

СРАВНИТЕЛНА ОЦЕНКА НА МЕТОДИТЕ ЗА ИЗРАВНЯВАНЕ НА ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ РЕАКЦИИ: ПРЕДИМСТВА И НЕДОСТАТЪЦИ

И. Л. Дуков

Химикотехнологичен и металургичен университет – София

Резюме. Коментирани са предимствата и недостатъците на най-популярните методи за изравняване на окислително-редукционни (редокс) реакции, подкрепени с подходящи примери. Въпреки някои недостатъци и ограничения методите на електронния баланс и полуреакциите могат да бъдат използвани за изравняване на голям брой редокс реакции. Известно предимство има методът на електронния баланс, тъй като при него не е задължително (както при метода на полуреакциите) реакцията да протича във водна среда. Най-универсален е методът на материалния баланс, основан на закона за съхранение на масата на веществата при химичните реакции. Методът може да бъде използван за изравняване на реакции от всякакъв тип. Удобно е да бъде използвана модифицираната форма на метода, която позволява да бъдат намалени математическите операции и да бъде съкратено времето за изравняване на реакциите.

Keywords: redox reactions, oxidation number method, half reactions method, material balance method

За изравняване на окислително-редукционни (редокс) реакции най-често се използват методите на електронния баланс и на полуреакциите. Най-малко популярен, макар и най-универсален, е методът на материалния баланс (алгебричен метод), тъй като приложението му е свързано с решаване на системи от алгебрични линейни уравнения.

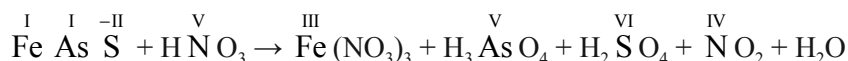
Целта на настоящата работа е да анализира тези методи, като посочи предимствата и недостатъците на всеки от тях и по този начин да даде възможност за избор на най-подходящия метод за изравняване на всяка конкретна реакция.

Метод на електронния баланс

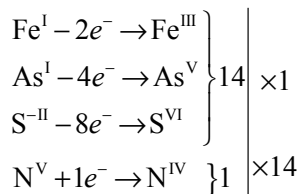
Методът на електронния баланс се основава на факта, че в редокс процесите броят на отдадените от редуктора и приетите от окислителя електрони трябва

да бъде равен. За целта се използват степените на окисление на окислителя и редуктора. Според номенклатурните правила на Международния съюз по чиста и приложна химия (IUPAC) от 2005 г. степен на окисление на елемент се записва с римска цифра като горен десен индекс при символа на елемента. При положителни степени на окисление към римската цифра не се добавя знак плюс, а при отрицателни – пред римската цифра се поставя знак минус. Нулева степен на окисление се записва с арабска цифра нула. Ако съединението съдържа еднакви атоми, които не са свързани с химична връзка, тези атоми имат еднаква степен на окисление. Например в $K_2Cr_2O_7$ степента на окисление на двата атоми хром е VI. Химичната връзка между еднакви атоми не води до принос в степента на окисление. Например в пероксидната група ($-O-O-$) степента на окисление на кислородните атоми е $-I$, а йонният заряд на групата е $2-$ (O_2^{2-}). Йонни заряди се записват с арабска цифра като десен горен индекс при символа на елемента или групата. Знак плюс или минус се поставя задължително след заряда (Дуков, 2009).

Степените на окисление не са реални, а само привидни заряди на съответните атоми. Експериментално е доказано, че зарядът на $P_2O_7^{4-}$ е минус четири, но няма доказателство, че реалният заряд на фосфора е $5+$. Реалните заряди се различават значително от привидните, определени чрез степените на окисление. Това е един от недостатъците на метода. Въпреки че степените на окисление имат формален характер, използването им позволява чрез метода на електронния баланс да бъдат изравнявани почти всички редокс реакции. Тъй като методът се базира на баланса на отдадените и приетите електрони, понякога е възможно на някои елементи да бъдат приписвани нехарактерни и даже абсурдни степени на окисление. Например в реакцията



е логично да бъде прието, че Fe и As в FeAsS проявяват първа положителна степен на окисление (макар че за тях това не е типична степен на окисление), тъй като в сулфидите сярата проявява степен на окисление $-II$. В такъв случай схемата на електронния баланс е



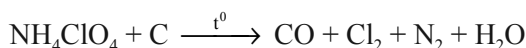
Към 14-те молекули HNO_3 , които участват в редокс реакцията, трябва да бъдат прибавени 3 молекули HNO_3 , участващи в образуване на $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, и коефициентът става равен на 17. Изравнената реакция е



