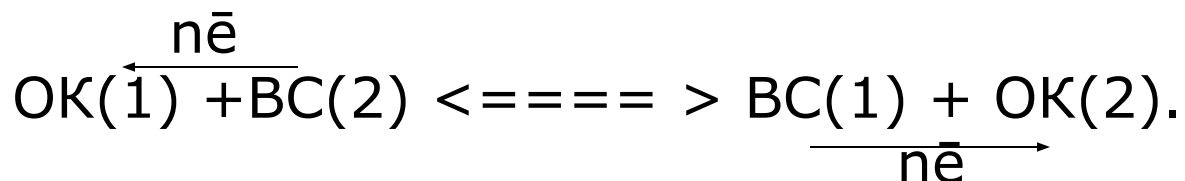


Тема 6 «ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ».

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, в результате переноса электронов от атома восстановителя (ВС) к атому окислителя (ОК).

В общем виде процесс выражается схемой:



В реакции участвуют две сопряжённые окислительно-восстановительные пары:

одна состоит из исходного окислителя, ОК(1), и его восстановленной формы, ВС(1);

другая – из исходного восстановителя, ВС(2), и его окисленной формы, ОК(2).

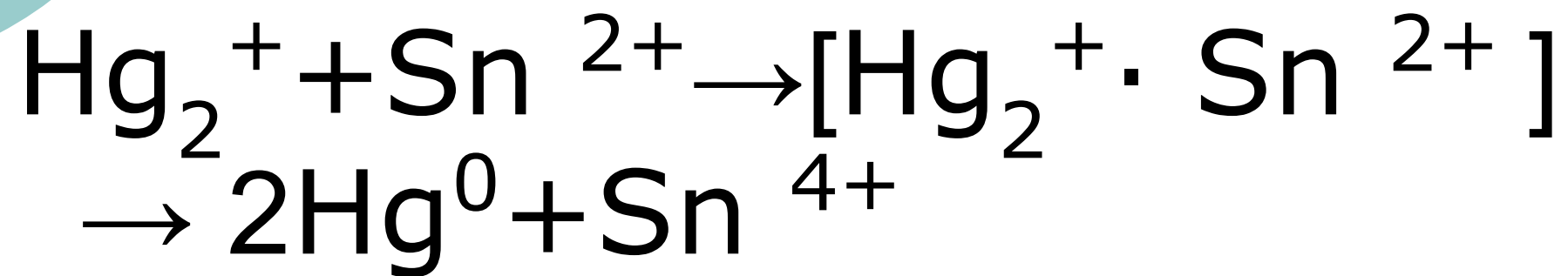
Механизм окислительно-восстановительных реакций



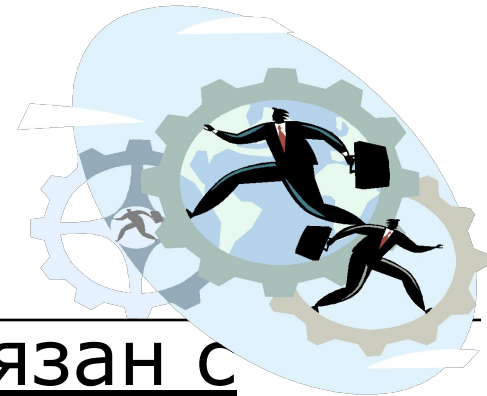
Принятая модель переноса электронов не является строгой и чаще всего не соответствует реальному механизму реакции, но очень удобна для определения изменения степеней окисления, для нахождения стехиометрических коэффициентов и, главное, для интерпретации природы ОВР с позиций учения об электродных потенциалах.

- Перенос одного или двух электронов, как правило, одностадийный процесс. Есть работы, в которых указывается, что двухэлектронный перенос осуществляется в две стадии по одному электрону и тогда этот случай ничем не отличается от одноэлектронного переноса. Перенос более двух электронов – многостадийный процесс и очень сложный.

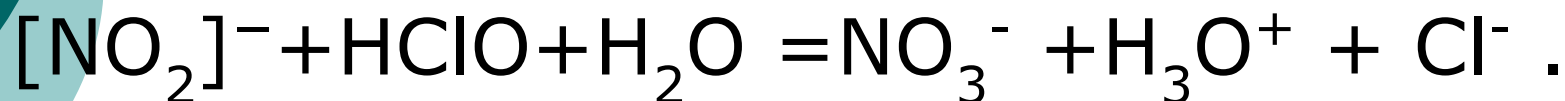
Считается, что перенос электронов осуществляется через образование активного комплекса, как в реакции:



- в результате чего образуются устойчивые продукты реакции (Hg^0 и Sn^{4+})



Иногда перенос электронов связан с переносом атомов, как в реакции:



- Сначала образуется активированный комплекс $[\text{NO}_2^- \cdot \text{HClO}]$, в котором кратковременная неустойчивая связь N.....O превращается в стабильную с одновременным разрывом связей O-H и O-Cl в молекуле хлорноватистой кислоты.
- В активированном комплексе присоединение атома кислорода вызывает перенос двух электронов от атома азота по мостику N....O-Cl к атому хлора.

О направлении ОВР.

В теории окислительно-восстановительных реакций главными являются следующие вопросы:

- возможен или невозможен тот или иной окислительно-восстановительный процесс в конкретной химической системе;
- если такой процесс возможен, то насколько глубоко (обратимо или практически необратимо) он протекает, т. е. какова константа равновесия окислительно-восстановительной реакции.

