

ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА МЕТОДОМ АНАЛИЗА ТЕРМОДИНАМИКИ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

А.А. Чумаков, В.Н. Баталова, Ю.Г. Слизов, Т.С. Минакова

Антон Александрович Чумаков *, Валентина Николаевна Баталова, Юрий Геннадьевич Слизов, Тамара Сергеевна Минакова

Химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru *

Процесс разложения (диспропорционирования, дисмутации) пероксида водорода на воду и молекулярный кислород сопровождается межмолекулярной передачей двух электронов и двух протонов. До настоящего времени не детализирован механизм некаталитического диспропорционирования данного вещества. Мы предположили, что любой многоэлектронный окислительно-восстановительный процесс протекает ступенчато и состоит из последовательных одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций. Мы составили уравнения всех одноэлектронных реакций, возможных в процессе некаталитического разложения пероксида водорода. Используя справочные значения термодинамических функций веществ (реагентов и продуктов реакций), мы рассчитали по общеизвестным уравнениям термохимии изменения стандартных термодинамических функций всех одноэлектронных реакций и суммарной реакции дисмутации пероксида водорода. Согласно полученным нами результатам расчётов, суммарная реакция разложения H_2O_2 приводит к значительной убыли свободной энергии Гиббса $-246,0$ кДж/моль в газовой фазе. Мы предположили, что первой ступенью некаталитической дисмутации пероксида водорода является межмолекулярная передача одного электрона и одного протона с одномоментным генерированием гидропероксильного свободного радикала HO_2^{\cdot} , гидроксильного свободного радикала HO^{\cdot} и молекулы воды. Передача атома водорода осуществляется в димерном ассоциате $(H_2O_2)_2$ (ассоциация за счёт водородных связей) в результате его термической или фотохимической активации, так как, согласно результатам расчётов, передача электрона и протона сопровождается (при тех же условиях, что суммарная реакция разложения) приростом свободной энергии Гиббса $+39,9$ кДж/моль. Это согласуется с известной зависимостью кинетики разложения пероксида водорода от термической, фотохимической или каталитической активации. Результаты термодинамического анализа обосновывают радикальный цепной механизм процесса, иллюстрируемый графически. В ходе цепного радикального разложения пероксида водорода осуществляется циклическое чередование двух основных термодинамически разрешенных радикально-молекулярных реакций. При этом радикал одного вида генерирует из очередной молекулы пероксида водорода радикал другого вида. Взаимодействия одноименных или разноименных радикалов между собой являются реакциями обрыва цепи.

Ключевые слова: пероксид водорода, диспропорционирование, кинетика, термодинамика, свободная энергия Гиббса, свободные радикалы

VERIFICATION OF NON-CATALYTIC HYDROGEN PEROXIDE DISPROPORTIONATION MECHANISM BY THERMODYNAMIC ANALYSIS OF ONE-ELECTRON REDOX REACTIONS

A.A. Chumakov, V.N. Batalova, Yu.G. Slizhov, T.S. Minakova

Anton A. Chumakov *, Valentina N. Batalova, Yuriy G. Slizhov, Tamara S. Minakova

Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, Lenin st., 36, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru *