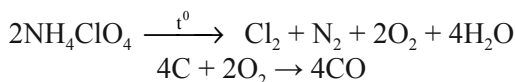
Същият резултат (14 отдадени от FeAsS електрона) ще бъде постигнат, ако (при спазване на електронеутралността на съединението) на Fe, As и S бъдат приписани съвсем различни и необичайни степени на окисление – например Fe^{II} , As^0 , $\text{S}^{-\text{II}}$; Fe^{I} , As^0 , $\text{S}^{-\text{I}}$; Fe^0 , As^0 , S^0 ; $\text{Fe}^{-\text{I}}$, $\text{As}^{-\text{I}}$, S^{II} ; $\text{Fe}^{-\text{II}}$, $\text{As}^{-\text{II}}$, S^{IV} и т.н. Ясно е, че във всички случаи схемата на електронния баланс ще има същия вид.

Подобен резултат – възможност за изравняване на дадена реакция чрез приписване на необичайни степени на окисление на елементите при спазване на електронеутралността на съединението, може да бъде постигнат винаги когато два или повече елемента от дадено съединение участват в редокс реакция.

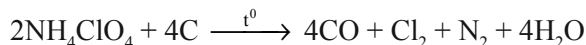
Неголям брой реакции не могат да бъдат изравнени директно чрез метода на електронния баланс. Реакцията (Дафинова et al., 2000)



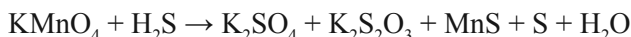
може да бъде изравнена, ако бъде представена като две последователно протичащи реакции



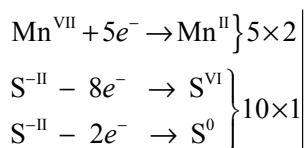
След сумиране на двете реакции се получава



Реакцията (Дуков, 2000)



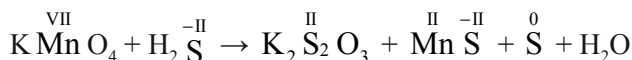
също не може да бъде изравнена директно и трябва да бъде разделена на две реакции, които след изравняване да бъдат сумирани. Едната реакция и схемата на електронния баланс са дадени по-долу:



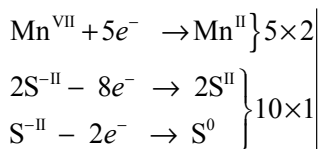
При тази реакция един атом S(–II) се превръща в S(VI), а втори – в S(0). Освен това други два атома S(–II) не променят степента си на окисление и образуват две молекули MnS. Следователно коефициентът пред H₂S трябва да бъде 4. Изравнената реакция е



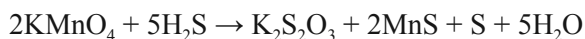
Втората реакция е



Схемата на електронния баланс е

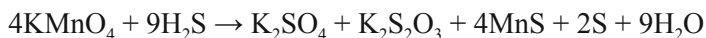


Тук два атома S(–II) се превръщат в S(II), а един атом S(–II) – в S(0). В допълнение два атома S(–II) не променят степента си на окисление, като образуват две молекули MnS. Следователно коефициентът пред H₂S е 5. Изравнената реакция е



Съединението $K_2S_2O_3$ може да бъде представено и по друг начин: $K_2 \overset{IV}{S} \overset{0}{O}_3 \cdot \overset{0}{S}$. Тогава един атом S(–II) ще се превърне в S(II), а два атома S(–II) – в S(0). Общият брой на отдадените електрони отново ще бъде 10 и схемата на електронния баланс няма да се промени.

Сумата от двете изравнени реакции дава изравненото общо уравнение



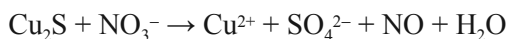
Някои особености при прилагане на метода на електронния баланс са посочени в публикация на Atanassova & Dukov (2006) и Atanassova (2009).

Метод на полуреакциите

При прилагане на метода редокс уравненията се записват в йонна форма, след което се съставят полуреакциите на окисление и редукция. Полуреакциите включват частиците, които проявяват окислителни и редукционни свойства и приетите и отдадени от тях електрони. В полуреакциите участват и частиците, които характеризират средата (H^+ , OH^- , H_2O). Частиците, които не могат да бъдат записани като йони (слаби електролити, газове, утайки), се записват като молекули. След съставяне на полуреакциите те се умножават с подходящи коефициенти, за да се получи баланс на приетите и отдадени електрони, и се сумират.