К решению этих двух вопросов можно подходить на той же самой универсальной основе, на которой обычно обсуждается природа любой химической реакции в *химической термодинамике*: найти для нее изменение энтальпии ΔH , изменение энтропии ΔS , задать температуру T и определить изменение свободной энергии Гиббса;

затем по значению ΔG и по ее знаку сделать необходимые выводы о возможности рассматриваемого процесса и о его константе равновесия при заданной температуре.



В случае ОВР в водных растворах необходимо использовать традиционную схему, в основе которой лежит *понятие окислительно-восстановительного, или электродного, потенциала (φ)*.

Изменение свободной энергии ΔG в ОВР в целом может быть передано разностью электродных потенциалов окислителя и восстановителя

○ $(\Delta E = \varphi_{\text{ок}} - \varphi_{\text{вс}})$:

○ **$\Delta G = -nF\Delta E,$**

○ где F – постоянная Фарадея; n – число электронов, которыми "обмениваются" окислитель и восстановитель.

- Иначе можно сказать, если $\Phi_{\text{ок}} > \Phi_{\text{вс}}$ в объединенном процессе, т. е. $\Delta E > 0$ (при этом $\Delta G < 0$), то такой процесс следует

признать *ВОЗМОЖНЫМ В ДАННЫХ УСЛОВИЯХ.*

Поскольку константа равновесия (K) связана с изменением свободной энергии (ΔG) соотношением

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

- где R – универсальная газовая постоянная; T – температура реакции, то соотношение между ΔE и константой равновесия ОВР очевидно: $\Delta E = RT / nF \ln K.$

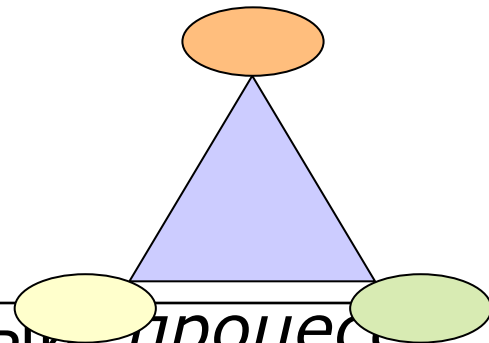
Чем больше разность электродных потенциалов окислителя и восстановителя, тем больше константа равновесия ОВР.



Выводы:

- – окислительно-восстановительный процесс возможен, **если $\Delta E > 0$ (при этом $\Delta G < 0$)**;
- – окислительно-восстановительный процесс протекает тем глубже, то есть с большей константой равновесия, чем больше по своему значению разность ΔE ;
- – процесс невозможен при **$\Delta E < 0$ ($\Delta G > 0$)**.

Для очень большого числа окислительно-восстановительных полуреакций определены стандартные электродные потенциалы и сведены в справочные таблицы.



- Стандартные значения (E°) получены при концентрациях 1 моль/дм³ для всех участников полуреакции, при температуре 298 К, парциальном давлении газообразных компонентов 10⁵ Па, концентрации гидратированных ионов водорода в растворе 1 моль/дм³ (рН = 0). По значению стандартных электродных потенциалов можно предвидеть возможность протекания той или иной реакции в стандартных условиях.
- Электродный потенциал изменяется при отклонении условий (температуры или концентрации) от стандартных. Его значение можно определить по уравнению Нернста:

$$E_{\hat{i}\hat{e}/\hat{a}\hat{n}} = E^{\circ}_{\hat{i}\hat{e}/\hat{a}\hat{n}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\hat{i}\hat{e}}}{a_{\hat{a}\hat{n}}}$$

- где $a_{ок}$ – произведение активностей (концентраций) компонентов окисленной формы в соответствующих степенях; $a_{вос}$ – произведение концентраций компонентов восстановленной формы также в соответствующих степенях.

Возможность же осуществления окислительно-восстановительного процесса определится неравенством $\varphi_{ок} > \varphi_{вс}$, так как при этом $\Delta G < 0$.

Необходимо принять во внимание, что все полученные выводы основаны на термодинамическом подходе и поэтому указывают лишь на принципиальную осуществимость того или иного окислительно-восстановительного процесса.

Реальность его будет определяться действием кинетических факторов, что необходимо учитывать при рассмотрении конкретной ОВР.

Запрещенность ОВР в термодинамическом аспекте безоговорочно означает его реальную неосуществимость.

Но в тех случаях, когда окислительно-восстановительная реакция оказывается возможна с точки зрения электродных потенциалов составляющих ее полуреакций, вопрос о том, протекает ли такой процесс в действительности или не протекает, решают с учетом кинетических факторов.

Окислительно-восстановительные реакции в водных растворах



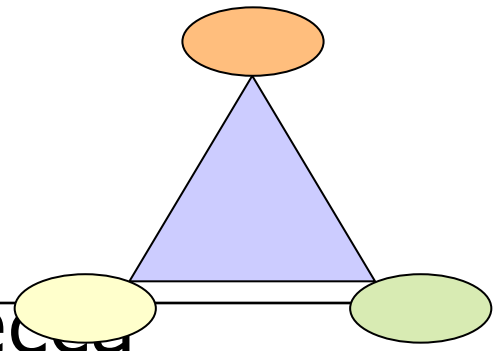
Направление процесса с позиций термодинамики определяется также изменением свободной энергии ΔG , которая связана с разностью электродных потенциалов окислителя и восстановителя ($\Delta E = \varphi_{ок} - \varphi_{вс}$) соотношением:

$\Delta G = - nF\Delta E$, и с константой равновесия (K) соотношением:

$$\Delta G = - RT \ln K.$$

Соотношение между ΔE и константой равновесия ОВР

$\Delta E = RT / nF \ln K$ позволяет оценить глубину протекания процесса: чем больше разность электродных потенциалов окислителя и восстановителя, тем сильнее равновесие смещено в сторону продуктов реакции.



