УДК 544.653.2/.3

В. И. Бердников, В. А. Солдатова, Ю. А. Тунакова

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОЦЕНОК ВОЗМОЖНОСТИ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ РЕАЛИЗАЦИИ РЕАКЦИЙ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ (СОПРОППОРЦИОНИРОВАНИЯ) В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ (НА ПРИМЕРЕ АЗОТА)

Ключевые слова: окислительно-восстановительный потенциал, реакция диспропорционирования, электрохимический цикл, соединения азота.

Процедура поиска уравнений реакций и уточненного электрохимического критерия самопроизвольного протекания процессов диспропорционирования (сопропорционирования) в кислой среде подтверждена результатами для процессов в щелочной среде (на примере азота).

Key words:Redox reaction, disproportionation, electrochemical cycle, nitrogen compounds.

Search procedure and reaction equations of electrochemical proximate criterion of spontaneous processes of disproportionation (soproportsionirovaniya) in acidic medium confirmed by the results for the processes in an alkaline medium (for example, nitrogen).

Как и в ранее предложенной процедуре [1], потенциальная диаграмма Латимера [2] заменяется полным набором электрохимических циклов(ЭХЦ), составленных из окислительно-восстановительныхполуреакций (ОВПР) с величинами их стандартных электродных потенциалов (СЭП). Заметим, что в ОВПР, у которой уравнение и величина СЭП зависят от характера среды, для кислой среды в левой части уравнения находятся ионы H^+ (H_3O^+), в правой – вода; для щелочной среды – слева вода, справа ионы OH^-. Изменения в записи уравнения ОВПР и величине СЭП при переходе от одной среды к другой хорошо известны [3].

Потенциальная диаграмма Латимера в кислой среде (pH=0)

$$NO_3^- \xrightarrow[32]{0,803} N_2O_4 \xrightarrow[39]{1,047} HNO_2 \xrightarrow[37]{1,013} NO \xrightarrow[47]{1,59} N_2O \xrightarrow[49]{1,77} N_2$$

принимает для щелочной среды (pH=14) вид

$$NO_3^- \xrightarrow[32,1]{-0,849} N_2O_4 \xrightarrow[53]{0,869} NO_2^- \xrightarrow[54]{-0,461} NO \xrightarrow[47,1]{0,764} N_2O \xrightarrow[49,1]{0,944} N_2$$

Имеем полный набор ОВПР для щелочной среды, представленный на рис. 1.Повторяющийся фрагмент $NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$позволил избежать пересекающихся стрелок, каждая из которых представляет собой звено в ЭХЦ или ОВПР. Над стрелкой приведена величина СЭП, под стрелкой – порядковый номер ОВПР.

По предложенной методике [1] находим уравнения реакции для процесса диспропорционирования (сопропорционирования) и изменения величины СЭП в ходе процесса ΔE°.

Характеристики возможных самопроизвольных процессов для рассматриваемой потенциальной диаграммы Латимера (щелочная среда pH=14) собраны в табл.1 и 2. На рисунках и в таблицах*N_2O, NO, N_2O_4, N_2* – газы; *NO_3^- ($NaNO_3$), NO_2^- ($NaNO_2$), OH^- (NaOH)* – водные растворы и *H_2O*– жидкость. В табл. 1 представлены порядковые номера и уравнения реакций возможного самопроизвольного диспропорционирования (сопропорционирования) для *N_2O_4(г), NO_2^-*(р-р*), NO*(г), *N_2O*(г) соответственно.

