

УДК 541.6+544.1

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА СИСТЕМЫ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРА БРОМИДА: ЗАВИСИМОСТЬ ОТ pH<sup>1</sup>

© 2020 г. М. М. Петров<sup>a, b, \*</sup>, Д. В. Конев<sup>a, b</sup>, А. Е. Антипов<sup>a, b, c</sup>, Н. В. Карташова<sup>a, b, c</sup>, В. В. Кузнецов<sup>a, d</sup>, М. А. Воротынец<sup>a, b, e, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>b</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>c</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>d</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

<sup>e</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

\*e-mail: mikepetrov@gmail.com

\*\*e-mail: mivo2010@yandex.com

Поступила в редакцию 23.11.2019 г.

После доработки 25.01.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.

Выполнен расчет изменения потенциала индикаторного электрода  $E$  (при нулевой величине тока) и (квази)равновесного состава водного раствора в анодной камере модельного электролизера, исходно содержавшего бромид-анионы 0.5 М концентрации, при условии поддержания постоянного pH раствора и сохранения в нем (вместе с газовой фазой над ним) неизменным суммарного количества атомов Вг во всех его соединениях. Теоретический анализ проведен для четырех различных гипотез относительно возможной глубины электролиза и природы протекающих процессов: 1) не происходит образования соединений брома с положительными степенями окисления, т.е. электролиз приводит лишь к образованию молекулярного брома в различных его формах (в растворенном состоянии  $\text{Br}_2$ , а также в виде фаз жидкого брома  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$  и паров брома в газовом пространстве над раствором  $\text{Br}_2^{\text{vap}}$ ); 2) окисление ионов бромида приводит к образованию соединений брома до степени окисления +1 включительно; 3) процесс проходит с образованием как бромат-иона ( $\text{BrO}_3^-$ ), так и соединений брома с более низкими степенями окисления в растворе ( $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{Br}_5^-$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$ ,  $\text{Br}_2^{\text{vap}}$ ,  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{HBrO}$ ); 4) помимо компонент, указанных в п. 3, учитывается также образование пербромат-аниона ( $\text{BrO}_4^-$ ). Все электрохимические и химические реакции с участием бромсодержащих частиц, учтенных в рамках гипотезы об эволюции системы 1, 2, 3 или 4, предполагаются находящимися в (квази)равновесном состоянии. Предсказания для всех гипотез 1, 2, 3 или 4 сопоставлены при трех различных значениях pH раствора (2, 6 и 10). Предложены способы экспериментального определения варианта эволюции состава Вг-содержащего анолита в ходе электролиза.

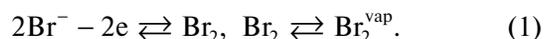
**Ключевые слова:** электроокисление бромид-аниона, равновесный состав, трибромид-анион, пентабромид-анион, жидкий бром, испарение брома, бромат-анион, пербромат-анион

DOI: 10.31857/S0424857020100102

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс электрохимического окисления бромид-иона,  $\text{Br}^-$ , активно исследовался экспериментально как в водных растворах [1–14], так и неводных средах [15–17]. Наибольшее внимание

уделялось первой стадии этого процесса, приводящей в разбавленных водных растворах к образованию растворенного молекулярного брома [2, 3, 9, 10, 13–17], а также его паров над раствором  $\text{Br}_2^{\text{vap}}$  [18–20]:

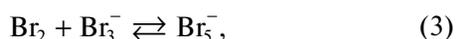
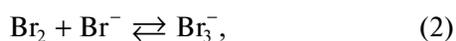


Обратим внимание, что для упрощения записи все компоненты системы, находящиеся внутри

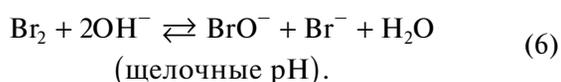
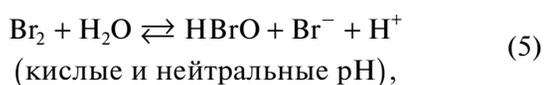
<sup>1</sup> Статья посвящена памяти выдающегося электрохимика Владимира Сергеевича Багоцкого, 100-летний юбилей которого отмечается в 2020 г.

водной фазы (в частности,  $\text{Br}^-$  и  $\text{Br}_2$  в схеме (1)), а также их концентрации и активности указываются везде без верхнего индекса “aq”, означающего “в водном растворе”.

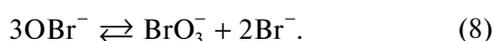
Увеличение концентрации исходного раствора приводит к увеличению числа возможных продуктов этого процесса за счет образования как соединений с промежуточными степенями окисления (в частности, трибромид-анион  $\text{Br}_3^-$  и пентабромид-анион  $\text{Br}_5^-$ ), так и фазы жидкого молекулярного брома  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$  [18, 21]:



В то же время имеются и публикации, в которых показано возможность электрохимического окисления брома до более высоких степеней окисления, в частности до бромата ( $\text{BrO}_3^-$ ) [4–8, 12] и даже до пербромата ( $\text{BrO}_4^-$ ) [4]. Так как из общих принципов электрохимии можно ожидать, что электродный процесс с одновременным переносом нескольких электронов — при этом сопровождающимся разрывом и образованием прочных химических связей — вряд ли может протекать с заметной скоростью, то образование соединений брома с положительными степенями окисления инициируется, по-видимому, реакцией диспропорционирования молекулярного брома, схема которой зависит от pH раствора [22]:



В свою очередь соединения со степенью окисления +1 могут вступать в серию стадий диспропорционирования с образованием короткоживущих соединений с более высокими степенями окисления вплоть до накопления более устойчивых веществ — броматов и даже перброматов [23–27], в частности, по брутто-реакции:



При написании этих реакционных схем принято во внимание, что  $\text{HBr}$  и  $\text{HBrO}_3$  являются сильными кислотами, т.е. практически полностью диссоциируют, а  $\text{Br}_3^-$  и  $\text{Br}_5^-$  не протонируются — по крайней мере при  $\text{pH} \geq 0$  [28].

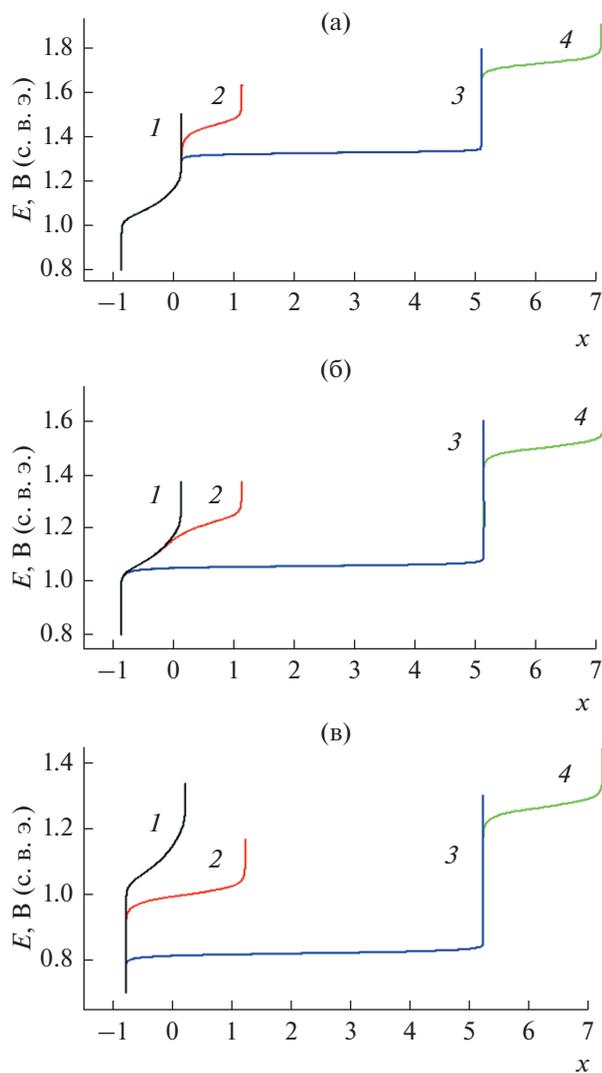
Закономерности процесса образования соединений с положительными степенями окисления брома сложным образом зависят как от параметров электрохимического процесса (выбор его режима, потенциала или тока), так и от устройства ячейки (в частности от использованных материала электрода и разделительной мембраны). Как видно из уравнений (2)–(8), сильное влияние должен оказывать состав раствора, в частности его pH и концентрация бромид-аниона до начала электролиза. Кроме того, процесс электроокисления в целом часто проходит выше стандартного потенциала выделения кислорода, что приводит к наложению этого побочного процесса.

По этим причинам пропускание окислительного заряда через раствор бромидов сопровождается сложной эволюцией состава бромсодержащих соединений, которая определяется как термодинамическими факторами, так и скоростями проходящих процессов, которые сложным образом зависят, в частности, от pH раствора и суммарной концентрации бромсодержащих соединений (при отсутствии потерь определяемой исходной концентрацией бромидов). Поэтому из общих соображений невозможно достоверно предсказывать, какие ожидаемые процессы при изучаемых экспериментальных условиях будут протекать достаточно быстро (на масштабе времени электролиза), т.е. будут находиться в своем квазиравновесном состоянии, а какие практически не будут происходить вообще.

Поэтому в работе [13] было предложено провести расчеты эволюции потенциала индикаторного электрода  $E$  (через который не проходит ток и на поверхности которого находится в состоянии термодинамического равновесия реакция (1) взаимопревращения бромид-иона и брома, т.е. ток обмена этого превращения должен быть достаточно высоким) и состава раствора для трех различных предположений относительно того, какие из последующих химических стадий проходят достаточно быстро, чтобы по ним также достигалось термодинамическое равновесие, тогда как остальные превращения по существу не происходят на масштабе времени процесса электролиза, так что их можно вообще не учитывать:

**Вариант 1:** только реакции (1)–(4), приводящие к соединениям брома с отрицательными и нулевой степенями окисления, происходят во время электролиза, т.е. кислородсодержащие соединения брома по реакциям (5) и (6) (а тем более, по последующим реакциям их продуктов) практически не образуются.

**Вариант 2:** успевают проходить как реакции (1)–(4), так и последующие химические превращения (5) и/или (6) с образованием соединений брома со степенью окисления +1, тогда как по-



**Рис. 1.** Зависимость равновесного потенциала системы  $E$  (шкала с. в. э.) от изменения ее средней степени окисления  $x$  для 4 различных вариантов расчета 1–4 (указаны около соответствующего графика). pH раствора: (а) 2, (б) 6, (в) 10. Величины параметров: суммарная концентрация атомов брома в системе  $c_{\text{tot}} = 0.5$  М, отношение объемов газовой фазы над раствором и самого раствора  $V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} = 0.8$ .

следующие процессы (7) и/или (8) во время электролиза не происходят.