Если условия проведения процесса отличаются от стандартных, то электродный определяется уравнением Нернста.

- В реальных ОВР значение электродного потенциала меняется с течением процесса и зависят от многих факторов:
- *Концентрационные эффекты.*
- *Влияние температуры и давления.*
- *Кислотность среды.*
- *Диаграммы φ – pH.*

Концентрационные эффекты.

Анализ уравнения Нернста показывает, что даже при достаточно большом изменении (уменьшении или увеличении) концентраций компонентов по сравнению с единичными значениями новая величина φ будет мало отличаться от стандартного значения электродного потенциала (φ^0).

Это приводит к важному выводу:

- – если в ОВР разность **$\Delta E. = \varphi_{ок} - \varphi_{вс}$ велика**, то даже при больших изменениях концентраций окислителя и восстановителя их окислительно-восстановительные потенциалы ($\varphi_{ок}$ и $\varphi_{вс}$) будут мало отличаться от соответствующих стандартных значений и новая разность ΔE будет мало отличаться от исходной ΔE^0 , т. е. **концентрационные эффекты практически не изменяют природу** окислительно-восстановительного процесса в целом;
- – если в ОВР разность **$\Delta E. = \varphi_{ок} - \varphi_{вс}$ мала**, то при больших изменениях концентраций окислителя и восстановителя новая разность ΔE будет относительно сильно (вплоть до перемены знака) отличаться от исходной $\Delta E.$ и в этом случае можно ожидать **существенного влияния концентрационных эффектов на природу окислительно-восстановительного процесса** в целом.

- Сильно концентрационные эффекты проявляются в тех случаях, когда концентрация одного из участников окислительно-восстановительного процесса уменьшается на много порядков. К таким явлениям приводит *образование малорастворимых соединений или устойчивых комплексных ионов.*

Уменьшение концентрации окисленной формы приводит к **понижению потенциала электрода, следовательно, к снижению окислительной способности.**

- Например, окислительная способность следующих форм кобальта **Co (II):**
- **Co^{2+} , $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $CoCO_3 \cdot Co(OH)_2$** уменьшается в соответствии со значениями φ^0 , которые составляют
- **$(-0,277) В$, $(-0,42) В$, $(-0,64) В$, $(-0,73) В$.**
- Образование малорастворимых соединений и комплексов **повышает восстановительную способность металлов.** Например, золото не растворяется в воде, но легко растворяется в присутствии цианида калия,
- так как $\varphi_{Au^+/Au} = +1,69 В$, а $\varphi_{[Au(CN)_2]^-/Au} = -0,61 В$.

Влияние температуры и давления.

- На ОВР в водных растворах оказывают влияние многие факторы. **Влияние температуры** на природу этих реакций сравнительно **невелико** (ибо водные растворы существуют в низком температурном интервале) и в типичных случаях выражается лишь в изменении скорости реакции.
- **Еще в меньшей степени** и реже сказывается влияние **давления**.

Кислотность среды.

- Наиболее важным фактором является *кислотность среды* концентрация гидратированных катионов водорода и гидроксид-ионов. Поскольку эти концентрации (моль/дм³) неразрывно связаны друг с другом ионным произведением воды, то используют в качестве важного фактора величину водородного показателя или рН среды.
- Прежде всего, следует выяснить, зависит ли электродный потенциал полуреакции от величины рН, в чем причины такой зависимости и какова качественная взаимосвязь между изменением рН раствора и значением ΔE ОВР.

- Окислительный потенциал полуреакции меняется с изменением рН раствора во всех случаях, когда изменение рН вызывает изменение состояния окисленной и восстановленной формы системы. Например, окислительный потенциал превращения Mn (II) в Mn (VII) в кислом растворе
 - при рН = 0 равен **1,52 В**,
 - в щелочном растворе при рН = 14 он равен **0,40 В**.
- Причина такого изменения состоит в том, что в кислом растворе происходит превращение гидратированных катионов Mn^{2+} в перманганатные анионы, а в щелочном растворе форма существования Mn (II) изменяется, и аналогичному окислению подвергается малорастворимый гидроксид Mn(OH)_2 . Вместо гидратированных катионов водорода в реакции участвуют гидроксид-ионы.
- Все это приводит к тому, что при изменении рН резко изменяются величины **ΔH , ΔS и ΔG** реакции окисления Mn (II) в Mn (VII) . Последнее в свою очередь и объясняет существенное изменение электродного потенциала.

Второй способ

- К такому же выводу можно прийти формальным путем, вычислив φ по уравнению Нернста. В тех случаях, когда при изменении pH раствора не происходит заметного изменения окисленной (восстановленной) формы окислительно-восстановительной системы, потенциал полуреакции практически не зависит от кислотности среды и остается постоянным. Например, электродный потенциал системы
- $$1/2\text{Cl}_2 + 1\bar{e} = \text{Cl}^-$$
- при всех возможных значениях pH водного раствора имеет практически одно и то же значение **(+1,36) В**.

