

Задача №2

«Окислить. Железно.»

Команда: Карбораны

Условие задачи

Ферраты за счет своих сильных окислительных свойств легко разлагают органические соединения и обладают антисептическим действием. Поскольку ферраты, в отличие от хлора, не образуют ядовитых продуктов в ходе окисления органических загрязнителей, они являются перспективными реагентами для водоочистки.

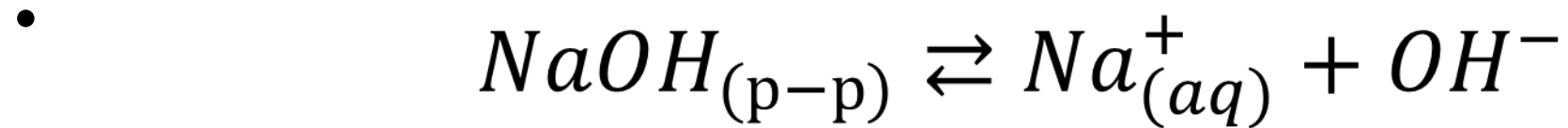
Известен простой способ получения ферратов методом электролиза водного раствора щелочи с использованием железного анода.

- Какую максимальную концентрацию феррат-ионов в растворе можно получить таким методом?
- Подтвердите свои предположения теоретически или экспериментально.

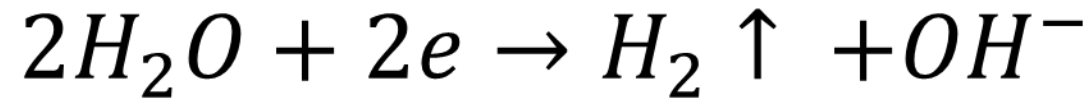
Цель

Определить максимальную концентрацию феррат-ионов в растворе, полученную методом электролиза водного раствора щелочи с использованием железного анода

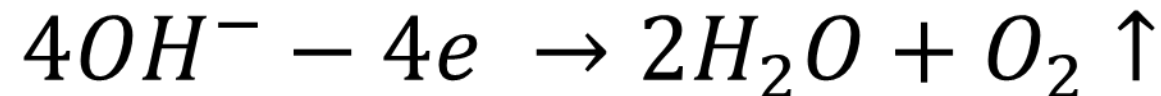
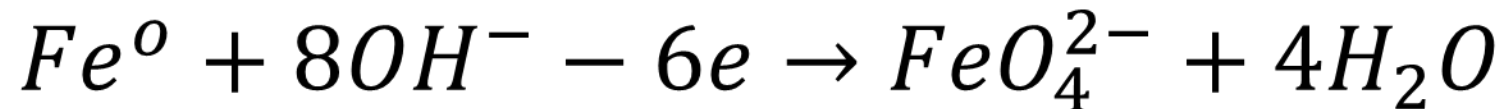
Электролиз раствора щёлочи с использованием железного анода



- Катодный процесс:



- Параллельные анодные процессы:



Теоретическая часть

«Заткнись и
считай»

© Дэвид Мермин

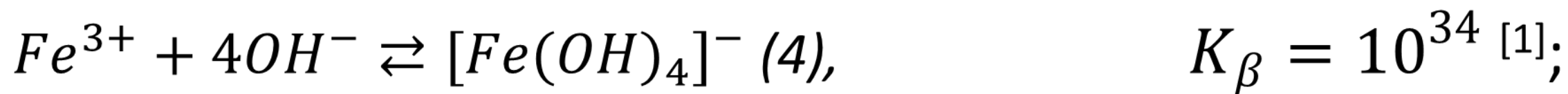
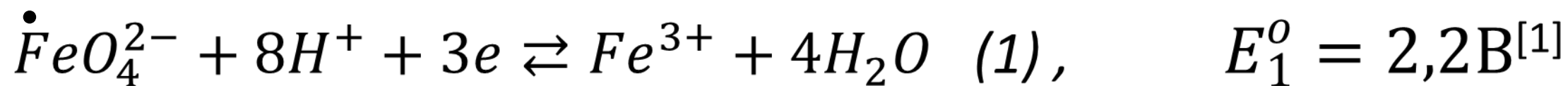
Термодинамический аспект