**Вариант 3:** все реакции (1)–(8) происходят достаточно быстро, так что при электролизе образуются все указанные выше соединения брома вплоть до степени окисления +5.

При таком анализе предполагается, что по всем реакциям, которые предполагаются проходящими в рамках данного варианта, успевает устанавливаться термодинамическое равновесие.

В работе [13] такие расчеты были проведены для кислых электролитов (pH 2). Было показано, что в этом случае эволюция потенциала и состава раствора существенно различается для трех вариантов 1, 2 и 3. В частности, это изменение состава заканчивается при различных потенциалах и разными конечными продуктами окисления: молекулярным бромом в варианте 1,  $\text{HBrO}$  в варианте 2 и  $\text{BrO}_3^-$  в варианте 3.

Во всех случаях 1, 2 и 3 анализируемые редокс-переходы происходят в области потенциалов до 1.35 В.

В предыдущих расчетах не учитывалась возможность образования еще более высокой степени окисления (+7), т. е. растворенного пербромата. В данном исследовании нами выполнен анализ как для указанных выше вариантов 1, 2 и 3, так и для **варианта 4**, который допускает образование при термодинамически равновесных условиях не только всех Br-содержащих компонентов, учтенных в варианте 3, но и пербромат-аниона,  $\text{BrO}_4^-$ .

Включение в число рассматриваемых Br-содержащих компонентов системы пербромат-аниона  $\text{BrO}_4^-$ , образование значительных количеств которого происходит только при высоких положительных потенциалах (например, при pH 2 речь идет об интервале потенциалов выше 1.75 В, см. рис. 1а ниже), где могут протекать побочные реакции, в частности становится термодинамически выгодной реакция выделения кислорода.

Заметим, что при повышении pH образование пербромата смещается в область более низких потенциалов, например ниже 1.3 В при pH 10, так что могло бы показаться, что указанная выше проблема снимается. Однако необходимо учитывать, что с той же скоростью смещается и термодинамический потенциал реакции выделения кислорода. Поэтому при чисто термодинамическом рассмотрении образование пербромата посредством окислительного электролиза в водных растворах невозможно — весь заряд электролиза в этой области потенциалов должен тратиться на разложение воды до достижения интервала потенциалов перехода бромата в пербромат.

Тем не менее проведение расчетов состава без учета кислородной реакции представляет интерес по двум причинам:

Во-первых, термодинамический анализ всегда является фундаментальной базой для последующего кинетического рассмотрения с учетом замедленности реакционных превращений. В настоящее время в качестве таковой информации служит диаграмма Пурбе для бромсодержащих компонентов раствора, которая показывает компонент с наибольшей концентрацией для каждого выбора значений пары pH–потенциал (при активностях всех Br-содержащих компонентов,

**Таблица 1.** Список Br-содержащих компонентов системы  $A_i$ , которые могут образовываться при электроокислении бромид-аниона, и их параметры  $n_i$  и  $x_i$

$i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\text{Br}^-$	$\text{Br}_3^-$	$\text{Br}_5^-$	$\text{Br}_2$	$\text{HBrO}$	$\text{BrO}^-$	$\text{BrO}_3^-$	$\text{BrO}_4^-$	$\text{Br}_2^{\text{liq}}$	$\text{Br}_2^{\text{vap}}$
$n_i^a$	1	3	5	2	1	1	1	1	2	2
$x_i^b$	-1	-1	-1	0	+1	+1	+5	+7	0	0

$n_i^a$  – число атомов Br в компоненте  $A_i$  типа  $i$ .

$x_i^b$  – суммарная степень окисления атомов Br в компоненте  $A_i$  типа  $i$ .

равных 1). В данной работе подобный расчет выполняется для концентраций всех таких компонентов как для пары рН–потенциал, так и пары рН–редокс-заряд (или средняя степень окисления атомов Br), причем для выбранного значения суммарной концентрации атомов Br в системе  $c_{\text{tot}}$ .

Во-вторых, существуют и ситуации, когда анализируемые при таких высоких положительных потенциалах изменения состава раствора могут соответствовать экспериментальным условиям. Эта возможность обусловлена тем, что хорошо известная реакция выделения кислорода протекает только при больших перенапряжениях, причем их величина в широких пределах меняется в зависимости от материала электрода. В частности, потенциал реакции выделения кислорода на аноде из допированного бором алмаза сдвигается настолько далеко, что можно экспериментально наблюдать образование пербромата при электролизе бромида [4, 29].

Нет сомнений в том, что образование пербромат-ионов при высоких анодных потенциалах не будет проходить со 100%-ным выходом по току, поскольку оно будет сопровождаться реакцией выделения кислорода. Отметим, что установление кинетики этих реакций при этих потенциалах, хотя и является важной задачей, не входит в задачи данной работы. В рамках нашего исследования внимание уделено лишь термодинамической области потенциалов образования  $\text{BrO}_4^-$ -ионов при электролизе водных растворов бромидов. В то же время, учитывая, что выделение кислорода на анодах из допированного бором алмаза происходит с большим перенапряжением, а значительные токи этой реакции наблюдаются лишь при  $E > 2.0$  В, можно предположить, что установленные нами закономерности могут быть применимы для анализа процесса образования пербромата на таких электродах, конечно, используя в качестве  $Q_{\text{electrochem}}$  только заряд, затраченный на электрохимические превращения бромсодержащих частиц.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Метод расчета характеристик системы

Используемый метод представляет развитие подхода статьи [13] по расчету эволюции равновесных характеристик системы (потенциала  $E$  и состава раствора анолита, т.е. количества молей каждого из бромсодержащих соединений  $N_i$ ), которая первоначально представляет раствор бромида известной концентрации  $c_{\text{tot}} = N_{\text{tot}}/V^{\text{sol}}$  ( $V^{\text{sol}}$  – объем раствора). В процессе до и после пропускания заряда электролиза  $Q_{\text{elchem}}$  раствор имеет фиксированный рН за счет буфера, не участвующего в редокс-процессах. Пренебрегается изменением объема раствора  $V^{\text{sol}}$  в ходе электролиза.

По аналогии с работами [13, 18] предполагается, что бромсодержащие соединения не пересекают границ анодной камеры электролизера (т.е. исключается, в частности, их потери за счет переноса через сепаратор), так что суммарное количество молей атомов Br во всех компонентах системы ( $N_{\text{tot}}$ ), включая молекулы брома в газовой фазе над раствором  $\text{Br}_2^{\text{vap}}$ , не изменяется в ходе электролиза и, следовательно, равно числу молей ионов  $\text{Br}^-$  в начальном растворе, т.е. известно.

При анализе в рамках варианта 4 принимается в расчет максимальное число (10) бромсодержащих соединений со степенями окисления от  $-1$  до  $+7$  (табл. 1). Для каждого из них в таблице указано число атомов брома  $n_i$  в этом соединении. Для этих соединений даются также величины параметра  $x_i$ , названного [18] суммарной степенью окисления атомов Br в соединении типа  $i$ , которая определяется как число электронов, которое надо забрать у нужного числа (одного или нескольких) нейтральных атомов  $\text{Br}(0)$ , чтобы получить соединение  $A_i$  типа  $i$ : по реакции  $n_i \text{Br}(0) - x_i e \rightarrow A_i$ , например,  $n_{\text{BrO}_3^-} = 1$ ,  $x_{\text{BrO}_3^-} = +5$ , или  $n_{\text{Br}_3^-} = 3$ ,  $x_{\text{Br}_3^-} = -1$ , или  $n_{\text{Br}_5^-} = 5$ ,  $x_{\text{Br}_5^-} = -1$  (см. табл. 1) ввиду превращений:  $\text{Br}(0) - 5e \rightarrow \text{BrO}_3^-$ ,  $3\text{Br}(0) + e \rightarrow \text{Br}_3^-$ ,  $5\text{Br}(0) + e \rightarrow \text{Br}_5^-$ .

Тогда суммарное число молей атомов Вг в системе  $N_{\text{tot}}$  и ее суммарный редокс-заряд  $Q$  удовлетворяют балансовым условиям:

$$N_{\text{tot}} = \sum n_i, \quad (9)$$

$$Q = F \sum x_i N_i, \quad (10)$$

где суммирование проводится по всем соединениям табл. 1,  $N_i$  – число молей соединения типа  $i$ , величины параметров  $n_i$  и  $x_i$  даны в таблице,  $F$  – постоянная Фарадея.

Предполагается известным заряд  $Q_{\text{elchem}}$ , затраченный на изменение степени окисления атомов Вг внутри всех бромсодержащих компонентов системы от начала электролиза до какого-либо его момента  $t$ . Это означает, что либо выход по току соответствующих электрохимических этапов равен 100% (тогда  $Q_{\text{elchem}}$  совпадает с зарядом электролиза до этого момента), либо (если он ниже 100%) выход по току указанного процесса известен, так что заряд  $Q_{\text{elchem}}$  может быть вычислен по известному заряду электролиза. Изменение суммарного редокс-заряда системы от его начального значения  $Q_{\text{ini}}$  до его значения  $Q$  в момент времени  $t$  за счет изменения степени окисления атомов Вг в бромсодержащих соединениях непосредственно связано с пропуском указанного заряда электролиза  $Q_{\text{elchem}}$ :

$$Q = Q_{\text{ini}} + Q_{\text{elchem}}, \quad (11)$$

где  $Q_{\text{ini}} = -FN_{\text{tot}}$ , поскольку Вг- был единственным бромсодержащим соединением в начальном состоянии. Таким образом, величина суммарного редокс-заряда системы  $Q$  может быть найдена из измерений  $Q_{\text{elchem}}$  в любой момент времени электролиза. Вместо суммарного редокс-заряда системы  $Q$  для графических иллюстраций ниже используется соответствующая удельная характеристика – средняя степень окисления  $x$  в этом состоянии системы:

$$x = Q/FN_{\text{tot}} = \sum x_i N_i / \sum n_i. \quad (12)$$

Согласно уравнению (11), эта величина  $x_{\text{ini}} = -1$  в начальном состоянии системы, а ее значение  $x$  ( $x > -1$ ) известно в любом момент электролиза.

Условия термодинамических равновесий (см. соотношения (A1)–(A16) в Приложении с учетом замены в них активностей компонентов их концентрациями) содержат не количества веществ  $N_i$ , а в основном их концентрации  $c_i$ , определяемые соотношениями:

$$c_i = N_i/V^{\text{sol}}, \quad (13)$$

где  $V^{\text{sol}}$  – объем раствора. Заметим, что определение (13) при  $i = \text{Br}_2^{\text{liq}}$  (для фазы жидкого брома) и  $i = \text{Br}_2^{\text{vap}}$  (для паров брома в газовой фазе над рас-

твором) является чисто формальным, поскольку эти компоненты системы образует отдельные фазы в контакте с раствором, т.е. не являются растворенными внутри водного раствора, однако оно удобно для упрощения записи формул.

