

HOMOGEN KATALYSE

Indledning

I kemi, biokemi og miljøkemi støder man overalt på kinetiske problemer. Selvom en reaktion sagtens kan forløbe ud fra en termodynamisk betragtning, er det ikke sikkert, at den også i praksis forløber, fordi reaktionshastigheden simpelthen er for lille. Et helt centralt eksempel på denne situation har man i biokemien, hvor hydrolysen af ATP til ADP og uorganisk fosfat kun forløber når den er katalyseret af et enzym. Som det vil fremgå af denne øvelse, er det imidlertid de langsomme reaktioner, der er bestemmende for systemets langsigtede opførsel, selv om det er de hurtige reaktioner, der omsætter mest stof. Det centralt for mange anvendelser af kemien at kunne forstå og udføre kinetiske undersøgelser. I denne øvelse skal I planlægge og udføre kinetiske forsøg på et simpelt uorganisk reaktionssystem: den iodidionkatalyserede spaltning af hydrogenperoxid til vand og dioxygen. Reaktionen følges ved at måle den trykændring, der opstår når der dannes O_2 på gasform. Reaktionen formodes at forløbe via to delreaktioner, en hurtig og en langsom. Formålet med øvelsen er at bestemme den andenordenshastighedskonstant, der hører til reaktionens hastighedsbestemmende trin, og at undersøge denne reaktionshastigheds temperaturafhængighed. Det er hensigten at I ved at udføre øvelsen får indblik i følgende emner.

1. On-line opsamling af eksperimentelle data.
2. Opstilling af hastighedsudtryk på baggrund af en antaget reaktionsmekanisme.
3. Udledning af et matematisk udtryk for den forventede tidsudvikling.
4. Fitning af parametrene i udtrykket for tidsudviklingen til de eksperimentelle data og vurdering af gyldigheden af den antagne reaktionsmekanisme.
5. Steady-state approksimationen og dens gyldighed.
6. Begrebet "hastighedbestemmende trin" og dets begrænsninger.

Litteratur

PWA Peter Atkins, Julio de Paula, and Ronald Friedman: *Quanta, Matter, and Change*
A molecular approach to physical chemistry.
Oxford University Press 2009 Afsnit 19.1-19.7 og 20.1,20.2

Kursets hjemmeside øvelsef2-3.

Problemformulering

Bruttoreaktionen for den iodidionkatalyserede hydrogenperoxidspaltning er



Vi følger reaktionen ved at måle de trykændringer, der kommer når reaktionen producerer O_2 . Først måles sammenhængende værdier af tid og tryk ved en fast temperatur men med to forskellige

katalysatorkoncentrationer. Disse målinger bruges til at eftervise, at den hastighedsbestemmende reaktionen er første orden i iodidionkoncentrationen. Derefter måles ved en højere temperaturer med to forskellige katalysatorkoncentrationer. Det andet øvelseshold kører ved andre temperaturer men med samme iodidkoncentrationer, så I får sammenlignelige data for i alt fire forskellige temperaturer. Disse data bruges til at undersøge, om reaktionen følger Arrhenius-udtrykket i det undersøgte temperaturinterval.

Vi antager at bruttoreaktionen forløber efter følgende reaktionsmekanisme:



Det antages også at hver af disse to reaktioner er elementarreaktioner og derfor forløber efter massevirkningskinetik, samt at $k_2 \gg k_1$. I appediks 1 udledes hastighedsudtrykkene for de to delreaktioner i lign. 2, og de brug disse til at opstille et udtryk for den forventede trykændring over reaktionsopløsningen. Vis at antagelsen $k_2 \gg k_1$ svarer til at anvende stationaritetsprincippet på $[\text{IO}^-]$ i lign. 2 med antagelsen $[\text{IO}^-] \ll [\text{I}^-]$.

Brug derefter et program f.eks. `gnuplot` til at fitte parametrene i det integrerede hastighedsudtryk til de eksperimentelle data og overvej, om forsøgene faktisk følger det teoretiske udtryk. Udregn den faktiske hastighedskonstant k_1 for reaktion 1 i lign. 2 ved forskellige temperaturer og undersøg om reaktionen følger Arrhenius-udtrykket.