Перечень необходимых формул:

$$1) \Delta G^0 = -RT \ln K_c;$$

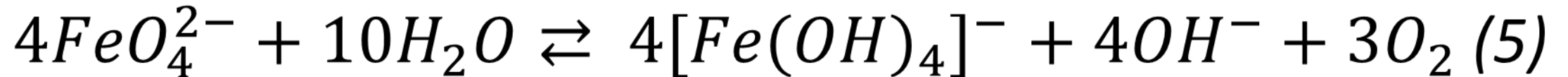
$$2) \Delta G^0 = -zFE^0$$

Перечень необходимых равновесий



Искомое равновесие

- $$(5) = 4 \times (1) - 3 \times (2) + 20 \times (3) + 4 \times (4)$$



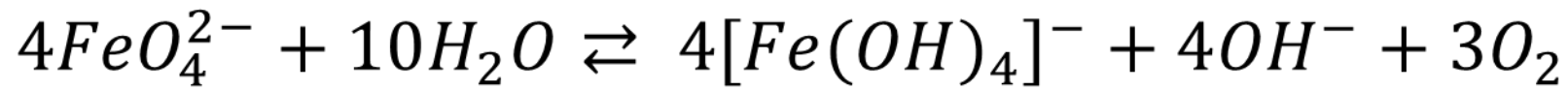
$$\Delta G_5^0 = -RT \ln K_5; \Rightarrow K_5 = e^{-\frac{\Delta G_5^0}{RT}}$$

$$\Delta G_5^0 = 4 \cdot \Delta G_1^0 - 3 \cdot \Delta G_2^0 + 20 \cdot \Delta G_3^0 + 4 \cdot \Delta G_4^0 \quad (6)$$

Что с равновесием?

$$\Delta G_5^0 = -305399 (\text{Дж/моль}) ;$$

$$K_5 = e^{-\frac{(-305399)}{8,31 \cdot 298}} = e^{123,3}$$



$$K_5 = \frac{[Fe(OH)_4]^-]^4 \cdot [OH^-]^4 \cdot [O_2]^3}{[FeO_4^{2-}]^4 \cdot [H_2O]^{10}} = e^{123,3}$$

