

Всероссийское СМИ

«Академия педагогических идей «НОВАЦИЯ»

Свидетельство о регистрации Эл №ФС 77-62011 от 05.06.2015 г.

(выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций)

Сайт: akademnova.ru

e-mail: akademnova@mail.ru

Пономарева П.А., Македонский А.А., Тройлов Д.О. Применение диаграммы Пурбе для определения границ устойчивости преобладающих форм соединений брома // Академия педагогических идей «Новация». – 2017. – № 05 (май). – АРТ 45-эл. – 0,2 п. л. – URL: <http://akademnova.ru/page/875548>

РУБРИКА: ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 544

Пономарева Полина Александровна

старший преподаватель кафедры химии

ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»

г. Оренбург, Российская Федерация

e-mail: PPonomareva@narod.ru

Македонский Александр Александрович

студент 5 курса, химико-биологический факультет

ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»

г. Оренбург, Российская Федерация

e-mail: Graf.alex.m@yandex.ru

Тройлов Денис Олегович

студент 5 курса, химико-биологический факультет

ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»

г. Оренбург, Российская Федерация

e-mail: denis_160794@mail.ru

**ПРИМЕНЕНИЕ ДИАГРАММЫ ПУРБЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ГРАНИЦ УСТОЙЧИВОСТИ ПРЕОБЛАДАЮЩИХ ФОРМ
СОЕДИНЕНИЙ БРОМА**

Всероссийское СМИ

«Академия педагогических идей «НОВАЦИЯ»

Свидетельство о регистрации Эл №ФС 77-62011 от 05.06.2015 г.

(выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций)

Сайт: akademnova.ru

e-mail: akademnova@mail.ru

Аннотация: В статье представлены материалы по окислительно-восстановительным равновесиям термодинамически устойчивых форм брома. Посредством диаграммы Пурбе установлен интервал водородного показателя, в котором находится область существования элементарного брома. Также определена возможность использования гипохлорита натрия в качестве окислителя для различных соединений брома.

Ключевые слова: бром, диаграмма Пурбе, гипохлорит натрия, электродный потенциал, диспропорционирование, конпропорционирование.

Ponomareva Polina

Senior lecturer of the Department of Chemistry

FGBOU VO "Orenburg State University"

Orenburg, Russian Federation

e-mail: PPonomareva@narod.ru

Makedonskiy Alexander

5th year student, chemical and biological faculty

FGBOU VO "Orenburg State University"

Orenburg, Russian Federation

e-mail: Graf.alex.m@yandex.ru

Troilov Denis

5th year student, chemical and biological faculty

FGBOU VO "Orenburg State University"

Orenburg, Russian Federation

e-mail: denis_160794@mail.ru

THE USE OF POURBAIX DIAGRAMS TO DETERMINE STABILITY BOUNDARIES OF THE PREVAILING FORMS OF BROMINE COMPOUNDS

Abstract: The article presents materials on the redox equilibriums thermodynamically stable forms of bromine. By means of Pourbaix diagrams set the interval of pH in which the region of existence of elemental bromine. Also the application of sodium hypochlorite as an oxidizing agent for various compounds of bromine.

Key words: bromine, Pourbaix diagram, sodium hypochlorite, electrode potential, disproportionation, nonproportionality.

Бром наряду с другими галогенами принадлежит к числу элементов, которые в рассеянном состоянии в земной коре встречается почти повсеместно. Содержание брома в водах нефтяных месторождений достаточно велико и варьирует в весьма широких пределах[1]. Так пластовые воды водонапорной системы Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения (ОНГКМ) характеризуются повышенными содержаниями брома, указывающими на возможность организации бромного производства. В связи с этим представляет интерес рассмотрение перспектив использования подземных вод ОНГКМ в качестве источника гидроминерального сырья[2].

В пластовых водах помимо элементного брома существуют также и другие формы бром содержащих соединений, такие как бромиды, гипобромиты и броматы различных металлов, а также бромноватистая кислота. Для систематизации этих форм удобно использовать диаграмму

Пурбе, которая отображает термодинамически устойчивые формы существования соединений в растворе. Диаграмма позволяет предсказать направление окислительно-восстановительных реакций, а также значения потенциала и водородного показателя при которых возможно образование той или иной формы соединения[3].

