

Краевая научно-практическая конференция
учебно-исследовательских работ учащихся 9-11 классов
«Прикладные и фундаментальные вопросы математики»

Прикладные вопросы математики

**Изучение возможности получения и каталитических свойств
гетерогенных катализаторов**

Возисов Степан,

11 кл., МБОУ «Лицей №1», г. Пермь,
Бахирева Ольга Ивановна,

к.х.н., доцент ПНИПУ.

Пермь. 2014.

Содержание

Введение	3
I. Литературный обзор	4
I.1. Катализ	4
I.2. Активность катализатора	6
I.3. Физико-химические свойства оксида хрома (III)	8
I.4. Свойства оксида хрома (III) как катализатора	10
II. Термодинамический анализ возможности протекания процесса	11
III. Практическая часть	14
Вывод	15
IV. Список литературы	16

Введение

Термин «катализ» был введён в 1835 году шведским учёным Йёнсом Якобом Берцелиусом. Явление катализа распространено в природе (большинство процессов, происходящих в живых организмах, являются каталитическими) и широко используется в технике (в нефтепереработке и нефтехимии, в производстве серной кислоты, аммиака, азотной кислоты и др.). Большая часть всех промышленных реакций — каталитические. В наше время широко развивается химическая промышленность, которая из-за масштабов производства требует других методов синтеза веществ, нежели синтез веществ в лабораторных условиях. Для производства химической продукции зачастую требуется затрата колоссального количества энергии, однако катализ позволяет существенно снизить эти затраты. Мои цели и задачи по работе:

1. Собрать литературный материал по данной теме.
2. Проанализировать материал.
3. Произвести термодинамический анализ возможности протекания процесса.
4. Провести ряд реакций, связанных с получением оксида хрома (III) и с катализом, используя оксид хрома (III) в качестве катализатора и попытаться провести те же реакции без участия катализаторов.
5. Проанализировать результаты проведенных реакций.
6. Сделать вывод.

I. Литературный обзор

I.1. Катализ

Катализ – явление, заключающееся в ускорении химических реакций под влиянием веществ, которые не изменяются в результате реакций. Эти вещества-ускорители называют катализаторами. Катализаторы активно участвуют в химическом процессе, образуя промежуточные соединения с исходными веществами, но в конечном счете вновь приобретают тот же состав, что был до реакции.

Схематически действие катализатора (К) на реакцию превращения вещества А в вещество В можно представить так:

Без катализатора: $A \rightarrow B$;

С катализатором: $A + K \rightarrow M \rightarrow B + K$;

Случай, когда катализатором является один из продуктов реакции или ее исходных веществ, называют автокатализом.

Катализатор изменяет механизм реакции на энергетически более выгодный, то есть снижает энергию активации. Важно отметить, что катализаторы ускоряют обратимые реакции как в прямом, так и в обратном направлениях. Поэтому они не смещают химическое равновесие.

Катализ бывает *гомогенным* и *гетерогенным* (контактным). В гомогенном катализе катализатор состоит в той же фазе, что и реагенты реакции, в то время, как гетерогенные катализаторы отличаются фазой.

Гомогенный катализ

При гомогенном катализе действие катализатора связано с тем, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных соединений, это приводит к снижению энергии активации.

Гетерогенный катализ

При гетерогенном катализе ускорение процесса обычно происходит на поверхности твердого тела — катализатора, поэтому активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности. На практике катализатор обычно наносят на твердый пористый носитель.

Механизм гетерогенного катализа сложнее, чем у гомогенного. Механизм гетерогенного катализа включает пять стадий, причем все они обратимы.

1. Диффузия реагирующих веществ к поверхности твердого вещества
2. Физическая адсорбция на активных центрах поверхности твердого вещества реагирующих молекул и затем хемосорбция их
3. Химическая реакция между реагирующими молекулами
4. Десорбция продуктов с поверхности катализатора
5. Диффузия продукта с поверхности катализатора в общий поток

Примером гетерогенного катализа является окисление SO_2 в SO_3 на катализаторе V_2O_5 при производстве серной кислоты (контактный метод).

I.2. Активность катализатора

Активность катализатора, или каталитическая активность — характеристика катализатора, выражающая его свойство ускорять химическую реакцию. Чем выше активность катализатора, тем большей скорости химической реакции можно с помощью данного катализатора добиться.