Вывод: Равновесие несравнимо сильно смещено вправо

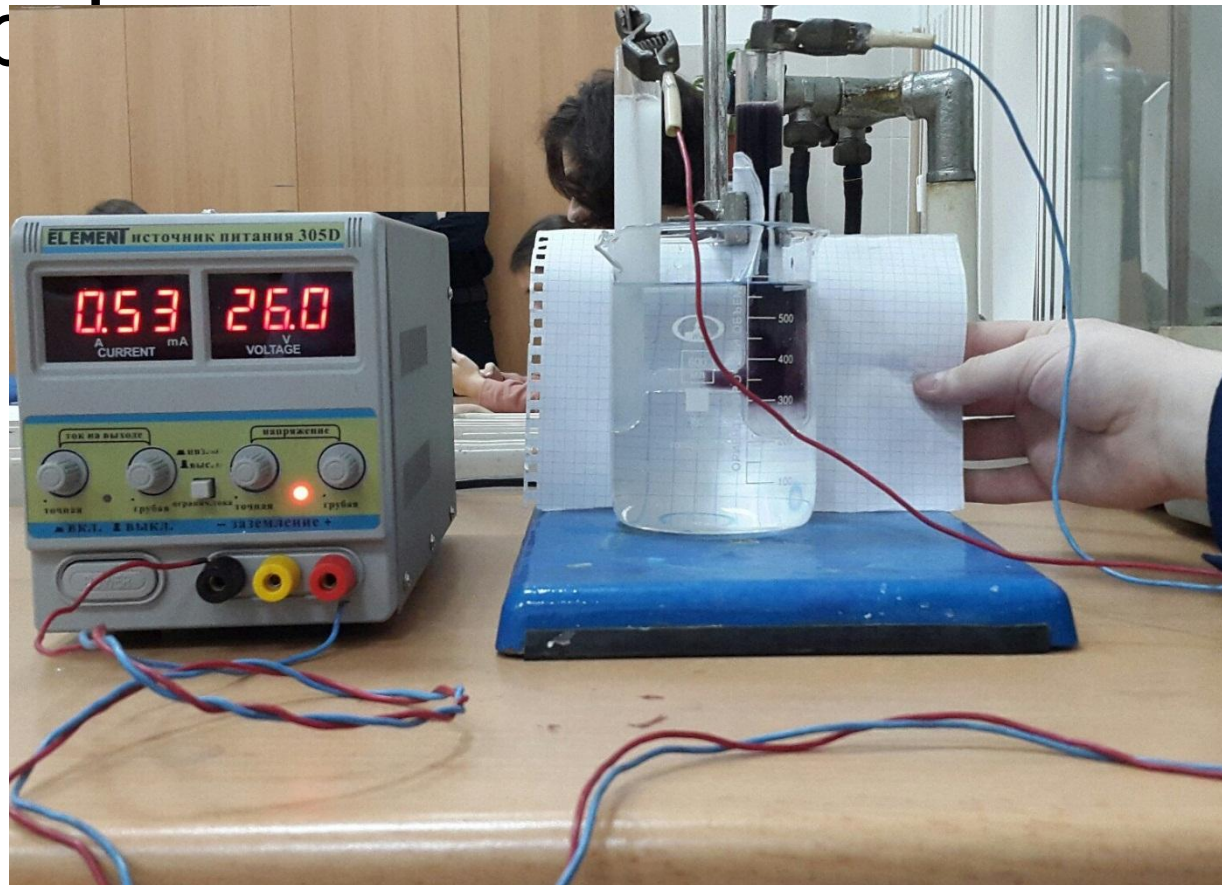
Практическая часть

Основная задача:

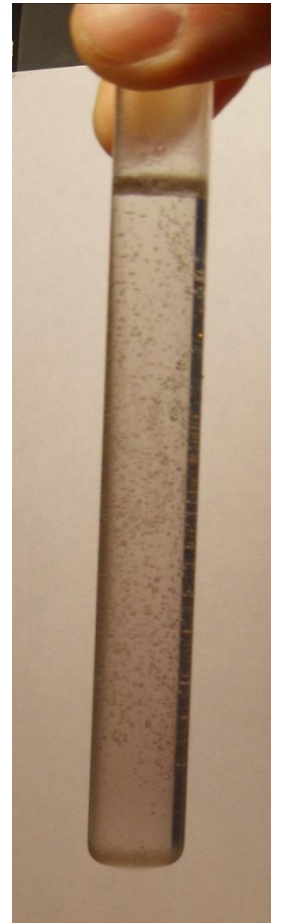
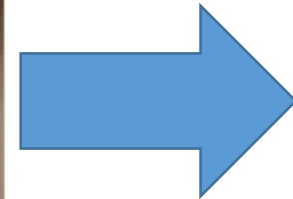
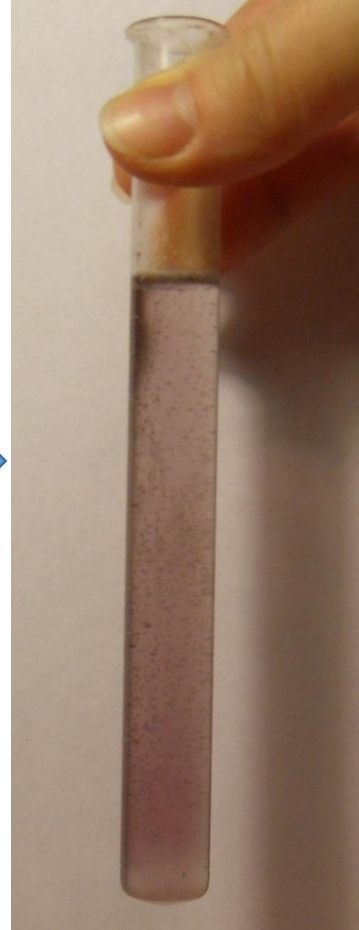
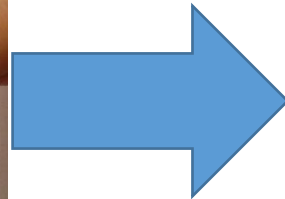
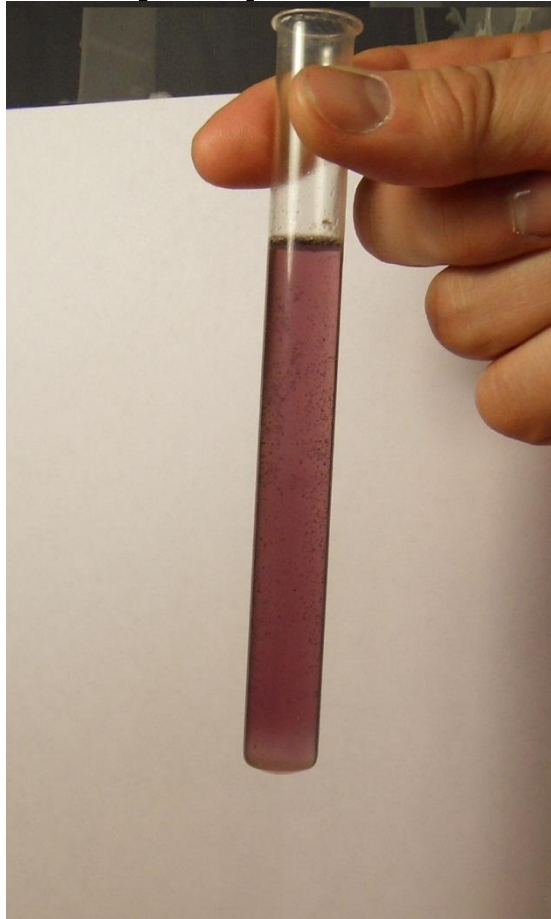
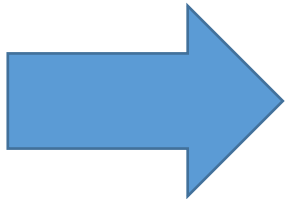
доказать, что феррат-ион
термодинамически не устойчив в
растворе

