



POLITECHNIKA MORSKA W SZCZECINIE

JEDNOSTKA ORGANIZACYJNA
JEDNOSTKA MIĘDZYWYDZIAŁOWA
Instytut Matematyki, Fizyki i Chemii
Zakład Chemii

INSTRUKCJA

Ćwiczenie laboratoryjne

Szybkość reakcji chemicznych. Kataliza

Opracowali:	dr inż. Andrzej Kozłowski dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak dr Magdalena Ślęczka-Wilk dr inż. Konrad Ćwirko mgr inż. Czesław Wiznerowicz Grażyna Gorzycka
NOzP:	dr Magdalena Ślęczka-Wilk
Zatwierdził:	dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak
Obowiązuje od 01.10.2023 r.	

KARTA ĆWICZENIA

1	Powiązanie z przedmiotami: ESO/26, DiRMiUO/26, EOUNIE/26		
	Specjalność/Przedmiot	Efekty kształcenia dla przedmiotu	Szczegółowe efekty kształcenia dla przedmiotu
	ESO/25 Chemia Techniczna	EKP1 K_W01, K_W02, K_U05 EKP2 K_U08, K_U09	SEKP7 – Opanowanie wiedzy doświadczalnej w badaniu szybkości reakcji chemicznych oraz wyciąganie wniosków z prowadzonych eksperymentów. Opanowanie wiedzy dotyczącej mechanizmu i rodzaju katalizy oraz identyfikowania katalizatorów i inhibitorów. Poszerzenie wiedzy dotyczącej zastosowań katalizatorów w technice i ochronie środowiska.
	ESO/26 Chemia Wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016	SEKP6 – Oznaczenia zawartości w wodzie technicznej tlenu i azotu amonowego. SEKP6 – Oznaczanie w wodzie technicznej inhibitorów korozji.
	DiRMiUO/26 Chemia Wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016	SEKP6 – Oznaczenia zawartości w wodzie technicznej tlenu i azotu amonowego SEKP6 – Oznaczanie w wodzie technicznej inhibitorów korozji.
	EOUNIE/26 Chemia Wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016	SEKP6 – Oznaczenia zawartości w wodzie technicznej tlenu i azotu amonowego SEKP6 – Oznaczanie w wodzie technicznej inhibitorów korozji
2	Cel ćwiczenia: 1. Poznanie i utrwalenie podstawowych pojęć związanych z szybkością reakcji chemicznych oraz katalizą. 2. Poznanie praktycznego wpływu wybranych czynników na szybkość reakcji chemicznych w warunkach laboratoryjnych. 3. Analizowanie teoretycznego sposobu wpływania na przyspieszenie lub opóźnienie procesów chemicznych.		
3	Wymagania wstępne: ogólna wiedza chemiczna dotycząca szybkości reakcji chemicznych, katalizy oraz katalizatorów		
4	Opis stanowiska laboratoryjnego: Podstawowy sprzęt laboratoryjny- statyw z probówkami, łańcze wodne, mikrołopatki, stoper z sekundnikiem, odczynniki chemiczne – 0,1M kwas siarkowy (VI) H ₂ SO ₄ ; 0,1M manganian (VII) potasu, KMnO ₄ ; 0,1M kwas szczawiowy H ₂ C ₂ O ₄ ; 0,1M kwas		

	octowy; 3% roztwór nadtlenku wodoru, H ₂ O ₂ ; tlenek manganu (IV) MnO ₂ , tlenek ołowiu (IV) PbO ₂ ; siarczan (VI) manganu (II), MnSO ₄ ; siarczan (IV) sodu, Na ₂ SO ₃ ;
5	<p>Ocena ryzyka: prawdopodobieństwo oparzenia chemicznego wynikające z kontaktu z 0,2 M kwasem siarkowym jest bardzo małe, skutki – nikłe, Końcowa ocena – ZAGROŻENIE BARDZO MAŁE</p> <p>Wymagane środki zabezpieczenia: 1. Fartuchy, rękawice i okulary ochronne. 2. Środki czystości BHP, ręczniki papierowe.</p>
6	<p>Przebieg ćwiczenia: 1. Zapoznanie się z instrukcją stanowiskową do ćwiczenia (załącznik 1), 2. Wykonanie poszczególnych ćwiczeń zgodnie z instrukcją.</p>
7	<p>Sprawozdanie z ćwiczenia: 1. Opracować ćwiczenie zgodnie z poleceniami zawartymi w instrukcji stanowiskowej. 2. Rozwiązać polecone zadanie i/lub odpowiedzieć na pytania zamieszczone w zestawie zadań i pytań do samodzielnego wykonania przez studenta.</p>
8	Archiwizacja wyników badań: Sprawozdanie z ćwiczenia złożyć w obowiązującej formie na początku kolejnych ćwiczeń laboratoryjnych.
9	<p>Metoda i kryteria oceny:</p> <p>a. EKP1, EKP2 – kontrola znajomości podstawowych pojęć chemicznych dotyczących szybkości reakcji chemicznych, procesu katalizy, katalizatorów oraz inhibitorów podczas przeprowadzonych zajęć,</p> <p>b. SEKP7 – szczegółowy efekt kształcenia studenta oceniony zostanie na podstawie przedstawionych w sprawozdaniu obserwacji, wniosków oraz rozwiązanych zadań i problemów poleconych do samodzielnego rozwiązania/ opracowania:</p> <ul style="list-style-type: none"> – ocena 2,0 – student ma zbyt małą wiedzę dotyczącą szybkości reakcji chemicznych, czynników wpływających na szybkość reakcji, procesu katalizy, katalizatorów i inhibitorów, albo nie potrafi rozwiązać zadań prostych dotyczących wyżej wymienionych pojęć; – ocena 3,0 – posiada podstawową wiedzę chemiczną dotyczącą szybkości reakcji chemicznych, procesu katalizy, katalizatorów i inhibitorów i potrafi rozwiązać proste problemy w swoim zawodzie dotyczące wyżej wymienionych pojęć; – ocena 3,5 – 4,0 – posiada poszerzoną wiedzę chemiczną i z zakresu szybkość reakcji chemicznych oraz procesu katalizy i posiada umiejętność rozwiązywania zadań złożonych w swojej specjalności dotyczących wyżej wymienionych pojęć; – ocena 4,5 – 5,0 – posiada umiejętność stosowania złożonej wiedzy dotyczącej szybkości reakcji chemicznych oraz procesu katalizy, i potrafi rozwiązywać zadania problemowe w swojej specjalności dotyczące wyżej wymienionych pojęć.
10	<p>Literatura:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Stundis H., Trześniowski W., Żmijewska S.: <i>Ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej</i>. WSM, Szczecin 1995. 2. Kozłowski A., Gabriel-Półrolniczak U., Ćwirko K., <i>Instrukcja stanowiskowa do ćwiczeń laboratoryjnych: Szybkość reakcji chemicznych. Kataliza</i>, AM Szczecin, 2013. 3. Kozłowski A., <i>Materiały dydaktyczne z chemii technicznej</i>, opracowane do zajęć audytoryjnych (nie publikowane).

