

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., Тройлов Д.О., Македонский А.А. Расчеты окислительно - восстановительных равновесий в серосодержащих водных растворах // Академия педагогических идей «Новация». – 2017. – № 05 (май). – АРТ 46-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

Тройлов Денис Олегович

студент 5 курса, химико-биологический факультет

ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»

г. Оренбург, Российская Федерация

e-mail: denis_160794@mail.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

**РАСЧЕТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ
РАВНОВЕСИЙ В СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

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: Данная статья посвящена построению диаграммы Пурбе (зависимость Eh-pH) для серосодержащих соединений. Также были представлены теоретические методы расчета уравнений прямой для окислительно-восстановительных равновесий с участием серы и сами окислительно-восстановительные равновесия.

Ключевые слова: окислительно-восстановительные равновесия, диаграмма Пурбе, уравнение прямой, стандартный электродный потенциал, энергия Гиббса, сера.

Ponomareva Polina

Senior lecturer of the Department of Chemistry

FGBOU VO "Orenburg State University"

Orenburg, Russian Federation

e-mail: PPonomareva@narod.ru

Troilov Denis

5th year student, chemical and biological faculty

FGBOU VO "Orenburg State University"

Orenburg, Russian Federation

e-mail: denis_160794@mail.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

CALCULATIONS OF OXIDATIVE - REDUCING EQUILIBRIUM IN SULFUR-CONTAINING WATER SOLUTIONS

Abstract: This article is devoted to the construction of the Pourbaix diagrams (Eh-pH) for sulfur-containing compounds. Also presented were the theoretical methods for calculating straight line equations for oxidation-reduction equilibria involving sulfur and are themselves redox balance.

Key words: redox equilibrium, Pourbaix diagram, the straight-line equation, standard electrode potential, Gibbs free energy, and sulfur.

Диаграмма Пурбе – диаграмма состояния, которая показывает, какие химические частицы термодинамически устойчивы к окислению-восстановлению и кислотно-основным реакциям в зависимости от pH и E. Данный метод предполагает термодинамический расчет всевозможных равновесных окислительно-восстановительных процессов с последующей графической интерпретацией полей устойчивости данного соединения [1].

Для построения диаграммы Пурбе, мы подобрали всевозможные окислительно-восстановительные равновесия с участием серы. Окислительно-восстановительные равновесия и их табличные значения стандартных электродных потенциалов представили в виде таблицы 1.

Таблица 1 - Окислительно-восстановительные равновесия и их стандартные потенциалы.

№	Окислительно-восстановительные равновесия	$E^0_{\text{табл.}}$
1	$\text{H}_2\text{S} - 2\bar{e} = \text{S} + 2\text{H}^+$	0,170
2	$\text{HS}^- - 2\bar{e} = \text{S} + \text{H}^+$	-0,065
3	$\text{S}^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}$	-0,480

Всероссийское СММ

«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

4	$S + 3H_2O - 4e^- = H_2SO_3 + 4H^+$	0,449
5	$S + 3H_2O - 4e^- = HSO_3^{2-} + 5H^+$	0,477
6	$S + 6OH^- - 4e^- = SO_3^{2-} + 3H_2O$	-0,659
7	$S + 4H_2O - 6e^- = SO_4^{2-} + 8H^+$	0,357
8	$S + 4H_2O - 6e^- = HSO_4^- + 7H^+$	0,333
9	$S + 8OH^- - 6e^- = SO_4^{2-} + 4H_2O$	-0,750
10	$S^{2-} + 3H_2O - 6e^- = SO_3^{2-} + 6H^+$	0,231
11	$S_2O_3^{2-} + 5H_2O - 8e^- = 2SO_4^{2-} + 10H^+$	0,290
12	$S_2O_3^{2-} + 10OH^- - 8e^- = 2SO_4^{2-} + 5H_2O$	-0,760
13	$S_2O_3^{2-} + 3H_2O - 4e^- = 2SO_3^{2-} + 6H^+$	0,705
14	$S_2O_3^{2-} + 6OH^- - 4e^- = 2SO_3^{2-} + 3H_2O$	-0,580
15	$H_2SO_3 + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 4H^+$	0,170
16	$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e^- = SO_4^{2-} + H_2O$	-0,930
17	$H_2S + 4H_2O - 8e^- = SO_4^{2-} + 10H^+$	0,311
18	$S^{2-} + 4H_2O - 8e^- = SO_4^{2-} + 8H^+$	0,149
19	$2S^{2-} + 3H_2O - 8e^- = S_2O_3^{2-} + 6H^+$	-0,006
20	$2S + 3H_2O - 4e^- = S_2O_3^{2-} + 6H^+$	0,500
21	$OCl^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	0,891

Затем, для каждого из приведенных равновесий рассчитали уравнение прямой. Расчет проводился с известной концентраций серы ($c=0,01$ моль/л).

