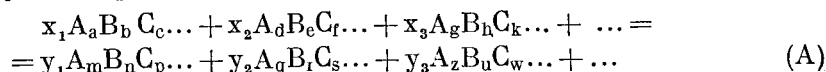


Академик В. А. КИСТЯКОВСКИЙ

**ОБОБЩЕННОЕ ПРАВИЛО ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРО-  
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Вопрос о численных коэффициентах у молекул в химических и электрохимических равенствах имеет не только общее теоретическое значение, но и прикладное. Известно, что скорости химических реакций, а также химические равновесия зависят от этих коэффициентов. Коэффициенты входят обыкновенно в кинетические и статические формулы химических реакций как степени изменяющихся или равновесных концентраций. Мной показано (1, 2), что далеко не все уравнения химических реакций, произвольно составленные, дают правильные коэффициенты для кинетических и статических формул. Только равенства, удовлетворяющие правилу однозначности, могут дать верные коэффициенты (3). Для правильного алгебраического вычисления однозначных коэффициентов необходимо знание правила для соотношения между числом элементид (см. дальше) и молид (см. дальше) химического равенства.

Любое химическое превращение в самом общем виде может быть выражено следующим равенством (4):



A, B, C и т. д. — химические элементы или группы химических элементов (например, OH, NH<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, CN и т. д.), целиком переходящие из одной части равенства в другую. Такие группы, равно как и сами элементы, мы будем в общем дальше называть э л е м е н т и д а м и. Простейшие случаи элементид будут элементы. При нахождении числа элементид должно следовать правилу минимума. Задача нахождения элементид для большинства химических реакций упрощается тем, что в большинстве случаев элементидами являются просто элементы; a, b, c, d, m, n, p и т. д., как обычно в химических равенствах, обозначают, в каком числе данный элементид, в простейшем случае элемент, участвует в данной молиде (см. дальше). Если данного элемента в молиде нет, тогда соответствующий коэффициент (a, или b, или m, или n и т. д.) равен нулю.

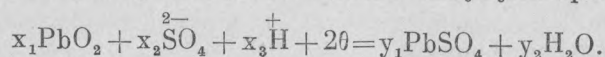
A<sub>b</sub> B<sub>d</sub> C<sub>e</sub>, A<sub>a</sub> B<sub>c</sub> C<sub>f</sub> и т. д. обозначают формулы молекул или ионов, если частицы несут на себе электрические заряды. Для общего наименования как молекул, так и ионов мы предложили на конференции (1935) термин молиды; x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub> и т. д., а также y<sub>1</sub>, y<sub>2</sub>, y<sub>3</sub> и т. д. обозначают искомые коэффициенты у молекул или ионов.

Определение этих коэффициентов возможно сделать алгебраическим путем, пользуясь серией уравнений:

$$\left. \begin{aligned} x_1 a + x_2 d + x_3 g + \dots &= y_1 m + y_2 q + y_3 z + \dots \\ x_1 b + x_2 e + x_3 h + \dots &= y_1 n + y_2 r + y_3 u + \dots \\ x_1 c + x_2 f + x_3 k + \dots &= y_1 p + y_2 s + y_3 w + \dots \\ \dots & \dots \end{aligned} \right\} \quad [B]$$

Эта серия уравнений приводит к простейшему случаю неопределенных уравнений, когда число неизвестных на единицу больше числа уравнений. Однако алгебраически эти уравнения решаются однозначно, так как мы имеем право выбрать численное значение для одного из коэффициентов, соблюдая правила: во-первых, этот коэффициент должен быть целым и положительным числом, во-вторых, он должен быть возможно меньшим — так, чтобы не было общего делителя для коэффициентов данного равенства.

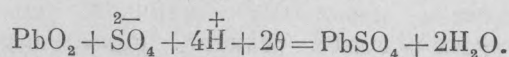
Приведем простой пример. Случай четырех элементид и пяти молид в электрохимической реакции свинцового аккумулятора:



Здесь четыре элементиды, в данном случае совпадающие с элементами, именно: Pb, O, S и H, и пять молид:  $\text{PbO}_2$ ,  $\overset{2-}{\text{SO}}_4$ ,  $\overset{+}{\text{H}}$ ,  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Серия равенств будет согласно (B)

$$\begin{aligned} \text{для Pb: } x_1 &= y_1, \\ \text{для O: } 2x_1 + 4x_2 &= 4y_1 + y_2, \\ \text{для S: } x_2 &= y_1, \\ \text{для H: } x_3 &= 2y_2. \end{aligned}$$