ВЫВОДЫ

- – если при изменении рН водного раствора окислительные потенциалы двух полуреакций, составляющих единый окислительно-восстановительный процесс, инвертируют (противоположно зависят) и величина ΔE ОВР меняет знак, то реакция прекращается;
- – если при изменении рН окислительные потенциалы двух полуреакций в ходе своего неодинакового изменения не инвертируют и, следовательно, разность между ними ΔE не меняет знак, но резко изменяется по своему значению, то происходит сильное изменение константы равновесия ОВР и ранее невозможный процесс оказывается осуществимым;
- – если при изменении рН окислительно-восстановительные потенциалы двух полуреакций практически остаются постоянными или изменяются симбатно (аналогично друг другу), так что разность между ними ΔE существенно не изменяется, то ОВР в целом почти не изменяет своей природы.

С увеличением концентрации водородных катионов **окислительная способность** (особенно кислородсодержащих соединений) нарастает;

- **восстановительная же способность веществ** в водных растворах наиболее эффективно проявляется в щелочных средах, т. е. при повышенных концентрациях гидроксид-ионов.
- Существует еще один важный момент, отражающий влияние кислотности водного раствора на природу ОВР. Речь идет об изменении механизма процесса под влиянием изменяющегося соотношения концентраций H^+ и OH^- - ионов.

Диаграммы $\varphi - \text{pH}$.

- Вода является хорошим растворителем для большинства веществ, которые могли бы быть использованы в ОВР. Поскольку вода может проявлять и окислительные и восстановительные свойства, то необходимо установить, как будет вести себя вода в присутствии веществ, проявляющих окислительно-восстановительную способность.
- Сделать это возможно с помощью диаграммы $\varphi - \text{pH}$ для воды и для исследуемой электрохимической системы.

Очень часто взаимосвязь между кислотностью среды (pH) и окислительно-восстановительными потенциалами (φ) изображают в виде диаграмм $\varphi - \text{pH}$.

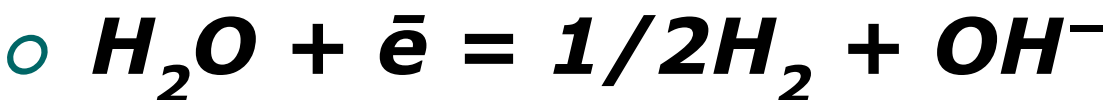
В общем случае, когда все компоненты, кроме H^+ , находятся в стандартном состоянии, уравнение

- Нернста принимает вид:
- $\varphi = \varphi_0 - 0,059 (m/n)\text{pH}$,
- где m – число ионов H^+ в суммарном уравнении; n – число электронов в суммарном уравнении.
- Графически зависимость φ от pH описывается прямой линией с наклоном $[0,059 (m/n)]$.

○ Эти линии характеризуют термодинамическое равновесное состояние рассматриваемой электрохимической системы при изменении pH.

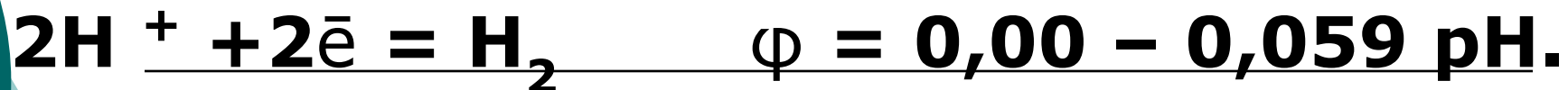
Такую линию легко построить по двум точкам, например, при $\text{pH} = 0$ и $\text{pH} = 14$.

○ *Окислительные* свойства воды описываются полуреакцией:

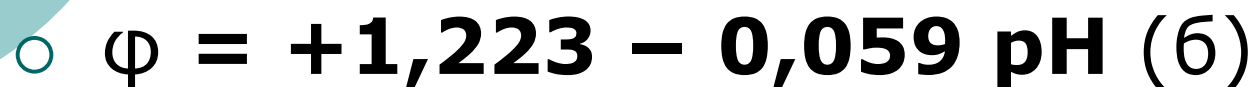
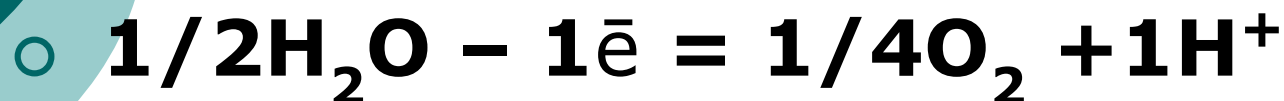


○ **$\varphi = -0,83 - 0,059 \text{ pH} \text{ (a)}$**

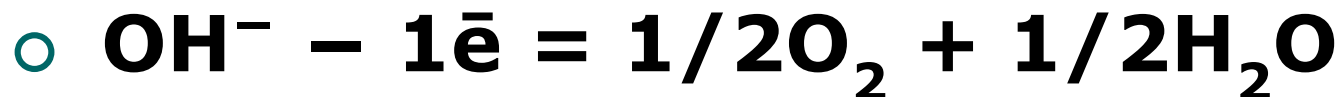
- в кислой среде **восстановление воды** описывается



Восстановительные свойства воды описываются полуреакцией:



- в щелочной среде **окисление воды** описывается




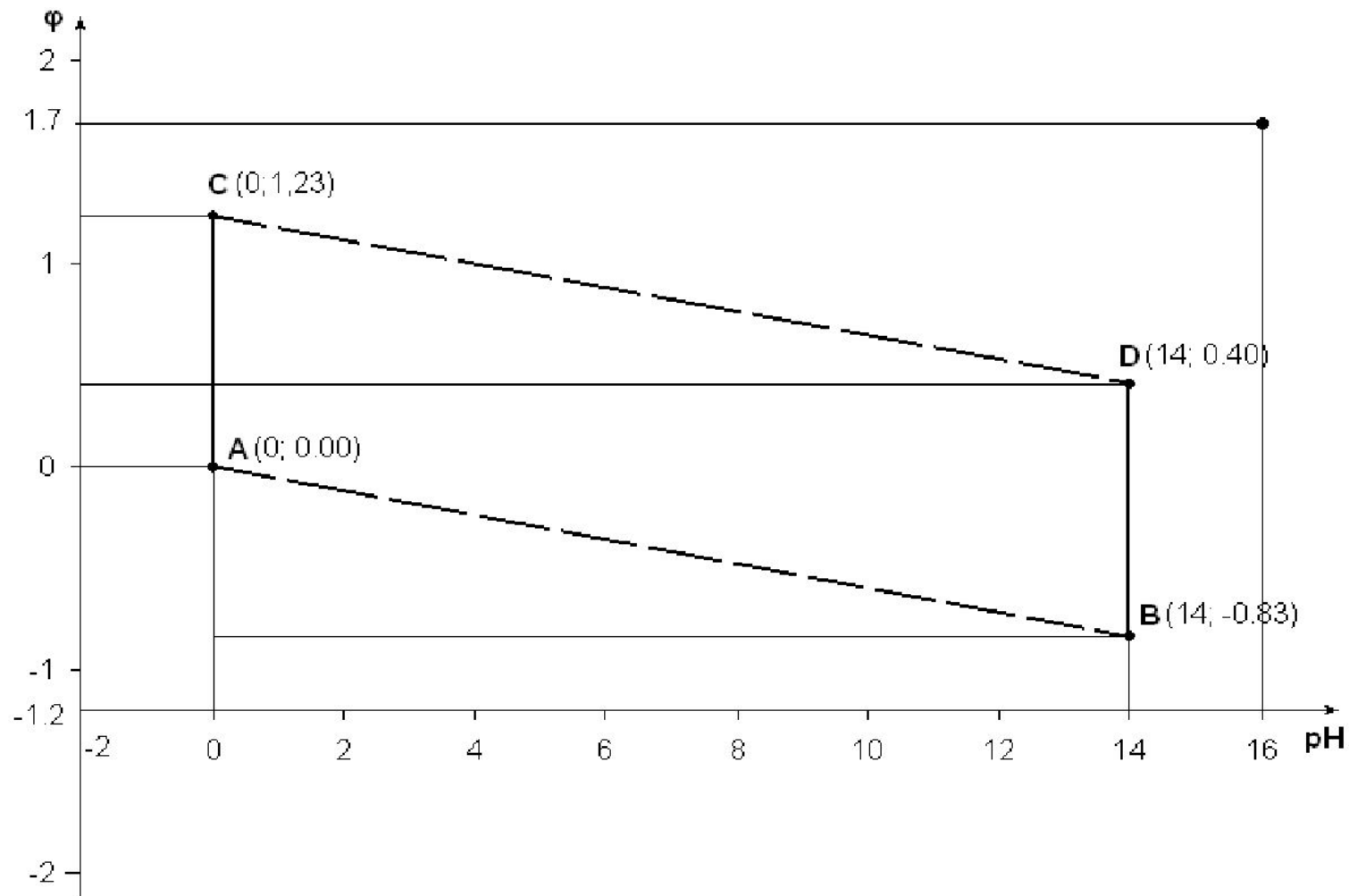
- 
-
- Так как вода проявляет свойства и окислителя и восстановителя, то необходимо предусмотреть возможность окислительно-восстановительного процесса между растворителем - водой и применяемой в синтезе окислительно-восстановительной системой.
 - Для этого строится диаграмма $\varphi - \text{pH}$ для воды.

Диаграмма φ – pH для воды



- По двум точкам с координатами **A** ($\text{pH} = 0$; $\varphi = 0,00$) и **B** ($\text{pH} = 14$; $\varphi = -0,83$) строится линия (а), отвечающая изменению равновесного потенциала восстановления воды (реакция а).
- По двум другим координатам **C** ($\text{pH} = 0$; $\varphi = 1,223$) и **D** ($\text{pH} = 14$; $\varphi = +0,40$) строится линия (б), отвечающая изменению равновесного потенциала окисления воды (реакция б).
- Область, ограниченная параллелограммом **ABCD**, представляет собой область устойчивого состояния воды. Это означает, что любая химически устойчивая в водной среде частица может быть представлена внутри этой области; за пределами же этой области возможно окислительно-восстановительное взаимодействие с растворителем (водой).

- Интервал значений рН на диаграмме $\varphi - \text{pH}$ ограничен областью 0–14, что обусловлено свойствами воды и значительным отклонением коэффициента активности от единицы вне этого ряда.
- Фактически диапазон рН может быть охватывать интервал рН от -2 до 16.
- Ограничения по координате φ на диаграмме накладываются процессами, описываемыми уравнениями (а) и (б), которые соответствуют восстановлению и окислению воды и определяют изменение соответствующих потенциалов как функций рН. Фактически диаграмма лежит в области φ от -1,2 В до 1,7 В.

