

**SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNYCH  
A STAN RÓWNOWAGI**

**ZAKRES MATERIAŁU DO ZAJĘĆ:**

1. Energia aktywacji a szybkość reakcji chemicznej
  - 1.1. Wpływ stężenia substratów na szybkość reakcji chemicznej.
  - 1.2. Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznej.
  - 1.3. Kataliza
2. Równowaga chemiczna
  - 2.1. Reakcje odwracalne i nieodwracalne
  - 2.2. Prawo działania mas
  - 2.3. Przesunięcie stanu równowagi reakcji chemicznej /reguła Le Chaterliera-Brauna/.

**CEL DOŚWIADCZEŃ:**

Poznanie wpływu różnych substancji na szybkość reakcji chemicznych oraz na stan równowagi.

**PYTANIA WPROWADZAJĄCE:**

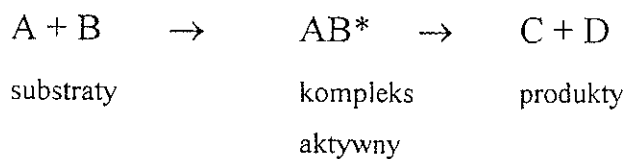
- Podaj typy reakcji chemicznych
- Co nazywamy stężeniem molowym?
- Czym różni się reakcja egzotermiczna od endotermicznej? Podaj przykłady.

## 1. ENERGIA AKTYWACJI A SZYBKOŚĆ REAKCJI CHEMICZNEJ

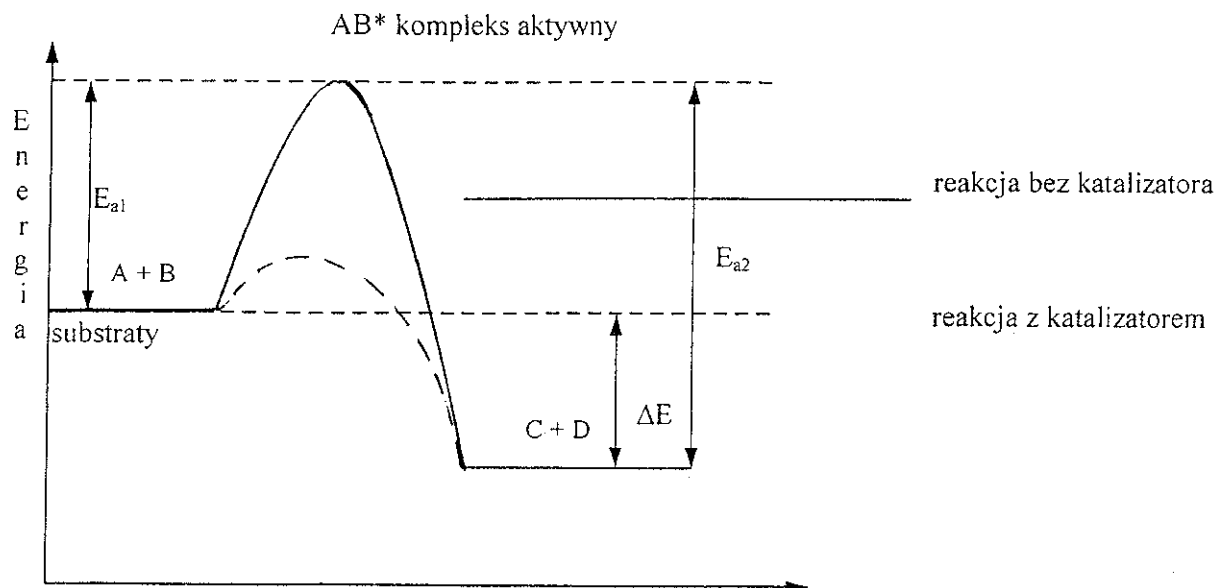
Według teorii zdarzeń Arrheniusa reakcje mogą zachodzić tylko w czasie zderzeń między cząsteczkami /atomami, jonami/ substratu, przy czym następuje tworzenie nowych wiązań lub zrywanie wiązań już istniejących. O szybkości reakcji decyduje częstość efektywnych zderzeń cząsteczek chemicznych, które mają ulec przemianie. Przez „zderzenie efektywne” należy rozumieć zderzenie prowadzące do zmian chemicznej natury cząsteczek, nie każde zderzenie cząsteczek musi być efektywne. Cząsteczki mogą się zderzyć i odbić sprężysto, nie ulegają przy tym zmianie chemicznej. Tylko liczba efektywnych zderzeń, przypadająca na jednostkę czasu, determinuje szybkość reakcji chemicznej. Wszystkie sposoby zwiększania szybkości reakcji sprowadzają się do zwiększenia liczby zderzeń efektywnych. Z teorii kinetycznej gazów wynika, że w normalnych warunkach ciśnienia i temperatury każda cząstka zderza się z innymi cząstkami lub ścianką naczynia, 10 miliardów w ciągu sekundy. Jedne cząstki mają prędkość mniejszą, inne - większą, zatem energie kinetyczne poszczególnych cząstek są różne. Zderzenia efektywne występują tylko w przypadku odpowiednio dużej energii kinetycznej. Minimalna energia kinetyczna cząstki, przy której następuje zderzenie efektywne, nosi nazwę energii aktywacji. Jeżeli energia kinetyczna cząstki jest niższa od energii aktywacji, zderzenie jest chemicznie nieefektywne. Im więcej cząstek znajduje się w danej objętości, tym większa jest liczba zderzeń, a więc i zderzeń efektywnych.

Słuszna dla reakcji zachodzących w fazie gazowej teoria zderzeń efektywnych wymaga modyfikacji w przypadku zastosowania jej do reakcji w fazie ciekłej. W wyniku tej modyfikacji powstała opracowana przez

Hinshelwooda, Yyringa i Polanyia tzw. teoria stanu przejściowego zwana również teorią kompleksu aktywnego. Zgodnie z tą teorią warunkiem zajścia reakcji zderzenie się reagujących cząstek /atomów lub jonów/ oraz ich wspólne przejście przez określoną barierę energetyczną. Stan odpowiadający wierzchołkowi tej bariery określa się mianem kompleksu aktywnego lub stanu przejściowego. W momencie skutecznego /tj. prowadzącego do przebiegu procesu/ zderzenia cząstek, następuje przegrupowanie ich elementów połączone ze wzrostem energii układu. Powstaje w ten sposób nietrwały kompleks aktywny, którego energia przewyższa energię substratów o wartość energii aktywacji; kompleks ten ulega natychmiastowemu rozpadowi przechodząc w trwalsze produkty. Możemy tą reakcję zapisać w sposób ogólny



Wysokość bariery energetycznej związanej wytwarzaniem kompleksu aktywnego maleje w obecności katalizatorów; z tego względu przyspieszają one przebieg reakcji. Spowalnianie procesów przez inhibitory tłumaczy się podwyższaniem tej bariery.