Задача исследований сводится к расчету и построению термодинамической модели для преобладающих форм соединений брома, а также определению границ устойчивости элементного брома в зависимости от значений потенциала и водородного показателя.

Для проведения расчетов термодинамической модели использовали 0,1 М водный раствор бромида калия. В качестве окислителя был применен раствор гипохлорита натрия с концентрацией 2 моль/л.

В таблице 1 представлены справочные данные по окислительно-восстановительным равновесиям соединений брома, т.е. полуреакции окисления соединений брома в различных средах и стандартные электродные потенциалы этих реакций.

Таблица 1 – Окислительно-восстановительные равновесия соединений брома

Полуреакция	E°, мВ
$2\text{Br}^- - 2e^- \rightarrow \text{Br}_2^0$	1065
$\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O} - 10e^- \rightarrow 2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+$	1520
$\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow 2\text{HBrO} + 2\text{H}^+$	1590
$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} - 2e^- \rightarrow \text{HBrO} + \text{H}^+$	1340
$\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} - 4e^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + 4\text{H}^+$	1495
$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6e^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	1440
$\text{Br}_2 + 4\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow 2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	450
$\text{Br}_2 + 12\text{OH}^- - 10e^- \rightarrow 2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O}$	500

$\text{BrO}^- + 4\text{OH}^- - 4e^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	538
$\text{Br}^- + 6\text{OH}^- - 6e^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	610
$\text{Br}^- + 2\text{OH}^- - 2e^- \rightarrow \text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O}$	760

Для проведения расчетов из всех окислительно-восстановительных равновесий для соединений брома были выбраны полуреакции окисления бромид иона до брома и бромат иона, так как образование этих форм термодинамически устойчивое на всем протяжении рН. Для определения окислительно-восстановительного потенциала данных полуреакций были проведены расчеты стандартной свободной энергии Гиббса и стандартного электродного потенциала[4]. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Окислительно-восстановительные равновесия термодинамически устойчивых форм брома

№	Полуреакция	ΔG° , ккал/моль	E° , мВ	E, мВ
1	$2\text{Br}^- - 2e^- \rightarrow \text{Br}_2^0$	49,7	1080	1139
2	$\text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O} - 10e^- \rightarrow 2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+$	344,7	1490	1478-0,071рН
3	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O} - 6e^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+$	197,2	1430	1430-0,177рН

Из равновесия 1 следует, что потенциал окисления бромид иона до элементарного брома не зависит от рН, а электродные потенциалы окисления брома и бромид иона до бромат иона (равновесия 2,3) являются рН-зависимыми. Данные равновесия можно проиллюстрировать графически (Рисунок 1).

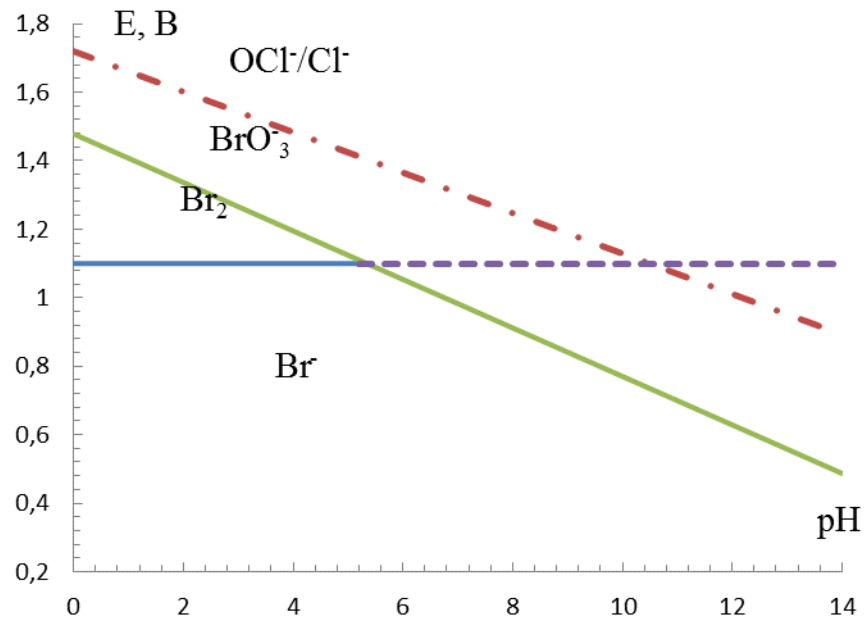
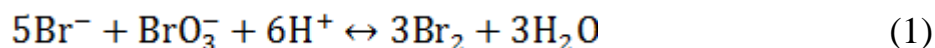