There is two-electron transfer during the process of hydrogen peroxide decomposition into water and oxygen. The detailed mechanism of non-catalytic hydrogen peroxide disproportionation is not verified until now. We assumed that any poly-electron redox process is a complex and consists of one-electron redox reactions. We have formulated equations of possible one-electron transfers during hydrogen peroxide disproportionation. Based on known laws and equations of thermochemistry we calculated standard thermodynamic functions for a total reaction and each one-electron redox reaction using reference values of standard thermodynamic functions of reagents and products of reactions. Results show that the total reaction leads to significant decrease in Gibbs free energy -246.0 kJ/mol in gas phase but there is increase +39.9 kJ/mol in Gibbs free energy during the first proposed step. It is substantiation for known dependence of hydrogen peroxide dismutation kinetics at thermal, photochemical or catalytic activation. The first proposed step of non-catalytic process is one-electron plus one-proton transfer in thermally or photochemically activated dimeric hydrogen peroxide associate (H₂O₂)₂ with simultaneous generation of hydroperoxyl HO₂· and hydroxyl HO· free radicals and water molecule. There is thermodynamic argumentation for radical chain mechanism of hydrogen peroxide disproportionation after the activation. We made the graphic illustration of thermodynamically supported scheme of non-catalytic hydrogen peroxide decomposition. There is a cyclic alternation of two radical-molecular interactions during the hydrogen peroxide chain decomposition. The hydroxyl radical generates the hydroperoxyl radical from a hydrogen peroxide molecule and then the hydroperoxyl radical interacts with a next hydrogen peroxide molecule followed by the hydroxyl radical generation. Interactions between the homonymic or heteronymic free radicals are the reactions of chain breaking.

Key words: hydrogen peroxide, disproportionation, kinetics, thermodynamics, Gibbs free energy, free radicals

Для цитирования:

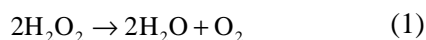
Чумаков А.А., Баталова В.Н., Слизов Ю.Г., Минакова Т.С. Обоснование механизма некаталитического диспропорционирования пероксида водорода методом анализа термодинамики одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 40–44.

For citation:

Chumakov A.A., Batalova V.N., Slizhov Yu.G., Minakova T.S. Verification of non-catalytic hydrogen peroxide disproportionation mechanism by thermodynamic analysis of one-electron redox reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 40–44.

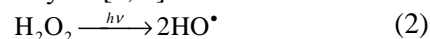
ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода имеет большое практическое значение, связанное с его способностью к диспропорционированию, интермедиаты которого обладают высокой окислительной активностью. Суммарное уравнение:



Предположено, что интермедиатами являются свободные радикалы, генерируемые, в част-

ности, в результате фотохимического гомолитического распада молекулы [1, 2]:



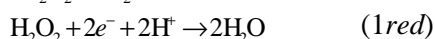
Исследования кинетики разложения H₂O₂ актуальны. В настоящее время [3-7] изучаются кинетические параметры процесса в присутствии разнообразных катализаторов, но до сих пор не верифицирован базовый механизм некаталитического диспропорционирования пероксида водорода, без

знания которого усложняется объяснение механизмов катализа.

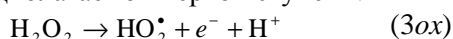
Цель данной работы – обоснование механизма некаталитической дисмутации пероксида водорода на основании анализа термодинамики одноэлектронных окислительно-восстановительных реакций (ОВР), возможных в ходе процесса.

ТЕРМОДИНАМИКА СУММАРНОЙ РЕАКЦИИ И ЕЕ ПЕРВОЙ СТУПЕНИ

Разложение H_2O_2 является ОВР, состоящей из 2-электронных полуреакций окисления (*ox*) и восстановления (*red*):



На правах гипотезы: в ходе n -электронных ОВР ($n \geq 2$) передача ne^- от восстановителя к окислителю происходит поочередно, и весь процесс состоит из последовательных одноэлектронных ОВР. Применяя гипотезу к разложению H_2O_2 , получаем уравнение предполагаемой первой ступени:



Приняв условно газофазное (*g*) состояние реагентов и продуктов, мы рассчитали изменения стандартных термодинамических функций реакций (1)–(3) по общеизвестным уравнениям термодинамики:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \nu \Delta_f H_{298}^0 prd - \sum \nu \Delta_f H_{298}^0 rg \quad (I)$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum \nu S_{298}^0 prd - \sum \nu S_{298}^0 rg \quad (II)$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \Delta_r S_{298}^0 \quad (III)$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum \nu \Delta_f G_{298}^0 prd - \sum \nu \Delta_f G_{298}^0 rg \quad (IV)$$