	<p>4. Cox. P.A. przekład Z. Zawadzki: <i>Chemia nieorganiczna</i>. PWN. Warszawa 2006.</p> <p>5. Drapała T.: <i>Chemia ogólna i nieorganiczna</i>. SGGW, Warszawa 1994.</p> <p>6. Bielański A.: <i>Chemia ogólna i nieorganiczna</i>. PWN, Warszawa 1994.</p> <p>7. Jones L., Atkins P., <i>Chemia ogólna, Cząsteczki, materia reakcje</i>, WN PWN, Warszawa 2004</p> <p>8. Mastalerz P.: <i>Elementarna chemia nieorganiczna</i>. Wydawnictwo Chemiczne. Warszawa 2000.</p> <p>9. Śliwa A.: <i>Obliczenia chemiczne. Zbiór zadań</i>. PWN. Warszawa 1994</p> <p>10. Pazdro M. <i>Zbiór zadań z chemii dla szkół średnich</i>.</p> <p>11. Zasoby Open AGH. http://open.agh.edu.pl/open2/</p> <p>12. http://autokult.pl/2011/06/30/reaktor-katalityczny-czyli-nasz-stary-dobry-katalizator</p>
11	Uwagi

ZAŁĄCZNIK 1 – INSTRUKCJA

1. ZAKRES ĆWICZENIA

Zagadnienia i słowa kluczowe:

- podstawowe pojęcia i wzory kinetyki reakcji chemicznych (szybkość reakcji, stała szybkości reakcji, okres półtrwania, energia aktywacji);
- równania kinetyczne reakcji, rzędowość reakcji;
- prawo działania mas (Guldberga-Waage);
- reguła Le Chateliera-Brauna (reguła przekory);
- czynniki wpływające na szybkość reakcji chemicznej (reguła van't Hoffa, równanie Arrheniusa);
- podstawowe pojęcia katalizy i jej mechanizm (katalizatory, inhibitory, kontakty, konwertery katalityczne, autokataliza).

2. WPROWADZENIE TEORETYCZNE DO ĆWICZENIA

2.1. Szybkość reakcji chemicznych

Ilościowo średnią szybkość reakcji określa się jako zmianę molowego stężenia substratu lub produktu w jednostce czasu. Szybkość reakcji opisuje równanie:

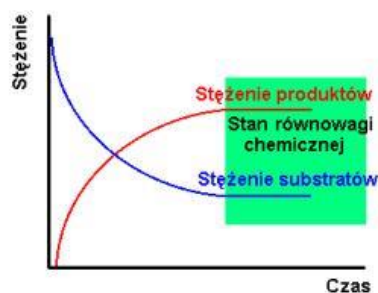
$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \left[\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

gdzie:

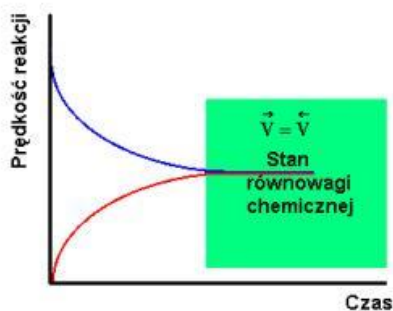
- v – szybkość reakcji chemicznej,
- Δc – zmiana stężenia produktów / substratów,
- Δt – rozpatrywany okres czasu.

Aby wartość $\Delta c = c_2 - c_1$ (a tym samym i szybkość reakcji – v) nie miała wartości ujemnej, gdy do jej wyliczenia Δc rozpatrujemy stężenie substratów, które maleje podczas przebiegu reakcji i $c_1 > c_2$ stosujemy znak „-”, a gdy rozpatrujemy stężenie produktów, które przyrasta podczas reakcji i $c_2 > c_1$, stosujemy znak „+”. Na rysunku poglądowo przedstawiono jak zmienia się stężenie substratów i produktów oraz zmianę szybkości reakcji odwracalnej.

a)

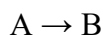


b)



Rys. 1. Zmiana stężenia substratów i produktów (a) oraz szybkość reakcji (b) jako funkcja czasu dla reakcji odwracalnej prowadzącej do równowagi chemicznej

Szybkość chwilowa reakcji (v_{ch}) zmienia się podczas reakcji, gdyż określa ona stosunek nieskończenie małych zmian stężenia substratów lub produktów do nieskończenie małego przedziału czasu, w którym te zmiany stężeń zachodzą. Dla reakcji pierwszego rzędu:



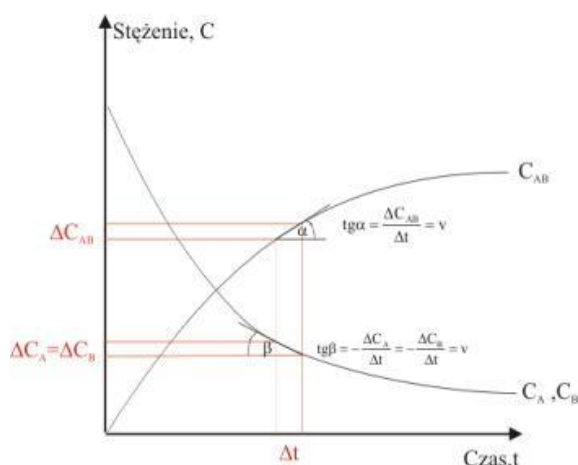
przedstawia równanie kinetyczne

$$v = \frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A$$

gdzie:

- v – szybkość reakcji,
- c_A – stężenie substratu A (mol/dm³),
- c_B – stężenie produktu B (mol/dm³),
- t – czas,
- k – stała szybkości reakcji – wielkość charakterystyczna dla danej reakcji, niezależna od stężenia reagujących substratów, ale zależna od temperatury i obecności katalizatora.