Для концентраций закон сохранения суммарного количества атомов Вг в системе (9) принимает вид:

$$c_{\text{tot}} = \sum n_i c_i, \quad (14)$$

где величина суммарной концентрации атомов брома в системе  $c_{\text{tot}} = N_{\text{tot}}/V^{\text{sol}}$  считается известной.

Активности всех Вг-содержащих компонентов системы внутри раствора ( $1 \leq i \leq 8$ ) связаны уравнениями Нернста с потенциалом индикаторного электрода, см. формулы (A1)–(A6), а также уравнениями кислотно-основного равновесия (A14) и равновесия между молекулярным бромом в растворе и газовой фазе над ним (A13) Приложения А, причем известны величины как соответствующих стандартных потенциалов  $E_i^\circ$ , так и констант равновесия  $K_i$ .

Для разбавленных растворов активности компонентов в растворе и в газовой фазе могут быть заменены их концентрациями. При более высоких концентрациях для них справедливы те же соотношения (A1)–(A6), (A13), (A14) с “исправленными” значениями  $E_i^\circ$ ,  $K_i$  за счет коэффициентов активности [18].

Процедура решения системы 10 уравнений с 10 неизвестными концентрациями (или меньшего числа уравнений и неизвестных, если часть концентраций считается равной нулю) была разработана в статье [18] с дополнениями относительно специфики расчетов для вариантов 1–3 в статье [13]. Ее краткое описание дается в Приложении А.

Наличие дополнительного компонента системы (пербромата) в варианте 4 сводится к введению дополнительного слагаемого для этого компонента в соотношениях (12) и (14). При расчете для этого варианта сначала для заданных значений параметров системы (рН,  $x$  и термодинамические константы) определяются критические значения суммарной концентрации  $c_{\text{tot}}^*$ , которая разделяет области существования фазы жидкого брома ( $c_{\text{tot}} > c_{\text{tot}}^*$ ) и ее отсутствия ( $c_{\text{tot}} \leq c_{\text{tot}}^*$ ). В последнем случае концентрация жидкого брома равна нулю, и решается система 9 уравнений с остальными 9 неизвестными. Напротив, в случае  $c_{\text{tot}} > c_{\text{tot}}^*$  для всех концентраций компонентов, кроме жидкого брома, справедливо решение для них в случае, когда суммарная концентрация равна  $c_{\text{tot}}^*$ , тогда как концентрация жидкого брома находится по разности  $c_{\text{tot}} - c_{\text{tot}}^*$ .

Расчеты для вариантов 1, 2 и 3 проводятся в точности по той же принципиальной методике, но с уменьшением числа рассматриваемых бромсодержащих соединений и удалением того же числа определяющих их условий термодинамического равновесия. А именно, для варианта 3, когда исключается образование пербромат-аниона, его концентрация считается равной нулю, и не используется соотношение (A4). Для варианта 2 исключается также бромат-анион и соотношение (A3), а для варианта 1 — также  $\text{HBrO}$  и  $\text{BrO}^-$ , а также соотношения (A2) (или (A10) при высоких pH) и (A14) для их концентраций.

Ниже даются иллюстрации расчетов характеристик системы (потенциала  $E$  и состава раствора в зависимости от средней степени окисления атомов брома  $x$ , т.е. нормированного редокс-заряда системы  $Q$ ) для вариантов 1–4 при каждом pH раствора: 2, 6 или 10 (который поддерживается постоянной в ходе электролиза, несмотря на протекание процессов с участием протонов) и суммарной концентрации атомов брома в системе  $c_{\text{tot}}$ , равной 0.5 М.

Целью таких расчетов является рассмотреть 4 различных сценария изменения состава раствора в зависимости от скоростей процессов, приводящих к изменению степеней окисления атомов брома в его соединениях. Эти сценарии отвечают двум предельным режимам для определенных процессов (выбор которых зависит от варианта расчета), когда их скорости настолько быстрые, что для их концентраций строго выполняются термодинамические соотношения, или настолько медленные, что процессы вообще не происходят. Представляется очевидным, что реальная ситуация является промежуточной, причем зависящей от многочисленных параметров системы. Выполненный нами анализ предельных случаев даст в будущем возможность сравнивать измеренные характеристики во время электролиза с вычисленными, что позволит сделать качественные выводы о том, какие процессы успевают происходить в этой системе.

Ниже даются графические иллюстрации для зависимостей потенциала  $E$  и состава раствора от средней степени окисления атомов брома  $x$  (т.е., редокс-заряда системы  $Q$  на один атом брома, соотношение (12)) для трех характерных значений pH раствора, равных 2, 6 или 10, тогда как суммарная концентрация атомов брома, равная концентрации бромидов в исходном растворе, выбрана равной 0.5 М, при которой становится возможным образование фазы жидкого брома.

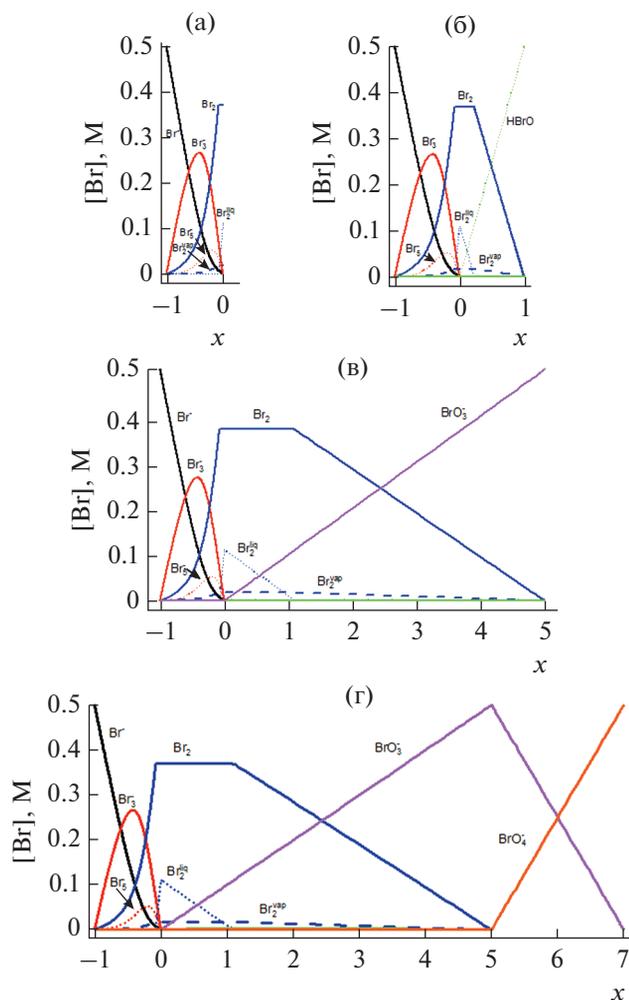
### *Зависимости потенциал индикаторного электрода от редокс-заряда*

На рис. 1 показаны зависимости потенциала  $E$ , который может быть измерен индикаторным электродом, от средней степени окисления атомов Br системы  $x$ , т.е. от нормированного суммарного редокс-заряда системы  $Q = FN_{\text{tot}}x$  (который изменяется за счет заряда электролиза  $Q_{\text{elchem}}$ ) для вариантов 1, 2, 3 и 4 ее эволюции при каждом фиксированном pH раствора.

Отметим, что ввиду соотношения (11) началу процесса электролиза (раствор бромидов) отвечает  $x = -1$  и достаточно низкие потенциалы электрода  $E$ , тогда как максимальная степень окисления зависит от предположения о пути эволюции системы:  $x = 0$  ( $\text{Br}_2$  в растворенном, парообразном и, возможно, жидком состояниях) для варианта 1,  $x = +1$  ( $\text{HBrO}$  и  $\text{BrO}^-$ ) для варианта 2,  $x = +5$  ( $\text{BrO}_3^-$ ) для варианта 3,  $x = +7$  ( $\text{BrO}_4^-$ ) для варианта 4. При приближении редокс-заряда к соответствующему максимальному значению рассчитанный потенциал индикаторного электрода начинает неограниченно возрастать (рис. 1) в соответствии с уравнением Нернста из-за убывания концентраций соединений с более низкими степенями окисления.

При всех значениях pH в каждом из вариантов на рис. 1а–1в наблюдается неограниченный рост потенциала при приближении  $x$  к его максимальному значению, равному 0, +1, +5 или +7, соответственно, для вариантов 1, 2, 3 или 4. Поэтому обнаружение такого поведения в ходе эксперимента позволяет сделать вывод в пользу реализации соответствующего сценария эволюции системы, в частности в первых трех случаях о том, что химические и электрохимические стадии, которые могли бы привести к дальнейшему росту степени окисления атомов брома, не реализуются в условиях эксперимента из-за их замедленного характера.

Заметим, что при потенциалах образования атомов брома в положительных степенях окисления (выше 1.3 В относительно с. в. э. на рис. 1) становится термодинамически возможной реакция выделения кислорода. Однако на всех известных электродных материалах кислородная реакция протекает со значительным перенапряжением [30, 31]. В частности, даже на платине существенные токи выделения кислорода наблюдаются лишь при потенциалах выше 1.6 В относительно с. в. э. При использовании других электродных материалов начало интенсивного протекания этого процесса сдвигается к еще более высоким положительным потенциалам, в частности можно наблюдать образование пербромата на электродах из допированного бором алмаза



**Рис. 2.1.** pH 2. Изменение состава раствора (концентрации  $n_i c_i$  в соотношении (14)) в зависимости от средней степени окисления атомов Вг ( $x$ ) в ходе электролиза (см. подпись к рис. 1) для вариантов 1 (а), 2 (б), 3 (в) или 4 (г). Химические формулы всех соединений (табл. 1) показаны на рисунках около соответствующих линий. Для каждого соединения  $i$  величина параметра  $n_i$  дается в табл. 1. Величины остальных параметров даны в подписи к рис. 1.

(BDD) [4, 29]. Это позволяет предположить, что выход по току реакции анодного выделения кислорода в условиях, рассматриваемых в работе, будет достаточно низким, так что по крайней мере качественный вид кривых на рис. 1 не изменится. При заметном вкладе кислородной реакции в суммарный заряд электролиза необходимо оценить величину этого вклада при расчете экспериментальных величин заряда  $Q_{\text{elchem}}$  в соотношении (11), связанного с изменением степени окисления атомов брома.

Другим побочным процессом, который может наблюдаться при столь высоких потенциалах (до 1.6 В относительно с. в. э.), является коррозия материала электрода. Для минимизации ее эффек-

тов следует использовать для проведения электролиза такие коррозионно-устойчивые материалы, как платина, электропроводные оксиды ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ) или допированный бором алмаз. В этом случае можно считать, что величина  $Q_{\text{elchem}}$  будет близка к измеряемому заряду электролиза.

