

ИЗРАВНЯВАНЕ НА ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ РЕАКЦИИ С ДВЕ СТЕПЕНИ НА СВОБОДА: ИЗСЛЕДВАНЕ НА ОБЛАСТИТЕ ЗА ИЗБОР НА НЕЗАВИСИМИ ПАРАМЕТРИ

¹Сашка Петкова, ¹Мария Атанасова, ²Александър Захариев

¹Химикотехнологичен и металургичен университет, София

²Технически университет, София

Резюме. Изследвани са възможностите за изравняване на окислително-редукционни реакции, притежаващи две степени на свобода. Подобни реакции могат да бъдат изравнени с неограничен брой набори от взаимно прости стехиометрични коефициенти. Показано е, кои двойки коефициенти могат да бъдат независими параметри и, за разглеждания пример, са намерени областите, в които всяка двойка независими параметри може да получава стойности, така че стехиометричните коефициенти да бъдат положителни.

Keywords: material balance method, redox reactions, two degrees of freedom, independent parameters

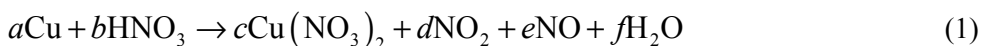
В последното столетие са публикувани голям брой статии, разглеждащи изравняването на химични, най-често окислително – редукционни (редокс), реакции, но все още остават неизяснени въпроси, което се дължи на голямото разнообразие и сложност на редокс процесите. Това се отнася в най-голяма степен за реакции с две или повече степени на свобода т.е. реакции, които зависят от два или повече независими параметри. Известно е, че за реакции с една степен на свобода (един независим параметър) разликата между броя на участващите в реакцията вещества (изходни вещества и продукти) и химичните елементи, включени в тези вещества, е единица или нула. Такива реакции се изравняват с един набор от взаимно прости стехиометрични коефициенти. Когато тази разлика е равна на две или повече, реакциите се характеризират с две или повече степени на свобода и изравняването им зависи от два или повече независими параметри. Преобладават реакции с две степени на свобода (Missen & Smith, 1990; Campanario, 1995; Kolb, 1979; Filgueras, 1992), но е известна и реакция с пет степени на свобода (Jensen, 1987). Реакции с повече от един независим параметър се изравняват с неограничен брой набори от взаимно прости стехиометрични коефициенти. Този факт се обяснява с това,

че уравненията на подобни редокс реакции, така както са записани, не представляват единична реакция, а сума от две или повече едновременно протичащи реакции (Subramanian et al., 1995; Atanassova, 2009). При изравняване на такива реакции е най-удобно да бъде използван методът на материалния баланс (алгебричен метод) (Olson, 1997; Jensen, 2009), тъй като той е най-общ и универсален. Методът на материалния баланс се основава на закона за съхранение на масата на веществата при химични реакции, открит от Лавоазие през 1789 г. Следователно, броят на атомите на всеки елемент в лявата и дясна част на изравнената реакция трябва да бъде равен. При използване на метода, стехиометричните коефициенти на изходните вещества и на продуктите на реакцията се приемат за променливи, след което се съставят алгебрични уравнения, представящи баланса на атомите на всеки елемент в лявата и дясна част на реакцията. Тези уравнения могат да бъдат решени при използване на всеки метод, който дава възможност за решаване на системи от линейни алгебрични уравнения. Лявата страна на системата е матрица, в която всяка колона дава броя на атомите на елементите в дадено химично съединение, а дясната страна е нулевият вектор. Елементите на матрицата, съответстващи на броя на атомите на химичните елементи в съединенията от дясната част на реакцията получават отрицателен знак. Решаването на системата води до получаване на толкова на брой линейно независими уравнения, колкото е броят на химичните елементи. Този подход беше приложен успешно при намиране на стехиометричните коефициенти на много сложна редокс реакция с пет степени на свобода (Petkova et al., 2010).