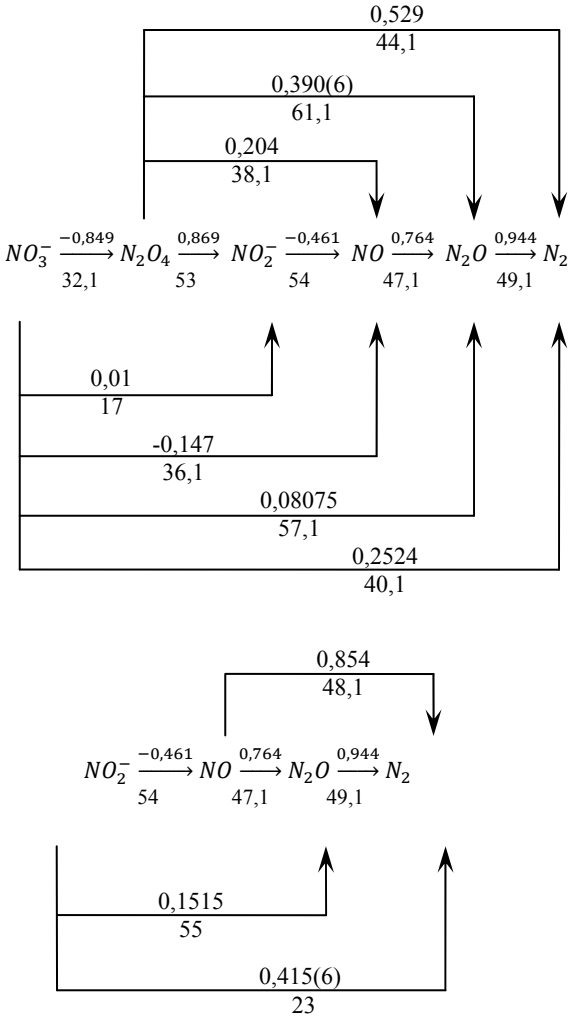

Рис. 1 – Электрохимические циклы превращений в ряду $NO_3^- \rightarrow N_2$

Таблица 1 – Уравнения реакций возможных самопроизвольных процессов для диаграммы Латимера при pH = 14

№ пп	Уравнение реакции
А	$\boldsymbol{N_2O_4(г)}$
1.1	$2N_2O_4 + 4NaOH = 2NaNO_3 + 2NaNO_2 + H_2O$
1.2	$3N_2O_4 + 4NaOH = 4NaNO_3 + 2NO + 2H_2O$
1.3	$4N_2O_4 + 6NaOH = 6NaNO_3 + N_2O + 3H_2O$
1.4	$5N_2O_4 + 8NaOH = 8NaNO_3 + N_2 + 4H_2O$
Б	$\boldsymbol{NO_2^-}$
2.1	$NaNO_3 + 2NO + 2NaOH = 3NaNO_2 + H_2O$
2.2	$4NaNO_2 + H_2O = 2NaNO_3 + 2NaOH + H_2O$
2.3	$5NaNO_2 + H_2O = 3NaNO_3 + N_2 + 2NaOH$
2.4	$N_2O_4 + 2NO + 4NaOH = 4NaNO_2 + 2H_2O$
2.5	$2N_2O_4 + N_2O + 6NaOH = 6NaNO_2 + 3H_2O$
2.6	$3N_2O_4 + N_2 + 8NaOH = 8NaNO_2 + 4H_2O$
В	***NO***
3.1	$8NO + 2NaOH = 2NaNO_3 + 3N_2O + H_2O$
3.2	$12NO + 4NaOH = 4NaNO_3 + 3N_2 + 2H_2O$
3.3	$6NO = 2N_2O + N_2O_4$
3.4	$4NO = N_2O_4 + N_2$
3.5	$4NO + 2NaOH = 2NaNO_2 + N_2O + H_2O$
3.6	$6NO + 4NaOH = 4NaNO_2 + N_2 + 2H_2O$
Г	$\boldsymbol{N_2O}$
4.1	$5N_2O + 2NaOH = 2NaNO_3 + 4N_2 + H_2O$
4.2	$4N_2O = N_2O_4 + 3N_2$
4.3	$3N_2O + 2NaOH = 2NaNO_2 + 2N_2 + H_2O$
4.4	$2N_2O = 2NO + N_2$

Вовтором столбце табл. 2 находятся изменения величин СЭП в ходе реакции – электрохимический критерий возможности самопроизвольного протекания реакции. В третьем столбце – количество молей перенесенных электронов. В четвертом – величины уточненного электрохимического и равного ему термодинамического критериев возможности самопроизвольного протекания реакции.