Praktyczne pomiary wykazały, że prędkość reakcji zmienia się w podczas jej przebiegu. Na rysunku 2 przedstawiono przykładową zmianę szybkości reakcji stężenia i szybkości reakcji.



Rys. 2. Szybkość reakcji chemicznej jako pochodna funkcji $C = f(t)$

Często szybkość reakcji charakteryzowana jest przez tzw. okres połowicznej przemiany (okres półtrwania, połowicznego rozpadu). Okres połowicznej przemiany $t_{1/2}$ stanowi czas, w ciągu którego stężenie substratu zmniejszy się do połowy

$$t_{1/2} = \frac{2,303}{k} \log \frac{C_A^0}{\frac{C_A^0}{2}} = \frac{2,303}{k} \log 2 = \frac{0,693}{k}$$

Dla reakcji pierwszego rzędu okres półtrwania jest zatem niezależny od początkowego stężenia i jest odwrotnie proporcjonalny do stałej szybkości reakcji (k).

2.2. Rzędowość reakcji chemicznej

Przebieg reakcji chemicznych jest bardziej złożony niż mogłoby to wynikać z równania stechiometrycznego. Większość reakcji to reakcje kilkietapowe. Czasami w reakcji występuje kilka substratów, a szybkość reakcji zależy tylko od stężenia jednego lub dwóch z nich.

Tylko na podstawie doświadczeń można ustalić zależność między szybkością reakcji a stężeniem substratów. Dają one równanie kinetyczne danej reakcji. Suma wykładników potęg występujących w tym równaniu przy stężeniach substratów, które wpływają na szybkość reakcji określa **rzędowość reakcji**. Można mówić o:

- reakcjach zerowego rzędu $v = k$ (w reakcji tej szybkość nie zależy od stężenia reagentów),
- reakcjach pierwszego rzędu $v = k \cdot c_A$,
- reakcjach drugiego rzędu $v = k \cdot c_A \cdot c_B$ lub $v = k \cdot c_A^2$,
- reakcjach trzeciego rzędu $v = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C$ lub $v = k \cdot c_A^3$.

Reakcje wyższych rzędów nie są znane. Wynika to z tego, że w każdym etapie reakcji uczestniczy jedna, dwie lub co najwyżej trzy cząsteczki.

2.3. Mechanizm przebiegu reakcji

Różnorodność zjawisk kinetycznych, wpływ szeregu czynników na szybkość reakcji wyjaśniają najlepiej dwie teorie kinetyczne:

1. Teoria zderzeń (dotyczy tylko reakcji w fazie gazowej).
2. Teoria kompleksu aktywnego (dotyczy reakcji w fazie gazowej i ciekłej).

Ad 1

1. Warunkiem zajścia reakcji są zderzenia odpowiednich drobin. Nie każde zderzenie jest efektywne chemicznie. Liczba zdarzeń efektywnych stanowi zwykle niewielki ułamek wszystkich zderzeń. Im większa liczba zderzeń tym więcej wśród nich zderzeń efektywnych, a więc i większa szybkość reakcji.
2. Reakcja chemiczna stanowi ciąg aktów elementarnych. Akt elementarny to pojedyncze zdarzenie. Wiele takich samych zderzeń stanowi etap reakcji. Sekwencja aktów elementarnych nazywana jest mechanizmem reakcji. Reakcje jednoetapowe nazywamy prostymi, a wieloetapowe – złożonymi.

O szybkości reakcji wieloetapowej decyduje etap najwolniejszy tzw. etap limitujący.

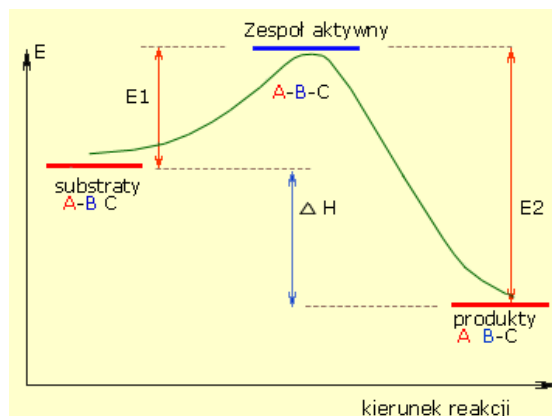
Ad 2.

1. Zderzenie drobin może doprowadzić do utworzenia nietrwałego kompleksu aktywnego zbudowanego z jąder i elektronów zderzających się drobin. Każde zderzenie chemicznie efektywne przebiega przez stadium pośrednie trwające około 10^{-13} sekundy, np. w reakcji:

$A + B + C \rightarrow A + B - C$, tworzy się przejściowo kompleks $A \cdots B \cdots C$:

$A + B + C \rightarrow A \cdots B \cdots C \rightarrow A + B - C$

Nie jest konieczne całkowite rozerwanie wiązań w cząsteczkach substratów. To wyjaśnia, dlaczego w podanej reakcji energia aktywacji jest mniejsza od sumy energii wiązań w drobinach substratów. W kompleksie istnieją stare wiązania, choć osłabione i nowe, ale jeszcze nie w pełni trwałe.