Тъй като стехиометричните коефициенти са винаги положителни числа, не всяка комбинация от променливи коефициенти може да бъде използвана като независими параметри, но всяка възможна комбинация определя една геометрична област, в която могат да бъдат намерени неограничен брой набори от стойности на независимите параметри, които определят взаимно прости стехиометрични коефициенти, при използването на които се спазва материалният баланс на системата.

В настоящата работа е изследвана редокс реакция с две степени на свобода с цел да бъдат намерени възможните комбинации от двата независими параметъра, както и да бъде показано как могат да бъдат определени пространствените области, различни за всяка двойка независими параметри. Изборът на стойности на двойката параметри от съответната област позволява да бъдат намерени неограничен брой набори от взаимно прости положителни стехиометрични коефициенти.

Описаният подход ще бъде илюстриран със следната реакция



Системата за определяне на стехиометричните коефициенти ($A\vec{x} = \vec{0}$) е

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -2 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 3 & -6 & -2 & -1 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \\ f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{ където } A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -2 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 3 & -6 & -2 & -1 & -1 \end{pmatrix}, \vec{x} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \\ f \end{pmatrix}.$$

Като се използва методът на Гаус, горната система може да бъде преобразувана в еквивалентната система

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & -2 & -1 & -1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \\ f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Тъй като рангът на матрицата е четири, а броят на неизвестните стехиометрични коефициенти е шест, решението на системата зависи от два независими параметъра, на които могат да бъдат приписвани различни стойности при спазване на определени ограничителни условия. Теорията на линейните алгебрични уравнения дава възможност да бъде намерено кои двойки от неизвестните стехиометрични коефициенти могат да бъдат независими параметри. За целта трябва да бъдат изчислени всички възможни детерминанти от ред, равен на ранга на матрицата (в разглеждания пример, детерминантите трябва да бъдат съставени от четири колони и четири реда, тъй като рангът на матрицата е четири). Ако детерминантата е равна на нула, неизвестните коефициенти, чиито колони не са включени в детерминантата, не могат да бъдат независими параметри. Изчисленията показват, че двойките коефициенти (a, c) и (b, d) не могат да бъдат параметри. Всички останали двойки коефициенти могат да бъдат независими параметри. Ако за независими параметри бъдат избрани коефициентите e и f (детерминантата на останалите четири коефициента е различна от нула), решението на системата е:

$$\left(a = \frac{1}{2}e + \frac{1}{2}f, b = 2f, c = \frac{1}{2}e + \frac{1}{2}f, d = -2e + f, e = e, f = f \right).$$

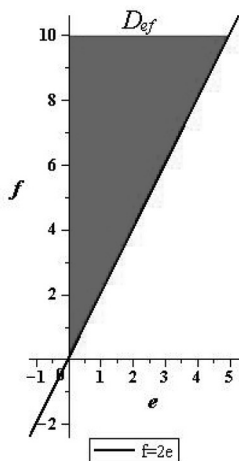
Тъй като стехиометричните коефициенти винаги са положителни, трябва да бъдат взети предвид следните ограничителни условия:

$$\left| \begin{array}{l} \frac{1}{2}e + \frac{1}{2}f > 0 \\ 2f > 0 \\ -2e + f > 0 \\ e > 0 \\ f > 0 \end{array} \right. \quad (2)$$

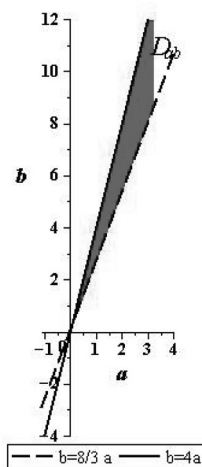
Областта D_{ef} , в която независимите параметри e и f могат да получават стойности, за да останат стехиометричните коефициенти положителни, се определя от системата неравенства (2). Системата (2) е еквивалентна на системата по-долу

$$\left| \begin{array}{l} -2e + f > 0 \\ e > 0 \\ f > 0 \end{array} \right.$$

Последните две неравенства на тази система показват, че областта D_{ef} лежи в първи квадрант на декартовата координатна система, а първото от тях я определя като безкраен триъгълник. Областта D_{ef} е показана на Фиг 1.



