

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ЖЕЛЯЗО С АЗОТНА КИСЕЛИНА: СЛОЖНА ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННА РЕАКЦИЯ

Александър Захариев

Технически университет – София

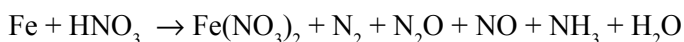
Резюме. При взаимодействие на желязо с азотна киселина с различна концентрация се получава не един, а няколко продукта – резултат на редукцията на киселината. Поради това реакцията зависи от няколко независими параметъра и може да бъде изравнена с неограничен брой набори от взаимно прости коефициенти. Показано е, че тази реакция може да бъде представена и като сума от реакции, включващи само един от продуктите на редукцията на киселината. Този подход също позволява да бъдат получени неограничен брой набори от взаимно прости коефициенти след умножение на една или няколко от реакциите, включващи един продукт на редукцията на азотната киселина и последващото им сумиране.

Keywords: complex redox reactions, stoichiometry, mechanisms

Известно е, че взаимодействията на метали с азотна киселина протичат по сложен механизъм (Atkins et al., 2006; Hill & Petrucci, 1999). При тези реакции металът се окислява до съответен йон, а киселината може да се редуцира до NO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 (NH_4^+), но най-често продукти на редукцията са NO_2 и NO . Общо правило е, че колкото по-активен е металът и по-разредена киселината, толкова по-дълбоко протича редукцията на азотната киселина. Разнообразието на продуктите на редукцията е причина записът на редокс реакциите на метали с HNO_3 да бъде най-често условен, тъй като уравненията включват само един от посочените продукти, за който се смята, че е получен в най-голямо количество. В действителност в повечето случаи продуктите на редукцията на HNO_3 са повече от един, при това количествата на някои от тях са съизмерими с количеството на участващия в уравнението продукт. Ясно е, че подобни уравнения не отразяват реалното присъствие на всички продукти на реакцията. Типичен пример в това отношение е взаимодействието на желязо с азотна киселина. Приема се, че когато киселината е разредена, тя се редуцира до NO , а когато е много разредена – до

NH_3 (NH_4^+). В действителност при използване на киселина с малка, средна и голяма концентрация продуктите на редукцията са няколко. Карапетъянц & Дракин (1981), фиг. 3.51, са посочили данни за масовите части на продуктите на редукцията на HNO_3 при взаимодействие с желязо в зависимост от концентрацията на киселината. Когато е използвана HNO_3 с масова част 10% (плътност $1,05 \text{ g cm}^{-3}$), продукти на редукцията на киселината са $\text{NO}_2 \sim 5\%$, $\text{NO} \sim 30\%$, $\text{N}_2\text{O} \sim 6\%$, $\text{N}_2 \sim 9\%$, $\text{NH}_3 \sim 50\%$. При HNO_3 с масова част 25% (плътност $1,15 \text{ g cm}^{-3}$) масовите части на веществата, получени при редукцията, са: $\text{NO}_2 \sim 5\%$, $\text{NO} \sim 32\%$, $\text{N}_2\text{O} \sim 12\%$, $\text{N}_2 \sim 19\%$, $\text{NH}_3 \sim 32\%$. Даже при използване на HNO_3 с масова част 60% (плътност $1,35 \text{ g cm}^{-3}$) продукти на редукцията са NO_2 и NO с масови части по 50%. Ясно е, че не е коректно уравнието на реакцията да включва само един от продуктите на редукцията на азотната киселина. По-долу ще бъде разгледано уравнието на реакцията на желязо с HNO_3 при масова част на киселината 25%. Тъй като количеството на NO_2 е сравнително малко ($\sim 5\%$), като продукти на реакцията ще бъдат включени NO , N_2O , N_2 , и NH_3 , чието количество е по-голямо.