Zmiana energii układu w czasie reakcji chemicznej:  $E_{a3}$  - energia substratów,  $E_{a2}$  - energia aktywacji,  $\Delta E$  - energia wydzielona przez reagujący układ. Linia przerywana ilustruje zmianę energii w obecności katalizatora.

W przypadku reakcji egzotermicznej, podczas rozpadu kompleksu aktywnego do produktu wydzielona została cała energia aktywacji  $E_{a1}$  oraz dodatkowo energia reakcji /odcinek  $\Delta E$ /, która jest różnicą energii produktów i substratów. Proces ten przedstawiono na schemacie. Gdy szybkość reakcji jest dostatecznie duża wydzielona energia aktywacji i reakcji wystarcza do aktywowania dalszych cząstek i reakcja biegnie samorzutnie.

W reakcji endotermicznej energia aktywacji  $E_{a2}$  jest większa niż  $E_{a1}$ . Przy rozpadzie kompleksu aktywnego w reakcji endotermicznej wydzielona została tylko część energii aktywacji. Dalsze więc cząstki nie mogą być aktywowane i z chwilą przerwania dopływu ciepła /ogrzewania/ z otoczenia do układu proces ustaje.

Energia aktywacji jest więc czynnikiem decydującym o szybkości reakcji.

Miarę szybkości reakcji chemicznej stanowi zanikająca w jednostce czasu liczba moli /ilość cząstek/ substratu w każdym  $1 \text{ dm}^3$  przestrzeni reakcyjnej lub przypadająca w jednostce czasu liczba moli /ilość cząsteczek/ produktu na każdy  $1 \text{ dm}^3$ . Szybkość reakcji jest więc zmianą stężenia molowego substratu lub produktu w jednostce czasu:

$$v = - \frac{dc_s}{dt} = + \frac{dc_p}{dt}$$

$c_s$  - stężenie molowe substratu

$c_p$  - stężenie molowe produktu

Określenie to obejmuje wszelkiego rodzaju reakcje chemiczne przebiegające między jonami, atomami czy cząsteczkami.

Zakres szybkości z jaką przebiegają reakcje jest bardzo różny. Niektóre reakcje trwają ułamki sekund inne zaś przebiegają w dłuższym okresie czasu. Do reakcji szybkich zaliczane są reakcje przebiegające w roztworach między jonami bez zmiany ich stopnia utlenienia. Typowym przykładem takiej reakcji może być zobojętnianie kwasu zasadą. Do reakcji powolnych należą reakcje utleniania i redukcji, których mechanizm bywa często złożony. Również niektóre reakcje syntezy np. amoniaku z azotu i wodoru wykonywane w temperaturze pokojowej należą do reakcji powolnych.

Każdą reakcję można przyspieszyć lub zwolnić zmieniając warunki w jakiej ona zachodzi. O szybkości reakcji decydują: stężenia substratów, temperatura, obecność katalizatorów, fizyczna postać katalizatorów, środowisko reakcji.

### 1.1. Wpływ stężenia substratów na szybkość reakcji chemicznej

Szybkość reakcji zależy od rodzaju reagujących substancji, ponieważ energia aktywacji jest różna dla różnych reakcji.

W ogólnym przypadku szybkość reakcji  $v$  wyraża się równaniem:

$$v = k \cdot c$$

gdzie:  $k$  - stała szybkości reakcji

$c$  - stężenie molowe ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ) reagujących substancji

szybkość reakcji chemicznej jest proporcjonalna do iloczynu stężeń molowych reagujących substancji.

Dla reakcji przebiegającej według równania  $A + B \rightarrow \dots$  /współczynniki stechiometryczne substratów równe jedności/, jej szybkość wyraża się wzorem

$$v = k [A] \cdot [B]$$

gdzie:  $k$  - stała szybkość reakcji /współczynnik wyznaczany doświadczalnie - wielkość charakterystyczna dla danej reakcji w danej temperaturze/. Symbole chemiczne w nawiasach kwadratowych oznaczają stężenia substancji.

Symbol  $[A]$  oznacza stężenie składnika A, np. symbol  $[CO_2]$  oznacza stężenie dwutlenku węgla i jest równoznaczny z używanym również symbolem  $c_{CO_2}$ .

Równanie  $v = k[A] \cdot [B]$  informuje, że szybkość reakcji  $A + B \rightarrow \dots$  jest proporcjonalna do stężenia każdego z substratów. Ponieważ w trakcie zachodzenia reakcji stężenia maleją, substraty stopniowo znikają zamieniając się w produkty, zatem szybkość reakcji  $\frac{dc}{dt}$  nie jest wielkością stałą. Najszybciej reakcja przebiega w pierwszej chwili po zmieszaniu reagentów, potem szybkość stopniowo maleje.