Фиг. 1. Област на изменение на параметрите e и f



Фиг. 2. Област на изменение на параметрите a и b

Ако параметрите e и $f \in D_{ef}$, един набор от взаимно прости коефициенти е $a = 2$, $b = 6$, $c = 2$, $d = 1$, $e = 1$, $f = 3$. Други набори са : $a = 5$, $b = 16$, $c = 5$, $d = 4$, $e = 2$, $f = 8$; $a = 3$, $b = 10$, $c = 3$, $d = 3$, $e = 1$, $f = 5$; $a = 7$, $b = 24$, $c = 7$, $d = 8$, $e = 2$, $f = 12$; $a = 7$, $b = 20$, $c = 7$, $d = 2$, $e = 4$, $f = 10$.

Параметри могат да бъдат и коефициентите a и b . Тогава решението на системата $A\vec{x} = \vec{0}$ е:

$$(a = a, b = b, c = a, d = -4a + \frac{3}{2}b, e = 2a - \frac{1}{2}b, f = \frac{1}{2}b).$$

Областта D_{ab} в равнината, в която се изменят параметрите a и b , се определя от системата неравенства

$$\begin{cases} -4a + \frac{3}{2}b > 0 \\ 2a - \frac{1}{2}b > 0 \\ a > 0 \\ b > 0 \end{cases}$$

Областта D_{ab} е също неограничена и е представена на Фиг.2.

Наборът от стехиометрични коефициенти $a = 2$, $b = 6$, $c = 2$, $d = 1$, $e = 1$, $f = 3$ се получава при $e = 1$, $f = 3$, а ако a и b са параметри, той се получава при $a = 2$, $b = 6$.

Освен посочените двойки независими параметри (a, b) и (e, f) , други възможни двойки са: (a, d) , (a, e) , (a, f) , (b, c) , (b, d) , (b, e) , (c, d) , (c, e) , (c, f) , (d, e) , (d, f) , (e, f) .

За конкретната реакция е интересен случаят, когато независими параметри са d и e . Това са коефициентите пред NO_2 и NO . Тогава решението на системата $A\vec{x} = \vec{0}$ е:

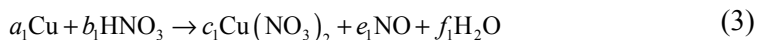
$$(a = \frac{1}{2}d + \frac{3}{2}e, b = 2d + 4e, c = \frac{1}{2}d + \frac{3}{2}e, d = d, e = e, f = d + 2e).$$

Областта D_{de} се определя от системата неравенства

$$\begin{cases} d > 0 \\ e > 0 \end{cases}$$

т.е. областта D_{de} съвпада с първи квадрант. Уравнение (1) може да бъде разглеждано и върху граничните прави на областите, в които се изменят независимите параметри. Граничните прави за областта D_{de} са $d = 0$ и $e = 0$. Това позволява да бъдат разгледани поотделно двете реакции, представени сумарно с уравнение (1):

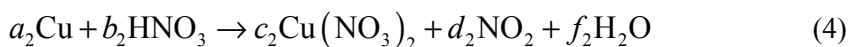
Реакция 1. Ако $d = 0$ и $e \neq 0$, оксидът NO_2 не се получава при взаимодействието на Cu с HNO_3 (получава се само NO). В такъв случай реакция (1) придобива вида:



В уравнение (3) участвуват отново четири елемента, но пет съединения. В такъв случай наборът от взаимно прости коефициентите на уравнение (3) е единствен, т.е.