Сравнивая величины внутри столбцов 2 и 4 таблицы 2 , т.е. величины $\Delta E°$ и $nF\Delta E° = -\Delta G_P^0$ – критерии самопроизвольного протекания реакции, отметим различную склонность частицы к разным реакциям рассматриваемого типа, что показано схематически на рис. 2.(направление стрелок указывает на усиление склонности к реакции):

Частица	Реакции						Критерий
N_2O_4 (г)	1,2 → 1,1	1,3 → 1,2	1,4 → 1,3	1,1 → 1,4			$\Delta E°$ $nF\Delta E°$
NO_3^-	2,2 → 2,2	2,3 → 2,1	2,6 → 2,3	2,1 → 2,4	2,5 → 2,6	2,4 → 2,5	$\Delta E°$ $nF\Delta E°$
NO(г)	3,3 → 3,3	3,4 → 3,5	3,1 → 3,4	3,2 → 3,6	3,5 → 3,1	3,6 → 3,2	$\Delta E°$ $F\Delta E°$
N_2O(г)	4,4 → 4,4	4,2 → 4,3	4,3 → 4,2	4,1 → 4,1			$\Delta E°$ $nF\Delta E°$

Рис. 2 – Склонность частиц к рассматриваемым реакциям

Таблица 2 - Характеристики возможных самопроизвольных процессов для диаграммы Латимера при pH = 14

№ пп	ΔE_P^0, В	n	$-\Delta G_P^0 = nF\Delta EP0$, Дж	Замена табличных величин E^0[4]
1	2	3	4	5
А		$\boldsymbol{N_2O_4(г)}$		
1.1	1,718	2	331539,64	
1.2	1,083	4	406415,88	
1.3	1,234(6)	6	713692,62	
1.4	1,328	8	1063705,76	E^0(44)=0,529
Б		$\boldsymbol{NO_2^-}$		
2.1	0,471	2	9089358	E^0(54)=□0,46 на □0,461
2.2	0,8415	4	94613,34	
2.3	0,405(6)	6	234896,66	E^0(23) = 0,408 на 0,415(6)
2.4	1,330	2	256663,4	
2.5	0,7175	4	376926,3	E^0(54) = □0,46 на □0,461
2.6	0,45(3)	6	262452,78	E^0(23) = 0,408 на 0,415(6)
В		***NO***		
3.1	0,911	6	527414,34	E^0(36.1) = -0,143 на -0,147
3.2	1,001	12	1159437,88	E^0(36.1) = -0,143 на -0,147
3.3	0,560	4	216137,6	
3.4	0,650	4	250874*	E^0(54) = -0,46 на -0,461
3.5	1,225	2	236400,5	E^0(54) = -0,46 на -0,461
3.6	1,315	4	502537,4	E^0(54)= -0,46 на -0,461
Г		$\boldsymbol{N_2O}$		
4.1	0,86325	8	666359,94	E^0(57,1)= 0,08015
4.2	0,55(3)	6	320346,8*	
4.3	0,7925	4	305873,3	
4.4	0,180	2	31376,4*	

Видимо, уточненный критерий $nF\Delta E°$ более корректен, чем критерий $\Delta E°$ в силу существования соотношения $-\Delta G_P^0 = n \cdot F \cdot \Delta E^0$, где левая часть формулы составляется из линейных комбинаций величин стандартных изобарных потенциалов образования

$\Delta G^0(N_2O_{(г)}) = X_1,$
$\Delta G^0(NO_{(г)}) = X_2,$
$\Delta G^0(N_2O_{4(г)}) = X_3,$
$\Delta G^0(H_2O_{(ж)}) = X_4,$
$\Delta G^0(NO_{3\,(р-р)}^-) = X_5,$
$\Delta G^0(NO_{2\,(р-р)}^-) = X_6,$
$\Delta G^0(OH_{(р-р)}^-) = X_7.$