Количественно **активность** определяют как разницу между скоростью реакции в данных условиях и скоростью той же реакции при отсутствии катализатора. Значение активности используют для сравнительной оценки катализаторов при их подборе, а также для характеристики качества катализатора. В зависимости от вида катализа активность обычно выражают через скорость реакции, отнесенную к единице концентрации, объема или массы катализатора.

Гомогенный катализ

Гомогенным принято называть катализ, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе. При гомогенном катализе для сравнения и характеристики катализатора используют скорость реакции, отнесенную к единице концентрации катализатора.

Гетерогенный катализ

При гетерогенном катализе катализатор и реагенты находятся в разных фазах. Обычно катализатором в этом случае служит твердое вещество, и все реакции протекают на поверхности катализатора. В этом случае каталитическую активность считают к единице поверхности катализатора, и называют удельной активностью катализатора. На практике обычно стараются наносить катализатор на пористую поверхность, что способствует увеличению площади активной поверхности катализатора и повышает эффективность катализатора при неизменности его линейных размеров.

Активность единицы объема

Каталитическую активность единицы объема катализатора можно выразить следующей формулой:

$$W=A \times S \times \eta,$$

где

W — каталитическая активность единицы объема катализатора; **A** — удельная активность катализатора, **S** — полная поверхность катализатора в единице объема; **η** — степень использования катализатора.

Поверхность единицы объема катализатора можно определить размером частиц, составляющих единичное зерно катализатора, и плотностью их размещения. Если размер частиц уменьшается, то активность единицы объема катализатора растет только в области относительно крупных частиц. При дальнейшем уменьшении их размера на активность начинает влиять внутренняя диффузия, которая осуществляется вначале по молекулярному закону, а далее описывается законами диффузии Кнудсена.

Дальнейшее увеличение активности возможно при переходе к т. н. бидисперсным структурам, состоящим из мелких плотных частиц, соединенных в более крупные пористые частицы. Переход к бидисперсным структурам позволяет увеличить каталитическую активность в 5-8 раз.

Согласно Международной системе единиц (СИ) единицей измерения активности катализатора является катал. 1 катал равен активности катализатора, при которой скорость химической реакции увеличивается на 1 моль в секунду. Катал — производная единица СИ, которая через основные единицы выражается следующим образом:

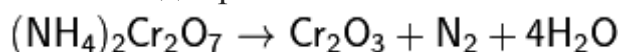
$$1 \text{ кат} = \text{моль} / \text{с}$$

I.3. Физико-химические свойства оксида хрома (III)

Очень твёрдый тугоплавкий порошок зелёного цвета. Температура плавления 2435 °С, кипения около 4000 °С. Плотность 5,21 г/см³. Нерастворим в воде. По твердости близок к корунду, поэтому его вводят в состав полирующих средств.

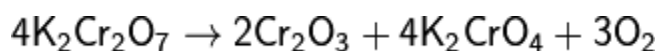
Способы получения

- Разложение дихромата аммония:



При разложении дихромата аммония ощущается слабый запах аммиака (так как протекает одна из параллельных реакций с образованием аммиака) и получается оксид хрома (III) с содержанием по основному продукту 95-97%, нестехиометрического кислорода содержится 3 - 5%.

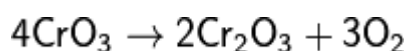
- Разложение дихромата калия:



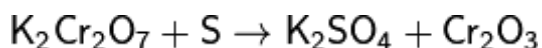
- Разложение гидроксида хрома(III):



- Разложение оксида хрома (VI):

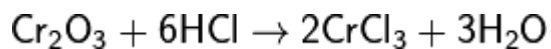


- Восстановление дихромата калия:

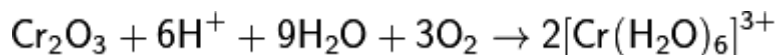


Химические свойства

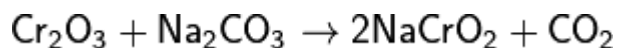
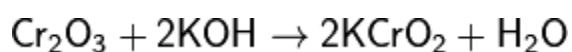
Относится к группе амфотерных оксидов. В высокодисперсном состоянии растворяется в сильных кислотах с образованием солей хрома(III):



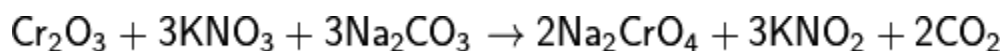
В присутствии кислорода может идти реакция:



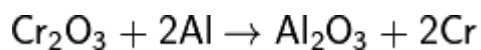
При сплавлении со щелочами и содой даёт растворимые соли Cr^{3+} (в отсутствие окислителей):



Поскольку Cr_2O_3 — соединение хрома в промежуточной степени окисления, в присутствии сильного окислителя в щелочной среде он окисляется до хромата:



а сильные восстановители его восстанавливают:



I.4. Свойства оксида хрома (III) как катализатора

В основном оксид хрома (III) используется как катализатор в органическом синтезе (окисление, крекинг, гидрирование и дегидрирование).