зависи от един параметър. Тогава $a_1 = \frac{3}{2}e_1$, $b_1 = 4e_1$, $c_1 = \frac{3}{2}e_1$, $e_1 = e_1$, $f_1 = 2e_1$. При $e_1 = 2$ се получават целочислени коефициенти: $a_1 = 3$, $b_1 = 8$, $c_1 = 3$, $e_1 = 2$, $f_1 = 4$.

Реакция 2. Ако $e = 0$ и $d \neq 0$, оксидът NO не се получава при взаимодействието на Cu с HNO₃ (получава се само NO₂). В такъв случай реакцията (1) придобива вида:



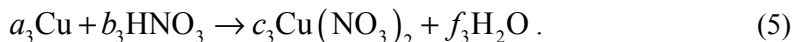
Единственият набор от стехиометрични коефициенти е $a_2 = \frac{1}{2}d_2$, $b_2 = 2d_2$, $c_2 = \frac{1}{2}d_2$, $d_2 = d_2$, $f_2 = d_2$ т.е. при $d_2 = 2$ се получава $a_2 = 1$, $b_2 = 4$, $c_2 = 1$, $d_2 = 2$, $f_2 = 2$.

За областта D_{ef} граничните прави са $e = 0$ и $f = 2e$. Върху правата $e = 0$ (ординатната ос на Фиг.1), уравнение (1) се редуцира до уравнение (4). Наборът от стехиометрични коефициенти $a_2 = 1$, $b_2 = 4$, $c_2 = 1$, $d_2 = 2$, $f_2 = 2$ на уравнение (4) се получава от набора на коефициентите на уравнение (1) при $e = 0$ и $f = 2$.

Върху правата $f = 2e$ (по-плътната линия на Фиг.1) $d = -2e + f = 0$. Тогава при $e = 2$ се получава наборът от коефициенти $a_1 = 3$, $b_1 = 8$, $c_1 = 3$, $e_1 = 2$, $f_1 = 4$. Стойността $d = 0$ показва, че оксидът NO₂ не е продукт на реакцията. Тогава уравнение (1) се редуцира до уравнение (3).

И при реакция (2), и при реакция (3) (уравнение (1) се разглежда върху границите на съответната област на изменение на параметрите) решението на системата за определяне на коефициентите зависи само от един параметър и този параметър се изменя в интервала, който е проекция на областта върху координатните оси. Тези проекции са положителната част на абсцисната или ординатната оси.

Реакция 3. Началото на координатната система т.е. точката $(e, f) = (0, 0) = (a, b)$ е гранична точка на областта D_{ef} и на D_{ab} . За тази точка при взаимодействието на Cu с HNO₃ не би трябвало да бъдат получени нито NO₂, нито NO. Тогава уравнение (1) ще се превърне в уравнението

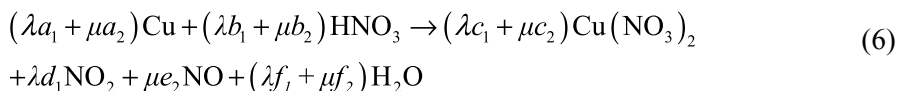


Тъй като в уравнение (5) броят на химичните елементи е равен на броя на химичните съединения, матрицата A е квадратна, т.е. системата $A\vec{x} = \vec{0}$ съдържа равен брой уравнения и неизвестни, но детерминантата на A е различна от 0.

$$\det A = \begin{vmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 3 & -6 & -1 \end{vmatrix} = 2 \neq 0$$

От теорията на линейните алгебрични уравнения е известно, че единственото решение на такава система е нулевото решение, т.е. няма набор от ненулеви стехиометрични коефициенти. Следователно такава реакция е невъзможна.