Методика определения феррат-иона в растворе:

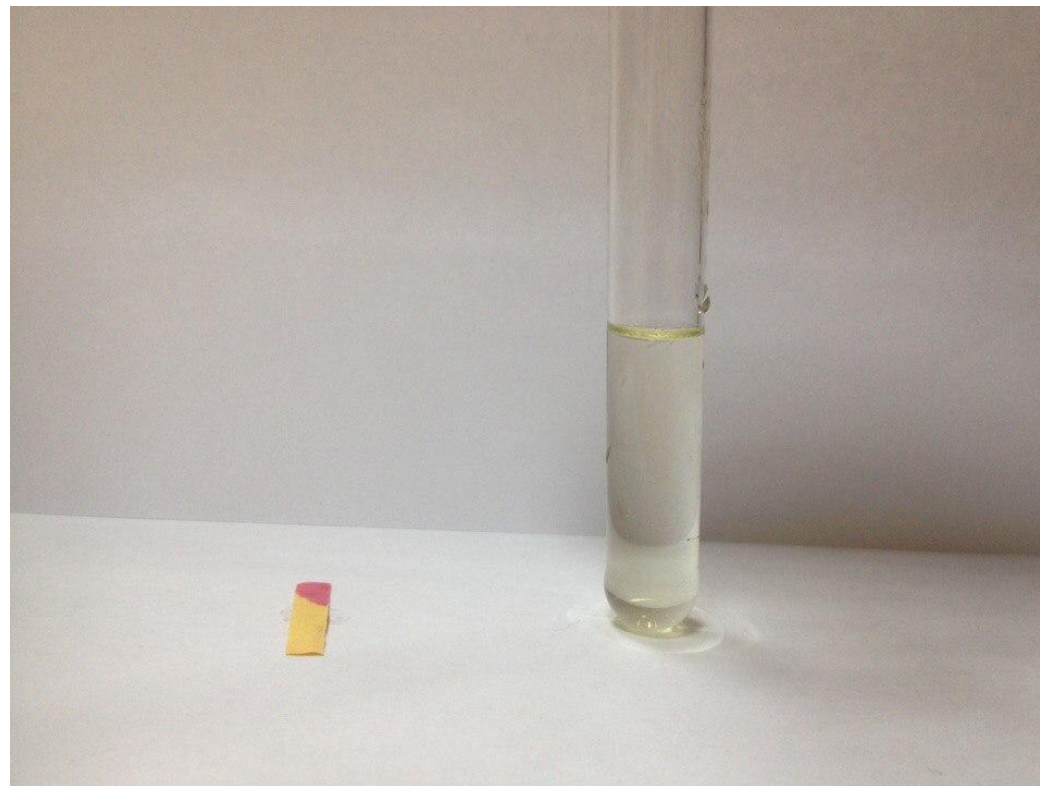
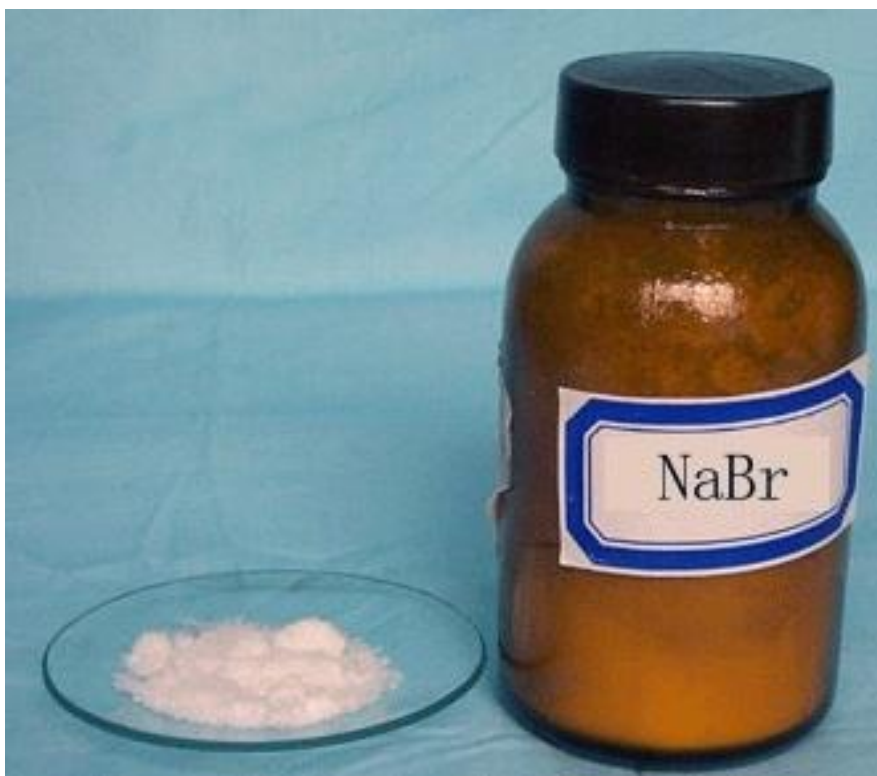
1. Методом электролиза водного раствора щёлочи с использованием железного анода получить раствор