Szybkość reakcji typu  $A \rightarrow \dots$ , czyli reakcji rozkładu (np.  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ ), zależy tylko od stężenia substratu:

$$v = k [A]$$

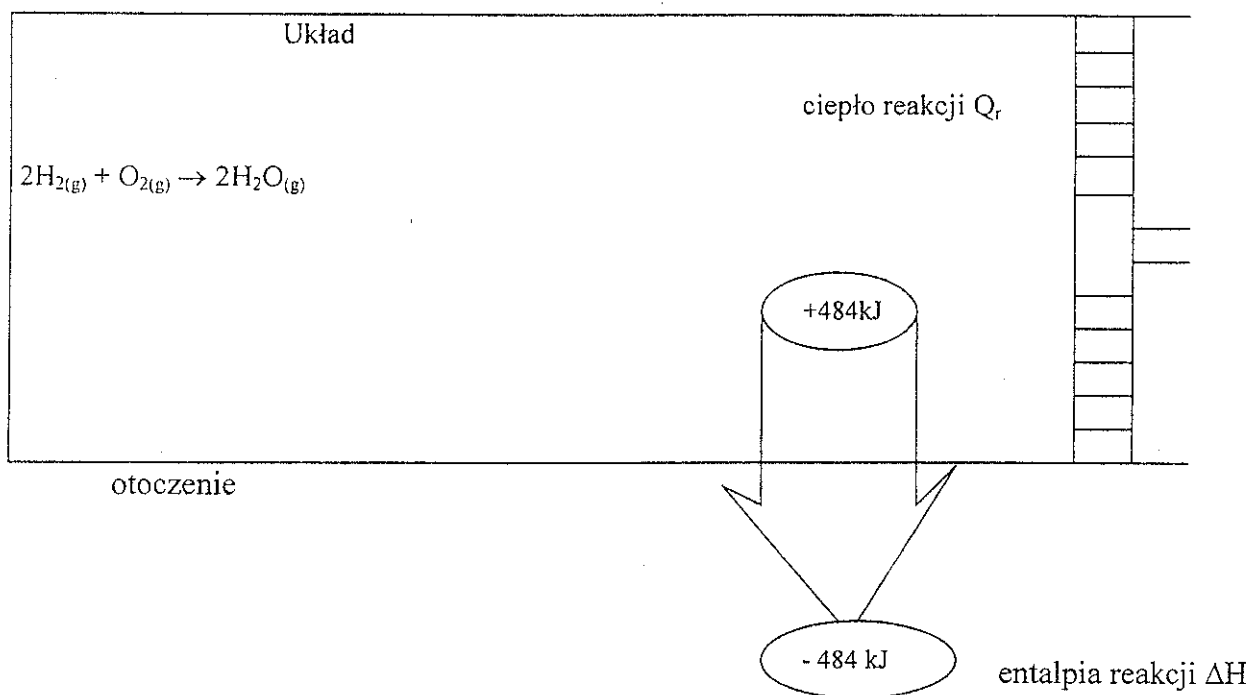
Szybkość reakcji zależy od stężenia reagentów, ponieważ liczba zderzeń wzrasta ze wzrostem stężenia, czyli im więcej jest cząstek w danej objętości tym większe jest prawdopodobieństwo zderzeń efektywnych prowadzących w efekcie do powstawania produktu reakcji.

## 1.2. Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznej

O szybkości każdej reakcji decyduje temperatura. Wzrost temperatury powoduje zawsze wzrost szybkości reakcji, gdyż wraz ze wzrostem temperatury rośnie średnia prędkość cząstek, zwiększając ogólną liczbę zderzeń i równocześnie średnią energię kinetyczną, dzięki czemu zwiększa się liczba zderzeń efektywnych.

Badania van't Hoffa wykazały, że dla wielu prostych reakcji chemicznych podwyższenie temperatury o  $10^{\circ}\text{C}$  wywołuje na ogół dwukrotny wzrost szybkości reakcji. Podana prawidłowość ma jedynie przybliżony charakter ponieważ podwyższenie temperatury znacznie zwiększa szybkość reakcji endotermicznej niż egzotermicznej i przesuną równowagę w kierunku procesu endotermicznego.

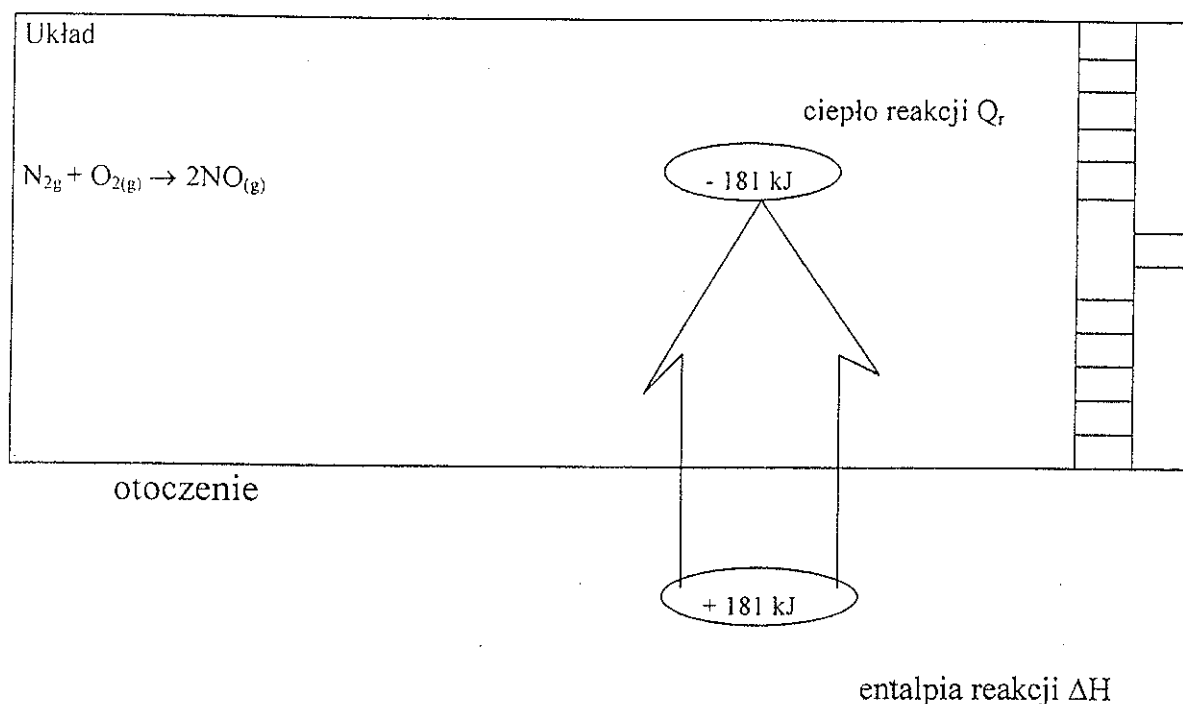
Jeżeli w układzie przebiega reakcja egzotermiczna, w której wydziela się ciepło  $Q_r$  /dodatnie/ i równocześnie ciepło to zostaje przekazane z układu do otoczenia, to zgodnie z termodynamiczną konwencją znaków ma ono wartość ujemną i jest nazywane zmianą entalpii układu ( $\Delta H$ ) lub entalpia reakcji:



Wzrost szybkości reakcji od temperatury ma charakter wykładniczy.