Здесь $\Delta_f H_{298}^0$, S_{298}^0 и $\Delta_f G_{298}^0$ – справочные значения [8-15] стандартных термодинамических функций (табл. 1), *prd* – продукты реакции, *rg* – реагенты реакции, ν – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Стандартные термодинамические функции реагентов и продуктов реакций
Table 1. Standard thermodynamic functions of reagents and products of reactions

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
$H_2O_2(g)$	-136,1	+233,3	-105,6
$H_2O(g)$	-241,8	+188,8	-228,6
$O_2(g)$	0	+205,1	0
$HO_2^*(g)$	+11,0	+228,9	+23,0
$HO^*(g)$	+38,7	+183,7	+34,2

Таблица 2

Термодинамика суммарной реакции и альтернативных путей активации

Table 2. Total reaction and alternative activation ways thermodynamics

Реакция	$\Delta_r H_{298}^0$	$298 \Delta_r S_{298}^0$	$\Delta_r G_{298}^0$	
			(III)	(IV)
кДж/моль				
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ (1)	-211,4	+34,6	-246,0	-246,0
$H_2O_2 \rightarrow 2HO^*$ (2)	+213,5	+40,0	+173,5	+174,0
$2H_2O_2 \rightarrow HO_2^* + HO^* + H_2O$ (3)	+80,1	+40,2	+39,9	+39,8

Согласно результатам расчетов (табл. 2), разложение пероксида водорода (1) приводит к значительной убыли свободной энергии Гиббса -246,0 кДж/моль в газовой фазе, что является известным критерием химической термодинамики, разрешающим самопроизвольное протекание процесса. Однако практика химических лабораторий и производств и литературные данные [1-7] свидетельствуют, что дисмутация H_2O_2 требует нагревания, освещения или присутствия катализаторов. Иными словами, некаталитическое разложение нуждается в термической или фотохимической активации. С этим фактом полностью согласуется прирост свободной энергии Гиббса в результате любой из альтернативных реакций активации (2) и (3), однако увеличение энергии Гиббса при одноэлектронном диспропорционировании (3) в 4,3 раза меньше прироста свободной энергии в результате гомолитического распада (2), поэтому путь активации (3) более предпочтителен энергетически. В пользу активации по механизму (3) также свидетельствует межмолекулярная ассоциация пероксида водорода за счёт водородных связей [1, 2], в частности, димеризация (рис. 1).

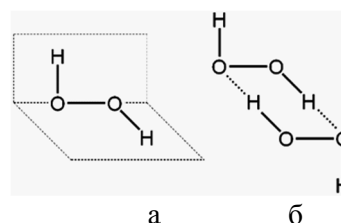


Рис. 1. Строение молекулы H_2O_2 (а) и димерного ассоциата $(H_2O_2)_2$ (б)

Fig. 1. Structures of molecule H_2O_2 (a) and of dimeric associate $(H_2O_2)_2$ (b)

С большой вероятностью, разложение H_2O_2 может начинаться с термической или фотохимической активации димерных ассоциатов (рис. 2).

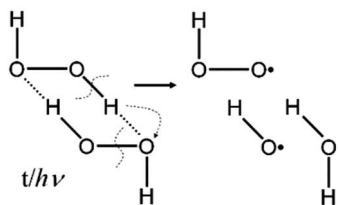


Рис. 2. Предполагаемая термическая или фотохимическая активация димерного ассоциата пероксида водорода
Fig. 2. The proposed thermal or photochemical activation of hydrogen peroxide dimeric associate

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ В АКТИВИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ

Гидропероксильный и гидроксильный радикалы могут реагировать между собой, с молекулами пероксида водорода, а также с одноименными радикалами (табл. 3).