Полагая, согласно вышесказанному,  $x_1 = 1$ , получаем  $y_1 = 1$ ,  $x_2 = 1$ ,  $y_2 = 2$  и  $x_3 = 4$ , т. е. обычное выражение\*:

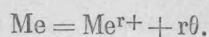


Из вышесказанного непосредственно следует, что во всех тех случаях, когда никакие независимые причины не влияют на число молид и элементид, кроме необходимости соблюдения правила для составления серии уравнений (B), должно иметь место простейшее правило, что во всех таких уравнениях число молид должно быть на единицу больше числа элементид. И, действительно, химики почти в течение столетия составляли свои химические равенства, не подозревая, что они почти всегда следуют этому правилу при составлении своих равенств (о возможных усложнениях см. дальше). Обозначая число молид через  $M$ , а число элементид через  $L$ , получим:

$$M = L + 1. \quad (C)$$

Приведем несколько примеров. Начнем с простейшего случая — образования воды, там две элементиды (элементы): водород и кислород, и три молиды: молекулы водорода, кислорода и воды.

Еще проще имеется случай для электрохимической (нернстовской) реакции ионообразования:



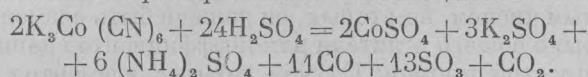
\* Очевидно, выделяющиеся электроны  $\theta$ , как и выделяющаяся теплота, в вычислении коэффициентов не принимают участия, так как они относятся к величинам энергии, а не материи.

Здесь одна элементиды (Me) и две молиды: молекула металла и ион металла; электроны, как относящиеся к энергии, а не к материи, конечно, в счет не идут.

Приведем еще примеры электрохимических реакций: три элементиды и четыре молиды:  $2\text{Cu} + 2\overline{\text{H}}\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\Theta$ . Здесь три элементиды: Cu, H и O и четыре молиды: Cu,  $\overline{\text{H}}\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Приведем случаи химических реакций хотя бы из новейшей литературы. В «Журнале общей химии», 1940, т. X, стр. 863 приведено семь равенств, связанных с разложением метанола. Из них шесть следуют простейшему правилу. Например:  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$  (три элементиды и четыре молиды) и т. д.\*

Приведем сложный пример с семью элементидами и восемью молидами:



Это уравнение настолько сложно, что в «Аналитической химии» Тредвелля для реакции разложения кобальтовой комплексной соли  $[\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6]$  дана неоднозначная формула.

Я пересмотрел все химические равенства, приведенные в вышеупомянутом известном учебнике аналитической химии Тредвелля в первой части. Из 1240 равенств, приведенных там, 688 следуют вышенаписанному простейшему правилу

$$M = L + 1.$$

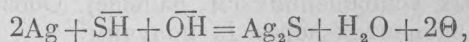
Остальные равенства не представляют исключения, но, как дальше показано, включают в условия их составления специальные дополнительные требования. Математический учет этих требований приводит к выводу самого общего правила для соотношений между числом элементид и молид.

Из 118 электрохимических реакций, приведенных в моем учебнике «Электрохимия»<sup>(5)</sup>, стр. 338—342, все, за исключением только одного, следуют этому простому правилу.

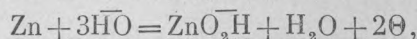
Из 217 электрохимических реакций, приведенных в справочнике Kramann-Müller, «Elektromotorische Kräfte», т. 1, стр. 786—790, все электрохимические реакции, за исключением одной, следуют этому простому правилу, т. е. 216 реакций из 217.

Правило, применимое к химическим реакциям, излагалось мной на лекциях, начиная с 1919 г.; оно опубликовано в 1922<sup>(6)</sup> и 1923<sup>(4)</sup>; его обобщение для электрохимических реакций было сообщено на конференции по анодным процессам\*\*.

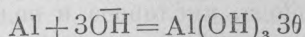
Особенно изящно применение предложенного правила к электрохимическим реакциям, например:



где четыре элемента и пять молид, или



где три элемента и четыре молиды, или



где две элементиды: Al и OH (OH целиком переносится в правую часть равенства не так, как в предыдущем случае), и три молиды.

\* О первом из этих семи равенств см. дальше.