#### Зависимости состава раствора от редокс-заряда

На рис. 2.1–2.3 показано изменение состава раствора в зависимости от заряда электролиза  $Q_{\text{elchem}}$ , т.е. изменения суммарного редокс-заряда системы  $Q$ , пересчитанного на среднюю степень окисления атомов Вг  $x$ , см. формулу (12) и рис. 1. Результаты расчетов даны для трех значений pH раствора: pH 2 на рис. 2.1, pH 6 на рис. 2.2 и pH 10 на рис. 2.3. Каждый из них представлен 4 рисунками, которые отвечают: (а) варианту 1, (б) варианту 2, (в) варианту 3 и (г) варианту 4. Все они имеют один и тот же масштаб по осям  $X$  (средняя степень окисления атомов Вг  $x$  в ходе электролиза) и  $Y$  (концентрации компонентов системы  $n_i c_i$ ) для удобства сопоставления различных вариантов. В то же время интервал изменения значений  $x$  для каждого из них выбран в соответствии с интервалом изменения  $x$  для соответствующего варианта эволюции системы (рис. 1).

Вместо концентрации каждого соединения  $c_i$  на рис. 2.1–2.3 дается концентрация атомов в нем, т.е. величины  $n_i c_i$ , где числа  $n_i$  даны в табл. 1. Преимущество этого выбора в том, что именно такая величина отражает относительный вклад данного соединения в суммарную концентрацию атомов Вг системы  $c_{\text{tot}}$  ввиду соотношения (14), т.е. при каждом значении  $x$  сумма концентраций на рис. 2 равна  $c_{\text{tot}}$ . Напомним, что определения “концентраций”  $c_i$  для фаз жидкого брома и его паров по формуле (13) являются чисто формальными, так как эти молекулы не распределены по объему раствора  $V^{\text{sol}}$ , в частности, так введенная “активность/концентрация брома в газовой фазе” в соотношении (A13) содержит отношение объемов газовой фазы и раствора  $V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}}$ .

Сравнение рис. 2.1а, 2.1б, 2.1в и 2.1г показывает совпадение эволюции состава раствора для всех четырех вариантов 1–4 в интервале значений  $x$  между  $-1$  и  $0$ . Сначала происходит постепенное уменьшение концентрации  $\text{Br}^-$  за счет роста в основном  $\text{Br}_3^-$  (с учетом 3 атомов Вг в каждом ионе  $\text{Br}_3^-$  и его энергетической выгодности, т.е. относительно большой величины константы равновесия  $K_{11}$  в процессе (A11)), а также – в меньших количествах –  $\text{Br}_2$  и  $\text{Br}_5^-$ . Во второй половине этого интервала следует убывание сначала трибромид, а

потом и пентабромида, тогда как концентрация растворенного молекулярного брома быстро растет.

Незадолго до значения  $x = 0$  концентрация  $\text{Br}_2$  достигает своего максимального значения 0.185 М, отвечающего насыщенному раствору  $\text{Br}_2$  в воде. При дальнейшем увеличении  $x$  концентрация  $\text{Br}_2$  остается постоянной, тогда как оставшаяся часть атомов  $\text{Br}$  ( $0.5 \text{ М} - 2 \times 0.185 \text{ М} = 0.13 \text{ М}$ ) переходит в фазу жидкого брома  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$  с небольшим вкладом за счет паров брома  $\text{Br}_2^{\text{vap}}$ . Таким образом, внутри интервала  $-1 < x < 0$  электролиз приводит в основном лишь к переходу между исходным соединением со степенью окисления  $-1$  (бромид-ион) и нейтральными молекулами брома в растворенном и жидком состояниях (степень окисления 0) через соединения с промежуточными степенями окисления (трибромид- и пентабромид-анионы), тогда как возможность образования оксосоединений брома с положительными степенями окисления практически не реализуется из-за более высоких стандартных потенциалов соответствующих реакций.

Прогноз равновесного состава анолита при положительных значениях  $x$  можно реализовать только для вариантов 2 (рис. 2.1б), 3 (рис. 2.1в) и 4 (рис. 2.1г). Сравнение расчетных концентраций соединений в этом интервале показывает существенное различие между вариантом 2 и (практически совпадающими при  $x < +5$ ) вариантами 3 и 4.

Возможность образования только соединений со степенью окисления  $+1$  (вариант 2, рис. 2.1б) показывает, что превышение величиной  $x$  значения 0 приводит к быстрому росту концентрации  $\text{HBrO}$  по линейному закону (концентрация  $\text{BrO}^-$  очень мала ввиду низкого pH раствора) сначала за счет исчезновения фазы жидкого брома, а потом и его растворенной и парообразной частей, так что при  $x = +1$  в системе остается практически только  $\text{HBrO}$ .

Совершенно другой характер эволюции предсказывают варианты 3 (рис. 2.1в) и 4 (рис. 2.1г). В этом случае окисление молекулярного брома (сначала за счет его жидкой фазы  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$ , а потом за счет его раствора и паров: линии  $\text{Br}^-$  и  $\text{Br}_2^{\text{vap}}$ ) приводит к линейному росту концентрации бромата (линия  $\text{BrO}_3^-$ ), тогда как  $\text{HBrO}$  и  $\text{BrO}^-$  с промежуточной степенью окисления  $+1$  практически отсутствуют.

Электролиз в варианте 3 (рис. 2.1в) завершается при  $x = +5$ , где бромат-анион (линия  $\text{BrO}_3^-$ ) представляет единственный компонент системы. Состав системы в варианте 4 (рис. 2.1г) следует практически той же схеме почти вплоть до достижения значения  $x = +5$ . При еще более высоких

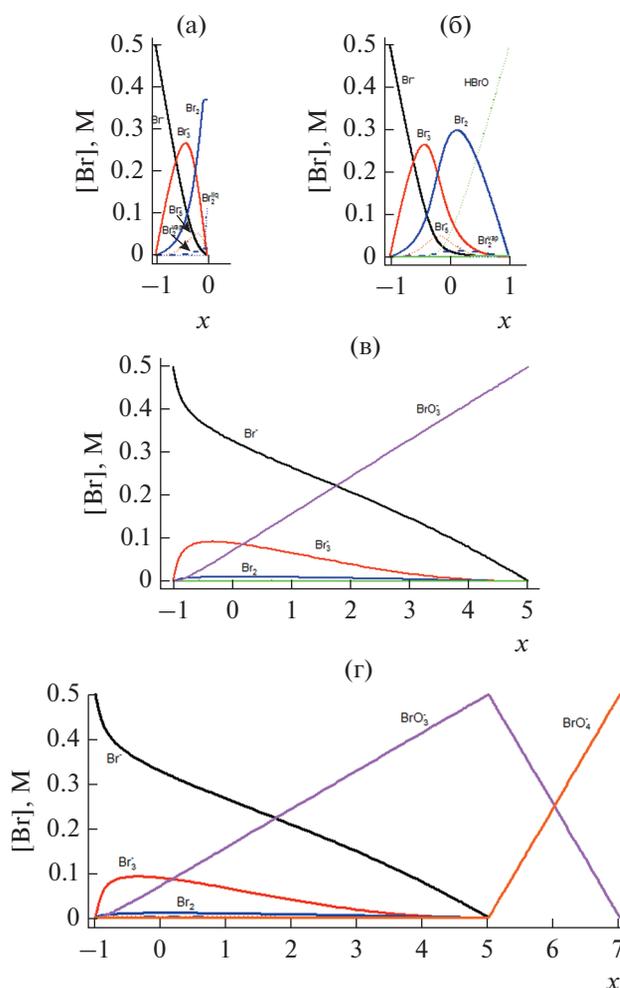


Рис. 2.2. pH 6. См. подпись к рисунку 2.1.

значениях средней степени окисления ( $+5 < x < +7$ ) происходит замещение бромат-аниона (линия  $\text{BrO}_3^-$ ) пербромат-анионом (линия  $\text{BrO}_4^-$ ).

Результаты аналогичных расчетов для области нейтральных растворов pH 6 показаны на рис. 2.2(а–г).

Сравнение рис. 2.1а и 2.2а для варианта 1 показывает полное совпадение эволюций состава раствора, см. выше обсуждение ее при pH 2. Картины изменения состава раствора для варианта 2 (рис. 2.1б для pH 2 и рис. 2.2б для pH 6) также оказываются сходными: та же эволюция основного компонента от  $\text{Br}^-$  к  $\text{Br}_3^-$ , затем к  $\text{Br}_2$  и  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$  с завершением на  $\text{HBrO}$ . Однако имеются количественные различия: при pH 6 (рис. 2.2.б) переход от  $\text{Br}^-$  и  $\text{Br}_3^-$  к  $\text{Br}_2$  и  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$  не завершается около  $x = 0$ , так что в интервале  $0 < x < +0.5$  молекулярный бром  $\text{Br}_2$  в уменьшенной концентрации (так что фаза жидкого брома вообще не образуется) сосуществует с убывающими концентрациями

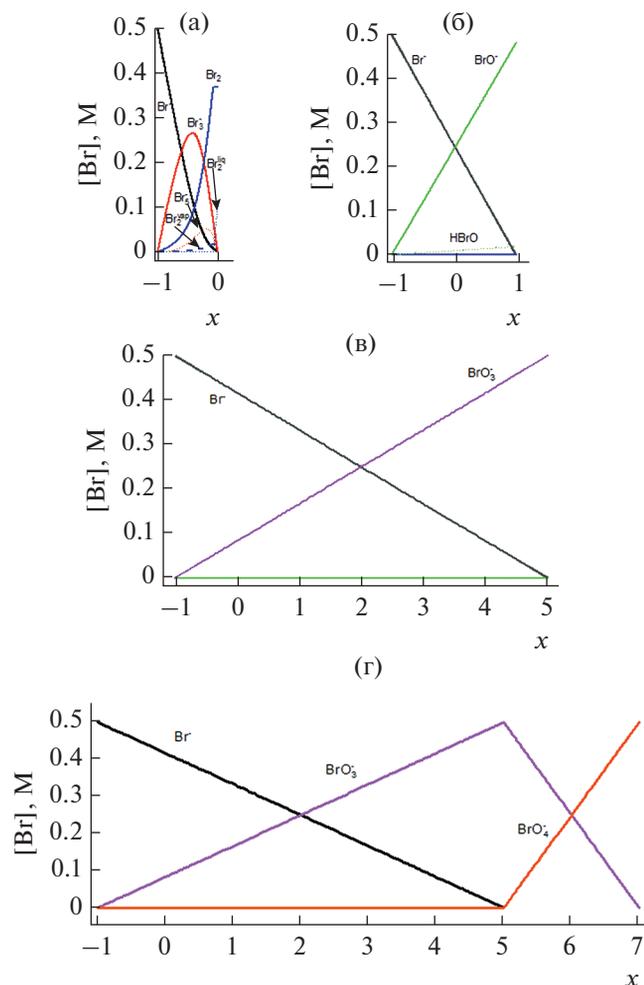


Рис. 2.3. pH 10. См. подпись к рисунку 2.1.

