

## Katalízis, promotor- és inhibitorhatás tanulmányozása a hidrogén-peroxid bomlási reakcióján

### 1. Elméleti áttekintés - reakciókinetika

A reakciókinetikai vizsgálatok célja egy adott reakció mechanizmusának felderítésre, melyhez a reakció bruttó rendjének, valamint az egyes reaktánsokra vonatkozó részrendek ismerete nagy segítséget jelent.

Homogén fázisú reakcióknál a sebességi egyenletet a következő formában írhatjuk fel:

$$r = k[A]^{\beta_a}[B]^{\beta_b}\dots[N]^{\beta_n} \quad (19.1)$$

ahol  $\beta_a$ ,  $\beta_b$ ,  $\beta_n$  az egyes reaktánsok részrendjei és  $\beta = \beta_a + \beta_b + \dots + \beta_n$  a reakció bruttó rendje. A reakció rendjének birtokában a fenti egyszerű reakciókra a sebességi állandó kiszámítható, ha rendelkezésünkre állnak a megfelelő körülmények között mért koncentráció-idő adatpárok. A reakciórend és a sebességi állandók meghatározására kidolgozott számos eljárás közül az alábbiakban ismertetésre kerülő módszerek a gyakorlatok mérési eredményeinek feldolgozásához alkalmazhatók.

#### A sebességi egyenletek felhasználása

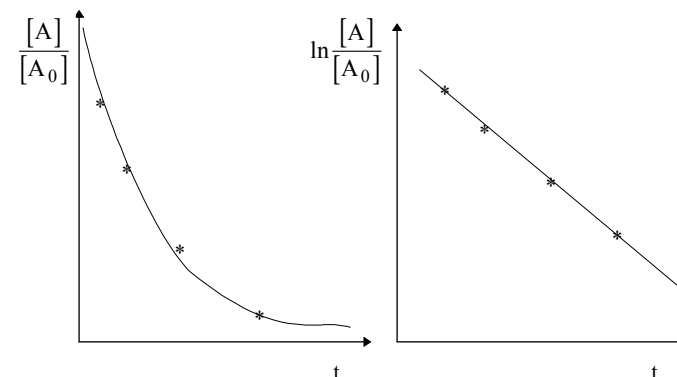
Elsőrendű elemi reakcióknál a sebességi egyenlet határozatlan integrál alakja grafikus kiértékelésre ad lehetőséget:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad (19.2)$$

Ábrázolva a  $\ln[A]$  értékeket az idő függvényében egyenest kapunk, melynek meredeksége  $-k$ , a sebességi állandó értéke lesz. Műszeres mérés esetén általában nem közvetlenül koncentrációt mérünk (és olvasunk le), hanem egy, a koncentrációtól függő fizikai mennyiséget (ill. ennek változását), melyet a továbbiakban  $z$ -vel jelölünk. Könnyű belátni, hogy a reakció kezdetekor ( $t=0$ ) mért  $z_0$ , valamint a reakció teljes lejátszódása után ( $t=\infty$ ) mért  $z_\infty$  mennyiségek különbsége a teljes elreagált anyagmennyiséggel és így  $[A]_0$ -lal arányos, ha  $z$  és  $[A]$  között lineáris függvénykapcsolat áll fenn. A tetszőleges  $t$  időpillanatban mért  $z_t$  jel és  $z_\infty$  segítségével a mindenkor koncentráció  $[A]$  fejezhető ki. Behelyettesítve a (19.2) egyenletbe, a

$$\ln \frac{z_\infty - z_t}{z_\infty - z_0} = -kt \quad (19.3)$$

összefüggés nyerhető.



19.1.ábra. Elsőrendű reakció sebességi állandójának meghatározása

Az  $A + B \rightarrow C + D$  általános másodrendű reakciók sebességi egyenlete is linearizálható:

$$\ln \frac{[A]}{[B]} = kt([A]_0 - [B]_0) - \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad (19.4)$$

A mért fizikai mennyiséggel kifejezve egyszerűsítés után:

