

## 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

$$v = v_0 + v_k \quad (10.1.)$$

kde  $v_0$  je rychlost reakce bez přítomnosti 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:

$$\xi = \frac{n_i^t - n_i^0}{\nu_i} \quad (10.2.)$$

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  $\nu_i$  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:

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

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:

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

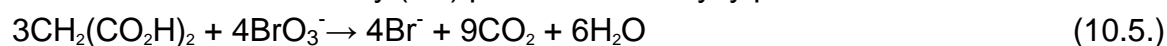
kde  $v_k^1$  je rychlost katalyzované reakce vztažená na jednotkovou aktivní plochu katalyzátoru,  $k_k$  je rychlostní konstanta heterogenně katalyzované reakce.

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 vazba vedoucí k přepínání reakční koordináty. Tato zpětná vazba se může projevit i periodickými změnami (oscilacemi) složení reakční směsi.

### 10.b. Sledování chemických oscilací reakce Bělousov-Žabotinský



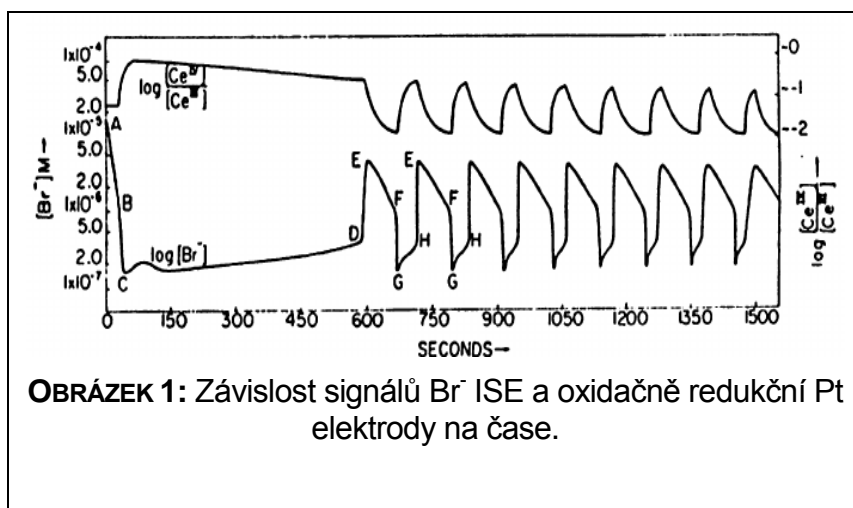
Reakce Bělousov-Žabotinský (BZ) probíhá za katalýzy podle celkové rovnice



Existují různé varianty této reakce lišící se použitou organickou kyselinou či katalyzátorem (nejčastěji se používají kationty  $Cr^{4+}/Cr^{3+}$ ), použití bromičnanu je nutno dodržet. Podrobný rozbor této oscilující reakce lze nalézt v odborné literatuře.

Celková reakce BZ je výsledkem dílčích reakcí propojených do otevřených cyklických a lineárních sekvencí se zpětnou vazbou. Při vhodné volbě koncentrací reaktantů reakce BZ přechází z inkubační do oscilační fáze (viz **OBRÁZEK 1**), která může trvat i několik minut.

Reakční koordináta vedoucí od výchozích látek k produktům je v oscilační fázi přepínána změnou koncentrace aniontů  $Br^-$ . Tato vlastnost reakční směsi se projevuje periodickými změnami koncentrací meziproduktů (chemickými oscilacemi) a kolísáním reakčních rychlostí reaktantů i produktů v čase. Vyneseme-li jednu oscilující veličinu na jiné také oscilující získáme tzv. atraktor.