Както беше посочено по-горе, реакциите с две степени на свобода са резултат от едновременното протичане на две реакции. Следователно, ако уравнението на реакция (3) бъде умножено с коефициент $\lambda > 0$, а уравнението на реакция (4) – с коефициент $\mu > 0$, след което уравненията бъдат сумирани, ще бъде получено формалното уравнение



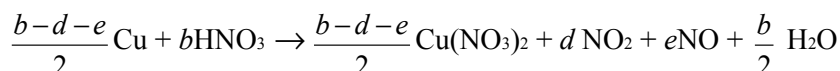
което в действителност съвпада с уравнение (1). За всеки набор от стехиометрични коефициенти на уравнение (1) съществуват единствени числа $\lambda > 0$ и $\mu > 0$ такива, че коефициентите на уравнение (6) са равни на тези на уравнение (1). Например при $\lambda = 1$ и $\mu = 2$ от набора стехиометрични коефициенти $a_1 = 3$, $b_1 = 8$, $c_1 = 3$, $e_1 = 2$, $f_1 = 4$ на (3) и от набора $a_2 = 1$, $b_2 = 4$, $c_2 = 1$, $d_2 = 2$, $f_2 = 2$ на уравнение (4) се получава наборът $a = 5$, $b = 16$, $c = 5$, $d = 4$, $e = 2$, $f = 8$ на (1), а при $\lambda = 2$ и $\mu = 1$ от същите набори на (3) и на (4) се получава наборът $a = 7$, $b = 20$, $c = 7$, $d = 2$, $e = 4$, $f = 10$ на (1).

Тези резултати показват, че за дадено уравнение могат да се разглеждат възможните му “гранични” уравнения, да се намерят стехиометричните им коефициенти (което е по-лесна задача) и коефициентите на даденото уравнение да се получат като произволна линейна комбинация с положителни коефициенти на комбинацията.

Методът на материалния баланс е общ и универсален метод и може да бъде използван без формални допускания. В сравнение с популярните методи на електронния баланс и полуреакциите, той предлага по-големи възможности за изравняване на редокс реакции с две и повече степени на свобода (Dukov & Atanassova, 2011),

а понякога е и единствения приложим метод (Petkova et al., 2010). Въпреки това той се използва рядко в химичната практика. Основните критики са, че при него се прилага „математика, а не химия” (Kolb, 1979; Olson, 1997) и че е необходимо да бъдат решавани системи от няколко линейни алгебрични уравнения.

Математичните изчисления могат да бъдат улеснени значително, ако бъде използвана модифицирана форма на метода на материалния баланс, при която неизвестни стехиометрични коефициенти се приписват не на всички, а само на част от химичните съединения, участващи в реакцията. Коефициентите на останалите съединения се извеждат от въведените коефициенти (Petkova et al., 2011). Най-често е достатъчно да бъдат въведени два или три неизвестни стехиометрични коефициента, което изисква (при реакция с две степени на свобода и три въведени стехиометрични коефициента) да бъде съставено само едно елементарно алгебрично уравнение. Ако за разглежданата реакция (1) на HNO_3 , NO_2 и NO бъдат приписани стехиометрични коефициенти b , d и e , коефициентите пред Cu , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и H_2O , изведени въз основа на b , d и e ще бъдат съответно $\frac{b-d-e}{2}$, $\frac{b-d-e}{2}$ и $\frac{b}{2}$. Тогава уравнение (1) ще придобие вида



За да бъдат намерени неизвестните стехиометрични коефициенти е достатъчно да бъде съставено едно алгебрично уравнение, даващо баланса на кислородните атоми в лявата и дясна част на реакцията. Уравнението е

$$3b = 6 \frac{b-d-e}{2} + 2d + e + \frac{b}{2},$$

откъдето се получава, че

$$b = 2d + 4e.$$

Независими параметри, на които могат да бъдат давани различни стойности,

са d и e . Ако $d = 1$ и $e = 1$, тогава $b = 6$ и $\frac{b-d-e}{2} = 2$. Изравнената реакция придобива вида