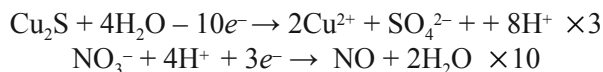
Ясно е, че методите на електронния баланс и полуреакциите си приличат, тъй като и в двата случая се търси баланс на електроните. Разликата е в това, че при съставяне на полуреакциите се използват реални заряди на йоните вместо формалните степени на окисление.

Трудности при прилагане на метода се появяват при определяне на електроните, отдадени от слаби електролити, понеже отново трябва да се използват степени на окисление. В реакцията



отдадените от Cu_2S електрони могат да бъдат определени от схемите: $2Cu^I - 2e^- \rightarrow 2Cu^{II}$, $S^{II} - 8e^- \rightarrow S^{VI}$ (общо 10 електрона). И в този случай, както при реакцията на $FeAsS$ и HNO_3 , ще бъде получен същият резултат (10 отдадени електрона), ако на Cu и S бъдат приписани необичайни степени на окисление – например Cu^0 и S^0 или даже Cu^{-II} и S^{IV} , а има и други възможности.

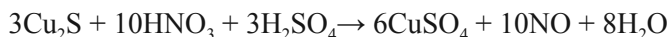
Двете полуреакции имат вида



След умножаване на полуреакциите с посочените коефициенти и сумирането им се получава



При записване на реакцията в молекулна форма в лявата и дясната част на реакцията трябва да бъдат добавени по 3 йона SO_4^{2-} . Изравнената реакция има вида



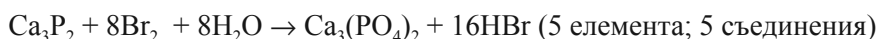
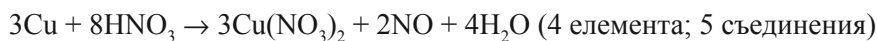
Ясно е, че превръщането на изравнената йонна реакция в молекулна форма понякога води до затруднения, но най-същественит недостатък на метода е, че той може да бъде прилаган само когато реакцията протича във водна среда.

Метод на материалния баланс (алгебричен метод)

Методът се основава на закона за съхранение на масата на веществата при химичните реакции, открит от Лавоазие през 1789 г. Следователно изравнената реакция трябва да съдържа равен брой атоми от всеки елемент в лявата и дясната си част. При прилагане на метода стехиометричните коефициенти се представят като неизвестни величини. Те могат да бъдат намерени след съставяне и решаване на система от линейни алгебрични уравнения, даващи баланса на атомите на всеки елемент. Методът може да бъде използван не само при редокс реакции, но и при реакции от всякакъв тип, от което следва, че той е най-универсалният метод. Полезността на метода е отбелязана в редица публикации (Jensen, 2009; Olson, 1997; Subramanian et al., 1995; Filgueras, 1992; Petkova, 2010). Независимо от това методът на материалния баланс не е особено популярен. Основната причина е необходимостта от решаване на система от алгебрични уравнения (понекога 5, 6 и даже повече), което е трудоемко и отнема време (Kolb, 1979; Campanario, 1995). За да бъде избегнат този проблем, неотдавна беше предложена модифицирана форма на метода на материалния баланс (Petkova, 2011), която позволява да бъде намален броят на алгебричните уравнения най-често до едно или две. Това се постига, като неизвестни са не всички стехиометрични коефициенти, а само част от тях (обикновено два или три). Останалите коефициенти се определят от тези неизвестни

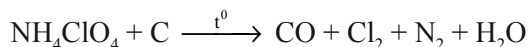
коефициенти при спазване на материалния баланс. Това дава възможност реакцията да бъде изравнена чрез съставяне на едно или две алгебрични уравнения, чието решение е много лесно.

Най-често в химичните реакции броят на реагентите и продуктите на реакцията се различава от броя на участващите химични елементи с единица, но има случаи, когато те са равни. Примери са посочени по-долу:

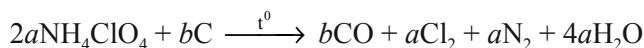


Всички реакции от този тип се изравняват с един набор от стехиометрични коефициенти.