**OBRÁZEK 1:** Závislost signálů  $Br^-$  ISE a oxidačně redukční Pt elektrody na čase.

Vznik oscilací závisí na výchozích koncentracích reaktantů, zejména aniontů  $Br^-$ , která by měla být okolo  $10^{-4}M$ . Oscilace se projevují i na periodické změně dalších vlastností reakční směsi. Lze například sledovat i oscilace v absorpčním spektru  $Ce^{4+}$  (žluté zbarvení roztoku díky absorpci okolo 330nm) nebo ve spektru přidaného oxidačně redukčního indikátoru (např. ferroinu). Perioda a tvar oscilačních vln je dána také teplotou a výchozími koncentracemi reaktantů.

**?** **ÚKOL:** Stanovte oscilující závislosti koncentrace aniontů  $Br^-$  a oxidačně redukčního potenciálu  $E_{Redox}$  na čase v katalytické systému BZ. Určete oscilační periodu. Sestavte reakční atraktor. Posuďte, jak se projeví přidavek oxidačně redukčního katalyzátoru (ferroinu) do reakční směsi. Můžete experimentovat i s přidavkem aniontů  $Br^-$  nebo  $Ce^{4+}$ .



**POTŘEBY A CHEMIKÁLIE:** bromidová iontově selektivní elektroda (Br-ISE), platinová oxidačně redukční elektroda, potenciometr pro paralelní měření potenciálu elektrod (např. Seven Multi od firmy Mettler Toledo), PC s programem pro sběr dat. Elektromagnetická rotační mícháčka s míchadlem, 2 vyšší kádinky 100 ml, stojan s držákem elektrod.  $0,006M Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  v  $1,5 M H_2SO_4$ ,  $0,187M KBrO_3$  v  $1,5 M H_2SO_4$ ,  $0,807M$  kyselina malonová (nebo  $0,825M$  kys. citrónová) v  $1,5 M H_2SO_4$ , indikátor ferroin (CAS No 14634-91-4) ve vodě,  $0,02M KBr$ , 3 pipety 20ml.



**POSTUP:** Zapneme počítač a seznámíme se s programem na sběr dat i s obsluhou potenciometru.

**Oscilace s přítomností indikátoru.**

- a) Kombinované elektrody (Br-ISE a platinovou) vyjmeme z uchovávacích roztoků a upevníme je do držáků. Zkontrolujeme spojení elektrod s potenciometrem a propojení potenciometru s počítačem.
- b) Smísíme 20ml roztoku  $0,006M \text{ Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  v  $1,5 M \text{ H}_2\text{SO}_4$  s 20ml roztoku  $0,807M$  kys. malonové v  $1,5 M \text{ H}_2\text{SO}_4$  (vznikne roztok I). Přidáme malou pipetou 0,5ml indikátoru ferroinu.
- c) Do kádinky s roztokem I vložíme míchadlo, vše položíme na elektromagnetickou míchačku. Obě elektrody ponoříme do roztoku I tak, aby nemohlo dojít k poškození elektrod otáčejícím se míchadlem.
- d) Zapneme míchání a spustíme sběr signálů z elektrod.
- e) Pipetou přidáme 20ml  $0,187M \text{ KBrO}_3$  v  $1,5 M \text{ H}_2\text{SO}_4$  (roztok II).
- f) Sledujeme inkubační periodu a dále oscilace provázené změnou barvy indikátoru a změnami signálů Br-ISE a Pt elektrody. Zaznameneáme cca 20 cyklů pro Pt a Br- elektrodu.

#### Oscilace bez indikátoru.

- a) Postupujeme stejně jako v předchozím experimentu, ale nepřidáváme ferroin.
- b) Barevné změny jsou jiné. Žluté zbarvení je důsledek přítomnosti iontů  $\text{Ce}^{4+}$ .



**PROTOKOL: GRAFY 1-4:** závislosti potenciálů elektrod na čase (signály z Pt elektrody a Br- elektrody s ferroinem i bez ferroinu). **GRAF 5 - 6:** Zobrazení atraktoru oscilací ve fázovém prostoru (tj. závislost napětí kombinované Pt elektrody na signálu Br- ISE) **DÁLE:** průměrná hodnota oscilační periody (Pt elektrody a Br-ISE elektrody s ferroinem i bez ferroinu).