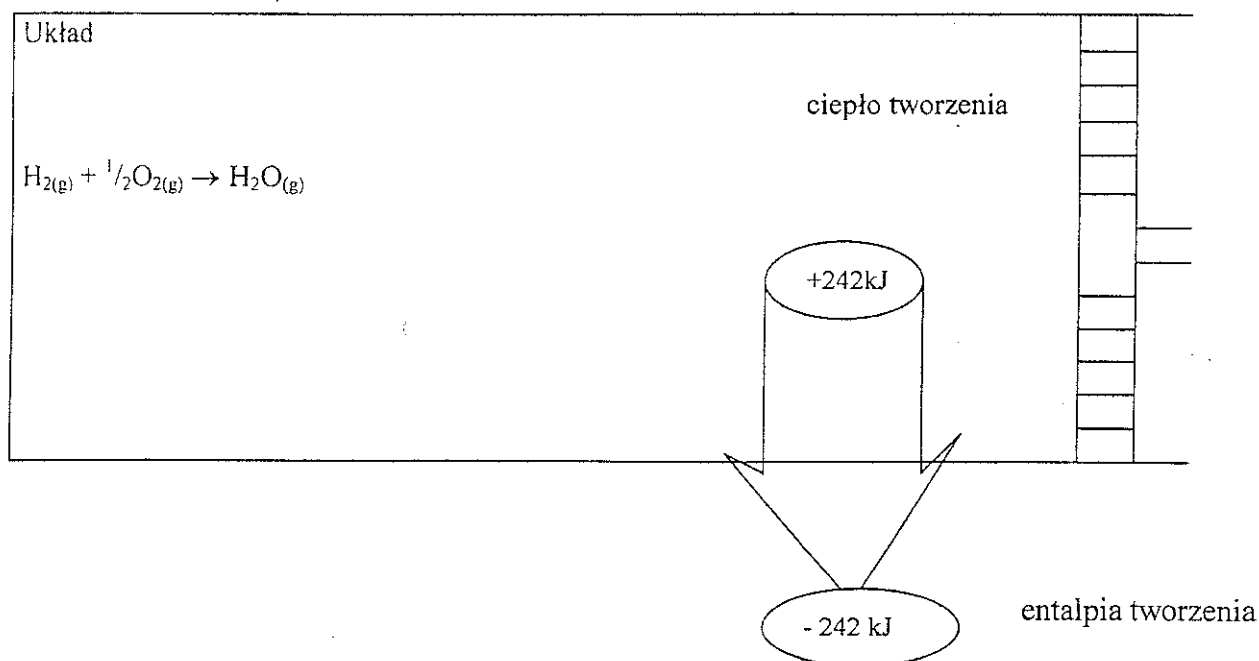
W przemianach endotermicznych ciepło reakcji ma znak minus, a entalpia reakcji - znak plus, ponieważ ciepło przepływa z otoczenia do układu jeżeli układ nie jest izolowany termicznie/:

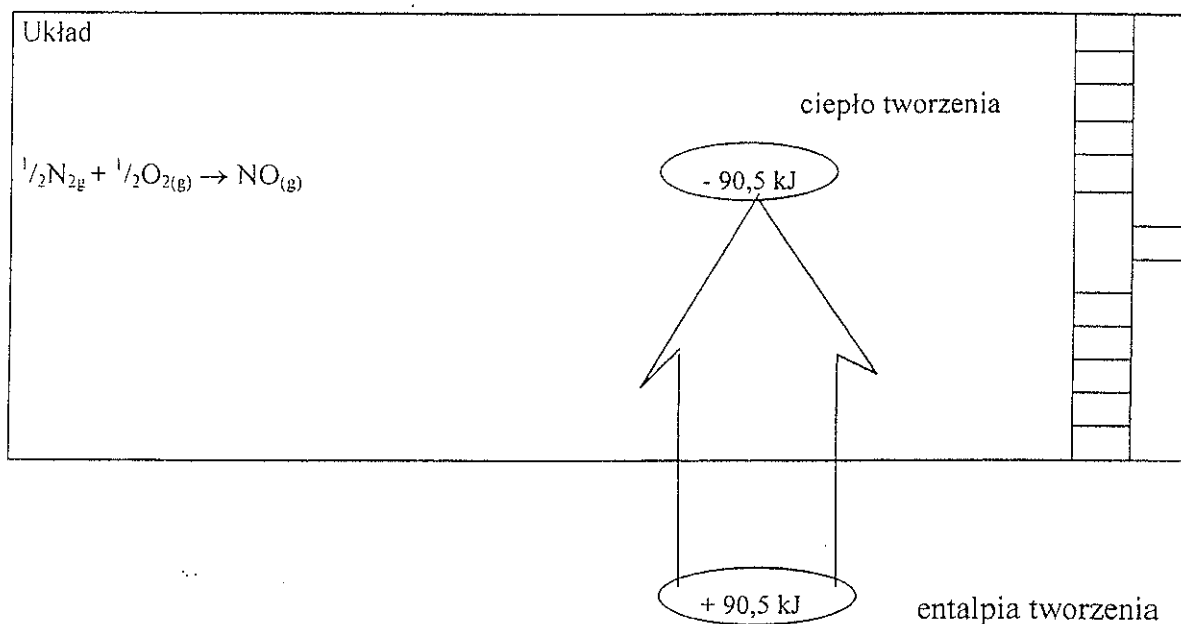




Usunięcie zewnętrznego źródła ciepła powoduje zwolnienie w sposób widoczny tempa reakcji.

Ilość ciepła przekazana z układu do otoczenia lub z otoczenia do układu podczas tworzenia 1 mola związku chemicznego z pierwiastków nosi nazwę entalpii tworzenia:





Entalpię tworzenia zwykle odnosi się do warunków standardowych i wówczas nazywa się ją standardową entalpią tworzenia.

