

# 氨的催化氧化实验在高中化学教学中的作用再探

夏运

(上海市南洋模范中学 200032)

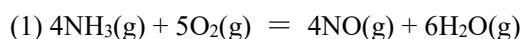
**摘要:** 氨的催化氧化是高中化学教学中的一个重要实验, 在传统的教学过程, 该实验的作用仅仅是介绍氨的还原性。氨的催化氧化作为异相催化反应的经典例子, 如果选用不同的过渡金属催化氨的氧化, 通过比较实验现象与产物的差异, 也可为讨论催化剂的活性与选择性提供一个起点。

**关键词:** 氨; 催化氧化; 催化活性; 催化选择性

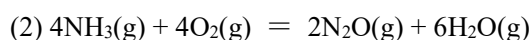
## 1 理论背景

氨的催化氧化是高中化学教学中的一个重要实验, 通过该实验, 教师可以归纳总结氨的化学性质, 同时该反应也是工业生产硝酸的基础。氨的催化氧化作为一个典型的异相催化反应, 许多过渡金属及其氧化物都能用作该反应的催化剂, 因此通过该实验也可向学生初步介绍催化剂的活性与选择性。

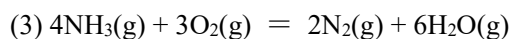
许多无机化学的教材以及相关文献中均有报道<sup>[1]</sup>, 在氨气与氧气的混合体系中, 可能存在以下过程<sup>[2]</sup>:



$$\Delta H(298\text{K}) = -902.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H(298\text{K}) = -1104.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H(298\text{K}) = -1267.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

反应(1)即是奥斯特瓦尔德法 (Ostwald Process) 生产硝酸的第一步反应<sup>[3]</sup>, 而硝酸是化学肥料的重要原料, 其重要性不言而喻。反应(2)实现了从氨到一氧化二氮的转化, 后者曾在医学上用作麻醉剂。反应(3)可作为一种环境友好的减少氨排放的方法<sup>[4]</sup>。上述三个反应的焓变相近, 均是较为剧烈的放热反应。考虑上述反应中氨气与氧气的化学计量比各不相同, 可以通过控制氨氧比来控制反应产物, 此外, 不同的催化剂对反应产物也有相应的选择性。

高中化学中常讨论的催化剂为铂或三氧化二铬。在演示实验中, 通常教师只会涉及一种催化剂, 该反应的教学效果也仅限于介绍氨的还原性, 而没有更多的附加价值。这里笔者将着重讨论催化剂的活性、选择性, 以及氨氧比对反应产物的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 铂催化氨的氧化

#### 2.1.1 实验装置

在 500 mL 锥形瓶中加入 75 mL 27% 浓氨水, 将直径约为 2 mm 的铂丝制成螺旋状固定在塞子上, 反应前先通过煤气灯加热铂丝至红热, 将塞子迅速塞入锥形瓶, 铂丝悬挂于浓氨水液面上方约 5 cm 处。

## 2.1.2 结果与讨论

实验中可观察到铂丝保持红热，锥形瓶中产生红棕色的气体和白烟。根据实验现象，学生可以分析反应中铂的作用以及白烟的来源（ $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ ）。

除铂以外，其它过渡金属也可催化该反应，使用不同的过渡金属，实验结果可用于定性讨论过渡金属催化剂的催化活性。d区的过渡金属元素中，铈、钇、铈、铂均能催化氨的氧化（实验中均产生了红棕色气体）；其中铂的催化活性最好（以金属丝保持红热的时间长短为标准）。实验结果与催化反应的 Sabatier 原则<sup>[5]</sup>是一致的：前过渡元素易于吸附反应物、中间体及产物，导致催化剂表面的活性位点面积减小，产物难以脱附，因而反应速率减小；而后过渡元素难吸附反应物，反应难以启动，同样导致反应速率减小。在这两种极端情况之间，当反应物的吸附能力与生成物的脱附能力达到平衡时，催化剂的催化活性达到最高。在高中教学中，未必需要直接给出反应速率与中间体生成焓之间的定量关系，学生能够通过实验现象归纳出不同的催化剂的催化活性不同即可。

