

Enlightenment from the Reaction of Hydrogen Peroxide with Liquid Ammonia

Zhiyong Peng

Chongqing Qiuqing Middle School, Chongqing, 400015, China

Abstract

In the experimental exploration of the process of MnO_2 catalyzing the decomposition reaction of H_2O_2 , the formation of alkaline intermediates was found by accident. The reason can be learned from the reaction of hydrogen peroxide and liquid ammonia: liquid ammonia can promote the deprotonating of H_2O_2 to form a white color solid NH_4OOH , infrared spectroscopy shows that there are NH_4^+ and OOH^- in its solid phase, but OOH^- is very unstable at room temperature and easily decomposes to release O_2 ; therefore, liquid ammonia can accelerate the deprotonation of H_2O_2 to produce O_2 at room temperature. Further experiments have also found that Na_2CO_3 , NaOH and $\text{Cu}(\text{OH})_2$ can also promote the deprotonating of H_2O_2 to produce OOH^- ions, thereby accelerating the decomposition of H_2O_2 to produce O_2 . However, the reaction mechanism of MnO_2 catalyzing the decomposition of H_2O_2 to produce O_2 is slightly different from the above-mentioned mechanism, the paper is elaborated here. The experiments designed in this paper are easy to observe and analyze, and can help cultivate students' abilities of macro identification and micro analysis.

Keywords

unacidified; intermediate product; OOH^- -ion

从过氧化氢与液氨反应中获得的几点启示

彭志勇

重庆市求精中学, 中国·重庆 400015

摘要

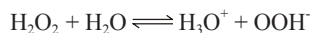
在实验探究 MnO_2 催化 H_2O_2 分解反应的历程中, 意外发现有碱性的中间产物生成。究其原因, 可以从过氧化氢与液氨的反应中获得启示: 液氨能促使 H_2O_2 去质子形成白色固体 NH_4OOH , 红外光谱表明在它的固相中存在 NH_4^+ 及 OOH^- 离子, 但 OOH^- 这种离子在常温时很不稳定, 易分解释放出 O_2 ; 于是, 液氨能在常温时加快 H_2O_2 分解产生 O_2 。进一步通过实验还发现 Na_2CO_3 、 NaOH 以及 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 也能促使 H_2O_2 去质子而产生 OOH^- 离子, 从而加快 H_2O_2 分解产生 O_2 。然而, MnO_2 催化 H_2O_2 分解产生 O_2 的反应机理却与上述历程略有不同, 论文在此进行阐述。论文设计的实验皆易于观察与分析, 能培养学生的宏观辨识与微观探析的能力。

关键词

未经酸化; 中间产物; OOH^- 离子

1 引言

H_2O_2 是一种弱酸, 在 298K 时, 它的第一级电离常数 $K_1=1.55 \times 10^{-12}$, 约与 H_3PO_4 的第三级电离常数相当。



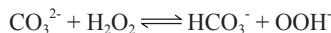
H_2O_2 去质子后可产生 OOH^- (氢过氧根离子), 如在低温下液氨可促使 H_2O_2 去质子而形成白色固体 NH_4OOH , 红外

【课题项目】论文系重庆市普通高中教育教学改革研究课题“基于高中化学学科核心素养的课程资源开发与应用研究”(课题编号: 2017CQJWZ2005)的研究成果。

光谱表明在它的固相中存在 NH_4^+ 及 OOH^- 离子^[1]。试问, OOH^- 在常温下稳定吗? 如果不稳定能分解产生什么物质? 并且还有哪些物质也能促使 H_2O_2 去质子而产生 OOH^- 离子呢? 为此我们进行了以下一系列的探究实验。

2 Na_2CO_3 与 H_2O_2 的反应

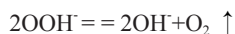
试管里注入 2mL30% 的未经酸化的 H_2O_2 水溶液, 加入 1mL 饱和的 Na_2CO_3 溶液, 静置片刻, 溶液中即有大量的气泡产生(经检验为 O_2)。因为 CO_3^{2-} 也能促使 H_2O_2 去质子而产生 OOH^- 离子, 存在如下反应:



虽然在常温下此反应从理论上计算的进行程度较小:

$$k = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OOH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{k_1(\text{H}_2\text{O}_2)}{k_2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1.55 \times 10^{-12}}{5.61 \times 10^{-11}} \approx 0.0276$$

但由于反应中生成的氢过氧根离子(OOH⁻)在常温时很不稳定,易分解而释放出O₂



从而打破平衡促使以上反应不断向右进行,并且反应一段时间后,产生的气体中除O₂外,还有少量的CO₂气体生成。这又是为什么呢?