Предимствата на модифицираната форма на метода на материалния баланс проличават ясно при изравняване на реакцията



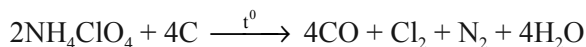
Беше показано, че тази реакция не може да бъде изравнена директно чрез метода на електронния баланс. Не може да бъде използван и методът на полуреакциите, тъй като реакцията не протича във водна среда. В същото време тя може да бъде изравнена лесно при използване на метода на материалния баланс. Ако на NH_4ClO_4 и C бъдат приписани неизвестните коефициенти $2a$ и b , за да бъде спазен материалният баланс, коефициентите пред Cl_2 , N_2 и H_2O ще бъдат равни на a , a и $4a$, а коефициентът пред CO – на b . Тогава реакцията ще придобие вида



При този вид на реакцията липсва само балансът на кислородните атоми, поради което е необходимо да бъде съставено само едно алгебрично уравнение, даващо баланс на тези атоми, а именно

$$\text{O: } 8a = b + 4a, \text{ откъдето } b = 4a.$$

След заместване на b с $4a$ и съкращаване на a изравнената реакция придобива вида

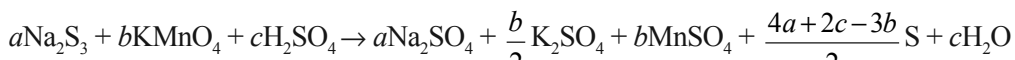


Когато разликата между броя на участващите в реакцията химични съединения и броя на химичните елементи е две или повече, редокс реакциите могат да бъдат изравнявани с неограничен брой набори от непропорционални стехиометрични коефициенти. Това се дължи на факта, че в подобни реакции два или повече стехиометрични коефициента са независими параметри, т.е. те могат да приемат различни стойности при спазване на условието всички коефициенти да имат положителни стойности. Най-често разликата между броя на химичните съединения и химичните елементи е две и независимите параметри са два, но са известни и реакции с по-голям брой независими параметри (Zahariev, 2013).

Реакцията (Свиридов et al., 1978)



включва 6 химични елемента и 8 съединения. Изравняването на реакцията зависи от два независими стехиометрични коефициента. Ако коефициентите пред Na_2S_3 , KMnO_4 и H_2SO_4 са съответно a , b и c , за да бъде спазен материалният баланс, коефициентите пред Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MnSO_4 , S и H_2O ще бъдат съответно a , $b/2$, b , $\frac{4a+2c-3b}{2}$ и c . След въвеждане на тези коефициенти се получава



Неизравнен е само броят на кислородните атоми, поради което е достатъчно да бъде съставено едно алгебрично уравнение

$$\text{О: } 4b + 4c = 4a + 4\frac{b}{2} + 4b + c, \text{ откъдето } c = \frac{4a+2b}{3}.$$

В този случай независими параметри са коефициентите a и b , но е възможно, ако неизвестни коефициенти се припишат на други съединения, независимите параметри да бъдат други. Тук условие за получаване на положителни стойности на стехиометричните коефициенти е $4a + 2c > 3b$. Ако на коефициентите a и b се приписват различни числени стойности при спазване на горното условие, могат да бъдат получени неограничен брой набори от непропорционални стехиометрични коефициенти. Например, ако $a = 1$ и $b = 1$, $c = 2$. Тогава коефициентът пред сярата $\frac{4a+2c-3b}{2}$ ще бъде равен на $\frac{5}{2}$. След въвеждането на тези стойности и привеж-

дане към целочислени коефициенти изравнената реакция има вида



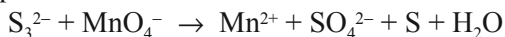
Друг набор от стехиометрични коефициенти може да бъде получен, ако $a = 2$ и $b = 1$. Тогава $c = \frac{10}{3}$, а коефициентът пред сярата ще бъде равен на $\frac{35}{6}$. След преход към целочислени стойности изравнената реакция има вида



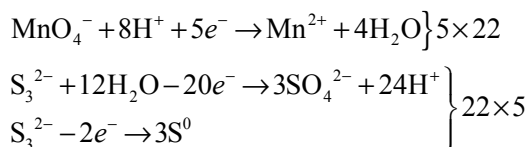
По аналогичен начин могат да бъдат получени неограничен брой набори от стехиометрични коефициенти.

За да бъдат сравнени трите метода, горната реакция ще бъде изравнена при използване и на методите на полуреакциите и на електронния баланс.