Dodatkowe badania pozwoliły określić zależność między szybkością reakcji  $k$ , a temperaturą /wzór Arrheniusa/.

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

gdzie:  $A$  - stała wielkość charakterystyczna dla danej reakcji,

$e$  - podstawa logarytmów naturalnych

$R$  - stała gazowa,

$T$  - temperatura w skali Kelwina,

$E_a$  - energia aktywacji

### 1.3. Katalia

Katalią nazywamy zjawisko przyspieszania lub opóźniania reakcji pod wpływem katalizatora. Przyspieszanie reakcji chemicznej nazywamy katalią dodatnią, spowolnienie przebiegu reakcji katalią ujemną.

Katalizator jest to substancja, która przyspiesza reakcję chemiczną, a po jej zakończeniu pozostaje w stanie niezmiennym.

Z punktu widzenia kinetyki chemicznej w procesach katalizy działanie katalizatora wprowadzonego do reakcji  $A + B \rightarrow C$  polega na wytworzeniu produktu pośredniego (A kat) z substratu A i katalizatora (kat):  $A + \text{kat} \rightarrow (\text{A kat})$  ulegającego następnie reakcji z drugim substratem i w efekcie wytworzeniu zasadniczego produktu reakcji C i uwolnieniu katalizatora:  $(\text{A kat}) + B \rightarrow C + \text{kat}$ .

Katalizatory przyspieszają reakcje chemiczne powodując obniżenie energii aktywacji /patrz schemat/. Wpływ katalizatora ogranicza się wyłącznie do zmiany szybkości reakcji. W reakcjach odwracalnych katalizator w jednakowym stopniu zmienia szybkość reakcji właściwej jak i odwrotnej.

Autokatalizą określamy katalityczne działanie substratów lub produktów reakcji zaś substancje powodujące autokatalizę nazywamy autokatalizatorami.

Inhibitory - substancje opóźniające przebieg reakcji w ten sposób, że reagują z produktami pośrednimi np. reagują z rodnikami niezbędnymi do rozkładu  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

*Rozróżnia się dwa rodzaje procesów katalitycznych:*

1. Katalizę w układzie jednorodnym /homogenicznym/ - katalizator /zwany katalizatorem homogenicznym/ znajduje się w tej samej fazie /ciekłej lub gazowej/ co układ reagujący. Np.  $H_2SO_4$  w w reakcjach estryfikacji.
2. Katalizę w układzie niejednorodnym /heterogenicznym/ - katalizator tworzy oddzielną fazę, najczęściej stałą /katalizator heterogeniczny/. Katalizę tego typu nazywa się katalizą kontaktową, a katalizator kontaktem. Przykładem katalizy kontaktowej jest synteza amoniaku z wodoru i azotu. Katalizatorem tej reakcji jest np. metaliczne żelazo.

## 2. RÓWNOWAGA CHEMICZNA

### 2.1. Reakcje odwracalne i nieodwracalne

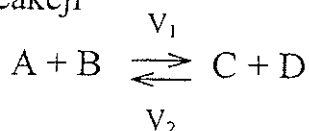
Wszystkie reakcje chemiczne są w zasadzie procesami odwracalnymi, jednakże dla niektórych reakcji stopień przebiegu reakcji odwrotnej jest bardzo mały. Reakcje chemiczne, które dobiegają do końca tzn. do całkowitego zużycia substratów nazywamy nieodwracalnymi i oznaczamy pojedynczą strzałką ( $\rightarrow$ ) np. wydzielanie lotnej substancji opuszczającej środowisko reakcji.

Reakcje odwracalne mogą przebiegać zarówno w jednym jak i w drugim przeciwnym kierunku. Reakcja odwracalna w żadnym kierunku nie przebiega do końca, powstające produkty reagują ze sobą i zmieniają się z powrotem w substraty. Między substratami a produktami ustala się stan równowagi. Odwracalność reakcji zaznacza się dwiema strzałkami przeciwnie skierowanymi ( $\rightleftharpoons$ ).

### 2.2. Prawo działania mas

Zależność między stężeniami reagujących substancji w stanie równowagi jest określona przez prawo działania mas /prawo Guldberga i Waagego/.

Dla reakcji



szybkości obu reakcji są proporcjonalne do iloczynu stężeń substratów

$$V_1 = k_1 [A] [B]$$

$$V_2 = k_2 [C] [D]$$

W stanie równowagi szybkość reakcji w jednym kierunku jest równa szybkości reakcji w kierunku przeciwnym

$$V_1 = V_2$$

Podstawiając wartości  $V_1$  i  $V_2$  otrzymujemy

$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$$

a po przekształceniu

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

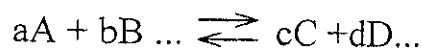
Iloraz dwóch stałych,  $\frac{k_1}{k_2}$ , ma dla danej reakcji wartość stałą i jest nazwany stałą równowagi chemicznej ( $K$ ). Równanie opisujące stan równowagi chemicznej przybiera więc ostateczną postać:

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Zależność ta, wykryta w roku 1867 przez chemików norweskich Guldberga i Waagego, znana jest pod nazwą prawa działania mas lub prawa równowagi chemicznej:

**w stanie równowagi chemicznej stosunek iloczynu stężeń produktów do iloczynu stężeń substratów jest wielkością stałą, charakterystyczną dla danej reakcji i temperatury.**

Dla dowolnej reakcji odwracalnej

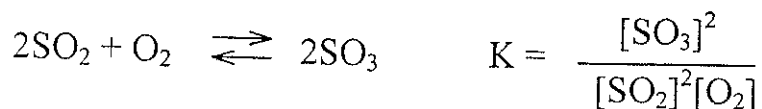


prawo działania mas przyjmuje postać

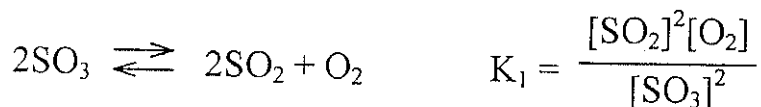
$$K = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

K oznacza zwykle stosunek iloczynu stężeń produktów do iloczynu stężeń substratów, ale możemy spotkać w liczniku iloczyn stężeń substratów, a w mianowniku iloczyn stężeń produktów; wówczas  $K_1 = \frac{1}{K}$

W stanie równowagi daną reakcję chemiczną można przedstawić następującymi równaniami scharakteryzowanymi przez stałe równowagi np.:



lub



Dla reakcji odwracalnych przebiegających w układach wielofazowych, w których biorą udział ciała stałe, bądź jako substraty lub produkty, w wyrażeniu na stałą K stężenia tych substancji jako niezmiennie w danej temperaturze są pomijane. Im większa wartość liczbowa stałej K tym równowaga danej reakcji przesunięta jest w stronę tworzenia produktów. Im mniejsza liczba jest stała K tym równowaga jest przesunięta na korzyść substratów.