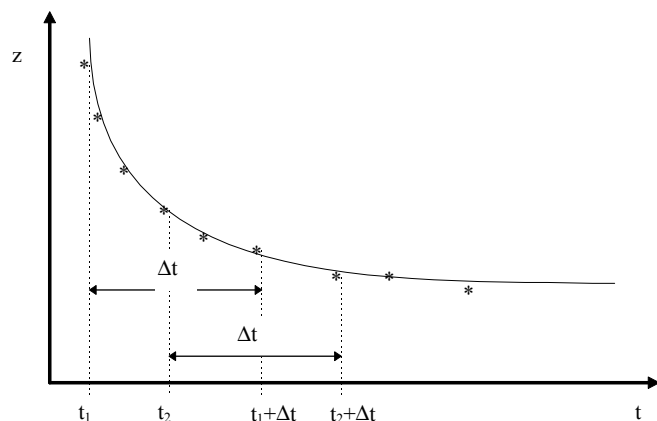
$$\ln \frac{[B]_0(z_\infty - z_0) - [A]_0(z_t - z_0)}{[B]_0(z_\infty - z_t)} = kt([A]_0 - [B]_0) \quad (19.5)$$

Ismerve az A, B reaktánsok kiindulási koncentrációit, valamint a  $(z-t)$  adatpárokat a sebességi állandó egyszerűen számítható a fenti egyenletből. Mint az látható, a sebességi egyenletekből egy adatpár birtokában is kiszámítható a sebességi állandó értéke. A pontosság növelése érdekében azonban célszerűbb a méréseket nagyobb konverzió-tartományban elvégezni és a sebességi állandót a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenesből becsülni.

#### Guggenheim módszer

Amint az a (19.3) egyenletből látható, egy elsőrendű reakció sebességi állandójának meghatározásához szükség van a reaktáns koncentrációjával arányos  $z$  fizikai mennyiség  $t=0$  és  $t=\infty$ -nél történő meghatározására is. A gyakorlatban ez sokszor nehézséget jelent, ugyanis gyors reakcióknál  $z_0$  értéke, míg lassú reakcióknál  $z_\infty$  csak pontatlanul, körülményesen mérhető meg. E mérés technikai nehézségek Guggenheim módszerével a következőképpen küszöbölhetők ki:

Mérjük  $z_t$  értékét a  $t_1, t_2, t_3, \dots$  és a  $t_1+\Delta t, t_2+\Delta t, t_3+\Delta t, \dots$  időpontokban, ahol  $\Delta t$ : **állandó** időintervallum. (Ha pl. a mérést 12, 18. és 27. másodpercben végeztük, akkor  $\Delta t=30$  s esetén mérjük a 42, 48. és 57. másodpercben is.)



**19.2. ábra.** Elsőrendű reakció sebességi állandójának meghatározása Guggenheim-módszerével

A (19.3) sebességi egyenlet exponenciális alakjába helyettesítve előbb  $t$  majd  $t+\Delta t$  értékeket, és a kapott egyenleteket átrendezve:

$$z_t - z_\infty = (z_0 - z_\infty) e^{-kt}$$

$$z_{t+\Delta t} - z_\infty = (z_0 - z_\infty) e^{-k(t+\Delta t)}$$

Képezzük ez utóbbi két egyenlet különbségét, így logaritmálás után a következő összefüggéshez jutunk:

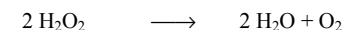
$$\ln(z_t - z_{t+\Delta t}) = -kt + \ln(z_0 - z_\infty)(1 - e^{-k\Delta t}) \quad (19.6)$$

Látható, hogy a jobb oldalon szereplő kifejezés második tagja konstans, hiszen a reakció során  $z_0, z_\infty$  nem változik és  $\Delta t$ -t is állandónak választottuk. Ezért ha az egyenlet bal oldalát  $t$  függvényében ábrázoljuk egyeneshez jutunk, amelynek meredeksége 'k', a keresett sebességi állandó.

E fenti módszer alkalmazásakor tehát nincs szükségünk sem  $z_0$ , sem  $z_\infty$  értékekre. Meg kell azonban jegyezni, hogy  $\Delta t$  értékét gondosan, a lehetőségeknek megfelelően minél nagyobbra kell megválasztani. A keresett sebességi állandó ugyanis pontosabban becsülhető, ha nagy konverziótartományban mérünk, és  $\Delta t$  értéke megközelíti a reakció felezési idejét.

## 2. Bevezetés – $H_2O_2$ bomlása

A hidrogén-peroxid szobahőmérsékleten lassan, elsőrendű folyamatban bomlik a következő bruttó egyenlet szerint:



A reakció több egymást követő lépésben megy végbe.