Для нахождения $\Delta E°$ использовали величины СЭП четырнадцати ОВПР с порядковыми номерами 17; 23; 32,1; 36,1; 38,1; 44,1; 47,1; 48,1; 49,1; 53; 54;55; 57,1; 61,1[4]. Порядковый номер,

например 32,1 означает, что берется ОВПР с порядковым номером 32, записанная для кислой среды и переписывается для щелочной среды, при этом $E°$(32) переходит в $E°$(32.1) по известным правилам [3].

Таким образом, имеем двадцать уравнений с семью неравными нулю величинами стандартных изобарных потенциалов образования $\Delta G°$ и четырнадцатью величинами СЭП соответствующих ОВПР. Система уравнений должна быть согласованной.

Разделим массив найденных реакций на 4 группы. Группа А состоит из четырех реакций, в которых учувствуют только газообразные вещества N_2O, NO, N_2O_4, N_2. Порядковые номера этих реакций в Таблице 3.3; 3.4; 4.2; 4.4.

Уравнения этих реакций в переменных X_i по своим характеристикам согласуются между собой [1]. Найденные соотношения

$$X_3 - 4X_1 = -320346{,}84;$$
$$X_3 - 4X_2 = -250874$$
$$2X_2 - 2X_1 = -34736{,}4$$

и подтвержденные величины табличных величин СЭП $E^0(38{,}1) = 0{,}204$; $E^0(47{,}1) = 0{,}764$; $E^0(48{,}1) = 0{,}854$ $E^0(49{,}1) = 9{,}44$; $E^0(61{,}1) = 0{,}390(6)$ используются при проверке согласования характеристик реакций других групп.

Группу Б составляют шесть реакций с порядковыми номерами 1.2; 1.3; 1.4; 3.1; 3.2; 4.1 (таблицы 1 и 2). В них имеются X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6,устойчивые фрагменты $X_8 = X_4 - 2X_7$; $X_9 = 2X_5 - X_8 = 2X_5 + X_4 - 2X_7$, но отсутствует X_6. Согласование шести выбранных реакций сводится к тому, что в каждом уравнении с X_iслева оставляем X_9 , то есть X_4, X_5 ,X_6 , а остальное ($nF\Delta E^0_P$, X_1, X_2, X_3) переносим направо. Добиваемся равенства левых частей для двух реакций. Проверяем равенство правых, используя численные величины $nF\Delta E^0$ и числовые величины соотношений реакций группы А. Если равенство подтверждается, то характеристики реакций соглашаются. В противном случае корректируются некоторые из E^0. В процессе согласования характеристик реакций подтверждены величины СЭП $E^0(32) = 0{,}803$ и $E^0(32{,}1) = -0{,}849$; $E^0(38) = 1{,}03$ и $E^0(38{,}1) = 0{,}204$; $E^0(47) = 1{,}59$ и $E^0(47{,}1) = 0{,}764$; $E^0(48) = 168$ и $E^0(48{,}1) = 0{,}854$; $E^0(49) = 1{,}77$ и $E^0(49{,}1) = 0{,}944$; $E^0(61) = 1{,}21(6)$ и $E^0(61{,}1) = 0{,}390(6)$. Уточнены величины табличных СЭП $E^0(36) = 0{,}954(3)$ вместо 0,94(6) и $E^0(36{,}1) = -0{,}147$ вместо -0,143; $E^0(44) = 1{,}355$ вместо 1,349 и $E^0(44.1) = 0{,}529$; $E^0(57) = 1{,}11325$ вместо 1,1075 и $E^0(57{,}1) = 0{,}08075$.