Prawo działania mas jest prawem fundamentalnym w chemii i stanowi źródło wprowadzenia wzorów dla innych istotnych wielkości chemicznych jak: stałej dysocjacji, iloczynu jonowego wody (pH), stałej hydrolizy, iloczynu rozpuszczalności czy stałej trwałości kompleksu.

### 2.3. Przesunięcie stanu równowagi reakcji chemicznej /reguła Le Chaterliera - Brauna/.

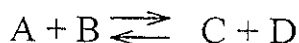
Stan układu w stanie równowagi zależy głównie od: stężeń substancji reagujących, temperatury oraz ciśnienia /jeżeli w reakcji biorą udział gazy lub pary/. Zmiana chociażby jednego z tych parametrów powoduje zakłócenie stanu równowagi i stężenia wszystkich reagentów ulegają zmianie. Po pewnym czasie ustala się równowaga ale przy innych niż poprzednio stężeniach substancji reagujących lecz mimo to zawartość K pozostaje niezmienną.

Kierunek przesunięcia równowagi określa reguła Le Chateliera-Brauna /zwana też regułą przekory/:

**jeżeli stan równowagi chemicznej zostanie zakłócony, w układzie rozpocznie się taka przemiana, która będzie przeciwdziałać zakłóceniom, prowadząc do ponownego osiągnięcia stanu równowagi.**

Z reguły przekory wynikają następujące wnioski praktyczne:

1. Wprowadzenie substratu (A lub B) do układu w stanie równowagi powoduje przesunięcie równowagi w prawo, w kierunku tworzenia produktów (C i D)



2. Wprowadzenie produktu do układu w stanie równowagi przesuwają równowagę w lewo.
3. Usuwanie produktu w układzie w stanie równowagi przesuwają równowagę w prawo.
4. Usuwanie substratów z układu w stanie równowagi przesuwają równowagę w lewo.



5. Ogrzewanie układu, w którym przebiega reakcja egzotermiczna, przesuwa równowagę w lewo, a w przypadku reakcji endotermicznej - w prawo.
6. Chłodzenie układu, w którym przebiega reakcja egzotermiczna, przesuwa równowagę w prawo, a w przypadku reakcji endotermicznej - w lewo.
7. Wzrost ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi w prawo wtedy, gdy reakcja przebiega w fazie gazowej z tzw. zmniejszeniem objętości reagentów (np.  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ ), czyli gdy łączna liczba substratów (3 + 1) jest większa od łącznej objętości produktów (2). Jeżeli zachodzeniu reakcji towarzyszy wzrost objętości, czyli łączna objętość substratów ( $V_s$ ) jest mniejsza od łącznej objętości produktów ( $V_p$ ), to wzrost ciśnienia sprzyja przebiegowi reakcji w lewo.
8. Obniżanie ciśnienia przesuwa równowagę w lewo, gdy  $V_s > V_p$  lub w prawo, gdy  $V_s < V_p$ .

Wnioski z reguły Le Chateliera wskazują, jak należy prowadzić reakcje odwracalne w celu uzyskania możliwie dużej wydajności produktu: jeden z substratów może być użyty w nadmiarze; jeden z produktów można usuwać; układ powinno się chłodzić w przypadku reakcji egzotermicznych, a ogrzewać - dla reakcji endotermicznych; reakcje, w których  $V_s > V_p$ , należy przeprowadzić pod zwiększonym ciśnieniem, a reakcje, dla których  $V_s < V_p$ , wymagają obniżenia ciśnienia. Wszystkie te wskazówki można wykorzystać równocześnie, niemniej niektóre z nich mogą okazać się nieopłacalne z ekonomicznego punktu widzenia. Ponadto zalecenie chłodzenia układu, w którym ma przebiegać reakcja egzotermiczna, podlega ograniczeniom. Często trzeba ogrzać układ, aby substraty osiągnęły energię aktywacji. Potem można odprowadzać stopniowo ciepło, które się wydziela, nie dopuszczając do zbyt dużego obniżenia temperatury poniżej wartości gwarantującej osiągnięcie energii aktywacji.

## Ćwiczenie 1

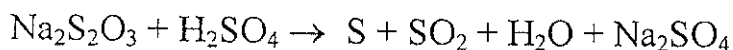
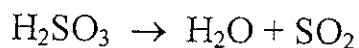
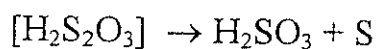
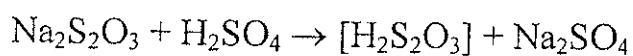
### Rozkład $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w środowisku kwaśnym

#### a) Próba jakościowa

Do probówki wprowadzić 5 - 10 kropli roztworu

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3$  i 5 - 10 kropli  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3$

Wystąpi słaba opalizacja, a następnie wyraźne zmętnienie wskutek wydzielania się wolnej siarki.



#### b) Wpływ stężenia substancji reagujących na szybkość reakcji chemicznej

##### Sprzęt:

3 probówki, cylinder miarowy, wkrapłacz, stoper

##### Odczynniki:

Roztwór  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3$

##### Wykonanie:

Przygotować trzy probówki.

Do pierwszej dodajemy  $1\text{cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3 + 2\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$

Do drugiej dodajemy  $2\text{cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3 + 1\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$

Do trzeciej dodajemy  $3\text{cm}^3$  roztworu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3$ .

W ten sposób w jednakowych objętościach mamy różne stężenia  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  /1c, 2c, 3c/.