Rys. 3. Przemiany energetyczne podczas reakcji chemicznej

Energia aktywacji E_1 jest to najmniejsza energia, jaką muszą posiadać cząsteczki substratów, by wskutek zderzenia tych cząsteczek, mogła zajść reakcja chemiczna.

2. Szybkość reakcji zależy od:

- stężenia kompleksu aktywnego,
- szybkości, z jaką ulega on rozpadowi na produkty.

W oparciu o obie teorie kinetyczne łatwiej zrozumieć zależność szybkości reakcji od różnych czynników.

2.4. Czynniki wpływające na szybkość reakcji

Najważniejszymi czynnikami decydującymi o szybkości reakcji są:

- rodzaj reakcji, właściwości reagentów i ich rozdrobnienie,
- stężenie reagujących substancji lub ich ciśnienie (jeżeli reakcja przebiega w fazie gazowej),
- temperatura,
- środowisko reakcji,
- obecność katalizatorów.

a) Rodzaj reakcji, właściwości i rozdrobnienie reagentów

Niektóre procesy, jak np. wietrzenie skał, czy korodowanie niektórych metali przebiegają powoli, a inne, np. spalanie węgla – przebiega bardzo szybko. Szybkość reakcji zależy od właściwości reagentów. W przypadku użycia do reakcji substancji stałych wzrost szybkości reakcji możemy uzyskać przez ich rozdrobnienie, zwiększając powierzchnię

reagujących substratów i możliwość kontaktu z pozostałymi substratami. Wydatne zwiększenie szybkości reakcji możemy uzyskać dzięki mieszaniu reagentów.

b) Stężenie reagentów

Zależność szybkości reakcji od stężenia ujmuje prawo działania mas Guldberga i Waage. Prawo to mówi, że szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do iloczynu stężeń substratów. Wzrost stężenia substratów powoduje zwiększenie szybkości reakcji zgodnie z równaniem kinetycznym odpowiednim dla danego rzędu reakcji chemicznej, np. dla reakcji pierwszego rzędu: $A \rightarrow B$

$$v = k \cdot c_A$$

a dla drugiego rzędu: $A + B \rightarrow C$ szybkość zależy od stężeń obu reagentów i wyraża się zależnością:

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B$$

Doświadczalną podstawą określania rzędu reakcji są wyniki analiz stężenia reagentów, wykonywanych w czasie biegu reakcji.

c) Temperatura

Szybkość reakcji w bardzo znaczący sposób zależy od temperatury. Przykładem może być tu reakcja tlenu z wodorem, która w 200°C przebiega powoli, natomiast w 600°C przebiega wybuchowo, w ciągu ułamka sekundy. Jacobus van't Hoff (1852 – 1911) jako pierwszy, na podstawie wyników swoich doświadczeń podał ogólną zależność dotyczącą wpływu temperatury na szybkość reakcji. Według reguły van't Hoffa podwyższenie temperatury o około 10 stopni powoduje 2 – 4-krotny wzrost szybkości reakcji.

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{t_1}{t_2} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

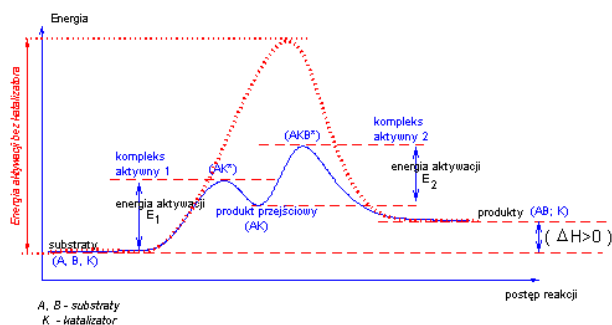
gdzie:

- v_1 – szybkość reakcji przebiegającej w czasie t_1 w temperaturze T_1 ,
- v_2 – szybkość reakcji przebiegającej w czasie t_2 w temperaturze T_2 ,
- γ – współczynnik temperaturowy (dla większości reakcji chemicznych $\gamma = 2$, ale dla niektórych reakcji jego wartość może wynosić 3 lub nawet 4)
 $\Delta T = T_2 - T_1$.

Silny wpływ temperatury na szybkość reakcji tłumaczy, dlaczego w praktyce ogrzewanie stosowane jest dla przyspieszenia reakcji, również w przypadku reakcji egzotermicznych (przebiegających z wydzielaniem ciepła). Wzrost szybkości w zależności od temperatury ma charakter wykładniczy. W 1889 r. Svant Arrhenius sformułował zależność zmian stałej szybkości reakcji k , od zmiany temperatury. Równanie to ma postać:

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

lub po zlogarytmowaniu:



Rys. 5. Droga reakcji elementarnych o niskich energiach aktywacji poszczególnych etapów z katalizatorem

Czasami, gdy pewne procesy (np.: korozja, rozkład substancji) przebiegają zbyt szybko i chcemy je spowolnić lub sterować ich szybkością stosowane są inhibitory (czasami zwane „ujemnymi” katalizatorami). Zarówno katalizator jak i inhibitor praktycznie nie ulegają zużyciu podczas reakcji, po jej zakończeniu pozostają w stanie niezmiennym w stosunku do ich stanu przed reakcją.

Katalizator/inhibitor zmienia w jednakowym stopniu szybkość reakcji biegnącej z lewej na prawo, jak i reakcji odwrotnej. Katalizatory nie wpływają na położenie stanu równowagi, przyspieszają jedynie czas, po którym ta równowaga zostanie osiągnięta.

Szczególnym rodzajem katalizy chemicznej jest biokataliza enzymatyczna. Enzymy są to substancje białkowe, zawierające grupy hydrofilowe i hydrofobowe, warunkujące, poprzez różnego typu oddziaływania, strukturę przestrzenną białka enzymu. Enzymy ze względu na swój białkowy charakter są bardzo wrażliwe na wartość pH środowiska reakcji oraz temperaturę.

Istotnymi cechami katalizatorów/inhibitorów są ich selektywność i specyficzność. Selektywność katalizatora jest to zdolność do przyspieszania/opóźniania tylko niektórych z procesów możliwych w danym środowisku.