2. Отобрать из приготовленного раствора аликвоту;
3. Оставить её деградировать до исчезновения окраски раствора;

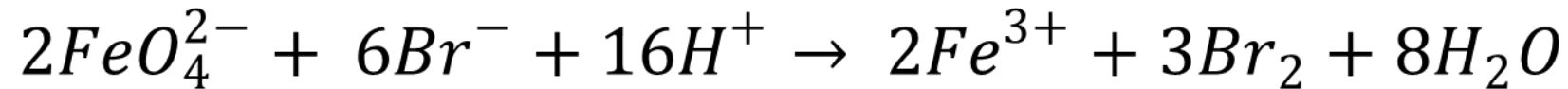


4. После исчезновения окраски добавить к аликвоте раствор бромида щелочного металла;
5. Постепенно закислять среду;



Химия процессов

В надежде увидеть наличие феррата:



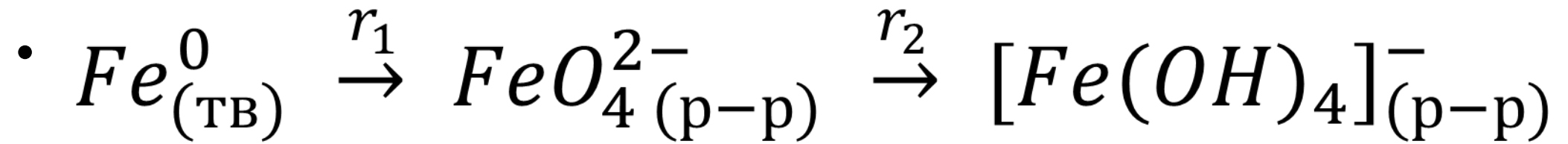
Должно наблюдаться:

появление жёлтой окраски (свидетельствует о наличии брома;
=> о наличии феррата)

На опыте: Жёлтая окраска не наблюдается

Вывод: Феррат термодинамически не устойчив в растворе.

Кинетический аспект



Условие, при котором концентрация феррат-иона будет постоянной:

$$r_1 = r_2$$

Но опять НЕ максимальной

Какова же максимальная концентрация?

- Практика доказывает, что $r_1 > r_2$



$$C_{max}(FeO_4^{2-}) = C_{\text{(насыщенного раствора)}}(FeO_4^{2-})$$

При $t = 0^\circ C$ растворимость (K_2FeO_4) = 0,8 (г/л)^[7]

$$C_{max}(FeO_4^{2-}) = \frac{0,8(\text{г/л})}{198(\text{г/моль})} = 0,004\left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}\right)$$

Вредные процессы

1. Восстановления феррата;
2. Параллельный анодный процесс поставляет в систему воду, что влияет на п.1;
3. Выделение кислорода на катоде уменьшает площадь поверхности электрода;
4. Катион используемой щелочи ускоряет процесс восстановления феррата^[6].