Таблица 3

Термодинамика реакций в активированной системе
Table 3. Thermodynamics of reactions in the activated system

Реакция	$\Delta_r H^0_{298}$	$298\Delta_r S^0_{298}$	$\Delta_r G^0_{298}$	
			(III)	(IV)
	кДж/моль			
$\text{HO}_2^* + \text{HO}^* \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (4)	-291,5	-5,6	-285,9	-285,8
$\text{HO}_2^* + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}^* + \text{H}_2\text{O}$ (5)	-78,0	+34,4	-112,4	-111,8
$\text{HO}^* + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^*$ (6)	-133,4	+0,2	-133,6	-134,2
$2\text{HO}_2^* \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ (7)	-158,1	-5,8	-152,3	-151,6
$2\text{HO}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (8)	-213,5	-40,0	-173,5	-174,0

Уравнение (8) обратно уравнению (2). Все реакции (4)-(8) разрешены термодинамически (табл. 3). Обращает внимание, что в реакциях (5) и (6) радикальный продукт одной является реагентом в другой. За счет их циклического чередования возможна реализация свободнорадикального цепного механизма разложения пероксида водорода в термически или фотохимически активированной системе. В контексте цепного процесса реакции (4), (7) и (8) являются реакциями обрыва цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения. М., Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 1951. 475 с.
2. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. М.: Издательство иностранной литературы. 1958. 578 с.
3. Морозов А.Р., Родионов А.И., Каменчук И.Н. Кинетика разложения пероксида водорода в воде. Усп. в химии и хим. технологии. 2014. Т. 28. № 5. С. 46-49.

На основании всего вышеизложенного можно представить механизм некаталитического разложения H_2O_2 , проиллюстрированный рис. 3.

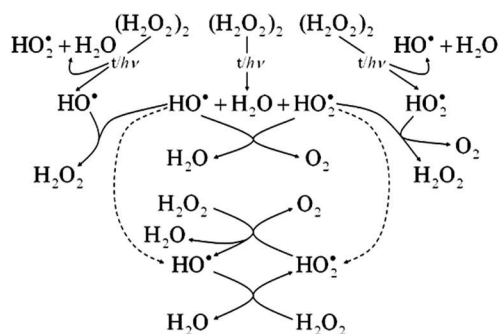


Рис. 3. Схема термодинамически обоснованного механизма некаталитической дисмутации пероксида водорода
Fig. 3. The scheme of thermodynamically substantiated mechanism of non-catalytic hydrogen peroxide dismutation

ВЫВОДЫ

Исходя из предположения, что межмолекулярная передача двух электронов в процессе разложения пероксида водорода осуществляется поочередно, проанализирована термодинамика одноэлектронных переходов, возможных в ходе процесса.

Увеличение свободной энергии Гиббса в результате первой одноэлектронной окислительно-восстановительной реакции согласуется с необходимостью термической, фотохимической или каталитической активации суммарной реакции, приводящей при тех же условиях к значительному уменьшению функции Гиббса.

Термодинамически обоснованный механизм некаталитического диспропорционирования включает термически или фотохимически инициируемую передачу одного электрона и одного протона (атома водорода) между димеризованными друг с другом молекулами. В результате одномоментно генерируется два вида кислородных свободных радикалов, запускающих за счет циклического чередования двух радикал-молекулярных реакций цепной процесс, который обрывается в результате межрадикальных взаимодействий.

REFERENCES

1. Pozin M.E. Hydrogen peroxide and peroxide compounds. M., L.: Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatelstvo khimicheskoiy literatury. 1951. 475 p. (in Russian).
2. Schumb W.C., Satterfield C.N., Wentworth R.L. Hydrogen peroxide. New York: Reinhold Publish. Corp. 1955.
3. Morozov A.R., Rodionov A.I., Kamenchuk I.N. Kinetics of decomposition of hydrogen peroxide in water. Usp. v khimii i khim. tekhnologii. 2014. V. 28. N 5. P. 46-49 (in Russian).