Рисунок 1 – Диаграмма термодинамически устойчивых соединений брома в присутствии окислителя

Как следует из диаграммы, верхний предел устойчивости гипохлорита натрия находится выше, чем поля устойчивости соединений брома. Следовательно, окислительной способности гипохлорита натрия достаточно для реализации окислительно-восстановительных равновесий термодинамически устойчивых форм брома. Таким образом, представленная на рисунке 1 диаграмма отображает целесообразность использования гипохлорита натрия в качестве окислителя для бром содержащих соединений на всем протяжении рН. На диаграмме не представлены границы устойчивости гипобромит иона и бромноватистой кислоты, т. к. эти формы являются метастабильными (термодинамически неустойчивыми) на всем интервале рН.

На диаграмме до рН=5,2 (в области рН<5,2) элементный бром находится между полями устойчивости бромид и бромат иона. Это значит,

что Br^- и BrO_3^- будут конпропорционировать с образованием элементарного брома по уравнению:



Область pH, в которой образуется бром, можно также подтвердить с помощью расчетов. Для образования элементарного брома необходимо, чтобы выполнялось неравенство:

$$E_{\text{Br}_2/\text{BrO}_3^-} \geq E_{\text{Br}^-/\text{Br}_2} \quad (2)$$

т. е. потенциал полуреакции окисления брома до бромат иона должен быть выше, чем потенциал окисления бромид иона до брома. Потенциал данных полуреакций представлен в таблице 2. С помощью простых математических преобразований имеем:

$$(1,478 - 0,071\text{pH}) \geq 1,139 \quad (3)$$

$$\text{pH} \leq \frac{1,478 - 1,139}{0,071} \quad (4)$$

$$\text{pH} \leq 5,2 \quad (5)$$

До $\text{pH} = 5,2$ потенциал $\text{Br}_2/\text{BrO}_3^-$ больше Br^-/Br_2 , т.е. бромат-ион более сильный окислитель, чем Br_2 . В этой области значений pH возможна прямая реакция по уравнению 1.

При $\text{pH} > 5,2$ потенциал $\text{Br}_2/\text{BrO}_3^-$ становится меньше, чем Br^-/Br_2 , и т.к. теперь элементарный бром является более сильным окислителем, чем бромат-ион, термодинамически возможна обратная реакция по уравнению 1 – диспропорционирование брома на бромид и бромат ионы.

Исходя из анализа полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- теоретически подтверждена возможность использования гипохлорита натрия в качестве окислителя для бром содержащих соединений на всем протяжении рН;
- построена термодинамическая модель устойчивых в водном растворе соединений брома, а также определено поле устойчивости элементного брома;
- установлено, что образование элементного брома возможно в области рН от 0 до 5,2 и в интервале окислительно-восстановительного потенциала от 1139 до 1478 мВ;
- определено, что при рН > 5,2 бром диспропорционирует на бромид и бромат ионы.

Список использованной литературы:

1. Розен Б. Я. Геохимия брома и йода / Б. Я. Розен - М.: Недра, 1970. - С. 92
2. Захарова Е. Е. Перспективы использования подземных вод оренбургского НГМК в качестве источника гидроминерального сырья // Актуальные проблемы нефти и газа. - 2011. - № 2 (4). - С. 1-2.
3. [Pourbaix M. Thermodynamics and corrosion. Corrosion Science, Vol. 3\(1\), No. 10, pp. 963—988, 1990](#)
4. Гаррелс, Р.М. Растворы, минералы, равновесия / Г.В. Гаррелс, Ч.Л. Крайст - пер. с англ. - М.: Мир, 1968. - 367 с.

Дата поступления в редакцию: 17.05.2017 г.

Опубликовано: 20.05.2017 г.

© Академия педагогических идей «Новация», электронный журнал, 2017

© Пономарева П.А., Македонский А.А., Тройлов Д.О. 2017