Выводы

1. Термодинамический вывод:

Равновесная концентрация = 0 моль/л.

2. Кинетический вывод:

Максимальная концентрация = 4 ммоль/л

Список литературы

- [1] Ю.Ю. Лурье Справочник по аналитической химии.// Издание 4-е переработанное и дополненное. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
- [2] В.А. Михайлов, О.В. Сорокина, Е.В. Савинкина, М.Н. Давыдова Химическое равновесие: учебное пособие.// – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 197с.
- [3] В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин Основы физической химии: учебное пособие: в 2 ч. Ч. 1: О-75 Теория// Издание 2-е, переработанное и дополненное. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2018. – 320 с.
- [4] Н.Л. Глинка Общая химия: Учебное пособие для вузов.// Издание 23-е, исправленное. – Л.: Химия, 1983. – 704с.
- [5] *Sibel Barışçı, Feride Ulu, Heikki Särkkä, Anatholy Dimoglo and Mika Sillanpää* Electrosynthesis of Ferrate (VI) ion Using High Purity Iron Electrodes: Optimization of Influencing Parameters on the Process and Investigating Its Stability // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 **(2014)** 3099 – 3117
- [6] И.Г. Кокаровцева, И. Н. Беляев, Л.В. Семенякова Кислородные соединения железа (VI, V, IV) // Успехи химии, Т. XVI, С 1978-1993, 1972
- [7] Д.А. Головкин, И.Д. Головкин Влияние соединений марганца на синтез ферратов (VI)// Технологический аудит и резервы производства - №3/4(23),

Спасибо за
внимание

Вычисление ΔG_5^0

$$\Delta G_5^0 = 4 \cdot \Delta G_1^0 - 3 \cdot \Delta G_2^0 + 20 \cdot \Delta G_3^0 + 4 \cdot \Delta G_4^0;$$

$$\Delta G_5^0 = 4 \cdot (-z_1 FE_1^0) - 3 \cdot (-z_2 FE_2^0) + 20 \cdot (-RT \ln K_W) + 4 \cdot (-RT \ln K_\beta);$$

$$\Delta G_5^0 = -(4 \cdot z_1 FE_1^0 - 3 \cdot z_2 FE_2^0 + 20 \cdot RT \ln K_W + 4 \cdot RT \ln K_\beta);$$

$$\Delta G_5^0 = -(4 \cdot 3 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 2,2 - 3 \cdot 4 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 1,228 + 20 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \ln 10^{-14} + 4 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \ln 10^{34});$$

$$\Delta G_5^0 = -305399(\text{Дж}).$$

Кинетический аспект

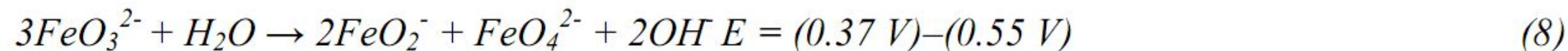
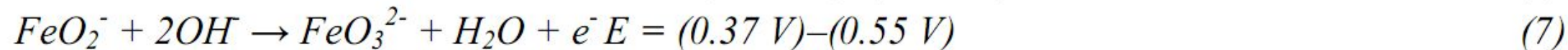
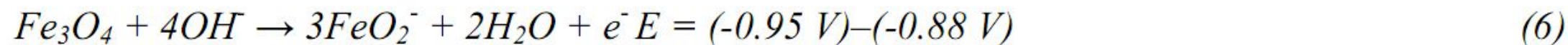
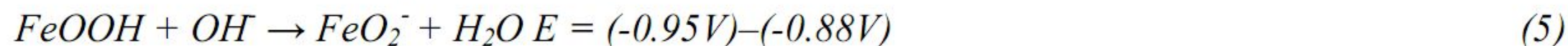
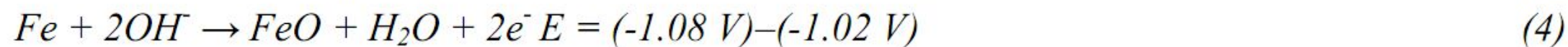
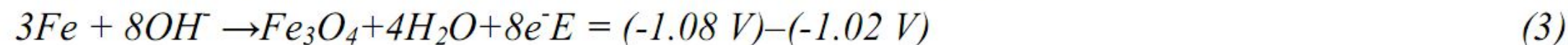
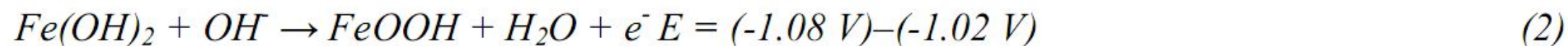
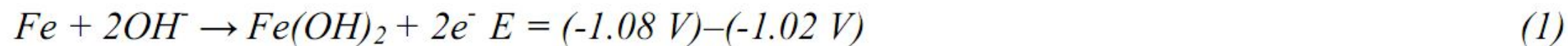
$$[FeO_4^{2-}] = f$$