Den faktiske hastighedskonstant k_1 er en mekanistisk parameter, der fortæller noget direkte og konkret om reaktionen. I denne øvelse har I bestemt k_1 ud fra målinger af trykket i kolben, og ikke ud fra absolutte koncentrationsbestemmelser. Overvej hvorfor dette kan lade sig gøre.

Eventuelt kan I overveje betingelserne for at det er rimeligt at tale om et hastighedsbegrænsende trin. Gør f.eks. dette ved numerisk at integrere reaktionshastighedsudtrykkene for hele lign. 2 med jeres eksperimentielt bestemte k_1 , de faktiske startkoncentrationer og forskellige værdier af k_2 . Brug derefter jeres datafitteprogram til at bestemme k_1 fra de simulerede data og sammenlign med den faktiske k_1 . Programmet `chem` er velegnet simulering af kemiske reaktionssystemer. Det er tilgængeligt på studenterserveren, og I kan finde en introduktion til det på hjemmesiden for dette kursus.

Sikkerhed

Når kolben evakueres eller er evakueret, er det ekstra vigtigt at bruge beskyttelsesbriller. I tilfælde af implosion af kolben formindskes skaderne væsentligt, hvis kolben er neddyppet i termostaten. Man bør derfor altid sænke kolben ned i termostaten før man evakuerer den.

Den eksperimentelle fremgangsmåde

Den opløsning hvor reaktionen skal foregå, befinder sig i en trehalset kolbe, der er neddykket i en termostat. Den dannede dioxygen opsamles i gasfasen over opløsningen. I løbet af det tidsrum, målingerne finder sted, vil temperaturen T og voluminet V_g af denne gasfase være konstant. Trykket i gasfasen registreres af tryktransduceren, der er anbragt i den ene sidegren på kolben. Tryktransduceren er koblet til en dataopsamlingsenhed, der er styret af en datamat. Værdierne for det målte tryk og de tilhørende tidspunkter vises løbende på dataskærmen og gemmes automatisk, så de kan analyseres senere. Den anden sidegren af den trehalsede kolbe er forsynet med en vakuumbane, hvorigennem kolben kan evakueres. Kolbens midtergren er forsynet med en gummihætte, hvorigennem reaktanter kan sprøjtes ned i kolben. I termostaten kan der anbringes to trehalsede kolber, og det er derfor muligt at lave to eksperimenter samtidigt.

Termostaten bør i forvejen være indstillet på den temperatur der skal arbejdes med. Som indledning kontrolleres, at termostaten står på den ønskede temperatur. Afvigelsen skal være mindre end 1 K.

Programmet til styring af dataopsamlingsmodulet 'labpro' startes fra kommandolinien i et terminalvindue ved at skrive `./kat`. Programmet kaldes fra kataloget `/home/kemigfx/øvelse8`. Først vises et vindue hvori man kan indtaste sit navn og en identifikation af eksperimentet som f.eks. kan være de anvendte koncentrationer og temperaturen. Denne information skrives i filen sammen med de opsamlede måledata så man senere kan huske hvilke data der stammer fra hvilket eksperiment. Herefter vises to vinduer hvor det højre skal vise de målte tryk og tiden og det venstre en graf med trykvariationerne. Det højre vindue aktiveres ved at anbringe musepilen i vinduet og trykke på venstre museknap. Programmet kan køre på tre måder (Experiment, Calibration og Leaktest), der vælges cyklisk ved at trykke på tabulatortasten. Den valgte kørselsmåde vises med en understreget tekst i øverste linie og har betydning for de grafer der vises og for de kommandoer, der kan udføres. Dataopsamlingen kører hele tiden uafhængig af den valgte kørselsmåde. En liste over de aktuelle kommandoer kan fås med kommandoen `help`. Udskriften `ready` viser at kommandoen er udført. Udskriften `***syntaxerror` indikerer en syntaksfejl.