В группу В включены шесть реакций с порядковыми номерами 2,4; 2,5; 2,6; 3,5; 3,6; 4,3 (таблицы 1 и2). В уравнениях этой группы имеются X_1, X_2, X_3, X_4, X_6, X_7 устойчивые фрагменты $X_8 = X_4 - 2X_7$; $X_{10} = 2X_6 + X_8 = 2X_6 + X_4 - 2X_7$, но отсутствует$X_5$. Повторив преобразования, указанные для группы Б, добьемся согласования величин $nF\Delta E^0_P$, подтвердив табличные величины СЭП для $E^0(47) = 1{,}59$ и $E^0(47{,}1) = -0{,}764$; $E^0(48) = 1{,}68$ и $E^0(48{,}1) = 0{,}854$; $E^0(49) = 1{,}77$ и $E^0(49{,}1) = 0{,}944$; $E^0(53) = 0{,}869$ и $E^0(55) = 0{,}1515$ и уточнив $E^0(23) = 0{,}415(6)$ вместо 0,408; $E^0(54) = -0{,}461$ вместо -0,46.

Наконец, каждая из четырех реакций группы Г, имеющих порядковые номера 1.1; 2.1; 2.2; 2.3 (табл. 1 и 2), обязательно содержит X_4, X_5, X_6и X_7.Рассматривая попарно 1.1 и 2.1, 1.1 и 2.2 и исключая в парах X_1, X_2, X_3, сводим каждую из пар к 2.3 в которой изначально отсутствовали X_1, X_2, X_3. Сравнение результатов спаривания с 2.3 позволяет достичь согласования характеристик реакций группы Г. Согласование получается при табличных величинах СЭПЕ$^0(17) = 0{,}01$; $E^0(23) = 0{,}415(6)$ вместо 0,408; $E^0(32) = 0{,}803$ и $E^0(32{,}1) = -0{,}849$; $E^0(53) = 0{,}869$; $E^0(54) = -0{,}461$ вместо -0,46; $E^0(55) = 0{,}1515$ и найденном $3X_5 - X_4 + 2X_7 - 5X_6 = -234856{,}66$ или $3\Delta G^0(NO^-_{3\,\text{р-р}}) - \Delta G^0(H_2O_{\text{ж}}) + 2\Delta G^0(OH^-_{\text{р-р}}) - 5\Delta G^0(NO^-_{2\,\text{р-р}}) = -234856{,}66$.

Таким образом, удалось согласовать величины $nF\Delta E^0$ для всех реакций диспропорционирования (сопропорционирования) в щелочной среде (pH=14), присущих рассматриваемой диаграмме Латимера, подтвердить и подкорректировать величины табличных СЭП ряда ОВПР. Подчеркнем, что в процессе согласования величин $nF\Delta E^0$ и E^0 не рассматривались числовые значения X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7. Более того, в процессе согласования не представляется возможным определить их числовые значения, как и числовые значения $2X_5 - X_4 + 2X_7$; $2X_6 - X_4 + 2X_7$. После процедуры согласования удалось найти согласованные величины $nF\Delta E^0$, ΔE^0, E^0, а также соотношения$X_3 - 4X_1$, $X_3 - 4X_2$,$2X_2 - 2X_1$, $3X_5 - X_4 + 2X_7 - 5X_6$, которые оказываются полезными при ориентировочной оценке X_i. Ниже приведены для компонентов рассматриваемой потенциальной диаграммы Латимера величины $\Delta G°$ из разных справочников (табл.3).