Do każdej z tych probówek dodać po 2 krople  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3$  i wymieszać. Zmierzyć czas w sekundach do chwili pojawienia się koloidalnej siarki. Doświadczenie należy wykonać z każdą probówką oddzielnie.

Tabela pomiarów

Nr probówki	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ /cm <sup>3</sup> /	$V_{\text{H}_2\text{O}_3}$ /cm <sup>3</sup> /	L.kropeł $\text{H}_2\text{SO}_4$	Ogólna obj. roztw. /cm <sup>3</sup> /	Stężenie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Czas t /sek/
1						
2						
3						

Sporządzić wykres ilustrujący zależność czasu reakcji od stężenia  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Na osi odciętych odłożyć w odpowiedniej skali stężenia ( $c \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), na osi rzędnych czas w sekundach.

Za jednostkę przyjąć:

a) najmniejsze stężenie  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :  $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$

b) najkrótszy czas w sekundach: t /sek/.

■ Sformułować wniosek dotyczący zależności szybkości reakcji od stężenia substratu

## Ćwiczenie 2

Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznej

Sprzęt:

6 probówek, cylinder miarowy, łaźnia wodna, stoper

Odczynniki:

Roztwór  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3$

Wykonanie:

Do trzech probówek wprowadzić po  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3$ , a do trzech innych probówek wprowadzić po  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  o  $c=0,5 \text{ mol/dm}^3$  /odmierzyć cylindrem miarowym/. Jedną probówkę z  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  i jedną probówkę z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wstawić do łaźni wodnej i zmierzyć temperaturę łaźni. Z kolei oba roztwory połączyć i zanotować czas do chwili powstania początkowego zmętnienia. To samo wykonać z następną parą probówek, ale roztwory te podgrzać o  $10^\circ\text{C}$  i znów zanotować czas do momentu zmętnienia. Wreszcie ostatnią parę probówek doprowadzić do temperatury o  $10^\circ\text{C}$  wyższej od temperatury poprzedniej pary, zmieszać te roztwory i zanotować czas do chwili zmętnienia. Kontrolować wzrost temperatury termometrem zanurzonym w łaźni wodnej. W razie przegrzania dodać zimnej wody do łaźni wodnej.

Tabela pomiarów i wyników

Nr probówki	Obserwacje	Temp.pomiaru $^\circ\text{C}$	Czas przebiegu reakcji t /sek/
1			
2			
3			

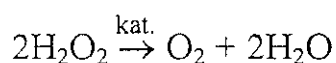
- Sporządzić wykres ilustrujący zależność czasu przebiegu reakcji od temperatury przyjmując za jednostki:
  - a) przyrost temperatury o  $1^\circ\text{C}$ : temp. $^\circ\text{C}$
  - b) najkrótszy czas reakcji w sekundach: t /sek/
- Podać wniosek dotyczący zależności szybkości reakcji od temperatury

### Ćwiczenie 3

Wpływ katalizatora

a) Kataliza dodatnia; homo- i heterogeniczna

Nadtlenek wodoru /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ ulega szybko rozkładowi na tlen i wodę pod wpływem katalizatorów, którymi są sole żelazowe lub dwutlenek manganu:



Sprzęt:

3 probówki, pipeta, wkrapłacz, łuczywo

Odczynniki:

30% roztwór nadtlenku wodoru /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/, roztwór chlorku żelaza (III) /FeCl<sub>3</sub>/, kryształek tlenku manganu (IV) /MnO<sub>2</sub>/.

Wykonanie:

Do trzech suchych probówek wlać ok. 2ml wody utlenionej /30% roztwór nadtlenku wodoru/. Do jednej z probówek dodać 2 krople chlorku żelaza (III), do drugiej kryształek tlenku manganu (IV).

Obserwować szybkość rozkładu nadtlenku wodoru w trzech probówkach.

Do wylotu probówek wprowadzić rozżarzone łuczywo i na podstawie zmiany intensywności żarzenia określić czy wydzielający się gaz podtrzymuje palenie.

- Zanotować obserwacje z uwzględnieniem różnic w szybkości reakcji rozkładu nadtlenku wodoru w obecności katalizatorów oraz bez ich dodania.
- Sformułować wnioski oraz zapisać równania zachodzących reakcji chemicznych.

**b) Kataliza ujemna**

Sprzęt:

2 probówki, cylinder miarowy, wkrapłacz

Odczynniki:

HCl o c=3 mol/dm<sup>3</sup>, urotropina /heksametylenotetraamina/, opilki żelaza

Wykonanie:

Do dwóch probówek dodać ok.  $2\text{cm}^3$  HCl o  $c=3\text{ mol/dm}^3$ . Do jednej z nich dodać 3 krople urotropiny /heksametylenotetraaminy/. Następnie do obu probówek dodać jednakowe ilości opłetek żelaza. Obserwować proces wydzielania gazu /wodoru/ w obu probówkach.

- W której probówce reakcja przebiega wolniej?
- Jak nazywają się substancje hamujące przebieg reakcji?
- Napisać równanie reakcji rozpuszczania żelaza w kwasie solnym w formie cząsteczkowej i jonowej.

### c) Autokataliza

#### Sprzęt:

2 probówki, wkraplacz

#### Odczynniki:

Roztwór  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , rozcieńczony  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , roztwór  $\text{MnSO}_4$ , roztwór  $\text{KMnO}_4$ .

#### Wykonanie:

Do dwóch probówek wlać po 20 kropli roztworu  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  i dodać 4 krople rozcieńczonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Do pierwszej probówki dodać 2 krople  $\text{MnSO}_4$ , a następnie do obu probówek dodać możliwie jednocześnie po 2 krople roztworu  $\text{KMnO}_4$ . Obie probówki wstrząsnąć i obserwować szybkość znikania fioletowego zabarwienia.

- W której probówce reakcja przebiega szybciej?
- Co przyspiesza reakcję między  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , a  $\text{KMnO}_4$ ?
- Dlaczego opisane zjawisko nazywamy autokatalizą?
- Wiedząc, że w wyniku reakcji powstają między innymi jony manganowe i dwutlenek węgla, podać równanie zachodzącej reakcji /jonowo i cząsteczkowo/.