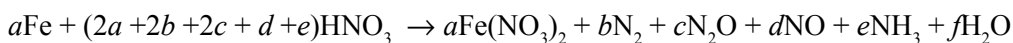
Реакцията



включва 4 химични елемента и 8 съединения в лявата и дясната си част. Когато разликата между броя на химичните елементи и химичните съединения е по-голяма от единица, реакцията може да бъде изравнявана с неограничен брой набори от взаимно прости стехиометрични коефициенти (Subramanian et al., 1995; Filgueiras, 1992). В разглеждания случай разликата между броя на химичните елементи и химичните съединения е 4, което показва че тази реакция зависи от 4 независими параметъра. Изравняването на реакции с няколко независими параметъра беше дискутирано в няколко публикации (Atanassova, 2009; Petkova et al., 2010; 2013). Известно е (Dukov & Atanassova, 2011), че е най-подходящо подобни реакции да бъдат изравнявани при използване на метода на материалния баланс (алгебричен метод), основан на закона за съхранение на материята при химичните реакции. Това означава, че броят на атомите на всеки химичен елемент в лявата и дясната част на реакцията трябва да бъде равен. Този подход позволява съставяне на система от линейни алгебрични уравнения, чието решение дава стойностите на стехиометричните коефициенти. Както беше посочено, разглежданата реакция включва 4 химични елемента, което позволява съставяне на 4 независими алгебрични уравнения. Тъй като в лявата и дясната част на реакцията се съдържат 8 химични съединения, системата ще зависи от 4 независими параметъра. В много случаи е по-удобно да бъде използван модифицираният метод на материалния баланс (Petkova et al., 2011), позволяващ да бъде избегнато съставянето на голям

брой алгебрични уравнения, тъй като тогава се въвеждат неголям брой неизвестни стойности на стехиометричните коефициенти (най-често две или три), а всички останали се извеждат от тях при спазване на материалния баланс. Това позволява да бъдат намалени алгебричните уравнения, които трябва да бъдат решавани. Даже при въвеждане на повече коефициенти е достатъчно да бъдат съставени само едно или две алгебрични уравнения, които могат да бъдат решени лесно.

Ако в реакцията на Fe с HNO_3 бъдат въведени коефициентите a за $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, b за N_2 , c за N_2O , d за NO , e за NH_3 и f за H_2O , коефициентът пред Fe ще бъде a , а пред HNO_3 – $(2a + 2b + 2c + d + e)$. Тогава реакцията придобива вида



За да бъдат намерени стехиометричните коефициенти, е достатъчно да бъдат съставени две алгебрични уравнения, даващи баланса на кислородните и водородните атоми.

1) Баланс на кислородните атоми: $3(2a + 2b + 2c + d + e) = 6a + c + d + f$

2) Баланс на водородните атоми: $2a + 2b + 2c + d + e = 3e + 2f$

От първото уравнение се получава

$$f = 6b + 5c + 2d + 3e,$$

а от второто

$$2f = 2a + 2b + 2c + d - 2e$$

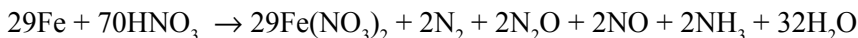
След умножаване на двете части на първото уравнение по две и приравняване на десните части на уравненията, се получава

$$12b + 10c + 4d + 6e = 2a + 2b + 2c + d - 2e,$$

откъдето

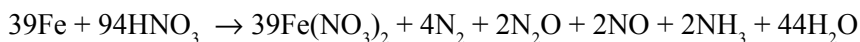
$$2a = 10b + 8c + 3d + 8e \text{ и } a = \frac{10b + 8c + 3d + 8e}{2}.$$

Четири независими параметъра са стехиометричните коефициенти b , c , d и e . Ако те получат стойности $b = 1$, $c = 1$, $d = 1$ и $e = 1$, за коефициента a се получава стойност $29/2$, за коефициента пред HNO_3 се получава $2a + 2b + 2c + d + e = 35$ и за коефициента пред H_2O – $f = 6b + 5c + 2d + 3e = 16$. След привеждане към общ знаменател изравнената реакция има вида



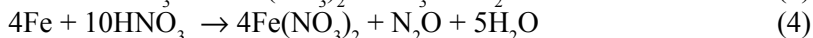
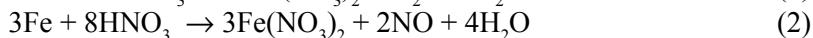
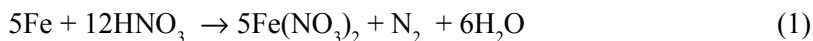
Друг набор от взаимно прости стехиометрични коефициенти може да бъде получен, ако $b = 2$, $c = 1$, $d = 1$ и $e = 1$. Тогава за коефициента a се получава стойност $39/2$; за коефициента пред HNO_3 се получава $2a + 2b + 2c + d + e = 47$ и за коефициента