作对比实验,试管里注入2mL30%的H₂O₂水溶液,加1mL入饱和的NaHCO₃溶液,静置片刻,溶液中也有大量的气泡产生(经检验为O₂和CO₂的混合气体)。说明HCO₃⁻也能促使H₂O₂去质子而产生OOH⁻离子:



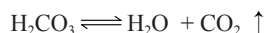
尽管在常温下此反应从理论上计算的进行程度更小:

$$k = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{OOH}^-)}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2)} = \frac{k_1(\text{H}_2\text{O}_2)}{k_1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1.55 \times 10^{-12}}{4.3 \times 10^{-7}} \approx 3.6 \times 10^{-6}$$

同样是因为反应生成的OOH⁻在常温时很不稳定,易分解而释放出O₂:

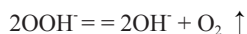
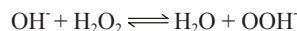


从而打破平衡促使以上反应不断向右进行;且生成的碳酸也易分解释放出CO₂:



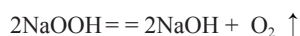
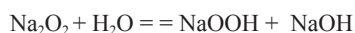
3 NaOH 与 H₂O₂ 的反应

试管里注入2mL30%的H₂O₂水溶液,滴加几滴NaOH的稀溶液,静置片刻,溶液中也能有较多的气泡产生(经检验为O₂):

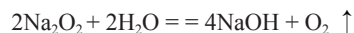


可见,稀的NaOH溶液能加快H₂O₂分解产生O₂;但是,当NaOH溶液浓度较大时,NaOH则可从H₂O₂分子中脱去两个质子而产生O₂²⁻,从而形成过氧化物^[2]。

顺便提及,常温时Na₂O₂与H₂O的反应,极有可能是按以下方式进行:

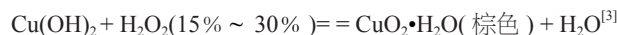


总反应为:



4 Cu(OH)₂ 与 H₂O₂ 的反应

Cu(OH)₂是一种弱碱,能否促使H₂O₂去质子而产生OOH⁻离子呢?查阅文献可知,在0℃时,Cu(OH)₂与H₂O₂反应可生成棕色沉淀CuO₂·H₂O。



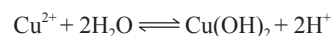
常温时CuO₂·H₂O不稳定易发生分解反应:



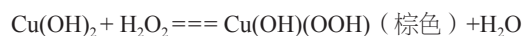
这里的CuO₂·H₂O实质为Cu(OH)(OOH),是由于Cu(OH)₂与H₂O₂反应时,Cu(OH)₂促使H₂O₂去质子而产生OOH⁻离子,并进一步生成棕色沉淀Cu(OH)(OOH)。此物质能在Cu²⁺催化H₂O₂分解的反应历程中以中间产物的形式出现,是由于Cu²⁺水解生成的Cu(OH)₂再与H₂O₂反应的结果。

取2mL30%的未经酸化的H₂O₂水溶液于试管中,滴加几滴未经酸化的Cu(NO₃)₂饱和溶液,溶液中立即有棕色沉淀产生,此棕色沉淀不稳定而分解产生大量气泡,经检验为O₂(如图1所示)。于是,我们将Cu²⁺催化H₂O₂分解的反应历程归纳为:

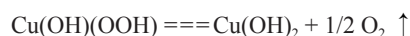
首先是Cu²⁺水解产生Cu(OH)₂:



然后是Cu(OH)₂与H₂O₂反应:



接着Cu(OH)(OOH)不稳定分解:



分解生成的Cu(OH)₂再与H⁺反应回到Cu²⁺:Cu(OH)₂+2H⁺=Cu²⁺+2H₂O



图1 Cu²⁺与H₂O₂的浓溶液反应析出一种棕色沉淀,且有一定量的气泡产生

值得一提的是,Cu(OH)(OOH)分解释放出O₂的反应速率要受到溶液中Cl⁻浓度的强烈影响。在Cu²⁺催化H₂O₂分解反应的过程中,加入少量的NaCl晶体后,可发现释放出O₂的反应速率显著加快!究其原因是Cl⁻与Cu²⁺的配位能力较强,Cl⁻将取代Cu(OH)(OOH)中OOH⁻而使OOH⁻处于自由

移动状态,从而加快了OOH⁻的分解。

5 MnO₂ 与 H₂O₂ 的反应

MnO₂常作H₂O₂分解制取O₂的催化剂,那么MnO₂又能否促使H₂O₂去质子而产生OOH⁻离子呢?让我们来看下一个实验。

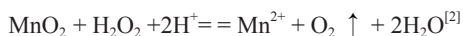
在烧杯中盛100mL3%的未经酸化的H₂O₂水溶液,测定溶液的PH值小于7,略显酸性;加入大约1g MnO₂粉末后,溶液中即有大量的气泡产生,待H₂O₂分解完后,再次测定溶液的PH值,竟然发现此时溶液的PH值约为8.3左右,略显碱性(如图2所示)。



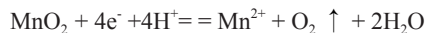
图2 测得MnO₂催化H₂O₂的水溶液反应后的PH值约为8.3左右

MnO₂呈中性,H₂O₂水溶液略显酸性;那是什么原因使略显酸性的H₂O₂水溶液,在以MnO₂作催化剂发生分解反应后的水溶液略显碱性的呢?

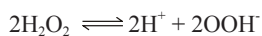
原来在MnO₂催化H₂O₂分解反应过程中,存在以下反应:



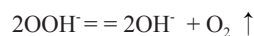
H₂O₂把MnO₂还原为Mn²⁺(1.23V-0.68V=0.55V),Mn²⁺再被H₂O₂氧化为MnO₂(1.77V-1.23V=0.54V)^[4]当H₂O₂把MnO₂还原为Mn²⁺时:



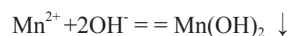
由于此反应需要消耗H⁺,从而促使H₂O₂去质子产生OOH⁻离子:



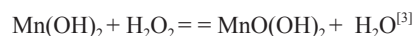
OOH⁻在常温下不稳定而发生分解反应:



生成的OH⁻再与Mn²⁺结合:



并且Mn(OH)₂易与H₂O₂反应:



又由于H₂O₂的分解反应放热而使MnO(OH)₂最终回到MnO₂:



在以上反应历程中,如有部分Mn(OH)₂未能及时被氧化,则能使溶液呈现碱性。

6 结语

综上所述,能促使H₂O₂分解释放出O₂的方式常见有两种。一种是像NH₃、Na₂CO₃、NaOH以及Cu(OH)₂那样能直接使H₂O₂去质子而产生OOH⁻离子,再由不稳定的OOH⁻离子分解释放出O₂;另一种则是像MnO₂那样,电极电势介于1.763V和0.695V之间的电对,其氧化型和还原型物质都将成为H₂O₂分解反应的催化剂^[5]。此外,在H₂O₂把MnO₂还原为Mn²⁺时,MnO₂+4e⁻+4H⁺=Mn²⁺+O₂↑+2H₂O由于消耗溶液中的H⁺也能促使另一部分H₂O₂去质子而产生OOH⁻离子,并能使中间产物Mn²⁺最终能转化回到MnO₂。

参考文献

- [1] 北京师范大学,华中师范大学,南京师范大学,等.无机化学(下册)[M].四版.北京:高等教育出版社,2018.
- [2] 刘怀乐.中学化学教学思维[M].重庆:重庆出版社,2009.
- [3] 马世昌.基础化学反应[M].陕西:陕西科学技术出版社,2003.
- [4] 严宣申,王长富.普通无机化学[M].2版.北京:北京大学出版社,2016.
- [5] 宋天佑,徐家宁,程功臻,等.无机化学(下册)[M].三版.北京:高等教育出版社,2017.