- pH ,
- T ,
- плотность тока,
- катион щелочи,
- время проведения электролиза)

Решение в кинетическом аспекте:

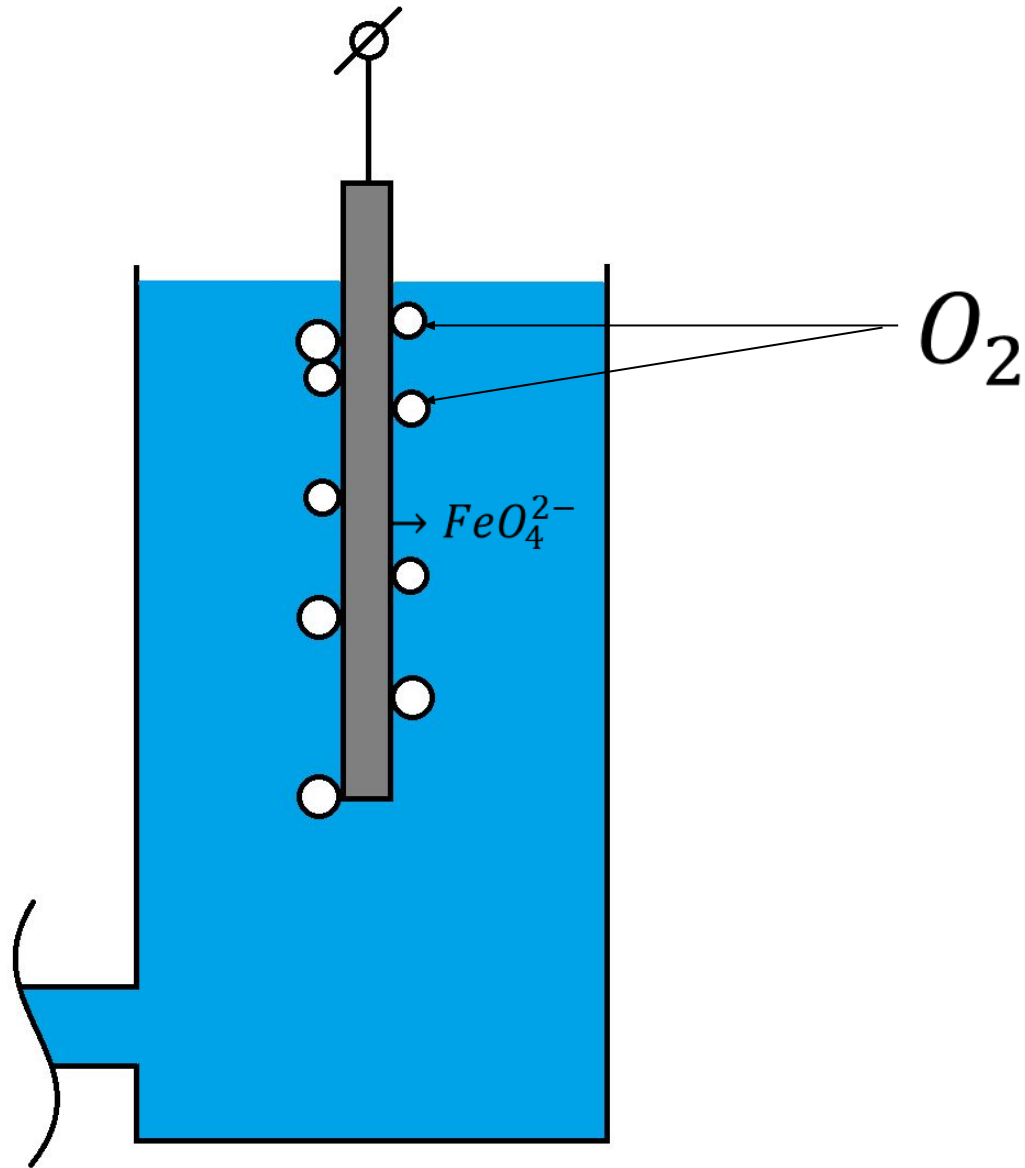
1. Экспериментальное построение кинетических кривых каждой из реакций;
2. Подбор необходимых условий (pH , плотность тока, температура, парциальное давление кислорода);
3. Проверка на опыте подобранных условий