\*\* Доклад представлен мной еще в 1935 г. в Техническое отделение АН СССР для напечатания; однако сборник, посвященный этой конференции, до сих пор не напечатан.

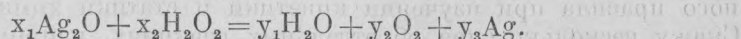
Нередко при составлении химического равенства необходимо выполнить специальные независимые условия (очень редко при электрохимических).

При химических реакциях, как мной показано в статьях 1922 и 1923 гг. (4-6), общим правилом должно считать соотношение:

$$M_n = L + 1 + n, \quad (D)$$

где  $n$ —число дополнительных условий, выполнение которых требуется при составлении данного равенства. Если последние дают  $n$  дополнительных уравнений, тогда  $n$  является положительным числом, при  $n$  дополнительных элементид, оно становится отрицательным числом, согласно правилам элементарной алгебры.

Дополнительными условиями могут быть требования, согласно которым данная молекула правой части равенства составляется из элементов, взятых в определенном соотношении из двух молекул левой части равенства. Примером тому может быть реакция:

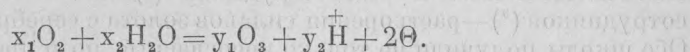


Здесь дополнительным условием является то, что молекула кислорода образуется из одного атома кислорода, взятого из  $\text{Ag}_2\text{O}$ , и одного атома, взятого из  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Следовательно, получается новое уравнение для коэффициентов, именно  $x_1 = x_2$ . Очевидно, что тогда, согласно элементарной алгебре,  $n = 1$  и, следовательно,

$$M_{n_1} = L + 2, \quad (D_1)$$

что вполне согласуется с уравнением восстановления окиси серебра перекисью водорода, ибо в выражении для этой реакции имеется три элемента ( $\text{Ag}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{H}$ ) и пять молекул ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{Ag}$ ).

Единственный известный мне случай применения уравнения (D) к электрохимическим реакциям отвечает случаю образования озона:



Здесь таким требованием является условие для образования озона из молекулы кислорода и атома кислорода, взятого из одной молекулы воды\*, т. е. имеется дополнительное равенство  $x_1 = x_2$ . Следовательно, получается  $n = 1$  и применяется формула (D<sub>1</sub>), что вполне согласуется с электрохимическим равенством, ибо в нем имеется два элемента ( $\text{O}$  и  $\text{H}$ ) и четыре молиды ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  и  $\overset{+}{\text{H}}$ ).

Требования химического анализа иногда приводят к большому числу  $n$ .

Интересны случаи, когда  $n$  становится отрицательной величиной. Как уже упомянуто выше, это случается, когда в состав уравнения входят дополнительные элементиды. В таких случаях, даже при беглом взгляде, можно заметить, что необходимые уравнения для вычисления коэффициентов химического равенства данной реакции могут быть составлены без участия одного из элементов. Примером такого случая можно привести реакции двойного обмена.

К таким же случаям, когда  $n = -1$ , относится также равенство первой реакции из семи приведенных в упомянутой выше работе 1940 г. по разложению метанола.

\* Очевидно, что это данное химического анализа является дополнительным требованием, так как озон, как показывает анализ, никогда не образуется, например, за счет четырех частиц воды и одной молекулы кислорода и т. п.

Найти лишний элемент в большинстве очень просто, потому что, отбросив его, получаем однозначную химическую реакцию. Например, рассматривая реакцию  $Me'G' + Me''G'' = Me'G'' + Me''G'$ , легко заметить, что нет надобности использования для составления серии уравнений одного из элементов (можно выбрать любой), ибо реакция, скажем,  $G' + Me''G'' = Me''G' + G''$ , является вполне однозначной. Например, вытеснение хлором брома из бромистого натрия. Чаще всего в случаях двойного обмена  $n = -1$ . Правило приобретает вид:

$$M = L. \quad (D_2)$$

На самом деле в реакции двойного обмена, написанной выше, имеется по четыре элемента и по четыре молекулы. Реакции двойного обмена для ионных систем можно искусственно придумать, но практически они не встречаются. Этим объясняется, что почти все электрохимические реакции следуют простому правилу.