Under kørselsmåden `Calibration` kan man ved en topunktskalibrering sikre at tryktransducerne viser korrekt tryk. Som kalibreringspunkter kan for eksempel vælges atmosfæretryk, og det laveste tryk pumpen kan levere. Det øjeblikkelige atmosfæretryk kan enten findes ved hjælp af et nøjagtigt barometer eller ved hjælp af DMIs hjemmeside www.dmi.dk. Laveste pumpetryk for en oliepumpe er 0 mbar og for en ideal vandluftpumpe trykket af mættet vanddamp ved pumpevandets temperatur $P_w(T)$ ($P_w(24^\circ\text{C}) = 29.9$ mbar, $P_w(25^\circ\text{C}) = 31.7$ mbar og $P_w(26^\circ\text{C}) = 33.6$ mbar). Hvis man ved at trykket i kolbe 1 er f.eks. 1024 mbar foretages kalibreringen med kommandoen `1: 1024 mbar.` og tilsvarende for kolbe 2. En roterende streg viser at kalibreringen er i gang. Husk at gemme kalibreringsværdierne i en fil på disken med kommandoen `savecalpar` når begge topunktskalibreringer er udført. Seneste sæt kalibreringskonstanter indlæses automatisk ved programstart og kan indlæses manuelt med kommandoen `getcalpar`.

Imens læktesten udføres, som beskrevet nedenfor, forberedes de egentlige målinger. En 25ml målekolbe vejes nøjagtigt. 12.5g KI afvejes nøjagtigt, opløses i noget vand og overføres kvantitativt til målekolben, der fyldes til strengen. Den fyldte målekolbe vejes nøjagtigt. De to vejninger af målekolben bruges til bestemmelse af densiteten af KI-opløsningen. Målekolben med KI-opløsning anbringes i termostaten. Der anvendes desuden to portioner H_2O_2 -opløsning, som er fremstillet ved at fortynde 1 ml 30% H_2O_2 op til 50ml, og disse to målekolber anbringes ligeledes i termostaten.

Læktesten udføres ved at samle apparaturet med en magnetomrører i hver kolbe, men uden nogen væsker. kolberne, som fastspændes, så de er sænket ned i termostaten. Vakuumanhanen forbindes til pumpen, og kolberne evakueres til trykket ikke falder mere. Derefter lukkes vakuumanhanen, og forbindelsen til pumpen tages af. Dette gentages for den anden kolbe. Systemet undersøges nu for eventuelle lækager ved at vælge kørselsmåden `Leaktest`. Grafvinduet viser løbende de målte tryk og systemerne er tætte nok hvis hældningen af trykgraferne er mindre end hældningen af to rette linier der svarer til en trykstigning på 1 mbar pr minut. I modsat fald forbedres tætheden f.eks. ved rensning og smøring af slibene og stramning af slangeforbindelserne.

Når systemet har vist sig at være tæt, bestemmes en approximativ værdi af volumnet af reaktionsbeholderen og manometerslangerne ved 3 gange at tilsætte f.eks. 20 eller 50 ml atmosfærisk luft til beholderen og notere de tilhørende trykstigninger. Herefter lukkes luft ind i kolberne, som derefter påfyldes hver sin portion H_2O_2 -opløsning. Check at omrøringen fungerer. For at fjerne atmosfærisk luft evakueres kolberne forsigtigt, så opløsningen ikke "koger" for meget. Derefter kontrolleres tætheden igen.

Målingerne udføres ved at vælge kørselsmåden `Experiment`, udføre kommandoen `start` og derefter indsprøjte 1.5 og 3 ml KI-opløsning gennem gummimembranen. Det nøjagtige rumfang af den tilsatte KI-opløsning bestemmes ved at veje de fyldte sprøjter før og efter tilsætningen. Check før vejningen at sprøjten ikke indeholder luft.

Når trykstigningshastigheden er forsvindende i begge kolber afsluttes målingerne med kommandoen `end`. De målte data gemmes automaisk på en fil med navnet `katdata<x>` hvor `<x>` er et tal mellem 0 og 99.

Som afslutning åbnes vakuumhanerne. Kolberne tages op af termostaten og renses omhyggeligt. Pas på at omrøremagneterne ikke forsvinder.