Схема расчета уравнения прямой выглядит следующим образом [2]:

1) Рассчитали энергию Гиббса реакции ($\Delta G_{\text{реакции}}$, кДж/моль);

$$\Delta G_{p-i} = \sum \Delta G_{\text{прод. реакции}}^0 - \sum \Delta G_{\text{исх. веществ}}^0 \quad (1)$$

2) Рассчитали стандартный электродный потенциал (E^0 , В);

$$E^0 = \frac{\Delta G_{\text{реакции}}}{n \cdot 96,500} \quad (2)$$

3) По уравнению Нернста, рассчитали уравнение прямой (E_h , В).

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

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\text{окисленное состояние}}{\text{восстановленное состояние}} \quad (3)$$

Ниже (в таблице 2), приведены результаты расчета уравнений прямой.

Таблица 2 – Термодинамические параметры и уравнения прямой окислительно-восстановительных реакций.

№ ОВР	$\Delta G_{\text{реакции}}, \text{кДж/моль}$	$E^0, \text{В}$	Уравнение прямой
1	33,988	0,176	0,176-0,0590 рН
2	-11,962	-0,062	-0,062-0,0295 рН
3	-92,640	-0,480	-0,480
4	173,314	0,449	0,449-0,0590 рН
5	184,120	0,477	0,477-0,0738 рН
6	-254,220	-0,659	0,581-0,0885 рН
7	203,112	0,351	0,351-0,0784 рН
8	192,980	0,333	0,333-0,0688 рН
9	-436,330	-0,750	0,348-0,0784 рН
10	138,750	0,239	0,239-0,0590 рН
11	211,550	0,274	0,272-0,0740 рН
12	-589,000	-0,763	-0,275+0,0740 рН
13	254,450	0,659	0,663-0,0885 рН
14	-227,230	-0,589	-1,824+0,0885 рН
15	32,810	0,170	0,170-0,1180 рН
16	-181,310	-0,939	-0,113-0,0590 рН
17	237,100	0,307	0,307-0,0740 рН
18	117,300	0,152	0,152-0,0590 рН
19	23,050	0,030	0,028-0,0444 рН
20	194,670	0,504	0,499-0,0885 рН
21	172,050	0,891	1,717-0,0590 рН

В равновесии 3 ($S^{2-} - 2e^- = S$), уравнение прямой не зависит от рН. Поэтому, чтобы отобразить это равновесие на диаграмме зависимости E_h -рН, мы

воспользовались табличным значением стандартного электродного потенциала, который наносится на диаграмму параллельно оси рН.

Следующим шагом было определение и исключение метастабильных форм. В результате, опираясь на литературные источники, мы определили, что 9, 11-20 равновесия не реализуются, т.е. метастабильные [3].

Путем объединения оставшихся форм, мы построили диаграмму Пурбе, которая имеет следующий вид:

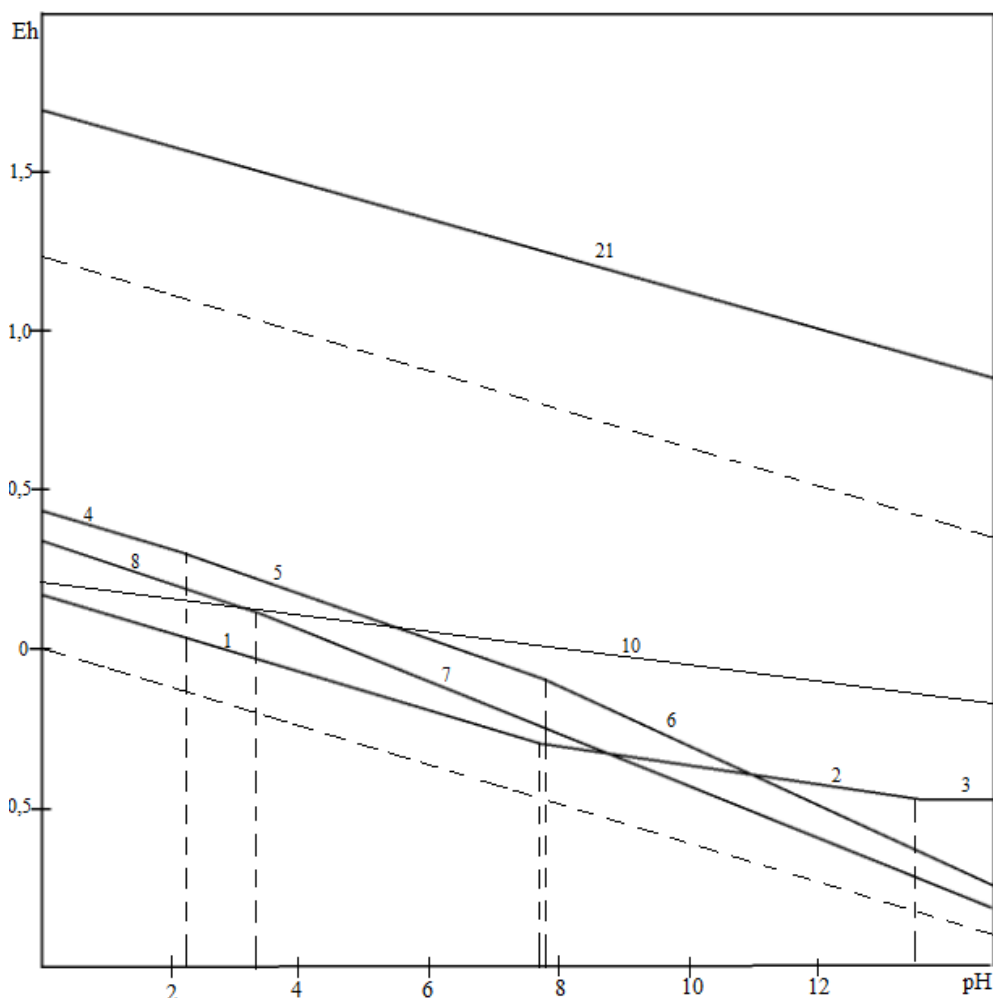


Рисунок 1- Диаграмма Пурбе (зависимость Eh-pH).

Равновесие 1, $H_2S - 2e^- = S + 2H^+$, где H_2S - восстановленная форма, а $S \downarrow$ - окисленная форма, реализуется при значениях pH от 0 до 7,9. При значении $pH \geq 7,9$ в системе устанавливается равновесие между HS^- и $S \downarrow$. При значении $pH \geq 13,8$, реализуется равновесие между S^{2-} (восстановленная форма) и $S \downarrow$ (окисленная форма).

При больших значениях электродного потенциала могут быть обнаружены ионы HSO_4^- - окисленная форма и S - восстановленная форма при $pH \leq 3,6$, а при $pH \geq 3,6$ в системе будут находиться ионы SO_4^{2-} (окисленная форма) и S (восстановленная форма).

При еще больших значениях потенциала ($>0,4V$) идут реакции, связанные с переходом S^0 в S^{4+} с различной степенью протонизации окисленной формы. В равновесиях 4, 5 и 6 восстановленная форма на всем интервале pH представлена ромбической серой, а окисленные формы зависят от значения pH. Так, при pH от 0 до 2,3 реализуется равновесие S/SO_3^{2-} ; при pH от 2,3 до 7,85 имеет место равновесие S/HSO_3^- , а при $pH \geq 7,85$ реализуется переход S/SO_3^{2-} .

Остальные окислительно-восстановительные равновесия, как отмечалось выше, являются метастабильными.

Список использованной литературы:

- 1) Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина и А.И. Ефимова. - Л.: Химия, 1991. - 432 с.

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

2) Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир. 1968. Гл.7.

3) И. В. Морозова, А. И. Болталин, Е. В. Карпова. Окислительно-восстановительные процессы. Учебное пособие – М.: Издательство Московского университета, 2003. стр. 32.

Дата поступления в редакцию: 17.05.2017 г.

Опубликовано: 20.05.2017 г.

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

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