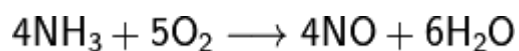
Реакции с оксидом хрома (III) в качестве катализатора:

1) Реакция окисления (на примере окисления аммиака)

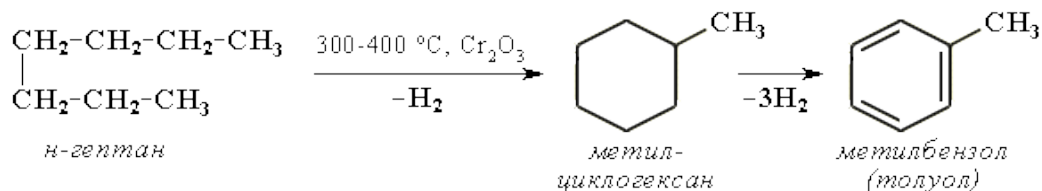
Реакция без катализатора:



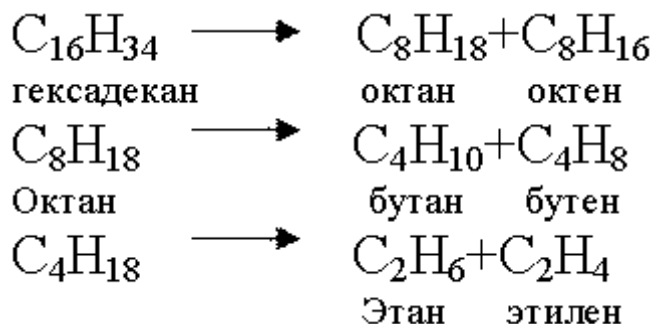
Реакция с катализатором (накаленный оксид хрома):



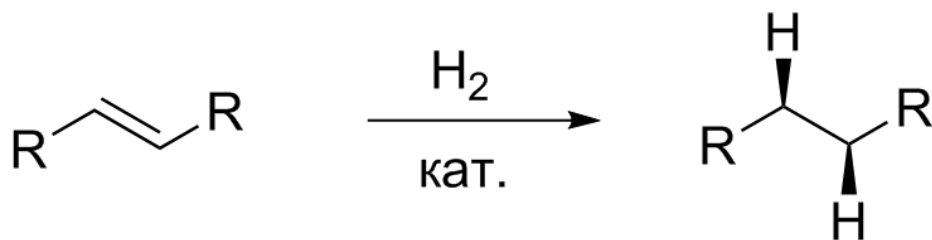
2) Реакция дегидрирования (на примере дегидрирования гептана):



3) Крекинг:



4) Гидрирование



II. Термодинамический анализ возможности протекания процесса

Возможность протекания предстоящей реакции можно узнать при помощи термодинамического анализа возможности протекания процесса. Он характеризуется следующими величинами:

- Энтальпия - термодинамическая функция, характеризующий состояние системы в термодинамическом равновесии при выборе в качестве независимых переменных давления, энтропии и числа частиц. (ΔH)
- Энтропия - термодинамическая функция, характеризующая меру беспорядка в системе. (ΔS)
- Энергия Гиббса - это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции и дающая таким образом ответ на вопрос о принципиальной возможности протекания химической реакции. (ΔG)

Зная значение энергии Гиббса можно судить по возможности протекания реакции:

- $\Delta G < 0$ - самопроизвольное протекание процесса; процесс возможен.
- $\Delta G = 0$ - система находится в состоянии химического равновесия.
- $\Delta G > 0$ - прямая реакция самопроизвольно не идет; процесс невозможен.