$\text{Br}^-$  и  $\text{Br}_3^-$  и с нарастающим вкладом  $\text{HBrO}$ . Эти особенности изменения состава раствора согласуются со сходством качественного вида зависимостей потенциал – заряд на рис. 1а и 1б для pH 2 и pH 6, где кривые для вариантов 1 и 2 расходятся только в области  $x$ , близких к 0.

Картина изменения состава при pH 6 резко изменяется (по сравнению с pH 2) в вариантах 3 и 4. Только самое начало эволюции (в интервале  $-1 < x < -0.8$ ) по-прежнему состоит в убывании вклада  $\text{Br}^-$  за счет роста  $\text{Br}_3^-$ . Далее скорость убывания концентрации  $\text{Br}^-$  резко замедляется, рост  $\text{Br}_3^-$  сменяется его медленным убыванием, концентрация  $\text{Br}_2$  достигает только до очень малых значений, а основным нарастающим вкладом (начиная уже с области  $x$  около  $-0.8$ ) является концентрация  $\text{BrO}_3^-$ . В соответствии с этими результатами линии вариантов 3 и 4 отделяются от линий вариантов 1 и 2 уже при отрицательных значениях  $x$  (около  $-0.8$ ), т.е. переход происходит

между двумя основными компонентами –  $\text{Br}^-$  и  $\text{BrO}_3^-$ .

Как и при pH 2, эволюция для вариантов 3 (рис. 2.2в) и 4 (рис. 2.2г) проходит через те же составы во всем интервале значений  $x$  от  $-1$  до  $+5$ , и лишь при более высоких значениях средней степени окисления  $x$  в случае варианта 4 происходит переход от  $\text{BrO}_3^-$  к  $\text{BrO}_4^-$  – в соответствии с эволюцией потенциала  $E$  на рис. 1б.

Сравнение рис. 2.3а для варианта 1 при pH 10 с результатами при других pH раствора (рис. 2.1а и рис. 2.2а) показывает полное совпадение эволюций состава раствора для всех pH, см. выше обсуждение ее при pH 2. Этот результат является непосредственным следствием того, что все компоненты системы, рассматриваемые в варианте 1 ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{Br}_5^-$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$  и  $\text{Br}_2^{\text{vap}}$ ), состоят только из атомов брома, так что равновесные соотношения между их активностями/концентрациями (A1), (A5), (A6), (A7), (A13) не зависят от pH раствора.

В то же время для варианта 2 при pH 10 (рис. 2.3б) имеет место кардинальное изменение по сравнению с результатами как для варианта 2 при pH 2 (рис. 2.1б) и pH 6 (рис. 2.2б), так и для варианта 1 при pH 10 (рис. 2.3а). Благодаря сравнительно высокой концентрации ионов  $\text{OH}^-$  равновесие (A9) между  $\text{Br}^-$  и  $\text{BrO}^-$  смещает в отрицательном направлении равновесный потенциал, что отражается на квазигоризонтальном участке линии 2 для потенциала  $E$  на рис. 1с в районе 1.0 В, т.е. отрицательнее потенциалов переходов для пар  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  и  $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$ . Поэтому окислительный электролиз бромида приводит к его переходу (линия  $\text{Br}^-$  на рис. 2.3б) непосредственно в гипобромит-анион (линия  $\text{HBrO}$ ) с небольшой примесью недиссоциированной формы  $\text{HBrO}$  – без образования компонентов в промежуточных степенях окисления ( $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{Br}_2$  и др.).

Эволюция состава системы при pH 10 в вариантах 3 и 4 (рис. 2.3в и 2.3г) также сильно отличается от поведения для вариантов 1 и 2 при том же pH (рис. 2.3а и 2.3б): не образуются в значительных количествах компоненты в промежуточных степенях окисления ( $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BrO}^-$  и др.), а переход происходит непосредственно между  $\text{Br}^-$  и  $\text{BrO}_3^-$ , в частности, исчезает заметный вклад  $\text{Br}_3^-$ , который наблюдался на рис. 2.2в и 2.2г при pH 6. В соответствии с этой эволюцией составы линии 3 и 4 для этих вариантов при pH 10 на рис. 1в имеют широкий квазигоризонтальный участок значительный потенциал вблизи 0.8 В. По сравнению с теми же вариантами при pH 6 плато на линии для потенциала смещается при pH 10 (рис. 1б и 1в) вниз по уравнению Нернста (A3).

Как и при более низких рН раствора, эволюция для вариантов 3 (рис. 2.3в) и 4 (рис. 2.3г) при рН 10 проходит через те же составы во всем интервале значений  $x$  от  $-1$  до  $+5$ , и лишь при более высоких значениях средней степени окисления  $x$  в случае варианта 4 происходит переход от  $\text{BrO}_3^-$  к  $\text{BrO}_4^-$  – в соответствии с эволюцией потенциала  $E$  на рис. 1в.

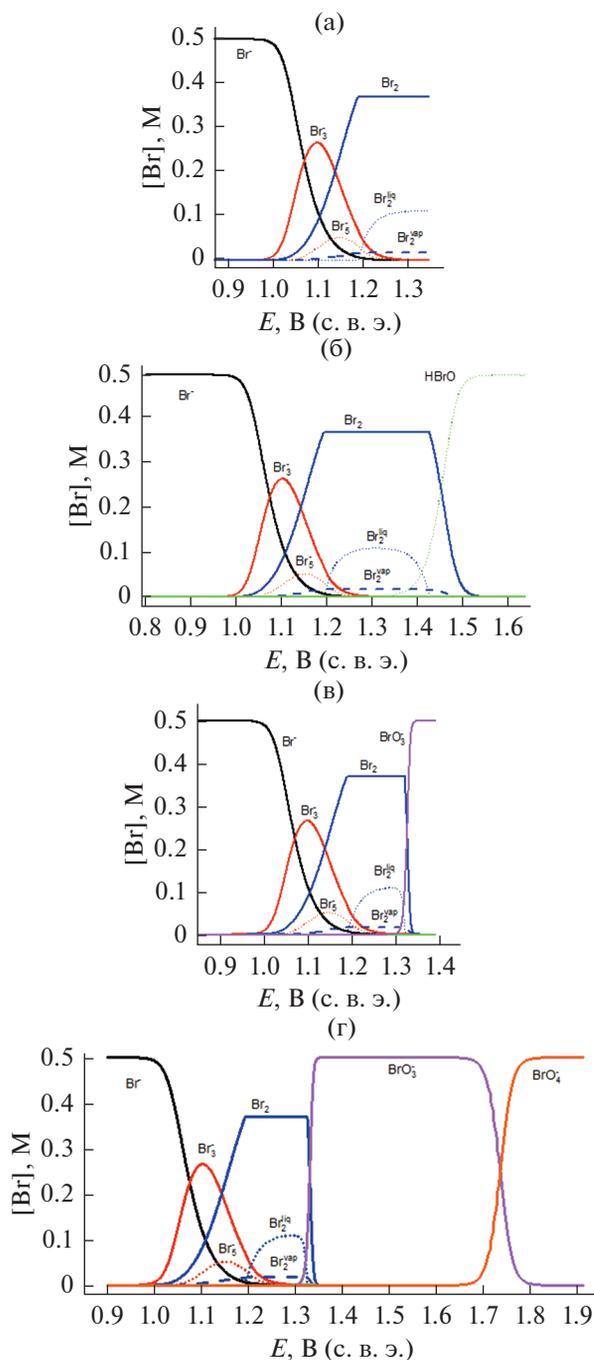
*Зависимости состава раствора от потенциала*

На рис. 3.1–3.3 показана эволюция состава раствора для каждого из 4 вариантов 1–4 в зависимости потенциала индикаторного электрода при различных значениях рН раствора.

Практическое совпадение линий на рис. 1а (рН 2) для вариантов 1, 2, 3 и 4 в интервале  $-1 < x < 0$  (см. предыдущий раздел) означает, что выводы, сделанные при анализе эволюции состава раствора в зависимости от редокс-заряда системы (рис. 2.1а–2.1г) о ее ступенчатом характере с переходами  $\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_3^-$  и  $\text{Br}_3^- \rightarrow \text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$  и  $\text{Br}_2^{\text{vap}}$ , непосредственно переносятся и на зависимости состава от потенциала электрода в соответствующем интервале ниже 1.3 В, что, естественно, подтверждается при анализе данных на рис. 3.1а–3.1г. Из-за наличия двух переходов этот интервал потенциалов оказывается растянутым (от 1.0 до 1.3 В) по сравнению со случаем, когда  $\text{Br}^-$  превращается в  $\text{Br}_2$  непосредственно, т.е. без образования промежуточных соединений брома, что имеет место, например, при малых величинах суммарной концентрации  $c_{\text{tot}}$ .

В то же время эволюция состава различна для вариантов 1–4 при более высоких потенциалах (при  $E > 1.3$  В). В варианте 1 сохраняются формы с нулевой степенью окисления ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$  и  $\text{Br}_2^{\text{vap}}$ ) с постоянным распределением их вкладов. В варианте эволюции 2 в интервале потенциалов 1.35–1.55 В происходит переход в состояние со степенью окисления  $+1$  ( $\text{HBrO}$ ). Наконец, в вариантах 3 и 4 этот компонент не образуется в значительных количествах, а резкий переход нейтральных форм брома в  $\text{BrO}_3^-$  происходит уже в интервале 1.3–1.35 В. В варианте 4 в области потенциалов 1.7–1.8 В имеет место еще один переход – в пербромат.

Следует еще раз подчеркнуть, что эти предсказания относительно вариантов 2, 3 и 4 сделаны в предположении о достаточно быстром протекании соответствующих стадий (5)–(8) (а также относительно перехода бромат-аниона в пербромат-анион для варианта 4), так что они находятся в квазиравновесном состоянии в ходе электролиза.



**Рис. 3.1.** рН 2. Изменение состава раствора (концентрации  $n_i c_i$  в соотношении (14)) в зависимости от потенциала индикаторного электрода  $E$  для вариантов 1 (а), 2 (б), 3 (в) или 4 (г). Химические формулы всех соединений (табл. 1) показаны на рисунках около соответствующих линий. Для каждого соединения  $i$  величина параметра  $n_i$  дана в табл. 1. Величины остальных параметров даны в подписи к рис. 1.