该实验中的氨氧混合体系是通过浓氨水的挥发制备的，演示实验中可改变氨水的浓度来探究氨氧比对反应产物的影响。严谨的学生通过分析三种氨的氧化反应，可能提出猜想：氨氧比例的差异会导致不同的反应取向，如氧气过量时氧化产物为一氧化氮 $[n(\text{NH}_3):n(\text{O}_2) = 4:5]$ ，氨气过量时氧化产物为氮气 $[n(\text{NH}_3):n(\text{O}_2) = 4:3]$ 。实际上控制氨氧比确实是工业上进行选择性氨的氧化的策略之一<sup>[6]</sup>，然而在铂催化的条件下，即使收集纯净的氨气进行实验，使氨气过量很多，仍主要按反应 1 进行，生成一氧化碳，表明此时的决定性因素是催化剂的选择性而非反应物比例的影响。

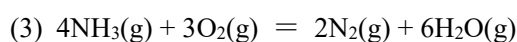
## 2.2 三氧化二铬催化氨的氧化

### 2.2.1 实验装置

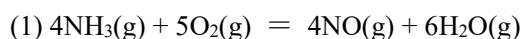
在 1 L 的圆底烧瓶中加入 10~15 mL 27%浓氨水，塞上塞子振荡，使氨充分挥发。三氧化二铬（选用重铬酸铵分解产生的三氧化二铬为宜）置于燃烧匙中加热至红热。打开圆底烧瓶的塞子，小心将红热的三氧化二铬粉末撒入圆底烧瓶中。烧瓶中立即产生火星的“喷泉”，三氧化二铬的火星可漂浮在圆底烧瓶中，保持红热约 1 分钟。

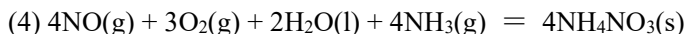
### 2.2.2 结果与讨论

相比过渡金属的催化氧化，使用三氧化二铬作催化剂实验现象更明显、效果更好。然而值得注意的是，在上海科学技术出版社高一第二学期的化学教材中有这样的表述：“通常情况下，氨与氧气不反应，但在灼热的催化剂（如铂丝或三氧化二铬）存在的条件下，能与氧气反应生成一氧化碳和水，并放出热量”。这一表述容易使学生误以为氨在三氧化二铬催化下的氧化产物仍是一氧化氮。实际上该反应的机理较为复杂，在三氧化二铬的催化下，大部分的氨被氧化为氮气：



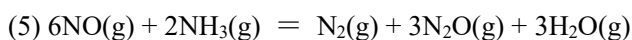
少量的氨会被进一步氧化，生成一氧化碳，最终生成硝酸铵：





尽管如此，只要产生少量一氧化氮，烧瓶中就会有较为明显的红棕色，分析实验现象，只能得出生成一氧化氮的结论，而不能得出主要生成氮气的结论。在实际教学中，可引导学生进行简单的计算来进行判断：假设在三氧化二铬的催化下，仅发生反应 1 与反应 4。根据氨水的浓度与体积，可粗估生成硝酸铵的量，然而在反应结束后基本无法检测到溶液中存在硝酸根离子（棕色环实验），据此可判断在三氧化二铬的催化下，氨主要被氧化为氮气。此时可引入关于催化选择性的讨论，氨在铂的催化下被氧化为一氧化氮，而在三氧化二铬的催化下主要被氧化为氮气，表明催化剂对反应产物存在选择性。

实际上，溶液中无法检测到硝酸根离子，可能是由于生成的一氧化氮与氨进一步在三氧化二铬的催化下反应<sup>[7]</sup>：



更进一步的分析可作为一个课题供学生进行研究。

### 3 结论

关于催化剂的活性与选择性的讨论在高中化学的教学中较少涉及，学生了解化学反应与反应条件密切相关，却缺乏更深刻的认识。氨的催化氧化是一个很好的例子，无需改变传统的演示实验器材，通过尝试使用不同的过渡金属及其氧化物进行催化，学生就可以对催化反应的核心概念有一定的认识。这也为氨的催化氧化实验的应用提供了一种新的思路。

#### 参考文献

- [1] Greenwood, N. N., Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 1997; pp 423-424.
- [2] Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95<sup>th</sup> ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2014.
- [3] Ostwald, W. Improvements in the Manufacture of Nitric Acid and Nitrogen Oxides. GB 190200698, March 20, 1902.
- [4] Karatok, M.; Vovk, E. I.; Koc, A. V. *J. Phy. Chem. C* **2017**, *121*, 22985-22994.
- [5] Rothenberg, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2008.
- [6] Baerns, M.; Imbihl, R.; Kondratenko, V. A. *J. Catal.* **2005**, *232*, 226-238.
- [7] Niiyama, H.; Murata, K.; Can, H. V. *J. Catal.* **1980**, *63*, 1-10.