Таблица 3 – Значения изобарного потенциала образования$\Delta G°$ для диаграммы Латимера, кДж/моль

Компонент	Справочник	
	[5]	[6]
N_2O (г)	104,184	103,5
NO(г)	80,637	90,37
N_2O_4(г)	98,013	98,29
H_2O(ж)	-237,404	-237,191
NO_3^-	-111,66	-110,50
NO_2^-	-37,1±0,84	-35,35
OH^-	-157,42	-157,297

Видно, что имеются расхождения в справочных данных. Эти расхождения, по видимому, можно объяснить существованием легкоустанавливающимися сильнозависимыми от температуры, а потому, трудноконтролируемыми равновесиями, в которых участвуют NO(г) иN_2O_4(г):

$$2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2 \text{и } 2NO_2 \leftrightarrow 2N_2O_4,$$

Поэтому будем считать наиболее достоверными справочные данные для N_2O(г). Для

растворов и жидкостей наиболее достоверны данные для H_2Oи OH^-. Для остальных компонентов будем рассчитывать величины$\Delta G°$, опираясь на результаты согласования характеристик реакций (табл.4).

Таблица 4 – Значения изобарного потенциала образования$\Delta G°$ по результатам согласования реакций, кДж/моль

Компонент	Справочник	
	[5]	[6]
Принятые		
N_2O (г)	104,184	103,50
H_2O(ж)	-237,404	-237,191
OH^- (р-р)	-157,42	-157,297
Рассчитанные		
NO(г)	80,616	86,132
N_2O_4(г)	98,389	93,083
NO_3^- (р-р)	-111,938	-113,1315
NO_2^- (р-р)	-35,339	-34,809

Видно, что более корректными являются данные первого справочника.Использование уточненных характеристик веществ позволит получать достоверные данные и может быть полезно при описании электрохимических и термодинамических процессов, как в работе [7].

Выводы

1. Подтвержден уточненный электрохимический критерий возможности самопроизвольного протекания реакции диспропорционирования (сопропорционирования).

2. Процедура согласования характеристик полного набора электрохимических циклов потенциальной диаграммы Латимера позволяет корректировать как электрохимические, так и термодинамические характеристики веществ.

Литература

1. Бердников В.И., Солдатова В.А. VII межвузовская научно-технической конференции «Дорожно-транспортный комплекс: состояние, проблемы и перспективы развития» (Чебоксары, 2014).С. 183–190.
2. Морозов И.В. Болталин А.И., Карпова Е.В. Окислительно-восстановительные процессы. М. Изд. Московского ун-та,2003. – 79 с.
3. Ротинян А.Л. Тихонов К.И., Шошина И.А.Теоретическая электрохимия. Л. Химия, 1981. – 424 с.
4. Бердников В.И. Житарь С.В. Тестирование величин стандартных электродных потенциалов для водных растворов электролитов: методика и результаты тестирования. Чебоксары. Изд-во Волжского филиала МАДИ, 2012. – 159 с.
5. Рябин В. А., Остроумов И.А. Свит Т.Ф.Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л. Химия.1977. – 392 с.
6. Гороновский И.Т. Назаренко Ю.Т., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. / Под общей реакцией О.Д. Кириленко. Киев. Наукова думка. 1974. – 992 с.
7. Желовицкая А.В. Дресвянников А.Ф. Вестник Казанского государственного технического университета № 9, Т.17,С. 262–266. (2014).

© **Ю. А. Тунакова**– д-р хим. наук, профессор кафедры технологии пластических масс КНИТУ,juliaprof@mail.ru; **В. А. Солдатова** – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой техносферной безопасности Волжского филиала Московского автомобильно-дорожного института (ГТУ),cva-cbx@mail.ru; **В. И. Бердников**– канд. хим. наук, доцент, консультант кафедры техносферной безопасности Волжского филиала Московского автомобильно-дорожного института (ГТУ),cva-cbx@mail.ru.

© **J. A. Tunakova**– Doctor of Chemistry, professor of technology of plastics KNRTU, juliaprof@mail.ru; **V. A. Soldatova**– candidate of technical sciences, Associate Professor, Head Chair of Technosphere security Volga branch of the Moscow Automobile and Road Institute (State Technical University), cva-cbx@mail.ru; **V. I. Berdnikov**– Ph.D., associate professor, consultant of the Department technospheric security Volga branch of the Moscow Automobile and Road Institute (State Technical University), cva-cbx@mail.ru.