Эволюция состава раствора несколько упрощается при рН 6 (рис. 3.2). При этом в соответствии с анализом относительно рис. 2.2 изменение состава сходно с поведением при рН 2 для ва-

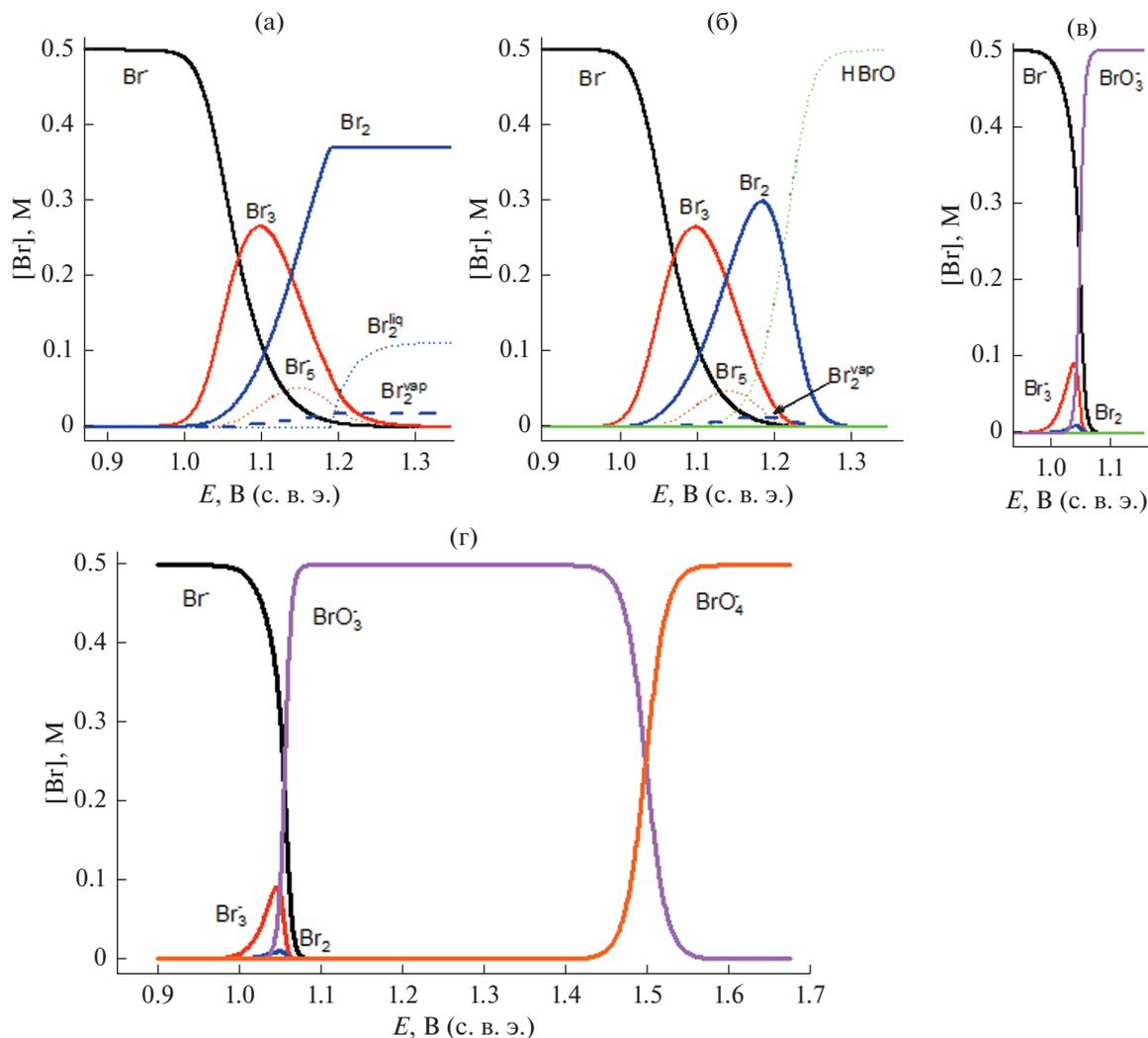


Рис. 3.2. pH 6. См. подпись к рис. 3.1.

риантов 1 и 2 (рис. 3.2а и 3.2б), хотя в последнем случае (рис. 3.2б) образование  $\text{HBrO}$  начинается при более низких потенциалах, что понижает максимальную концентрацию растворенного брома  $\text{Br}_2$ , что приводит к отсутствию при pH 6 фазы жидкого брома.

В вариантах 3 и 4 (рис. 3.2в и 3.2г) исходный реагент  $\text{Br}^-$  превращается в основном сразу в  $\text{BrO}_3^-$ , причем в узком интервале потенциалов — с образованием небольшого количества промежуточного компонента  $\text{Br}_3^-$  в начале перехода. В варианте 4 (рис. 3.2г) в интервале гораздо более высоких потенциалов (около 1.5 В) происходит второй переход между  $\text{BrO}_3^-$  и  $\text{BrO}_4^-$ .

В соответствии с видом графиков потенциал-заряд на рис. 1в и анализом состава системы на рис. 2.3а–2.3г можно ожидать, что только в варианте 1 при pH 10 сохранится поведение системы,

уже обсужденное для pH 2 (рис. 3.1а) и pH 6 (рис. 3.2а), поскольку все учитываемые в этом варианте компоненты системы состоят только из атомов брома, что приводит к независимости переходов между ними от pH. Напротив, во всех остальных вариантах эволюции системы 2, 3 и 4 переход при pH 10 происходит непосредственно в кислородсодержащие соединения брома с положительными степенями окисления.

В варианте 2 при pH 10 (рис. 3.3б) происходит переход непосредственно из  $\text{Br}^-$  в  $\text{BrO}^-$  (в основном) и  $\text{HBrO}$  (в небольшом количестве) около потенциала в 1.0 В.

В вариантах 3 (рис. 3.3в) и 4 (рис. 3.3г)  $\text{Br}^-$  переходит сразу в  $\text{BrO}_3^-$  около потенциала 0.8 В, а в варианте 4 имеется еще один переход между  $\text{BrO}_3^-$  и  $\text{BrO}_4^-$ , около 1.25–1.3 В.

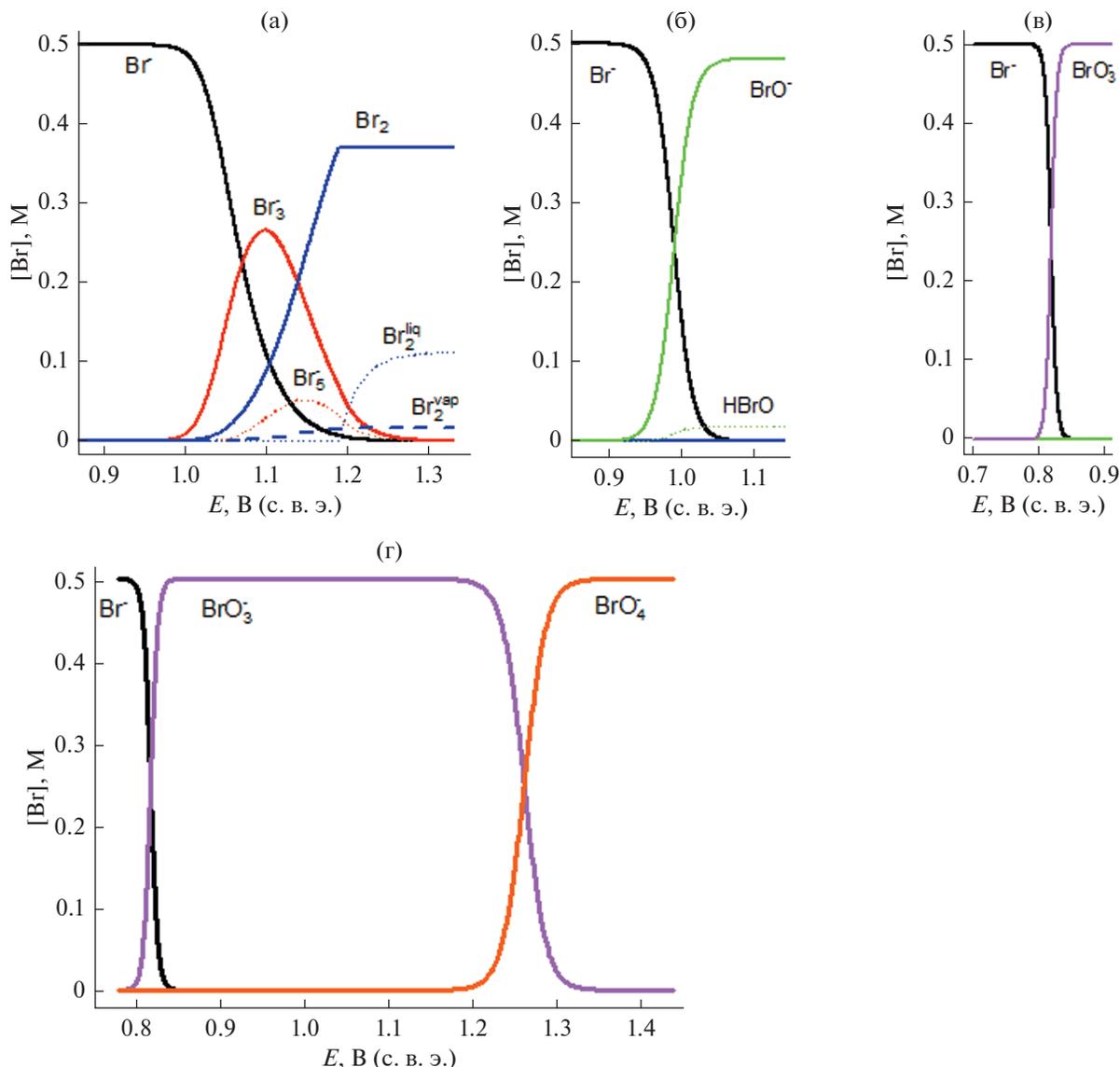


Рис. 3.3. pH 10. См. подпись к рис. 3.1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненный анализ поведения потенциала индикаторного электрода  $E$  от изменения редокс-заряда системы  $Q$  (или средней степени окисления атомов брома  $x$ , рис. 1) предсказывает (для каждого из рассмотренных значений pH раствора) существенно различающиеся формы этой зависимости для вариантов эволюции системы 1, 2, 3 и 4. Следует подчеркнуть, что потенциал  $E$  должен измеряться при нулевой величине проходящего через него тока, т.е. для этого должен использоваться дополнительный электрод, или пропускание тока через рабочий электрод должно приостанавливаться на время этого измерения на достаточно длительный промежуток времени, так, чтобы источники перенапряжений различных видов перестали влиять на измерения.

Первой экспериментально определяемой характеристикой, которая дает указание на то, какой из вариантов реализуется при выбранных условиях электролиза, является величина (или величины)  $x$ , при которой потенциал начинает резко возрастать в сравнительно узком интервале зарядов. Если удастся с достаточно высокой точностью определить соответствующий заряд электролиза, истраченный на изменение степени окисления атомов брома, а затем вычислить соответствующее ему значения  $x$ . Согласно расчетам, проиллюстрированным на рис. 1, такое значение должно быть близко к целому числу, а его величина позволяет определить, в какую степень окисления переведены атомы брома после пропускания этого заряда.