Выводы

Электрохимические системы, имеющие электродный потенциал (φ_x) **меньший**, чем потенциал восстановления воды, будут взаимодействовать с водой. Иначе, если значение потенциала ниже линии (а), то такие системы **восстанавливают воду до водорода**.

Системы, имеющие электродный потенциал (φ_x) **больше**, чем потенциал восстановления воды, устойчивы в воде. Иначе, если значение электродного потенциала выше линии (а), то такие системы **не вступают в ОВР с водой**.

Электрохимические системы, имеющие электродный потенциал (φ_x) **большой, чем потенциал окисления воды**, будут взаимодействовать с водой. Иначе, если значение потенциала выше линии (б), то такие системы **окисляют воду до кислорода**.

- Системы, имеющие электродный потенциал (ФХ) **меньше, чем потенциал окисления воды устойчивы в воде**. Иначе, если значение электродного потенциала на диаграмме ниже линии (б), то такие системы не вступают в окислительно-восстановительную реакцию с водой.
- Таким образом, потенциал (ФХ) должен быть меньше потенциала воды-окислителя и больше потенциала воды-восстановителя, то есть **потенциал исследуемой системы должен находиться внутри параллелограмма ABCD**. В этом случае ОВР осуществляется без участия растворителя (воды).

Значение диаграмм $\varphi - \text{pH}$

Кроме того, можно построить на фоне параллелограмма **ABCD** линии $\varphi - \text{pH}$ для исследуемой электрохимической системы и определить диапазон устойчивости растворителя к исследуемой электрохимической системе.

Диаграммы $\varphi - \text{pH}$ позволяют **в стандартных условиях установить следующее**:

- границы устойчивости растворителя по отношению к различным электрохимическим системам;
- области существования термодинамически устойчивых частиц;
- возможность протекания реакции диспропорционирования;
- принципиальную возможность ОВ процесса при контакте двух электрохимических систем.
- Диаграммы $\varphi - \text{pH}$ служат для качественной оценки ОВР в водной среде, они компактны, информативны и являются дополнительным способом определения возможности протекания окислительно-восстановительных реакций в водной среде.

Окислительно-восстановительные реакции в неводных растворах

Принципиально окислительно-восстановительные реакции в неводных средах должны протекать так же, как и в водной среде. Но сама возможность осуществления ОВР с участием данных веществ в каком-либо другом растворителе может не сохраняться, что необходимо учитывать при планировании синтеза.

- Замена растворителя, хотя и незначительно, но изменяет электродный потенциал системы. Например, в водной среде литий имеет потенциал $(-3,04)$ В, а в безводном аммиаке $(-2,34)$ В.
- Изменение электродного потенциала (увеличение или уменьшение) по сравнению со стандартным зависит от сольватирующего эффекта растворителя, в котором потенциал измерялся.

○ Несмотря на экспериментальные трудности ОВ потенциалы определены для многих систем в большом числе растворителей.

Если расположить щелочные и щелочноземельные металлы в порядке возрастания электродных потенциалов, определенных в воде и в безводном аммиаке, получаются следующие два ряда металлов:

	Li	K	Rb	Cs	Ba	Sr	Ca	Na	Mg
H_2O	-3,04	-2,93	-2,92	-2,92	-2,90	-2,89	-2,87	-2,71	-2,37
	Li	Sr	Ba	Ca	Cs	Rb	K	Na	Mg
NH_3	-2,37	-2,30	-2,20	-2,17	-2,08	-2,06	-2,04	-1,85	-1,74

Влияние растворителя на диапазон возможных ОВР

Смена растворителя может изменить диапазон возможных ОВР для синтеза. Представленные ряды щелочных и щелочноземельных металлов показывают, как соотношение потенциалов окислительно-восстановительных пар "запрещает" одни ОВР и "разрешает" другие. Например, в воде рубидий более активен, чем кальций, а в аммиаке кальций более активен. Или, в воде калий активнее кальция, а в аммиаке наоборот.

- В большинстве растворителей ОВР протекают по обычной схеме, но в аммиаке и некоторых других растворителях (легкие алифатические амины, простые эфиры типа тетрагидрофурана, легкие спирты), например, щелочные и щелочноземельные металлы ведут себя аномально, что объясняется взаимодействием этих металлов с растворителем по типу ОВР. Аммиачные растворы щелочных и щелочноземельных металлов имеют высокую электропроводность, что свидетельствует о переносе электронов в системе. Такие растворы должны обладать необычайно сильной восстановительной способностью, что наблюдается в действительности и находит отражение на величине ОВ потенциалов.

- В жидком аммиаке можно работать с веществами, которые являются чрезвычайно сильными восстановителями (например со щелочными металлами) и с исключительно сильными окислителями (такими, как перманганаты, озониды, пероксиды).
- В качестве растворителя в окислительно-восстановительных реакциях используются галогеноводороды, которые по своей природе не могут быть индифферентными в ОВР.
- Исследован ряд ОВР в сернистом ангидриде (оксид серы (IV) SO_2 , бесцветный газ с характерным резким запахом. При $-10,5\text{ }^{\circ}C$ сгущается в бесцветную жидкость). Установлено, что обычно сернистый ангидрид в этих реакциях играет роль инертной среды.