Механизм образования феррата при электролизе ^[5]



Кинетические затруднения

Выделяющийся
кислород,
уменьшает площадь
поверхности
электрода

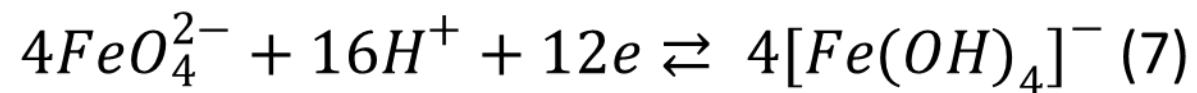
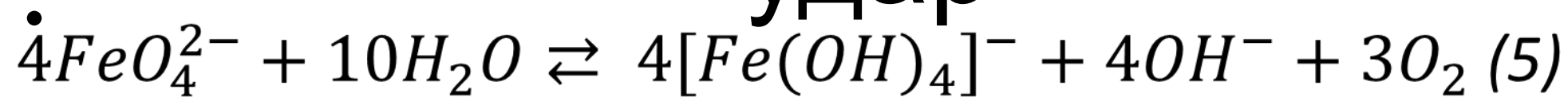


Electrosynthesis of Ferrate (VI) ion Using High Purity Iron Electrodes: Optimization of Influencing Parameters on the Process and Investigating Its Stability

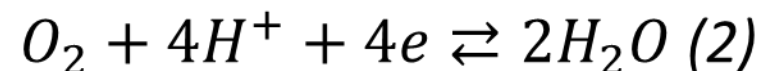
Кинетически, вероятно, при подборе температуры, плотности тока, концентрации щёлочи, конструкции электролизёра, времени электролиза возможно получить насыщенный раствор феррата щелочного металла в анолите.

По литературным данным при подборе вышеуказанных параметров получена, по их словам, максимальная концентрация 2,03 мМоль/л.

Империя наносит ответный удар



$$(7) = 4 \times (1) + 20 \times (4) + 4 \times (4)$$



$$\Delta G_5 = \Delta G_7 - (-3) \times \Delta G_2$$

$$\Delta G_5 = 0; \Rightarrow \quad \Delta G_7 = -3 \times \Delta G_2; \Rightarrow \quad E_7 = -3 \times E_2$$

Продолжаем вычислять

$$\dot{E}_7 = E_7^o + \frac{RT}{z_7 F} \ln \frac{[FeO_4^{2-}]^4 \cdot [H^+]^{16}}{[[Fe(OH)_4]^-]^4} = E_7^o + \frac{16RT}{z_7 F} \ln \frac{[FeO_4^{2-}]}{[[Fe(OH)_4]^-]} - \frac{2,3 \cdot 16 \cdot RT}{z_7 F} \cdot pH \quad (9)$$

$$E_2 = E_2^o + \frac{RT}{z_2 F} \ln \frac{[H^+]^4 \cdot [O_2]}{[H_2O]^2} = E_2^o - \frac{2,3 \cdot 4 \cdot RT}{z_2 F} \cdot pH + \frac{RT}{z_2 F} \ln (k \cdot p_{O_2}) \quad (10)$$

p_{O_2} - парциальное давление кислорода над раствором;

k – константа Генри

$$E_7 = -3 \times E_2$$

$$E_7^0 + \frac{16RT}{z_7 F} \ln \frac{[FeO_4^{2-}]}{[Fe(OH)_4]^-} - \frac{2,3 \cdot 16 \cdot RT}{z_7 F} \cdot pH = E_2^0 - \frac{2,3 \cdot 4 \cdot RT}{z_2 F} \cdot pH + \frac{RT}{z_2 F} \ln(k \cdot p_{O_2})$$

$$\ln \frac{[FeO_4^{2-}]}{[Fe(OH)_4]^-} = \frac{2,3 \cdot z_7}{4} \left(\frac{4}{z_7} + \frac{3}{z_2} \right) \cdot pH - \frac{z_7 F (E_7^0 + 3E_2^0)}{16 \cdot RT} - \frac{3 \cdot z_7}{16 \cdot z_2} \ln(k \cdot p_{O_2})$$

При pH=14, парциальном давлении кислорода = 0,2атм.
и соответственно k =33,3 моль/(Па·л):

$$\frac{[FeO_4^{2-}]}{[Fe(OH)_4]^-} \approx e^{-48}$$