Однако такая процедура может оказаться неэффективной при протекании параллельно по-

бочных реакций, проводящей к трудности надежного количественного определения редокс-заряда системы, а, следовательно, и *x*. Такая проблема возникает, в частности, в области высоких положительных потенциалов при получении бромата и, особенно, пербромата, где (в зависимости от рН и состава раствора, а также материала электрода) может проходить реакция выделения кислорода. Поэтому измерения указанных электрических величин целесообразно сочетать с анализом других характеристик, прежде всего спектроскопических — например, спектров раствора в УФ-видимом диапазоне длин волн света [13] в ходе электролиза. Можно ожидать, что такой контроль изменения состава раствора — при его сопоставлении с предсказаниями теории (рис. 2 и 3) и в сочетании с электрическими характеристиками — позволит надежно определить тот вариант эволюции системы, который реализуется в данных условиях.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные теоретические исследования имели целью предсказать изменение характеристик системы в ходе окислительного электролиза бромидсодержащего раствора определенной концентрации для 4 различных предположений относительно проходящих в ней процессов, а именно для вариантов 1, 2, 3 и 4, когда за время электролиза максимальная степень окисления атомов брома достигает значений 0 (т.е., не образуются оксобромных соединений); +1 (образуются  $\text{HBrO}$  и  $\text{BrO}^-$ ), +5 (образуется бромат-анион  $\text{BrO}_3^-$ ) или +7 (образуется пербромат-анион  $\text{BrO}_4^-$ ). При условии квазиравновесного состояния всех проходящих процессов для каждого из этих вариантов эволюции системы было проанализировано изменение концентраций всех бромсодержащих соединений и потенциала индикаторного электрода в зависимости от заряда электролиза, истраченного на редокс-превращения атомов Br внутри этих соединений, а также зависимость этих концентраций от потенциала.

Такой анализ проведен для трех характерных рН раствора: 2, 6 и 10. Продемонстрировано, что этот параметр кардинальным образом меняет характер изменения состава раствора при промежуточных степенях окисления атомов брома.

В кислых растворах переход между степенями окисления  $-1$  ( $\text{Br}^-$ ) и  $+5$  ( $\text{BrO}_3^-$ ) происходит в широком интервале потенциалов (от 1.0 до 1.35 В с. в. э.) с образованием сначала соединений с малыми отрицательными степенями окисления ( $\text{Br}_3^-$  и  $\text{Br}_5^-$ ), потом формы молекулярного брома ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$  и  $\text{Br}_2^{\text{vap}}$ ), тогда как образование соединений со сте-

пенью окисления  $+1$  ( $\text{HBrO}$  с малой добавкой  $\text{BrO}^-$ ) происходит только в варианте 2, когда они образуются при гидролизе растворенного брома  $\text{Br}_2$ , тогда как образование соединений с более высокими степенями окисления  $\text{BrO}_3^-$  и  $\text{BrO}_4^-$  ( $+5$  и  $+7$ ) не происходит по причине медленности соответствующих реакций — несмотря на термодинамическую выгодность этих состояний.

Сдвиг рН в нейтральную область (рН 6) не меняет качественно эволюцию характеристик системы в вариантах 1 и 2, когда не происходит образования соединений с высокими положительными степенями окисления атомов брома  $+5$  и  $+7$ . Напротив, характер перехода резко изменяется в вариантах 3 и 4, когда может достаточно быстро образовываться бромат-анион: он сдвигается в сторону менее положительных потенциалов (около 1.0 В) и становится очень узким.

Такой же характер эволюции в вариантах 3 и 4 сохраняется и при рН 10 — с его сдвигом по потенциалам до 0.8 В. Напротив, в варианте 2 имеет место изменение механизма перехода: промежуточные соединения исчезают, и исходное соединение  $\text{Br}^-$  превращается прямо в  $\text{BrO}^-$  с максимальной степенью окисления для этого варианта.

При всех рН переход между бромат-анионом и пербромат-анионом происходит в области потенциалов существенно более высоких, чем переход в состояние со степенью окисления  $+5$ , так что возможность образования  $\text{BrO}_4^-$  можно не учитывать при анализе эволюции при более низких степенях окисления.

### ПРИЛОЖЕНИЕ А

Расчеты состава системы производятся на основе термодинамических соотношений (A1)–(A16) для равновесий электрохимических, химических и физических превращений в табл. 2.

В этих соотношениях используются обозначения:  $X$  для Br-содержащего компонента в водном растворе ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{Br}_5^-$ ,  $\text{HBrO}$ ,  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_4^-$ ),  $\{X\}$  для его активности,  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$  и  $\text{Br}_2^{\text{vap}}$  для фаз жидкого брома или его пара,  $\{\text{Br}_2^{\text{vap}}\}$  для активности паров брома (в единицах молярной концентрации: моль/дм<sup>3</sup>),  $V^{\text{sol}}$  и  $V^{\text{gas}}$  для объемов раствора и газовой фазы над ним,  $E_i^\circ$  для стандартного потенциала соответствующей электрохимической реакции,  $K_i$  для константы равновесия соответствующего химического превращения или для процесса перехода в газовую фазу ( $K^{\text{vap}}$ ). Нижний индекс “sat” означает состояние системы, когда растворенные бром и бромид-анион находятся в равновесии с фазой жидкого брома (A7), так что  $\{\text{Br}_2\} = \{\text{Br}_2\}_{\text{sat}} = 0.185 \text{ M}$  [21], а активности осталь-

**Таблица 2.** Электрохимические, химические и физические превращения. Равновесные соотношения и величины параметров

№	Схема превращения	Равновесное соотношение	Величина параметра
A1	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	$2A(E - E_1^\circ) = \lg\{\text{Br}_2\} - 2\lg\{\text{Br}^-\}$	$E_1^\circ = 1.0874 \text{ В}$ [32]
A2	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2A(E - E_2^\circ) = \lg\{\text{HBrO}\} - \text{pH} - \lg\{\text{Br}^-\}$	$E_2^\circ = 1.341 \text{ В}$ [32]
A3	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$6A(E - E_3^\circ) = \lg\{\text{BrO}_3^-\} - 6 \text{ pH} - \lg\{\text{Br}^-\}$ $E_3^\circ = E_{3b}^\circ + 14.0/A$ , $E_{3b}^\circ$ для pH 14	$E_{3b}^\circ = 0.584 \text{ В}$ [32] $E_3^\circ = 1.410 \text{ В}$
A4	$\text{BrO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$8A(E - E_4^\circ) = \lg\{\text{BrO}_4^-\} - 8\text{pH} - \lg\{\text{Br}^-\}$ $E_4^\circ = 0.75E_3^\circ + 0.25E_8^\circ$	$E_4^\circ = 1.520 \text{ В}$ [32]
A5	$\text{Br}_3^- + 2e \rightleftharpoons 3\text{Br}^-$	$2A(E - E_5^\circ) = \lg\{\text{Br}_3^-\} - 3\lg\{\text{Br}^-\}$	$E_5^\circ = 1.0503 \text{ В}$ [32]
A6	$\text{Br}_5^- + 4e \rightleftharpoons 5\text{Br}^-$	$2A(E - E_6^\circ) = \lg\{\text{Br}_5^-\} - 5\lg\{\text{Br}^-\}$ $4A(E_1^\circ - E_6^\circ) = \lg(K_{12}K_{11})$ , что определяет $E_6^\circ$	$E_6^\circ = 1.066 \text{ В}$ [18]
A7	$\text{Br}_2^{\text{liq}} + 2e \rightleftharpoons \text{Br}_{2,\text{sat}} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}_{\text{sat}}^-$	$2A(E - E_7^\circ) = -2\lg\{\text{Br}^-\}_{\text{sat}}$ $2A(E - E_1^\circ) = \lg\{\text{Br}_2\}_{\text{sat}} - 2\lg\{\text{Br}^-\}_{\text{sat}}$	$E_7^\circ = 1.0652 \text{ В}$ [32] $\{\text{Br}_2\}_{\text{sat}} = 0.185 \text{ М}$ [21]
A8	$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$2A(E - E_8^\circ) = \lg\{\text{BrO}_4^-\} - 2\text{pH} - \lg\{\text{BrO}_3^-\}$	$E_8^\circ = 1.853 \text{ В}$ [32]
A9	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	$2A(E - E_9^\circ) = \lg\{\text{BrO}^-\} - \lg\{\text{Br}^-\} + 2\text{pOH}$	$E_9^\circ = 0.766 \text{ В}$ [32]
A10	$\text{BrO}^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2A(E - E_{10}^\circ) = \lg\{\text{HBrO}\} - \text{pH} - \lg\{\text{Br}^-\}$ $E_{10}^\circ - E_9^\circ = 14.0/A$	$E_{10}^\circ = 1.593 \text{ В}$
A11	$\text{Br}^- + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_3^-$	$\{\text{Br}_3^-\} = K_{11}\{\text{Br}^-\}\{\text{Br}_2\}$ , $\lg K_{11} = 2A(E_1^\circ - E_5^\circ)$	$K_{11} = 17.9$ [21]
A12	$\text{Br}_3^- + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Br}_5^-$	$\{\text{Br}_5^-\} = K_{12}\{\text{Br}_3^-\}\{\text{Br}_2\} = K_{12}K_{11}\{\text{Br}^-\}\{\text{Br}_2\}^2$	$K_{12} = 1.54$ [21]
A13	$\text{Br}_2^{\text{vap}} \rightleftharpoons \text{Br}_2$	$\{\text{Br}_2^{\text{vap}}\}_{\text{sol}} = \{\text{Br}_2^{\text{vap}}\}V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} = K_{13}\{\text{Br}_2\}$ $\{\text{Br}_2^{\text{vap}}\} = K_{\text{vap}}\{\text{Br}_2\}$ , $K_{13} = K_{\text{vap}}V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}}$	$K_{\text{vap}} = 16.9$ [33] <sup>a</sup>
A14	$\text{BrO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HBrO}$	$\{\text{HBrO}\} = K_{14}\{\text{BrO}^-\}$ , $\lg K_{14} = -\text{pH} + A(E_{10}^\circ - E_2^\circ)$	$\lg K_{14} = -\text{pH} + 8.5$ [22]
A15	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBrO} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	$\{\text{HBrO}\}\{\text{Br}^-\} = K_{15}\{\text{Br}_2\}$ $\lg K_{15} = \text{pH} + 2A(E_1^\circ - E_2^\circ)$	$\lg K_{15} = \text{pH} - 8.6$ [22] <sup>б</sup>
A16	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BrO}^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+$	$\{\text{BrO}^-\}\{\text{Br}^-\} = K_{16}\{\text{Br}_2\}$ , $K_{16} = K_{15}/K_{14}$	$\lg K_{16} = 2 \text{ pH} - 17.1$ [22]

<sup>a</sup>Величина  $K_{\text{vap}}$  вычислена по значению  $k_{\text{H}} = 0.69 \text{ М/атм}$  [33]. Использование величин свободных энергий [32] дает  $K_{\text{vap}} = 15.9$ .  
<sup>б</sup> $\lg K_{15} = \text{pH} - 8.2$  при ионной силе в  $0.5 \text{ М}$  [22].