Вычисление энтропии, энтальпии и энергии Гиббса

Энтальпия: $\Delta H^{\circ}_{298} = \sum_1 \Delta H^{\circ}_{298} * \nu - \sum_2 \Delta H^{\circ}_{298} * \mu_2$, где

ΔH°_{298} - значение энтальпии при 0°C

$\sum_1 \Delta H^{\circ}_{298}$ - значение энтальпии продуктов реакции при 0°C; μ_1 - стехиометрические коэффициенты продуктов реакции

$\sum_2 \Delta H^{\circ}_{298}$ - значение энтальпии исходных веществ при 0°C; μ_2 - стехиометрические коэффициенты исходных веществ

Энтропия: $\Delta S^{\circ}_{298} = \sum_1 \Delta S^{\circ}_{298} * \mu_1 - \sum_2 \Delta S^{\circ}_{298} * \mu_2$, где

ΔS°_{298} - значение энтропии при 0°C 298K или 25°C

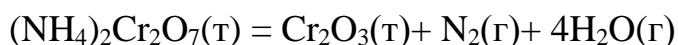
$\Sigma_1 \Delta S^\circ_{298}$ - значение энтропии продуктов реакции при 0°C ; μ_1 - стехиометрические коэффициенты продуктов реакции

$\Sigma_2 \Delta S^\circ_{298}$ - значение энтропии исходных веществ при 0°C ; μ_2 - стехиометрические коэффициенты исходных веществ

Энергия Гиббса: $\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T * \Delta S^\circ_{298}$, где ΔG°_{298} - энергия Гиббса

T - температура, в K при которой проходит реакция

Расчет по уравнению реакции разложения дихромата аммония:

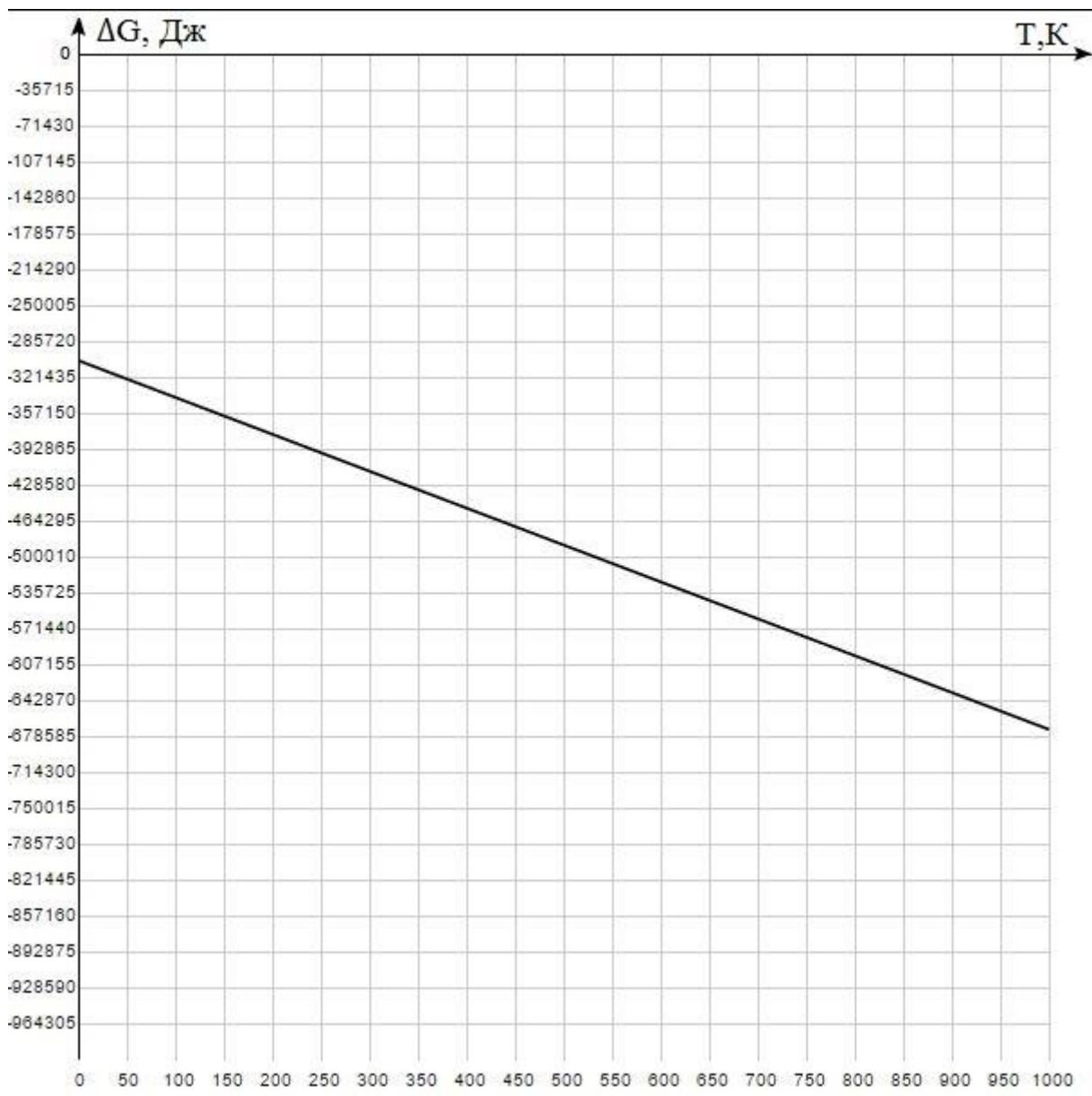


Вещество	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/(моль*К)
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{T})$	-1800	657
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{T})$	-1141	81
$\text{N}_2(\text{T})$	0	191
$\text{H}_2\text{O}(\text{T})$	-241	188

$$\Delta H^\circ_{298} = \Sigma_1 \Delta H^\circ_{298} * \mu_1 - \Sigma_2 \Delta H^\circ_{298} * \mu_2 = (-1141)*1 + 0 + (-241)*4 - (-1800)*1 = -305 \text{ кДж}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = \Sigma_1 \Delta S^\circ_{298} * \mu_1 - \Sigma_2 \Delta S^\circ_{298} * \mu_2 = 81*1 + 191*1 + 188*4 - 657*1 = 367 \text{ Дж/К}$$

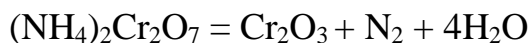
$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T * \Delta S^\circ_{298} = -305000 - 367*T, \text{ составим график:}$$



Исходя из графика, можно сделать вывод о том, что реакция разложения дихромата аммония протекает по всем диапазонам температур.

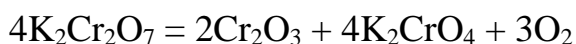
III. Практическая часть

В качестве эксперимента были (будут) проведены реакции по получению оксида хрома (III). Один из способов получения этого соединения - термическое разложение дихромата аммония, которую также называют "химическим вулканом":



Также оксид хрома можно получить следующими реакциями:

- Разложение дихромата калия:

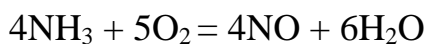


- Разложение гидроксида хрома(III):

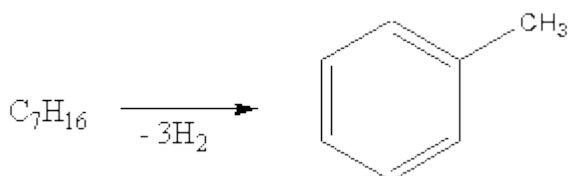


Чтобы доказать каталитические свойства оксида хрома (III), были (будут) проведены следующие реакции:

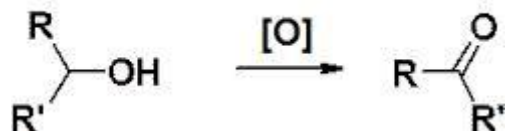
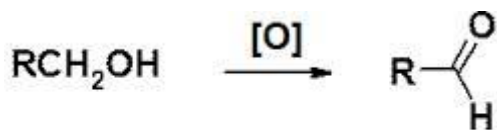
- Окисление аммиака раскаленным Cr_2O_3 :



- беспламенное горение нефти
- реакция дегидрирования гептана



- Окисление первичных спиртов до альдегидов



Вывод

Подведем итог:

- Были проведены реакции по получению оксида хрома.
- Были проведены эксперименты с оксидом хрома (III), подтверждающие его катализаторную способность.
- Был произведен термодинамический анализ возможности протекания процесса разложения дихромата аммония, в результате которого были вычислены энтальпия, энтропия и энергия Гиббса реакции, позволяющие определить, при каких термических условиях при изобарном процессе будет проходить реакция.

IV. Список литературы

1. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5083.html>
2. <http://ru.wikipedia.org>
3. http://alnam.ru/book_e_chem.php?id=93
4. *Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А.* Начала химии. Современный курс для поступающих в вузы. ; 7-е изд., переработанное и дополненное - М.: Экзамен, 2002. Том 1 - 384с.; Том 2 - 384с.
5. Хомченко Г.П. Пособие по химии для поступающих в ВУЗы; 4-е издание, исправленное и дополненное; РИА "Новая волна", 2011. 480 с.
6. Т.С.Соколова, И.С.Глушанкова, Г.А.Старкова, Л.Г.Черанева, Е.А.Фарберова. Справочные данные по свойствам простых веществ и их соединений: Методическое пособие по общей химии; ПНИПУ(ПГТУ)-Пермь, 2004. 46с.