Ако $d = 4$ и $e = 2$, при прилагане на същата процедура, се получава още един набор от взаимно прости стехиометрични коефициенти и изравнената реакция е



По същия начин могат да бъдат получени неограничен брой набори от взаимно прости стехиометрични коефициенти. Ясно е, че оригиналният метод на материалния баланс и посочената модификация на метода водят до еднакви резултати, но

опростените математични процедури позволяват по-лесно и бързо изравняване на редокс реакции. От друга страна, както беше показано, прилагането на пълната процедура дава възможност да бъде намерено кои двойки стехиометрични коефициенти могат да бъдат независими параметри и да бъде направен анализ кои са реакциите с една степен на свобода, протичащи паралелно, в резултат на което е получено уравнението на реакцията с две степени на свобода.

ЛИТЕРАТУРА

- Atanassova, M. (2009). An alternative method for oxidation-reduction reactions balancing. *Chemistry*, 18, 280 – 285 [In Bulgarian].
- Campanario, J.N. (1995). Automatic balancing of chemical equations. *Computers Chem.*, 19, 85 – 90.
- Dukov, I. & Atanassova M. (2011). A comparative study of the material balance method and oxydation number method in balancing complex redox reactions. *Chem. Educator*, 16, 267 – 271.
- Filgueras, C.A.L. (1992). Balancing a chemical equations: what does it mean? *J. Chem. Educ.*, 69, 276 – 277.
- Jensen, W.J. (1987). Unbalanced chemical equation. *J. Chem. Educ.*, 64, 646.
- Jensen, W.J. (2009). Balancing redox equations. *J. Chem. Educ.*, 86, 681 – 682.
- Kolb, D. (1979). More on balancing redox equations. *J. Chem. Educ.*, 56, 181 – 184.
- Missen, R.W. & Smith, W.R. (1990). The permanganate-peroxide reaction: illustration of a stoichiometric restriction. *J. Chem. Educ.*, 67, 876 – 877.
- Olson, J.A. (1997). An analysis of the algebraic method for balancing chemical reactions. *J. Chem. Educ.*, 74, 538 – 542.
- Petkova, S., Atanassova, M. & Dukov, I. (2010). Balancing of a complex redox equation using the technique of material balance. *Chemistry*, 19, 141 – 144.
- Petkova, S., Atanassova, M. & Dukov, I. (2011). A modified form of the material balance method applied to redox equations depending on two degrees of freedom. *Chemistry*, 20, 67 – 75.
- Subramanian, R.N., Goh, K. & Chia, L.S. (1995). The relationship between the number of elements and the number of independent equations of elemental balance. *J. Chem. Educ.*, 72, 894.

BALANCING REDOX REACTIONS DEPENDING ON TWO DEGREES OF FREEDOM: INVESTIGATION OF THE DOMAINS FOR SELECTION OF THE INDEPENDENT PARAMETERS

Abstract. The possibilities for balancing redox reactions depending on two degrees of freedom have been investigated. Similar reactions can be balanced with unlimited sets of non integer stoichiometric coefficients. The pairs of coefficients that can be independent parameters as well as the domains in which their values can be changed in order to obtained positive stoichiometric coefficients were determined.

Dr. Sashka Petkova (corresponding author)

Department of Mathematics
University of Chemical Technology and Metallurgy
8 Kl. Okhriski Blvd., 1756 Sofia, Bulgaria
E- mail: petkova@uctm.edu

Dr. Maria Atanassova

Department of General and Inorganic Chemistry
University of Chemical Technology and Metallurgy
8 Kl. Okhriski Blvd., 1756 Sofia, Bulgaria
E-mail: ma@uctm.edu

Dr. Alexander Zahariev

Department of Chemistry
Technical University of Sofia
8 Kl. Okhriski Blvd., 1000 Sofia, Bulgaria
E-mail: alexs_zahariev@yahoo.com