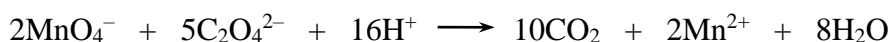
Specyficzność katalizatora powoduje, że działanie każdego z katalizatorów/inhibitorów ogranicza się co najwyżej do kilku różnych reakcji.

W zależności od tego, czy katalizator i substancje reagujące znajdują się w tej samej fazie, czy też katalizator stanowi oddzielną fazę, katalizę określa się odpowiednio jako homogeniczną i heterogeniczną. Przykładem katalizy homogenicznej może być reakcja estryfikacji kwasu octowego metanolem w obecności kwasu siarkowego(VI) jako katalizatora. Substraty reakcji oraz katalizator występują w fazie ciekłej. Innymi przykładami może być hydroliza sacharozy katalizowana jonami H^+ , lub utlenianie SO_2 katalizowane przez tlenek azotu (jako przykład katalizy w fazie gazowej).

W przypadku katalizy heterogenicznej najczęściej mamy do czynienia z katalizatorem występującym w fazie stałej (tzw. kontaktem) oraz reagentami, które znajdują się w fazie gazowej lub ciekłej.

Przykładem katalizy heterogenicznej może być synteza amoniaku z azotu i wodoru na katalizatorze żelazowym lub rozkład wody utlenionej katalizowany przez tlenek manganu(IV).

Znane są również reakcje, w których rolę katalizatora pełni jeden z produktów reakcji. Ten typ katalizy nazywa się autokatalizą. Jej przykładem jest reakcja redukcji manganianu(VII) potasu przez kwas szczawiowy w środowisku kwaśnym:

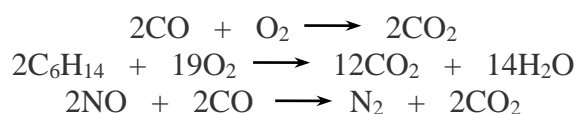


W reakcji tej katalizatorem są powstające w trakcie reakcji jony Mn^{2+} .

2.5.1. Znaczenie katalizatorów w praktyce

Poprawną naukową nazwą katalizatora samochodowego jest konwerter katalityczny. Konwerter katalityczny jest nieodzownym elementem układu wydechowego, aby nowo wyprodukowany samochód spełnił obowiązujące normy czystości spalin. Podczas pracy silników o zapłonie iskrowym w spalinach emitowane są do otoczenia szkodliwe substancje. Najniebezpieczniejszymi z nich są tlenek węgla (CO), węglowodory (HC) i tlenki azotu (NO_x). Katalizatory w silnikach o zapłonie iskrowym powinny mieć możliwość zredukowania tlenków azotu oraz utlenienia tlenku węgla (do dwutlenku węgla) i węglowodorów (w wyniku którego powstaje woda oraz dwutlenek węgla).

Normy czystości spalin wymuszają zmniejszenie zawartości szkodliwych substancji w spalinach, a jednym ze sposobów jest ich oczyszczenie na drodze odpowiednio dobranych chemicznych reakcji utleniania i redukcji.

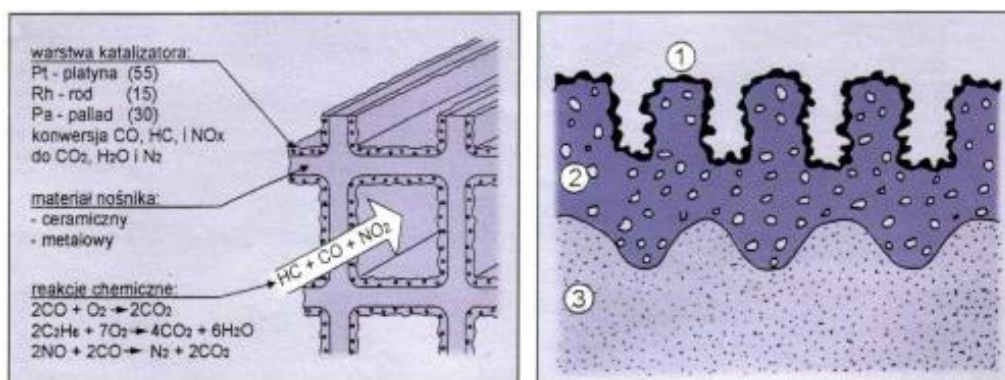


Masą czynną w reaktorach katalitycznych jest zwykle platyna, pallad, oraz rod. Odpowiedni dobór substancji katalitycznych powoduje, że w wyniku takich wymuszonych katalizatorami przebiegów reakcji powstają związki chemiczne mniej (lub wcale) nie uciążliwe dla środowiska (np. z tlenku węgla powstaje dwutlenek węgla). Mimo, że katalizatory (jako substancje chemiczne) nie zużywają się, to trwałość reaktora katalitycznego szacuje się na ok. 80 – 100 tys. km, choć potrafią one służyć nawet dwukrotnie dłużej. Konwerter katalityczny jest umieszczany blisko w sąsiedztwie silnika. Dzięki takiemu umieszczeniu reaktor może szybciej się nagrzewać do swojej właściwej temperatury pracy (zwykle powyżej 300 – 400°C). Może być on także podgrzewany przez dodatkowe procesy (jak dotrysk paliwa, opóźnianie zapłonu) lub wspomagany małym konwerterem rozruchowym, działającym tuż po uruchomieniu silnika.

W silnikach benzynowych stosowane są konwertery trójfunkcyjne. Oznacza to, że pełnią one trzy role: utleniania tlenku węgla (do dwutlenku węgla, który nie jest szkodliwy dla człowieka, ale mimo wszystko negatywnie wpływa na efekt cieplarniany), utleniania węglowodorów (w wyniku czego powstaje woda oraz dwutlenek węgla) i redukcji tlenków azotu. Aby te trzy procesy mogły prawidłowo przebiegać, wymagany jest odpowiedni skład mieszanki paliwowo-powietrznej, dlatego niezbędna jest jej kontrola nadmiaru powietrza przy pomocy tzw. sondy lambda.