A bomlás sebességét fémionok, idegen anyagok jelentősen befolyásolhatják. Ismert, hogy a nehézfémionok nyomnyi mennyiségben is katalizátorként hatnak, más anyagok (pl. foszforsav) csökkentik a bomlás sebességét. A kereskedelemben kapható hidrogén-peroxidhoz stabilizátorként adalékokat adnak (pl. foszforsav) a fémszennyezők bontó hatásának kiküszöbölése érdekében.

A katalitikus reakciók sebességét ún. promotorokkal ill. inhibitorokkal befolyásolhatjuk. A promotorok olyan anyagok, melyek önmagukban nem (vagy csak kis mértékben) változtatják meg a reakció sebességét, azonban katalizátor jelenlétében ennek hatását (aktivitását) lényegesen megnövelik. Például a  $CuCl_2$  nagymértékben megnöveli a vas(III) katalitikus hatását. Az inhibitorok viszont csökkentik a katalizátorok hatását, így viselkedik pl. az acetanilid vas(III) katalizátor jelenlétében.

A tapasztalat szerint a hidrogén-peroxid bomlása elsőrendű reakció, így

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dn_{H_2O_2}}{dt} = -\frac{V_{old}}{2} \frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k[H_2O_2]$$

ahol  $V_{old}$  az oldattérfogat,  $n_{H_2O_2}$  a hidrogén-peroxid mennyisége. Az egyenlet megoldását

(6.1) egyenlet alapján

$$[H_2O_2]_t = [H_2O_2]_0 \exp(-k_1 t)$$

formában írhatjuk fel, ahol  $k_1 = 2k/V_{old}$ . A reakciót a fejlődő oxigén térfogatának  $V_{O_2}$  mérésével tanulmányozhatjuk, mert

$$-\frac{1}{2} \frac{dn_{H_2O_2}}{dt} = \frac{dn_{O_2}}{dt}$$

Ha a nyomás állandó és a gázt tökéletes viselkedésűnek tekintjük  $n_{O_2} = pV_{O_2}/RT$ , így

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{2p}{RTV_{old}} \frac{dV_{O_2}}{dt} = a \frac{dV_{O_2}}{dt}$$

A fejlődött oxigéngáz térfogatának (a továbbiakban  $V$ -vel jelölve) és a hidrogén-peroxid koncentrációjának kapcsolata:

$$[H_2O_2]_0 = aV_\infty$$

$$[H_2O_2]_\infty = 0$$

$$[H_2O_2]_t = aV_\infty - aV_t$$

melyek alapján a folyamat integrált sebességi egyenlete az oxigéngáz térfogatával kifejezve:

$$V_t = V_\infty [1 - \exp(-kt)]$$

### 3. A gyakorlat leírása

A reakció során fejlődött oxigéngáz mennyiségét gázbürettával mérjük. A gázbüretta egy osztásokkal ellátott, folyadékkal töltött, függőlegesen szerelt üvegcső, mely alsó végén hajlékony gumicsővön keresztül egy nivóedényhez csatlakozik. A felső végéhez -szintén hajlékony cső segítségével- egy T-csapon keresztül egy gömblombikot mint reakcióedényt csatlakoztatjuk. A lombikhoz csiszolattal egy választótölcsér is csatlakozik, melyből a kívánt reagensek adagolhatók a reakcióterbe.

A gyakorlat megkezdésekor a T-csapot kinyitjuk úgy, hogy a külső levegő beáramolhasson mind a reakcióedénybe, mind a gázbürettába. A választótölcsérről levéve pipettázzunk a gondosan kitisztított reakcióedénybe  $40 \text{ cm}^3$  desztillált vizet és  $10 \text{ cm}^3$  3%-os hidrogén-peroxidot. Helyezzünk bele egy keverőmágnest és zárjuk le az edényt. Kapcsoljuk be a mágneses keverőt. Az azonos mérési körülmények biztosítása érdekében a gyakorlat során a mágneses keverő sebességét ne változtassuk! (Célszerűen a megfelelő sebesség kiválasztása után ragasztószalaggal rögzítsük a keverő potenciométerét.)