Я уже выше указал на практическое значение применения предложенного правила при изучении кинетики и статики химических реакций. Скажу несколько слов об отдельных реакциях, например, об изучении кинетики растворения сплавов (7), имеющих особое значение для коррозии металлов. Должно помнить, что только реакции, идущие однозначно, т. е. равенства которых следуют предлагаемому правилу (D), дадут однозначные выводы. Если изучается химическая реакция, которая не следует правилу (D), тогда во время хода самой реакции, в зависимости от избранных концентраций, температуры и т. п., будут меняться искомые коэффициенты ( $x_1, x_2, x_3$  и т. д.,  $u_1, u_2, u_3$  и т. д.) и, следовательно, будет меняться и основная формула для кинетики реакции. В таких случаях авторы, в зависимости от случайных условий их опытов, которые, по общепризнанным положениям, не должны бы влиять на кинетику и статику химических реакций, будут получать различные противоречащие результаты.

Классическим примером этому может служить случай, изученный школой Ле-Блана и его сотрудников (8) и школой Тамманна и его сотрудников (9)—растворения сплавов золота с серебром в азотной кислоте. Обе школы получили не только несогласные, но и противоречивые результаты. Трудно заподозрить эти две солиднейшие школы в экспериментальных ошибках и, как я показал еще в работе 1936 г. (3), причиной противоречий данных, полученных этими школами, является неоднозначность изучаемой химической реакции.

Нами в предыдущих статьях затронут также случай для равновесия при реакции разложения окиси хлора (хлорноватистого ангидрида), а также случай равновесия в газообразной фазе в доменной печи (10) с точки зрения предлагаемого правила. Можно с уверенностью утверждать, что таких примеров в области кинетики и статики имеется значительное число, т. е. имеются случаи, когда незнание основного правила для химических реакций приводит к неверной постановке экспериментов по изучению кинетики и статики данной химической реакции.

В ы в о д ы: Все однозначные выражения (равенства) для химических и электрохимических реакций следуют обобщенному правилу

$$M_n = L + 1 + n,$$

где  $M_n$  обозначает число молид (молекул + ионов),  $L$ —число элементид (нацело переходящих групп атомов из одной части равенства в другую; в простейшем случае число атомов данной химической реакции);  $n$  при его положительном значении обозначает число дополнительных условий, которые должно соблюсти при составлении химиче-

ского равенства.  $n$  при его отрицательном значении обозначает число дополнительных элементид, лишних (в алгебраическом смысле) при составлении серии уравнений (В).

Оба случая численного значения  $n$  не являются произвольными, а легко находятся даже при беглом изучении написанного равенства.

Большинство химических реакций и почти все электрохимические, за редкими единственными исключениями, следуют правилу, когда  $n=0$ , т. е.  $M=L+1$ .

В особенности изящный случай имеется для электрохимических реакций. Из 217 электрохимических реакций, приведенных в справочнике (см. выше), 216 следуют простейшему правилу, согласно которому число молид равняется числу элементид плюс единица. Объясняется эта изящная простота тем, что случай положительного  $n$ , равного единице, изучен пока единственный (образование озона), а случаев отрицательного  $n$  при электрохимических реакциях не имеется.

Практическое значение знания обобщенного правила для химических и электрохимических реакций, помимо его педагогического, уясняющего учащим смысл химических равенств, состоит в том, что правильные кинетические и статические формулы для химических реакций производственного значения можно получить только в том случае, если доказано, что эти реакции протекают однозначно, следуя предлагаемому нами правилу для соотношения между числом их молид и элементид.

Поступило  
14 VIII 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Кистяковский, Сообщ. о научно-техн. работах в республике, вып. XXII, стр. 55 и след. (1927). <sup>2</sup> В. А. Кистяковский, Прикл. физ. химия, стр. 138 и след. (1926). <sup>3</sup> В. А. Кистяковский, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, VIII, стр. 10 и след. (1936). <sup>4</sup> W. A. Kistiakowsky, Nature, № 2826, стр. 936 (1923). <sup>5</sup> В. А. Кистяковский, Электрохимия, стр. 338—342 (1916). <sup>6</sup> В. А. Кистяковский, Матем. анализ хим. равенства, стр. 26—32 (1922). <sup>7</sup> См. выше (<sup>3</sup>), стр. 9 и след. <sup>8</sup> M. Le Blanc u. Rossler, Zeit. anorg. Chemie, 143, 59 (1925); M. Le Blanc u. W. Erler, Ann. der Physik, 16, 329 (1933). <sup>9</sup> G. Tammann, ZS. anorg. Chemie, 107, 1—240 (1919). <sup>10</sup> См. (<sup>1</sup>), стр. 56 и (<sup>2</sup>), стр. 150.