W silnikach wysokoprężnych ze względu na specyfikę ich pracy (na ubogiej mieszance) niemożliwa jest jednoczesna redukcja tlenków azotu ze spalin. Dlatego też wykorzystywane są dodatkowe konwertery, w których substancją katalityczną jest np. mocznik, który jednak ulega zużyciu.

Reaktor katalityczny zbudowany jest z rdzenia wykonanego w postaci monolitu ceramicznego lub metalowego o strukturze plastra miodu, warstwy pośredniej, warstwy aktywnej, warstwy uszczelniającej i izolującej cieplnie w postaci mat oraz żaroodpornej obudowy wykonanej ze stali odpornej na korozję.

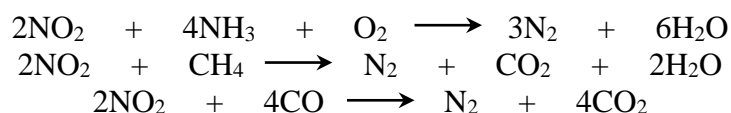


Rys. 6. Katalizator trójfunkcyjny:
1. Warstwa katalityczna, 2. Warstwa pośrednia, 3. Nośnik ceramiczny

Monolit zbudowany jest z dużej liczby kanalików ułożonych poprzecznie zgodnie z kierunkiem przepływu spalin. Oddzielone są one od siebie cienkimi ściankami, a w przekroju poprzecznym monolit tworzy strukturę podobną do plastra miodu.

Monolity ceramiczne posiadają kanaliki o kwadratowym kształcie, ale także mogą być prostokątne, trójkątne czy sześciokątne, co spotykane jest rzadziej. Grubość ich ścianek wynosi ok. 0,05 – 0,15 mm. Monolity metalowe wykonane są z bardzo cienkich folii ze stali odpornej na korozję. Formowane są poprzez zwijanie dwóch blach o różnej strukturze, które są następnie lutowane bądź zgrzewane. Grubość ścianek wynosi ok 0,03 – 0,07 mm.

Rozkład katalityczny tlenków azotu jest prostą metodą usuwania ich ze strumienia gazów przemysłowych. Redukcja katalityczna stosowana w procesach usuwania tlenków azotu z gazów odlotowych polega na redukcji tlenków azotu za pomocą amoniaku, tlenku węgla lub węglowodorów w obecności katalizatorów. Katalizatorami tej reakcji są metale szlachetne jak platyna, pallad, rod naniesione na ceramiczne nośniki. Reakcje zachodzą według schematu:



Inhibitory korozji. Nazwą inhibitorów korozji objęte są substancje, które dodane w małym stężeniu do agresywnego środowiska powodują znaczne zmniejszenie szybkości korozji metalu stykającego się z tym środowiskiem.

Jeżeli metal jest w kontakcie z fazą gazową (gazy spalinowe, inne gazy agresywne lub wilgotne powietrze) – stosuje się inhibitory lotne lub kontaktowe. Gdy faza jest roztwór elektrolitu – stosuje się inhibitory do kwasowych, zasadowych lub obojętnych środowisk.

Istnieje szereg różnych klasyfikacji inhibitorów, uwzględniających skład chemiczny (inhibitory organiczne lub nieorganiczne), środowisko korozyjne lub mechanizm ich działania. Żaden z tych podziałów nie jest jednak w pełni jednoznaczny.

W niniejszym opisie przyjęto podział inhibitorów ze względu na elektrochemiczny mechanizm ich działania, który wyodrębnia trzy następujące grupy:

- inhibitory katodowe,
- inhibitory anodowe,
- inhibitory o działaniu mieszanym.

Inhibitory anodowe dla przykładu zwiększają polaryzację anodową metalu i wskutek tego przesuwają potencjał korozyjny w kierunku dodatnim. Do grupy tej zalicza się związki chemiczne o działaniu utleniającym (pasywatory) lub kryjącym. Aniony, które zwykle stanowią grupę czynnych związków, migrują do powierzchni metalu i w sprzyjających warunkach pasywują metal, często przy współdziałaniu tlenu.

Pasywatory są to inhibitory utleniające wprowadzone do agresywnego środowiska, które zapobiegają rozpuszczaniu się metalu, gdyż powodują tworzenie się na powierzchni metalu, tlenków tego metalu. W wyniku tej reakcji na powierzchni metalu powstaje zwarta warstewka tlenkowa, która powstrzymuje hydratację i przechodzenie jonów metalu do roztworu. Do najważniejszych pasywatorów zalicza się azotany(III) i chromiany(VI).

Inhibitory kryjące są to substancje alkaliczne o działaniu buforowym, np. NaOH, Na₂CO₃, fosforany, krzemiany, benzoesany oraz lotne aminy. Stosowane są one do ochrony żelaza i stali w układach wodnych przy pH zbliżonym do obojętnego, przy czym skuteczne działanie zapewnia stężenie rzędu 10 mol/dm³. Ze względu na swoją nietoksyczność krzemiany znalazły zastosowanie jako inhibitory do obiegów wody pitnej.

Efekt ochronny inhibitora zależy od wielu czynników, z których najważniejszymi są: stężenie inhibitora, pH oraz rodzaj i stężenie agresywnych jonów w środowisku, temperatura i prędkość przepływu środowiska. Oddziaływanie wymienionych czynników uwarunkowane jest ich wpływem na kinetykę i mechanizm przebiegających reakcji na powierzchni metalu w danym środowisku korozyjnym.

3 WYKONANIE ĆWICZENIA

Doświadczenie 1 – Wpływ stężenia reagentów na szybkość reakcji

Materiały i odczynniki:

Roztwór kwasu siarkowego(VI) (0,1M H₂SO₄), roztwór tiosiarczanu sodu (0,5M Na₂S₂O₃); stoper (zegarek z sekundnikiem), cylinder miarowy.