Målingerne udføres i to kolber ved to forskellige temperaturer i området 20-30°C

Databehandling

Databehandlingen kan udføres på øvelsesdatamaterne med programmet `gnuplot` eller programmet `katfit` som er et kommandogenereringsprogram til `gnuplot`. Hvis beregningerne skal udføres senere overføres datafilen med de eksperimentelle målinger til studenterserveren med kommandoen `scp katdata<x> <login>@fys.ku.dk:` og indtastning af det tilhørende password. Beregningerne kan da udføres på studenterserveren. Login på studenterserveren kan foretages fra maskinerne i øvelseslokalet med kommandoen

`ssh -X <login>@shannon.math.ku.dk` og indtastning af det tilhørende password. Til behandlingen skal der bruges et program der kan plote de eksperimentelle data og fitte parametrene i et matematisk udtryk til dem. Der findes talrige programmer til dette formål. Vi anbefaler, at I bruger programmet `gnuplot` fordi det er alsidigt, let tilgængeligt og frigivet under GNU General Public License, men programmer som `xmgrace`, `Mathematica` eller `maple` er også anvendelige. Bemærk at `xmgrace` ikke beregner usikkerhedsestimater for parametrene, så det må I gøre på anden vis. Via kursets hjemmeside findes en introduktion til de dele af `gnuplot` som er relevante for denne øvelse.

Hvis I vil undersøge gyldigheden af steady-state approksimationen og undersøge hvornår man med rimelighed kan tale om et hastighedsbestemmende trin har I brug for et program der kan integrere kemiske kinetiske modeller så I kan sammenligne den approksimative model med den fulde model. Igen findes der talrige programmer til formålet. Vi anbefaler `chem` der er installeret på studenterserveren. En kort introduktion kan findes via kursets hjemmeside.

Rapporten

Rapporten skal indeholde en samlet beskrivelse af de forsøg I har udført, jeres data, jeres udledning af hastighedsudtryk, den databehandling I har lavet på grundlag af disse udtryk og jeres undersøgelse af reaktionssystemets temperaturafhængighed.

Appendix 1.

Stationaritetsantagelsen giver

$$\frac{d[\text{IO}^-]}{dt} = k_1[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{IO}^-][\text{H}_2\text{O}_2] \approx 0$$

hvoraf man får $k_1[\text{I}^-] = k_2[\text{IO}^-]$. For $[\text{H}_2\text{O}_2]$ gælder den kinetiske ligning

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k_1[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\text{IO}^-][\text{H}_2\text{O}_2] = -2k_1[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (3)$$

Hvis $[\text{IO}^-] \ll [\text{I}^-]$ kan $[\text{I}^-]$ betragtes som en konstant og (3) er en førsteordens differentiaalligning med konstant koefficient som har løsningen

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 e^{-2k_1[\text{I}^-]t}$$

hvor $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ er startkoncentrationen af hydrogenperoxid. Ved hjælp af støkiometrien af bruttoreaktionen kan den samlede mængde O_2 beregnes som

$$n_{\text{O}_2}(t) = \frac{V_L}{2}([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - [\text{H}_2\text{O}_2]) = \frac{V_L}{2}[\text{H}_2\text{O}_2]_0(1 - e^{-2k_1[\text{I}^-]t})$$

hvor V_L er volumenet af væskefasen.

Hvis al denne ilt overføres til gasfasen vil man få en trykforøgelse på

$$P_{\text{O}_2}(t) = n_{\text{O}_2}(t) \frac{RT}{V_G} = \frac{RT}{V_G} \frac{V_L}{2} [\text{H}_2\text{O}_2]_0 (1 - e^{-2k_1[\text{I}^-]t}) \quad (4)$$

Hvis trykket på det tidspunkt t_0 hvor katalasen tilsættes er a , vil trykændringen ifølge ovenstående udledning have den generelle form.

$$P = a + b(1 - e^{-k(t-t_0)}) \quad (5)$$

hvor a er starttrykket, som ikke er 0 da kolben ikke kunne pumpes helt tom. Dette udtryk fittes til de eksperimentelle målinger f.eks. med programmet **katfit**, der er en GUI til **gnuplot**. Først vælges t_0 og a ved at se på en kurve der viser det eksperimentelle forløb. Derefter varieres b og k , så modellen passer bedst muligt med de eksperimentelle data.