В йонна форма на реакцията се записва по следния начин



Тъй като йонът S_3^{2-} може да бъде окислен както до SO_4^{2-} , така и до S , полуреакциите имат вида



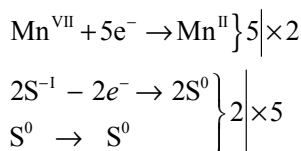
След умножение с посочените коефициенти и сумиране изравнената реакция е



Ясно е, че методът дава възможност реакцията да бъде изравнена с един набор от стехиометрични коефициенти.

При изравняване на реакцията при използване на метода на електронния баланс трябва да бъде взето предвид, че Na_2S_3 съдържа верига от серни атоми ($\text{S}^{-\text{I}}-\text{S}^0-\text{S}^{-\text{I}}$). Това позволява да бъдат съставени три схеми на електронния баланс:

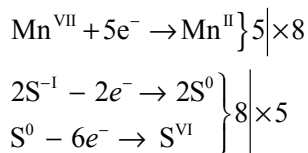
Първи вариант



Изравнената реакция е



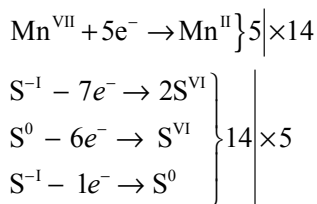
Втори вариант



Реакцията, изравнена с втори набор от коефициенти, е



Трети вариант



Реакцията, изравнена с трети набор от коефициенти, е



Други набори от стехиометрични коефициенти могат да бъдат получени, ако една, две или и трите изравнени реакции бъдат умножени с произволни коефициенти, след което да се сумират. Ако коефициентите на първия вариант на изравнената реакция бъдат умножени по две, след което полученият резултат се сумира с останалите два варианта (без изменение) се получава нов вариант



По аналогичен начин могат да бъдат получени неограничен брой варианти. Следователно в този случай методът на електронния баланс (макар и с много допълнителни операции) дава аналогичен резултат с метода на материалния баланс, тъй като позволява да бъдат получени различни набори от стехиометрични коефициенти, но това не е възможно при други редокс реакции.

Заклучение

Независимо от посочените ограничения методите на електронния баланс и на полуреакциите могат да бъдат използвани за лесно и бързо изравняване на много голям брой редокс реакции. Методът на материалния баланс е универсален и може да бъде използван, когато прилагането на другите два метода е затруднено. Модифицираната форма на метода е по-удобна от класическия метод, тъй като ускорява изравняването.

ЛИТЕРАТУРА

- Дафинова, Р., Радков, Е., Манев, С. & Пелова, В. (2000). *Лабораторни упражнения и задачи по неорганична химия*. София: Унив. изд. „Св. Климент Охридски“.
- Дуков, И. (2000). *Химични изчисления*. София: Нови знания.
- Дуков, И. (прев.). (2009). *Номенклатура по неорганична химия, препоръки на IUPAC 2005*. София: Акад. изд. „Проф. М. Дринов“.
- Дуков, И. (прев.) (2013). *Номенклатура по неорганична химия, препоръки на IUPAC 2005*. София: Акад. изд. „Проф. М. Дринов“.
- Свиридов, В.В., Попкович, Г.А. & Васильева, Г.И. (1978). *Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии*. Минск: Изд. БГУ.
- Atanassova, M. (2009). An Alternative method for oxidation-reduction reactions balancing. *Chemistry*, 18, 280 – 285 [In Bulgarian].
- Atanassova, M. & Dukov, I. (2006). Some cases of balancing of oxidation-reduction reactions using the oxidation-number method. *Chemistry*, 15, 192 – 197 [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 equation: What does it mean? *J. Chem. Educ.*, 69, 276 – 277.
- 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.

Zahariev, A. (2013). Interaction of iron with nitric acid: a complex redox reaction. *Chemistry*, 22, 858 – 862 [In Bulgarian].

A COMPARATIVE EVALUATION OF THE METHODS USED FOR REDOX EQUATIONS BALANCING: ADVANTAGES AND DISADVANTAGES

Abstract. The advantages and disadvantages of the methods for redox equations balancing have been commented and supported by suitable examples. Although the oxidation number method and half reaction method show some limitations, they can be applied for balancing of a large number of redox reactions. The material balance method (algebraic method) is the most universal method. It can be applied for balancing of all type reactions. The modified form of the method permits to reduce considerably the algebraic calculations and is suitable for complex redox reactions balancing.

✉ **Prof. I. L. Dukov**

Department of General and Inorganic Chemistry
University of Chemical Technology and Metallurgy
8, Kl. Ohridski Blvd.
1756 Sofia, Bulgaria
E-mail: idukov@abv.bg