ukončení reakce: vzniklý počet molů kyslíku n_{O2}^{max}, objem vzniklého kyslíku za podmínek experimentu V_{O2}^{max}, tlak v aparatuře $\Delta p_{max.}$. **Tabulka 4 (a-e):** Pro každý katalytický experiment: čas od počátku reakce t, tlak změřený senzorem, tlak po korekci na systematickou odchylku a tlak par vodních par p_t v *Pa*, přetlak v aparatuře Δp, počet vzniklých molů kyslíku n_{O2} (použij vztah (10.9.), objem vzniklého kyslíku V_{O2}. **Společný graf 3:** pro všechny katalytické experimenty: závislost přetlaku Δp na čase *t*. **Společný graf 4:** pro všechny katalytické experimenty: závislost n_{O2} na čase *t* proložená regresní přímkou procházející počátkem grafu. **Tabulka 5:** pro každý experiment: počáteční koncentrace $[H_2O_2]_o$, $ln[H_2O_2]_o$, dosažený stupeň rozkladné reakce α v %, počáteční rychlost v_k^0 získaná ze směrnic regresních přímek závislosti n_{O2} na *t* (použijeme vztah (10.3.), kde objem V je objem reakčního roztoku), $\ln v_k^0$. **Graf 5:** závislost $\ln v_k^0$ na $ln[H_2O_2]_o$. **Dále:** řád n a rychlostní konstanta k_k reakce rozkladu peroxidu.