## Ćwiczenie 4

### Wpływ wielkości powierzchni zetknięcia reagentów na szybkość reakcji chemicznej w układzie heterogenicznym

#### Sprzęt:

2 probówki, bagietka, wkraplacz

#### Odczynniki:

Kreda /CaCO<sub>3</sub>/, rozcieńczony HCl

#### Wykonanie:

Do dwóch suchych probówek wrzucić po kawałku kredy /CaCO<sub>3</sub>/, jednakowej wielkości. W jednej z nich za pomocą bagietki rozdrabniamy kredę na proszek. Następnie do obu probówek wprowadzić jednakową objętość ok. 20 kropli rozcieńczonego HCl.

Obserwować szybkość rozpuszczania się kredy

- Zanotować obserwacje z uwzględnieniem różnic w szybkości rozpuszczania się kredy w kawałku i rozdrobnionej na proszek
- Sformułować wniosek
- Napisać cząsteczkowo i jonowo równanie reakcji CaCO<sub>3</sub> z HCl.

### ZADANIA I PYTANIA SPRAWDZAJĄCE:

1. Reakcja rozkładu substancji A przebiega według równania:  $A \rightarrow B + C$ .

Stężenie początkowe substancji A wynosiło  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ . Stała szybkość wynosi  $0,4 \text{ s}^{-1}$ .

Obliczyć szybkość reakcji:

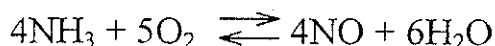
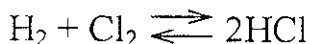
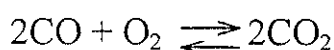
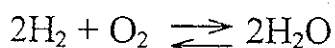
- w momencie jej rozpoczęcia;
- po upływie pewnego czasu, gdy stężenie substancji A zmniejszyło się o  $0,2 \text{ mol/dm}^3$ .

2. Jak zmieni się szybkość reakcji po obniżeniu temperatury o  $20^\circ\text{C}$ ?

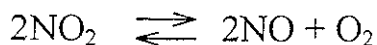
3. Do dwóch identycznych naczyń wprowadzono: do pierwszego - 1kg substancji A i 1kg substancji B, do drugiego- 0,5kg substancji A i 0,5kg substancji B. Reakcja między substratami przebiega według równania:

$A+B \rightarrow C+D$ , w fazie gazowej. Czy w obu naczyniach szybkość reakcji w momencie jej rozpoczęcia będzie jednakowa?

4. Ułóż równania wyrażające prawo działania mas dla następujących reakcji:



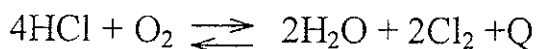
5. Obliczyć stałą równowagi chemicznej dla reakcji:



jeżeli stężenia substancji w stanie równowagi wynoszą:

$[\text{NO}_2] = 0,06 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{NO}] = 0,24 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{O}_2] = 0,12 \text{ mol/dm}^3$ .

6. W którą stronę przesunie się równowaga reakcji:



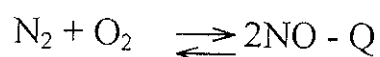
jeżeli:

- wprowadzi się tlen
- wprowadzi się chlor



- c) usunie się część HCl
- d) usunie się część H<sub>2</sub>O
- e) ochłodzi się układ
- f) zwiększy się ciśnienie
- g) wprowadzi się katalizator
- h) wprowadzi się inhibitor.

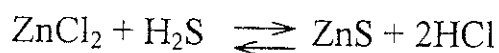
7. W którą stronę przesunie się równowaga reakcji:



jeżeli:

- a) wprowadzi się azot,
- b) wprowadzi się NO,
- c) usunie się tlen,
- d) usunie się katalizator,
- e) ogrzeje się układ,
- f) zmniejszy się ciśnienie.

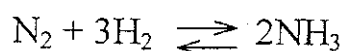
8. W którą stronę przesunie się równowaga:



ustalona w roztworze wodnym, jeżeli:

- a) zwiększy się ciśnienie,
- b) wprowadzi się HCl,
- c) wprowadzi się H<sub>2</sub>S,
- d) wprowadzi się ZnCl<sub>2</sub>.

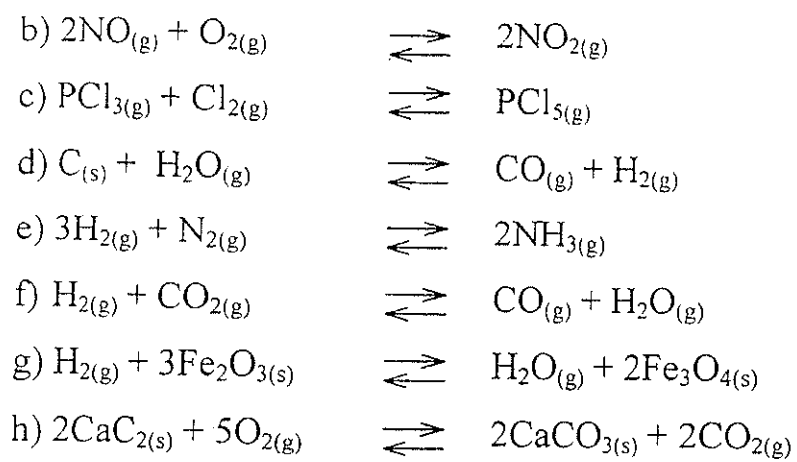
9. W stanie równowagi układu:



stężenia wynosiły: azotu 3 mol/dm<sup>3</sup>, wodoru 9 mol/dm<sup>3</sup>, amoniaku 4 mol/dm<sup>3</sup>. Obliczyć stężenia wyjściowe wodoru i azotu.

10. Napisać równanie stałej równowagi (K) dla następujących reakcji:





**LITERATURA:**

1. Lipiec T., Szmal Z. - Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej. Wyd. VI, 1988.
2. Minczewski J., Marczenko Z. - Chemia analityczna. TOM 1 /Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa/. Wyd. IV, 1985.
3. Pazdro K.H. - Podstawy chemii dla kandydatów na wyższe uczelnie. Wydawnictwo Edukacyjne, Warszawa 1991.
4. Bielański A. - Podstawy chemii nieorganicznej. PWN 1991.
5. Pajdowski L. - Chemia ogólna. PWN 1982.
6. Drapała T. - Podstawy chemii. WSiP. Warszawa 1987.