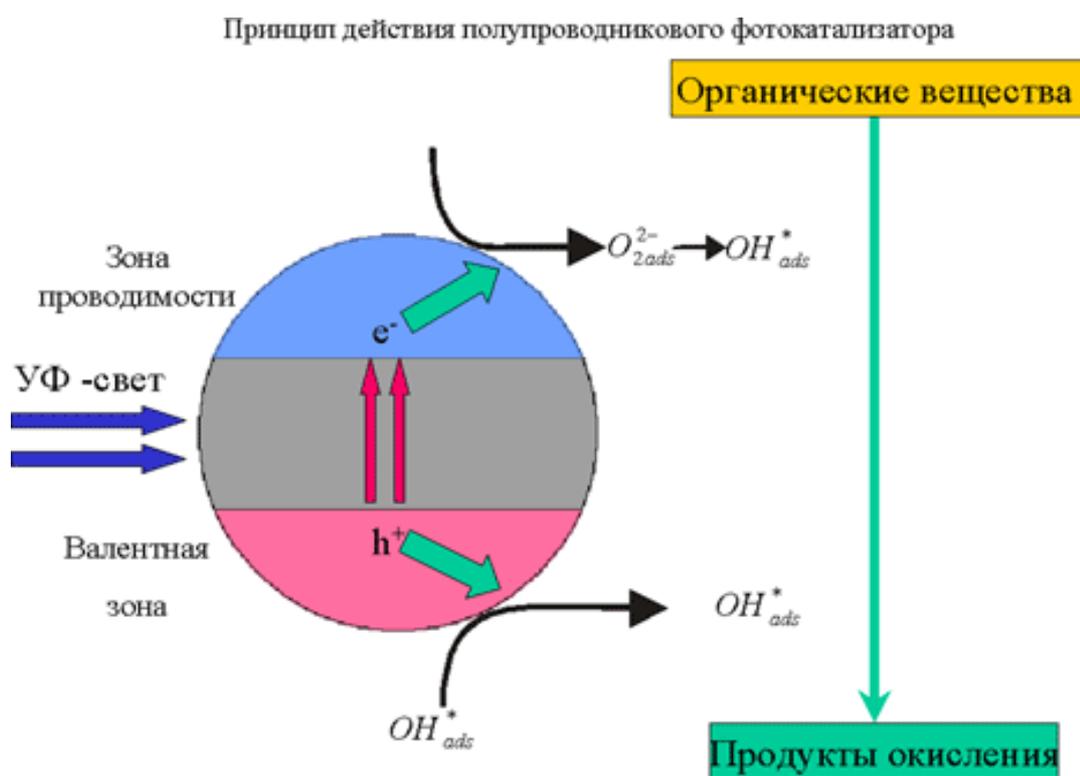


Свет + катализ + нано

Решение

1. Фотокатализ – это изменение скорости реакции, вызванное совместным действием света и катализатора. Различают несколько типов фотокаталитических реакций: в одних свет действует на катализатор, переводя его в активное состояние, после чего происходит обычная химическая реакция; в других свет поглощается субстратом, а катализатор ускоряет фотохимическое превращение.

Механизм действия фотокатализаторов рассмотрим на примере одного из самых распространенных – диоксида титана, TiO_2 . Это – полупроводник, у которого энергетический зазор между валентной зоной и зоной проводимости составляет 3.2 эВ.



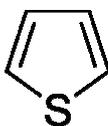
Когда это вещество поглощает фотон длиной волны 320-400 нм, электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости, а в валентной зоне остается положительно заряженная «дырка». Если на поверхности TiO_2 адсорбирован кислород воздуха, электроны присоединяются к его молекулам, образуя реакционноспособные ионы-окислители O_2^{2-} . Дырка реагирует либо с водой, либо с любым адсорбированным

органическим (в некоторых случаях и неорганическим) соединением. Образующиеся радикалы ОН также способны окислить любое органическое соединение.

Вредные органические и неорганические загрязнители, бактерии и вирусы, адсорбируются на поверхности фотокатализатора TiO_2 , нанесенного на пористый носитель (фотокаталитический фильтр). Под действием света от УФ лампы они окисляются до углекислого газа и воды.

О применении фотокатализа сказано в условии задачи.

2. Данная смесь моделирует бензин, полученный каталитическим крекингом нефти. Тиофен



- одна из главных серосодержащих примесей в таком бензине. Задача состоит в удалении этой примеси из бензина. Один из способов – фотоокисление.

Вода необходима для производства свободных радикалов ОН, ускоряющих реакцию окисления тиофена.

При полном окислении в присутствии воды сера переходит в сульфат-ион:



3. Возьмем 1 г TiO_2 объемом $1/3.6 = 0.28 \text{ см}^3$. Пусть в этом объеме содержится n наночастиц радиуса r . Общий объем наночастиц составляет 0.28 см^3 , а общая поверхность – $1.1 \cdot 10^6 \text{ см}^2$. Решив систему уравнений:

$$\begin{cases} S = 4\pi r^2 n = 1.1 \cdot 10^6 \\ V = \frac{4}{3} \pi r^3 n = 0.28 \end{cases}$$

находим: $r = 7.6 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 7.6 \text{ нм}$, $n = 1.5 \cdot 10^{17}$. Число формульных единиц TiO_2 (это вещество – немолекулярного строения) в 1 г составляет: $1/80 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 7.5 \cdot 10^{21}$. В составе одной наночастицы содержится $7.5 \cdot 10^{21} / 1.5 \cdot 10^{17} = 50000$ единиц TiO_2 , то есть 50 тысяч атомов Ti и 100 тысяч атомов O.

4. С наибольшей скоростью концентрация тиофена убывает при содержании катализатора 0.1 г на 100 мл раствора. Это и есть оптимальное количество. Исследователи,

которые провели этот эксперимент, считают, что при большем количестве TiO_2 рассеивает УФ излучение. В одном из решений была предложена такая идея: при большом количестве катализатора сера, образующаяся при неполном окислении тиофена, будет отравлять катализатор.

5. Зависимость концентрации тиофена от времени при оптимальном количестве катализатора описывается уравнением:

$$\ln c(t) = -0.641t + \text{const}$$

а) Это уравнение описывает кинетику разложения по реакции 1-го порядка:

$$c(t) = c(0)e^{-kt}$$

или

$$\ln c(t) = -kt + \ln c(0)$$

(см. В.В.Еремин, Теоретическая и математическая химия для школьников. – М.: МЦНМО, 2007, стр. 266, 267).

б) Сравнивая последнее уравнение с экспериментальной зависимостью, находим константу скорости:

$$k = 0.641 \text{ ч}^{-1}$$

и период полураспада тиофена:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 1.08 \text{ ч} = 65 \text{ мин}$$

в) Без катализатора константа скорости равна 0.159 ч^{-1} , а с катализатором – 0.641 ч^{-1} . Выигрыш в скорости связан с понижением энергии активации ΔE (см. В.В.Еремин, стр. 341):

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} = e^{\Delta E / (RT)},$$

откуда

$$\Delta E = RT \ln \frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}}$$

В задаче температура не указана. Понятно, что она невелика, так как реакция идет в жидком растворе. Для оценки разницы энергий примем комнатную температуру:

$$\Delta E = 8.314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0.641}{0.159} = 3500 \text{ Дж/моль} = 3.5 \text{ кДж/моль}.$$