Wykonanie:

Przygotować trzy jednakowe probówki: 1, 2, 3. Do kolejnych probówek wlać odpowiednie reagenty w ilościach podanych w tabeli 1 i rozpoczynając pomiar czasu dokładnie wymieszać roztwory. Odnotować czas, który upłynie do momentu pojawienia się zauważalnego zmętnienia w poszczególnych probówkach (zmętnienie łatwiej można zauważyć zaglądając do wnętrza probówki).

Tabela 1

Zestawienie wyników dla doświadczenia 1

Probówka	Ilości reagentów (tiosiarczan/ woda + kwas) [cm ³]	Stężenie C _m [mol/dm ³]	Zapis równania reakcji	Czas τ zmętnienia [s]	Wnioski
1.	3 /6 +1				
2.	6/3 + 1				
3.	9/0 + 1				

Opracowanie wyników:

1. Zapisać równanie reakcji rozkładu jonów tiosiarczanowych S₂O₃²⁻ w środowisku kwaśnym.
2. Uzupełnić tabelę dla trzech wykonanych pomiarów.
3. Na podstawie opracowanego zestawienia: stężenie molowe-czas reakcji sporządzić wykres zależności czasu zmętnienia roztworu τ od stężenia molowego C_m jonów tiosiarczanowych S₂O₃²⁻.
4. Wyjaśnić dlaczego i w jaki sposób szybkość reakcji zależy od stężenia reagentów.

Doświadczenie 2 – Wpływ temperatury na szybkość reakcji

Materiały i odczynniki:

Roztwór manganianu(VII) potasu (0,1M KMnO₄), roztwór kwasu siarkowego(VI) (0,1M H₂SO₄), roztwór kwasu szczawowego (0,1M H₂C₂O₄), stoper (zegarek z sekundnikiem), cylinder miarowy.

Wykonanie:

Do trzech probówek: 1, 2, 3 wlać po 4 cm³ roztworu manganianu(VII) potasu (0,1M KMnO₄) i zawartość probówki zakwasić 5 kroplami kwasu siarkowego (VI) (0,1M H₂SO₄) oraz dodać po 2 cm³ kwasu szczawowego (0,1M H₂C₂O₄). Następnie probówkę pierwszą ogrzewać

w łaźni wodnej w temperaturze 353K (80°C) do całkowitego odbarwienia notując czas τ_1 przebiegu reakcji zmierzony za pomocą stopera (zegarka z sekundnikiem). Probówkę drugą ogrzewać w temperaturze 363K (90°C), również notując czas przebiegu reakcji, τ_2 . Probówkę 3. pozostawić bez ogrzewania jako wzorzec.

Tabela 2

Analiza wyników dla doświadczenia 2

Probówka	Temperatura ogrzewania, K	Czas odbarwienia, s	Zapis jonowy równania reakcji	Obliczony współczynnik γ	Wnioski
1	353				
2	363				
3	293 (bez ogrzewania)				

Opracowanie wyników:

1. Zanotować czasy $\tau_{1,2}$ potrzebne do całkowitego odbarwienia roztworów w poszczególnych probówkach oraz znając różnicę temperatur ΔT w probówkach obliczyć uzyskany doświadczalnie współczynnik γ (na podstawie równania Van't Hoffa).
2. Zapisać równanie reakcji.
3. Wyjaśnić dlaczego i w jaki sposób szybkość reakcji zależy od temperatury.

Doświadczenie 3 – Wpływ jonów hydroniowych na szybkość reakcji chemicznych

Materiały i odczynniki:

Statyw z probówkami, mikrołopatka, łaźnia wodna, cylinder miarowy, roztwory: manganian (VII) potasu (0,1M KMnO_4), kwas siarkowy(VI) (0,1M H_2SO_4), kwas octowy (0,1M CH_3COOH), siarczan (IV) sodu (Na_2SO_3).

Wykonanie:

Do dwóch probówek wlać po 4 cm^3 manganianu(VII) potasu (0,1M KMnO_4). Następnie dodać po 10 kropli:

- a) kwasu siarkowego(VI) (0,1M H_2SO_4) do pierwszej probówki,
- b) kwasu octowego (0,1M CH_3COOH) do drugiej probówki.

Następnie do probówek dodać szczyptę stałego siarczanu(IV) sodu (Na_2SO_3). Obserwować czas zmianę zabarwienia w otrzymanych roztworach.

Opracowanie wyników:

1. W otrzymanych roztworach obserwować zmianę zabarwienia w probówkach w odniesieniu do wzorca.
2. Zapisać równania zachodzących reakcji w probówkach 1. i 2.
3. Wyjaśnić od czego zależą obserwowane różnice szybkości zachodzących reakcji.

Doświadczenie 4 – Wpływ obecności katalizatora na szybkość reakcji

Materiały i odczynniki:

Roztwór manganianu (VII) potasu (0,1M KMnO_4), kwas siarkowy(VI) (0,1M H_2SO_4), kwas szczawiowy (0,1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), siarczan(VI) manganu (II) (MnSO_4), cylinder miarowy.

Wykonanie:

Do probówki pierwszej wlać 4 cm^3 manganianu(VII) potasu (0,1M KMnO_4) i 4 cm^3 kwasu szczawiowego (0,1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) do drugiej probówki to samo: 4 cm^3 manganianu(VII) potasu (0,1M KMnO_4) i 4 cm^3 kwasu szczawiowego (0,1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Otrzymane roztwory zakwasić 2 – 3 kroplami kwasu siarkowego(VI) (0,1M H_2SO_4). Do probówki drugiej dodać kryształek siarczanu(VI)manganu(II) (MnSO_4) i obserwować zmianę barwy roztworu.

Opracowanie wyników:

1. Przedstawić zachodzącą reakcję odpowiednim równaniem wiedząc, że jednym z produktów, oprócz wydzielającego się gazu, są jony Mn^{2+} .
2. Wyjaśnić wpływ dodatku kryształu siarczanu(VI) manganu(II) na szybkość reakcji.