циента пред H_2O – $f = 6b + 5c + 2d + 3e = 22$. След привеждане към общ знаменател изравнената реакция има вида

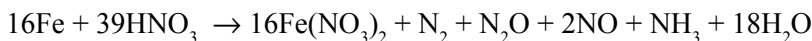


Независимите параметри b, c, d и e могат да получават произволни стойности, в резултат на което ще бъдат получени неограничен брой набори от взаимно прости стехиометрични коефициенти.

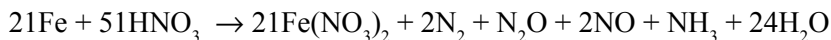
Разглежданата реакция може да бъде представена и по друг начин, а именно като сума от протичането на 4 паралелни реакции, включващи по един продукт от редукцията на HNO_3 . Реакциите са



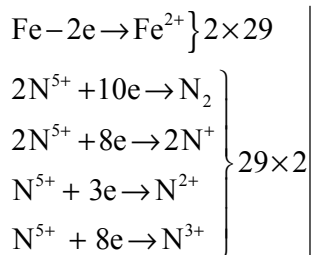
Сумирането на реакции (1 – 4) дава един набор от стехиометрични коефициенти



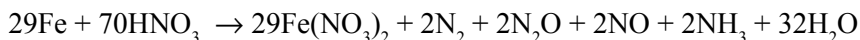
Различни набори от стехиометрични коефициенти могат да бъдат получени при умножаване на едно или повече от горните уравнения с произволен коефициент и сумирането им. Например, ако реакция (1) бъде умножена с коефициент две, след сумиране изравнената реакция има вида



Ако за изравняване на тази реакция бъде използван популярният метод на електронния баланс, може да бъде получен само един набор от коефициенти, а именно



Тогава изравнената реакция има вида



Ограниченията на метода на електронния баланс са коментирани в няколко публикации (напр. Missen & Smith, 1990; Dukov & Atanassova, 2011; Olson, 1997).

Методът на материалния баланс може да бъде използван по същия начин и при разглеждане на взаимодействията на други метали с азотна киселина. Например при взаимодействие на цинк с разрежена азотна киселина се получават NO, N₂ и NH₃ (NH₄⁺). И в този случай, както и при взаимодействие на други метали с HNO₃, може да бъде приложен същият подход при записване и изравняване на реакциите. Разбира се, необходимо е да се познава реакционният механизъм за всяка отделна реакция, за да бъде направена реална преценка кой от продуктите на редукцията на азотната киселина да бъде включен в реакционното уравнение.

ЛИТЕРАТУРА

- Карапетъянц, М.Х. & Дракин, С.И (1981). *Общая и неорганическая химия*. Москва: Химия.
- Atanassova, M. (2009). An alternative method for oxidation-reduction reactions balancing. *Chemistry*, 18, 280 – 284 [In Bulgarian].
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M & Armstrong, F. (2006). *Biological inorganic chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- 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.
- Hill, J.W. & Petrucci, R. (1999). *General chemistry*. Upper Saddle River: Prentice Hall.
- 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.
- Petkova, S., Atanassova, M. & Zahariev, A. (2013). Balancing redox equations depending on two degrees of freedom: Investigation of the domains for selection of the independent parameters. *Chemistry*, 22, 254 – 262 [In Bulgarian].
- 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.

INTERACTION OF IRON WITH NITRIC ACID: A COMPLEX REDOX REACTION

Abstract. The interaction of Fe with HNO_3 of various concentrations causes the production of several products result of HNO_3 reduction. That's why the reaction depends on several independent parameters and can be balanced with unlimited sets of non integer stoichiometric coefficients. Besides, this reaction can be represented as a sum of reactions including one of the products of the acid reduction. Such approach also permits to obtain unlimited sets of non integer stoichiometric coefficients by multiplication one or more of the simple equations by random multiplier and following summation.

✉ **Dr. Alexander Zahariev**

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