A választótölcsérbe pipettázzuk a megfelelő reagenst. A nivóedény segítségével állítsuk nullára a bürettában lévő folyadék szintjét. A választótölcsér csapjának megnyitásával beengedjük a reagenst a reakcióterbe, csapját gyorsan elzárjuk és megindítjuk a stopperórát. A T-csapot úgy állítjuk, hogy ezúttal csak a reakcióedény és a gázbüretta legyen összekötve

egymással. A fejlődött oxigén mennyiségét a gázbürettán úgy olvassuk le, hogy a fejlődött gáz nyomása megegyezzen a külső légnyomással. Ehhez a nivóedényben lévő folyadékszintet egy magasságba kell hoznunk a bürettában lévő folyadék szintjével.

A méréseket azonos időközönként végezzük, a kiértékeléshez ábrázoljuk a térfogat-idő adatpárokat. A gázfejlődés a reakció elején lassabb, a kiértékelést azon adatpártól kezdődően kell végezni, melytől az időegység alatt fejlődött gáz térfogata ismét csökkenni kezd (kb. 6-10 perccel a mérés megkezdése után). A hidrogén-peroxid analitikai koncentrációját kálium-permanganátos titrálással határozzuk meg.

#### I. $Fe^{3+}$ (vagy más fémion) katalitikus hatásának vizsgálata

A kiadott vizsgálandó katalitikus hatású fémion törzsoldatából hígítással oldatsorozatot készítünk úgy, hogy a reakcióterben a fémion koncentrációja rendre 0, 0.01, 0.03, 0.06 M legyen. A mérést minden fémion koncentrációnál elvégezzük. A vizsgálat végén ábrázoljuk a sebességi állandó értékeit a fémion-koncentráció függvényében.

#### II. Promotor hatás vizsgálata

Meghatározzuk a hidrogén-peroxid bomlásának sebességét 0.03 M Fe(III) katalizátor mellett, majd a katalizátor és 0.003, 0.006, 0.009 M Cu(II) promotor egyidejű jelenlétében is. Külön kísérletben határozzuk meg a sebességi állandót vasmentes, csak rézionokat tartalmazó ( $c_{Cu(II)}=0.003 \text{ M}$ ) oldatban is. Ábrázoljuk a sebességi együtthatók értékét a rézion-koncentráció függvényében.

Promotor hatás vizsgálatához használhatók még a következő fémek: Mn, Cu, Pb

#### III. Inhibítorhatás vizsgálata

Meghatározzuk a hidrogén-peroxid bomlásának sebességét 0.06 M Fe(III) katalizátor mellett, majd a katalizátor és 0.002, 0.005, 0.008 M acetanilid inhibitor egyidejű jelenlétében is. Ábrázoljuk a sebességi együtthatók értékét az acetanilid koncentráció függvényében.

## 3. A mérési eredmények kiértékelése

a) Mindegyik méréshez előre készítsük el a következő táblázatot, utólag megadva a mérések alapján választott  $\Delta$  időtartamot:

fémion neve:            koncentrációja:        mol dm<sup>-3</sup>

$\Delta =$     s

t (s)	V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> )	V <sub>i+Δ</sub> (cm <sup>3</sup> )	V <sub>i+Δ</sub> -V <sub>i</sub> (cm <sup>3</sup> )	ln (V <sub>i+Δ</sub> -V <sub>i</sub> )
30				
60				
...				

b) Guggenheim módszerével számolva töltsé ki a fenti táblázatban V<sub>i</sub>, V<sub>i+Δ</sub> értékeket, különbségeiket, valamint különbségeik logaritmusát. A kiértékeléskor célszerű  $\Delta$  értékeit a leolvasási időkülönbség (pl. 2 perc) négy-ötszörösére választani. Például ha a leolvasások 2 perces időközszel 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16... -odik percekben történtek, a kiértékeléskor  $\Delta t=12$  percet választva a 2-14, 4-16, 6-18 stb. értékpárokból számolunk.

c) E táblázatok alapján készítse el a  $\ln \Delta V - t$  grafikonokat. A meredekségekből határozza meg a sebességi állandók értékeit valamint a tengelymetszetet.

d) A gyakorlatról függően készítse el a sebességi együtthatónak a katalizátor-, inhibitor- vagy promotorkoncentrációtól való függését bemutató grafikonot. A sebességi állandók értékeit táblázatban is adja meg.