Doświadczenie 5 – Wpływ obecności katalizatora/ inhibitora na szybkość reakcji

Materiały i odczynniki:

Roztwór nadtlenu wodoru (3% H_2O_2); tlenek manganu(IV) (MnO_2), tlenek ołowiu(IV) (PbO_2), roztwór kwasu ortofosforowego(V) (0,1M H_3PO_4), cylinder miarowy.

Wykonanie:

Do dwóch probówek wlać po 4 cm^3 roztworu nadtlenu wodoru (H_2O_2). Pierwszą probówkę pozostawić jako wzorzec. Do drugiej probówki dodać pół mikrołopatki tlenku manganu(IV) (MnO_2). Porównać zmiany szybkości rozkładu nadtlenu wodoru w obu probówkach. Do wylotu obu probówek wprowadzić żarzące się łuczywko. Doświadczenie powtórzyć z tlenkiem ołowiu(IV) (PbO_2).

Tabela 3

Zestawienie wyników dla doświadczenia 3

Probówka	Dodana substancja	Zmiana szybkości reakcji*	Rodzaj katalizatora**	Zachodzące reakcje	Wnioski, rodzaj katalizy
1	MnO_2				
2	PbO_2				
3	Kwas ortofosforowy(V)				
4	bez dodatku				

* + mała; ++ średnia; +++ duża,

** brak katalizatora, dobry, słaby, inhibitor

Opracowanie wyników:

Ocenić szybkość rozkładu nadtlenu wodoru obserwując szybkość spalania łuczywka w wydzielającym się tlenie.

1. Określić charakter dodanych substancji (katalizator, inhibitor) ze względu na ich wpływ na szybkość reakcji rozkładu; czwarta probówka zawierająca tylko roztwór nadtlenu wodoru pełni rolę odnośnika.
2. Napisać reakcję samorzutnego rozkładu nadtlenu wodoru oraz reakcje zachodzące w obecności katalizatora.
3. Podsumować doświadczenie wnioskami.

4. OPRACOWANIE ĆWICZENIA

1. Opracować sprawozdanie zgodnie z wytycznymi zawartymi w części doświadczalnej.
2. Formatkę z tematem ćwiczenia i nazwiskami członków zespołu umieścić jako pierwszą stronę sprawozdania.
3. Po zwięzłym opracowaniu części teoretycznej w sprawozdaniu umieścić opracowanie poszczególnych doświadczeń oraz rozwiązane zadanie/zadania dodatkowe podane przez prowadzącego.

5. FORMA I WARUNKI ZALICZENIA ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

1. Zaliczenie tzw. „wejściówki” przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia.
2. Złożenie na najbliższych zajęciach poprawnego sprawozdania z wykonanego ćwiczenia zgodnie z wytycznymi zawartymi na stronie:
<https://www.am.szczecin.pl/pl/jednostki/instytut-matematyki-fizyki-i-chemii/zaklad-chemii/dydaktyka/chemia/>

I. Przykładowe zadanie z rozwiązaniem

Zadanie

Jak zmieni się szybkość reakcji $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, jeżeli ciśnienie reagujących gazów wzrośnie dwukrotnie?

Rozwiązanie:

Pod ciśnieniem początkowym szybkość reakcji jest następująca:

$$v_1 = k \cdot c_{N_2} \cdot c_{H_2}^3$$

Jeżeli ciśnienie wzrośnie dwukrotnie to objętość zmniejszy się dwukrotnie, a tym samym stężenia będą dwa razy większe. Szybkość reakcji obliczamy zgodnie ze wzorem:

$$v_2 = k \cdot 2c_{N_2} \cdot (2c_{H_2})^3 = 16k \cdot c_{N_2} \cdot c_{H_2}^3$$

Odp. Szybkość reakcji wzrośnie 16-krotnie.

II. Zadania i pytania do samodzielnego wykonania przez studenta

1. Wyszukaj w literaturze po dwa przykłady katalizy homogenicznej i heterogenicznej.
2. Ile razy zwiększy się stała szybkości reakcji spełniającej regułę van't Hoffa w wyniku ogrzania układu o 100°C , jeżeli temperaturowy współczynnik reakcji γ jest równy:
a) 2, b) 4?
3. Jak zmieni się szybkość reakcji, która przebiega według następującego równania kinetycznego:

$$v = k \cdot c_A^2 \cdot c_B$$

gdy stężenia c_A i c_B zwiększą się 3-krotnie?

4. W trakcie ogrzewania NO_2 w zamkniętym naczyniu, w pewnej temperaturze, równowaga chemiczna dla reakcji:



ustala się z chwilą osiągnięcia stężeń: $c_{\text{NO}_2} = 0,06 \text{ mol/dm}^3$; $c_{\text{NO}} = 0,24 \text{ mol/dm}^3$; $c_{\text{O}_2} = 0,12 \text{ mol/dm}^3$. Oblicz stałą równowagi chemicznej w tej temperaturze.

5. W początkowym momencie reakcji trzeciego rzędu: $2A + B \rightarrow C + \dots$ stężenie substancji A wynosi $c_A = 4 \text{ mol/dm}^3$, substancji B równe $c_B = 2 \text{ mol/dm}^3$, a stała szybkości reakcji (w stałej temperaturze pomiarów) wynosi $k = 0,8$.
a) Jaka jest szybkość reakcji w momencie początkowym?
b) Jaka jest szybkość reakcji w momencie, gdy stężenie c_A zmaleje o 1 mol/dm^3 ?
6. W wyniku katalitycznego rozkładu 30 g H_2O_2 otrzymano 988 cm^3 tlenu (warunki normalne). Obliczyć stężenie procentowe roztworu.
7. Wyjaśnij, dlaczego dobrze rozdrobiony, stały katalizator jest bardziej efektywny w przyśpieszaniu reakcji niż katalizator o tej samej masie, lecz w postaci dużych pastylek.
8. Wyszukaj kilka przykładów zastosowania katalizatorów lub inhibitorów w technice lub ochronie środowiska.
9. Wyjaśnij co to znaczy, że reakcja chemiczna przebiega w sposób nieodwracalny lub odwracalny?