ОВР в расплавах

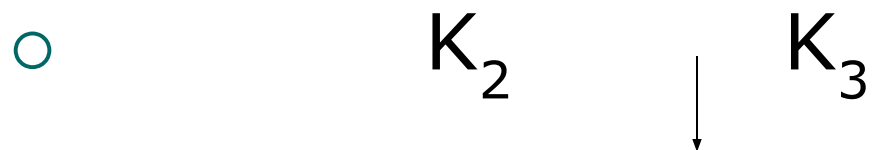
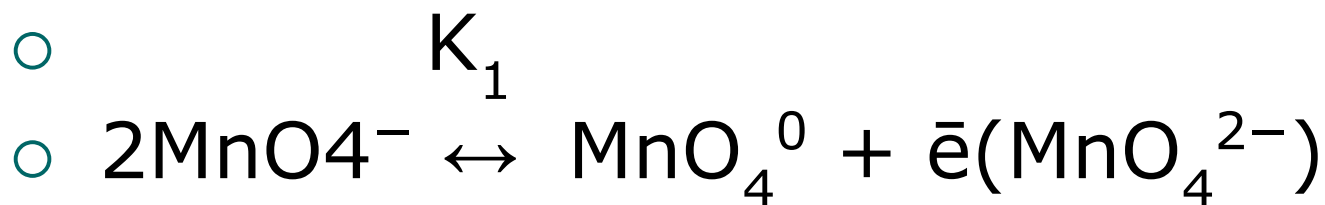
Интересными и перспективными могут быть ОВР в расплавленных солях, которые являются хорошими растворителями для очень многих веществ: от паров неорганических и органических соединений до тугоплавких металлов, включая платину и оксиды. Расплавленные соли для некоторых соединений более удобные растворители, чем обычные, так как концентрации реагирующих компонентов в них могут быть очень большими.

- В качестве растворителей часто используются расплавы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, так как по отношению ко многим окислителям и восстановителям эти системы остаются инертными. На практике предпочитают использовать эвтектические смеси, главным образом в связи с возможностью работать с ними при сравнительно низких температурах, а также потому, что значительно расширяется диапазон потенциалов.
- Так, если разность равновесных потенциалов окислительных и восстановительных процессов для водных растворов при комнатной температуре составляет **1,2 В**, то в эвтектической **смеси ($\text{LiCl} + \text{KCl}$)** при $700\text{ }^\circ\text{C}$ она составляет **3,5 В**, а в ($\text{CsCl} + \text{MgCl}_2$) она **2,8 В**.
- Составлены электрохимические ряды металлов в различных расплавленных электролитах. Уже разработаны промышленные методы, получения электролизом в расплавленных солях большого ряда металлов.

Окислительно-восстановительные реакции в твердой фазе

- Механизмы протекания ОВР в твердой фазе сложны и разнообразны. Моментом для их осуществления, как
 - правило, являются нагревание, облучение (рентгеновское, γ -, свет и т. д.). Большинство из них реализуется только в присутствии катализатора или автокаталитически. Примером ОВР в твердой фазе является термическое разложение перманганата калия:
 - $2\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$.

- Экспериментально доказано, что электронный переход, обуславливающий проводимость, происходит не между катионом и анионом, а внутри анионной подрешетки. В результате в решетке происходит образование узлов, на которых захвачен лишний электрон, и узлов, потерявших электроны и ставших химически нестабильными:



- Исследование разложения перманганата калия, входящего в состав твердого раствора с перхлоратом калия, показало, что часть перманганат-ионов – одиночные ионы, другая часть образует ассоциаты, которые обеспечивают электронный переход с одного анионного узла на другой.
- Из выражения скорости химической реакции

$$V = \frac{K_1 K_3 C}{K_2 [e] + K_3}$$

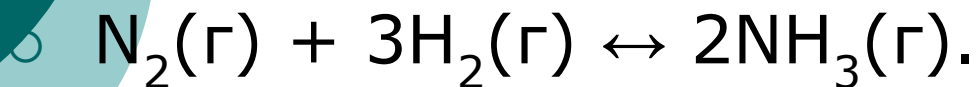
- где C – концентрация ионов MnO_4^- на единицу межфазной поверхности, следует, что факторы, приводящие к увеличению концентрации свободных электронов $[e]$ в решетке перманганата, уменьшают скорость реакции. Наоборот, уменьшение концентрации электронов $[e]$ ускоряет термолиз.

- Экспериментально установлено:
- – добавки некоторых оксидов (CuO , NiO , MnO) ускоряют термолиз перманганата калия;
- – диоксид марганца, выделенный из продуктов термического разложения, также оказывает каталитическое влияние;
- – манганат калия, другой твердый продукт реакции разложения, оказывает ингибирующее действие;
- – реально наблюдаемое каталитическое действие твердых продуктов, образующихся при термолизе перманганата калия, является результирующим того и другого влияния;
- – при термолизе перманганата заряд катиона не изменяется, но его присутствие сильно влияет на скорость процесса.
- На примере одной реакции – термолизе перманганата калия определены общие подходы к изучению природы процесса ОВР в твердой среде. Каждая другая реакция имеет свои особенности.