4. **Arvin E., Pedersen L.-F.** Hydrogen peroxide decomposition kinetics in aquaculture water. *Aquacultural Eng.* 2015. V. 64. P. 1–7.
 5. **Tamami B., Ghasemi S.** Catalytic activity of Schiff-base transition metal complexes supported on crosslinked polyacrylamides for hydrogen peroxide decomposition. *J. Organometal. Chem.* 2015. V. 794. P. 311–317.
 6. **Tasseroul L., Páez C.A., Lambert S.D., Eskenazi D., Heinrichs B.** Photocatalytic decomposition of hydrogen peroxide over nanoparticles of TiO₂ and Ni(II)-porphyrin-doped TiO₂: A relationship between activity and porphyrin anchoring mode. *Appl. Catal. B: Environmental.* 2016. V. 182. P. 405–413.
 7. **Chen T., Kertalli E., Nijhuis T.A., Podkolzin S.G.** Effects of hydrogen and propylene presence on decomposition of hydrogen peroxide over palladium catalysts. *J. Catal.* 2016. V. 341. P. 72–81.
 8. **Глушко В.П.** Термические константы веществ. Выпуски 1–10. Москва: ВИНТИ. 1965–1982.
 9. Сетевая база данных термических констант веществ МГУ им. М.В. Ломоносова: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
 10. Сетевая база NIST-JANAF Thermochemical Tables: <http://kinetics.nist.gov/janaf>
 11. **Barin I.** Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim (FRG): VCH. 1995. 1885 p.
 12. **Binnewies M., Milke E.** Thermochemical Data of Elements and Compounds. Weinheim (FRG): Wiley-VCH. 2002. 928 p.
 13. **Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L.** The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1982. V. 11. Suppl. 2.
 14. Сетевая база NASA Thermo Build: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaThermoBuild.htm>
 15. **Lide D.R.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton (USA): CRC Press/Taylor and Francis. 2009. 2804 p.
4. **Arvin E., Pedersen L.-F.** Hydrogen peroxide decomposition kinetics in aquaculture water. *Aquacultural Eng.* 2015. V. 64. P. 1–7. DOI: 10.1016/j.aquaeng.2014.12.004.
 5. **Tamami B., Ghasemi S.** Catalytic activity of Schiff-base transition metal complexes supported on crosslinked polyacrylamides for hydrogen peroxide decomposition. *J. Organometal. Chem.* 2015. V. 794. P. 311–317. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.05.041.
 6. **Tasseroul L., Páez C.A., Lambert S.D., Eskenazi D., Heinrichs B.** Photocatalytic decomposition of hydrogen peroxide over nanoparticles of TiO₂ and Ni(II)-porphyrin-doped TiO₂: A relationship between activity and porphyrin anchoring mode. *Appl. Catal. B: Environmental.* 2016. V. 182. P. 405–413. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.09.042.
 7. **Chen T., Kertalli E., Nijhuis T.A., Podkolzin S.G.** Effects of hydrogen and propylene presence on decomposition of hydrogen peroxide over palladium catalysts. *J. Catal.* 2016. V. 341. P. 72–81. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.06.012.
 8. **Glushko V.P.** Thermal constants of substances. Iss. 1–10. Moscow: VINITI. 1965–1982. (in Russian).
 9. Online database of thermal constants of substances of M.V. Lomonosov Moscow State University: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl> (in Russian).
 10. Online database NIST-JANAF Thermochemical Tables: <http://kinetics.nist.gov/janaf>
 11. **Barin I.** Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim (FRG): VCH. 1995. 1885 p. DOI: 10.1002/9783527619825.
 12. **Binnewies M., Milke E.** Thermochemical Data of Elements and Compounds. Weinheim (FRG): Wiley-VCH. 2002. 928 p. DOI: 10.1002/9783527618347.
 13. **Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L.** The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1982. V. 11. Suppl. 2.
 14. Online database NASA Thermo Build: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/ceaThermoBuild.htm>
 15. **Lide D.R.** CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton (USA): CRC Press/Taylor and Francis. 2009. 2804 p.

Поступила в редакцию 23.12.2016

Принята к опубликованию 28.04.2017

Received 23.12.2016

Accepted 28.04.2017