ОВР в газовой фазе



Классическим примером реакции, в которой вещества – участники процесса – находятся в газовой фазе, является синтез аммиака:



По классификации С. З. Рогинского (Симон Залманович советский физико-химик) синтез аммиака относится к классу реакций окислительно-восстановительного типа, сопровождающихся электронными переходами и катализируемых металлами и полупроводниками, т. е. твердыми телами, обладающими электронной проводимостью, и многие исследователи связывают протекание реакции с заряженными формами хемосорбированных частиц.


Механизм ОВР в газовой фазе

Лимитирующей стадией синтеза аммиака на поверхности железного катализатора является хемосорбция азота, сопровождающаяся образованием отрицательно заряженного комплексного иона азота $[\text{N}_2]^-$. Такие комплексы значительно более реакционно способны, чем N_2 , так как энергия диссоциации

N_2 составляет **942 кДж/моль**,

а энергия диссоциации $[\text{N}_2]^-$ всего **586 кДж/моль**.

- В случае хемосорбции водорода на железном катализаторе образуются положительно заряженные частицы. Таким образом, образование аммиака на железном катализаторе, происходит через взаимодействие противоположно заряженных частиц.



○ Большой теоретический и практический интерес представляет вопрос фиксации азота с применением перекиси водорода. Проблема связывания азота по восстановительному механизму на переходных металлах – детально и глубоко изученная область. Другое направление – окислительная фиксация азота – слабо исследовано. Это реакции в электрической дуге, плазме, под воздействием ионизирующего излучения, все они являются эндо-термическими и требуют значительных энергозатрат, не отличаются высокой селективностью и выходом.

Сопряженные реакции в ОВР в газовой фазе.

Представляет интерес разработка таких химико-технологических процессов, в которых используются принципы сопряженных реакций, позволяющих осуществлять с помощью химической индукции

протекание несамопроизвольной окислительной фиксации азота.

- В сопряженной реакции окислительной фиксации молекулярного азота пероксидом водорода в реакционной зоне образуется оксид азота (I) N_2O (до 19 %), большая часть которого в дальнейшем превращается в азотноватистую кислоту ($H_2N_2O_2$) и в небольших количествах в азотистую и азотную.
- Процесс окислительной фиксации молекулярного азота отличается простотой технологического оформления, протекает в гомогенных условиях, без катализатора, при атмосферном давлении с относительно высоким выходом связанного азота.

Механизмы каталитических реакций окисления

- При обсуждении механизма каталитических окислительно-восстановительных реакций часто используют два подхода:
 - – стадийное протекание процесса с последовательным взаимодействием реагирующих веществ с катализатором (**стадийный механизм**);
 - – одновременное взаимодействие обоих реагирующих веществ с катализатором и между собой (**ассоциативный механизм**).

Сущность стадийного механизма ОВР

- При стадийном механизме предполагается, что каталитический процесс состоит, по крайней мере, из двух стадий, активные комплексы которых включают по одному из реагирующих веществ.
- Чаще всего стадийный механизм применяется к реакциям окисления на *ОКСИДНЫХ катализаторах*. При этом предполагается последовательное протекание следующих двух стадий: взаимодействие окисляемого вещества с кислородом поверхности катализатора, а затем взаимодействие катализатора с окислителем и восстановление стационарного содержания кислорода на поверхности катализатора.

Примеры синтезов со стадийным механизмом

Стадийный механизм характерен для реакций, протекающих при сравнительно высоких температурах (выше 100°C). Он имеет место при окислении водорода на большинстве оксидах металлов 4-го периода, при конверсии оксида углерода на оксидно-железном катализаторе, при окислении метилового спирта в формальдегид и других реакциях.

- Для этих реакций наблюдается равенство скорости каталитической реакции и отдельно измеренных скоростей окисляемого вещества и окислителя с катализатором стационарного состава. Решающее значение для каталитической активности имеет энергия связи кислорода на поверхности катализатора.
- Расширение исследований стадийного механизма ОВР имеет большое значение. Выявление круга реакций, протекающих по стадийному механизму, позволит отдельно определить влияние вариаций состава на скорость отдельных стадий и благодаря этому облегчит выявление общих закономерностей каталитического процесса.

Сущность ассоциативного механизма

Для ассоциативного механизма ОВР (или одновременного взаимодействия с катализатором обоих реагирующих веществ) теоретическим обоснованием служит предположение о взаимной зависимости процессов взаимодействия с катализатором обоих реагирующих веществ, например, в результате противоположных электронных переходов.

- Одновременный (или ассоциативный) механизм характерен для низкотемпературных реакций. В них наблюдается резкое превышение скорости суммарной реакции над скоростями отдельных предполагаемых этапов.

Примеры синтезов с ассоциативным механизмом ОВР

По ассоциативному механизму при низких температурах протекают реакции изотопного обмена, например, кислорода, гомомолекулярный обмен водорода, оксида и диоксида углерода.

К механизму ассоциативного типа склонны оксидные катализаторы, предварительно подвергнутые высокотемпературной обработке, которая приводит к снижению содержания кислорода в приповерхностном слое по сравнению с равновесным содержанием в условиях реакции.

- Низкотемпературный обмен на всех оксидных катализаторах характеризуется низкой энергией активации и малой энтропией активации, протекает без участия кислорода катализатора, отсутствует корреляция между каталитической активностью и энергией связи кислорода, удельная каталитическая активность зависит от условий предварительной обработки и в большинстве случаев резко снижается в результате перегрева в кислороде.