ных компонентов определяются соответствующими термодинамическими соотношениями, в частности (A7) для  $\{\text{Br}^-\}_{\text{sat}}$ . Запись “lg” означает повсюду в статье десятичный логарифм, в частности в соотношениях (A1)–(A16) и ниже. Параметр

$A = F/(RT \ln 10) = 16.92 \text{ В}^{-1}$  (при комнатной температуре).

Для концентраций компонентов  $[X_i]$  справедливы все соотношения (A1)–(A16), если в них заменить активность каждого компонента  $\{X_i\}$  на

$[X_i]$ , стандартный потенциал каждой реакции  $E_i^\circ$  на кажущийся потенциал  $E_i^{\circ'}$ , а константу равновесия превращения  $K_i$  на кажущуюся константу равновесия  $K_i'$  [18]. Дальнейшие расчеты проводились в предположении, что активности компонентов во всех соотношениях в табл. 2 заменены их концентрациями, тогда как использовались термодинамические величины параметров в этих соотношениях.

*Способ нахождения концентраций компонентов системы* (см. подробнее описание в [18] и [13])

Расчет проводится для известных значений pH раствора и отношения объемов раствора и газовой фазы (при расчетах принималось значение  $V^{\text{gas}}/V^{\text{sol}} = 0.8$ ) для одного из выбранных значений потенциала  $E$ . Прежде всего, рассматриваются критическое состояние системы, т.е. такая суммарная концентрация  $c_{\text{tot}}$ , при которой концентрация растворенного брома (примерно равная его активности) достигает ее значения в насыщенном растворе:  $\{\text{Br}_2\}_{\text{sat}} = 0.185 \text{ M}$  согласно (A7), однако фаза жидкого брома еще отсутствует:  $[\text{Br}_2^{\text{liq}}] = 0$ . Тогда соотношения (A1) или (A7), (A3), (A5), (A6), (A8), (A10), (A13) и (A14) позволяют вычислить критические значения концентраций всех остальных компонентов в растворе  $c_i^*$  и эффективную концентрацию брома в виде пара над раствором, а суммирование концентраций всех компонентов дает критическое значение суммарной концентрации  $c_{\text{tot}}^*$ . Если заданная величина суммарной концентрации Br-атомов, т.е. начальная концентрация бромида  $c_{\text{tot}}$ , превышает ее критическое значение:  $c_{\text{tot}} > c_{\text{tot}}^*$ , то все компоненты (кроме жидкого брома) имеют концентрации, равные их критическим значениям  $c_i^*$ , а эффективная концентрация жидкого брома (его количество, деленное на объем раствора) равна  $1/2 (c_{\text{tot}} - c_{\text{tot}}^*)$ .

Более сложная математическая задача возникает, если суммарная концентрация Br атомов ниже ее критического значения (для данных значений параметров  $E$  и pH):  $c_{\text{tot}} < c_{\text{tot}}^*$ . В этом случае фаза жидкого брома не образуется, т.е.  $[\text{Br}_2^{\text{liq}}] = 0$ . Тогда 8 равновесных соотношений между другими концентрациями компонентов (A1), (A3), (A5), (A6), (A8), (A10), (A13) и (A14) в комбинации с соотношением (14) для известных значений суммарной концентрации  $c_{\text{tot}}$ , потенциала  $E$  и pH представляют систему 9 нелинейных алгебраических уравнений для 9 неизвестных концентраций

компонентов в табл. 1 (кроме  $\text{Br}_2^{\text{liq}}$ ). Методом последовательного исключения неизвестных она может быть сведена к уравнению пятой степени относительно концентрации бромид-иона  $[\text{Br}^-]$  или бромат-иона  $[\text{BrO}_3^-]$ . Для дальнейшего решения использовалось первое из них, если потенциал  $E$  был ниже стандартного потенциала редокс-пары  $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$ , т.е.  $E < E_3^\circ$ , и второе из них при более высоких потенциалах. В обоих случаях использовался метод деления отрезка возможных значений определяемой концентрации пополам с точностью до  $10^{-16}$ . Из найденного решения находят значения всех остальных концентраций, а также количества молей каждого компонента  $N_i$  из соотношения (13), суммарный редокс-заряд из соотношения (10) и средняя степень окисления  $x$  из соотношения (12).

Контроль корректности проведенного расчета осуществлялся вычислением значения суммарной концентрации атомов брома.

Проводя такие вычисления (при фиксированных значениях pH и  $c_{\text{tot}}$ ) для набора всевозможных значений потенциала, удается найти зависимость  $x$  от  $E$  (или что то же  $E$  от  $x$ , см. рис. 1), а также состава системы от потенциала электрода  $E$  (рис. 3) или от средней степени окисления  $x$  (рис. 2).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования РФ (грант № 14.574.21.0150, UIN RFMEFI57417X0150).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferro, S. and De Battisti, A., The bromine electrode. Part I: Adsorption phenomena at polycrystalline platinum electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, no. 10, p. 981.
2. Ferro, S., Orsan, C., and De Battisti, A., The bromine electrode. Part II: reaction kinetics at polycrystalline Pt, *J. Appl. Electrochem.*, 2005, vol. 35, no. 3, p. 273.
3. Ferro, S., The bromine electrode Part III: reaction kinetics at highly boron-doped diamond electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2005, vol. 35, no. 3, p. 279.
4. Bergman, M.E.H., Iourtchouk, T., and Rollin, J., The occurrence of bromate and perbromate on BDD anodes during electrolysis of aqueous systems containing bromide: first systematic experimental studies, *J. Appl. Electrochem.*, 2011, vol. 41, no. 9, p. 1109.
5. Osuga, T. and Sugino, K., Electrolytic production of bromates, *J. Appl. Electrochem.*, 1957, vol. 104, no. 7, p. 448.

6. Vacca, A., Mascia, M., Palmas, S., Mais, L., and Rizzardini, S., On the formation of bromate and chlorate ions during electrolysis with boron doped diamond anode for seawater treatment, *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, 2013, vol. 88, no. 12, p. 2244.
7. Cettou, P., Robertson, P. M., and Ibl, N., On the electrolysis of aqueous bromide solutions to bromate, *Electrochim. Acta*, 1984, vol. 29, no. 7, p. 875.
8. Pavlovic, O.Z., Krstajić, N.V., and Spasojević, M.D., Formation of bromates at a RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> titanium anode, *Surface and Coatings Technology*, 1988, vol. 34, no. 2, p. 177.
9. Conway, B.E., Phillips, Y., Qian, S.Y., Surface electrochemistry and kinetics of anodic bromine formation at platinum, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1995, vol. 91, no. 2, p. 283.
10. Xu, J., Georgescu, N.S., and Scherson, D.A., The Oxidation of Bromide on Platinum Electrodes in Aqueous Acidic Solutions: Electrochemical and In Situ Spectroscopic Studies, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, no. 6, p. 392.
11. Johnson, D.C. and Bruckenstein, S., A Ring-Disk Study of HOBr Formation at Platinum Electrodes in 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, no. 4, p. 460.
12. Grgur, B.N., Electrochemical Oxidation of Bromides on DSA/RuO<sub>2</sub> Anode in the Semi-Industrial Batch Reactor for On-Site Water Disinfection, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 2, p. 50.
13. Петров, М.М., Локтионов, П.А., Конев, Д.В., Антипов, А.Е., Астафьев, Е.А., Воротынцев, М.А. Эволюция состава анолита при окислительном электролизе серноокислого раствора бромиды натрия. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 95. [Petrov, M.M., Loktionov, P.A., Konev, D.V., Antipov, A.E., Evolution of Anolyte Composition in the Oxidative Electrolysis of Sodium Bromide in a Sulfuric Acid Medium, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 1233.]
14. Mastragostino, M. and Gramellini, C., Kinetic study of the electrochemical processes of the bromine/bromine aqueous system on vitreous carbon electrodes, *Electrochim. Acta*, 1985, vol. 30, no. 3, p. 373.
15. Ferro, S. and De Battisti, A., The bromine electrode. Part I: Adsorption phenomena at polycrystalline platinum electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2004, vol. 34, no. 10, p. 981.
16. Ferro, S., Orsan, C., and De Battisti, A., The bromine electrode. Part II: reaction kinetics at polycrystalline Pt, *J. Appl. Electrochem.*, 2005, vol. 35, no. 3, p. 273.
17. Ferro, S., The bromine electrode Part III: reaction kinetics at highly boron-doped diamond electrodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2005, vol. 35, no. 3, p. 279.
18. Petrov, M.M., Konev, D.V., Kuznetsov, V.V., Antipov, A.E., Glazkov, A.T., Vorotyntsev, M.A. Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 836, p. 125.
19. Kelley, C.M. and Tartar, H.V. On the system: bromine-water, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2019, vol. 78, p. 5752.
20. Hill, J.O., Worsley, I.G., and Hepler, L.G. Calorimetric determination of the distribution coefficient and thermodynamic properties of bromine in water and carbon tetrachloride, *J. Phys. Chem.*, 1968, vol. 72, p. 3695.
21. Kelsall G.H., Welham N.J., and Diaz M.A., Thermodynamics of Cl-H<sub>2</sub>O, Br-H<sub>2</sub>O, I-H<sub>2</sub>O, Au-Cl-H<sub>2</sub>O, Au-Br-H<sub>2</sub>O and Au-I-H<sub>2</sub>O systems at 298 K, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 361, nos. 1-2, p. 13.
22. Beckwith, R.C., Wang, T.X., and Margerum, D.W. Equilibrium and kinetics of bromine hydrolysis, *Inorganic Chem.*, 1996, vol. 35, p. 995.
23. Field, R.J. and Forsterling, H.-D., On the Oxybromine Chemistry Rate Constants with Cerium Ions in the Field-Koros-Noyes Mechanism of the Belousov-Zhabotinskii Reaction: The Equilibrium HBrO<sub>2</sub> + BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> = 2BrO<sub>2</sub><sup>\*</sup> + H<sub>2</sub>O, *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, no. 21, p. 5400.
24. Kshirsagar, G. and Field, R.J., A kinetic and thermodynamic study of component processes in the equilibrium 5HOBr = 2Br<sup>2</sup> + BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup>, *J. Phys. Chem.*, 1988, vol. 92, p. 7074.
25. Gyorgyi, L., Turanyi, T., and Field, R.J., Mechanistic details of the oscillatory Belousov-Zhabotinskii reaction, *J. Phys. Chem.*, 1990, vol. 94, no. 18, p. 7162.
26. Liebhafsky, H.A. The equilibrium constant of the bromine hydrolysis and its variation with temperature, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, vol. 56, p. 1500.
27. Liebhafsky, H.A. The Hydrolysis of Bromine. The Hydration of the Halogens. The Mechanism of Certain Halogen Reactions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, vol. 61, p. 3513.
28. Alves, W.A., Téllez, C.A., Sala, S.O., Santos, P.S., and Faria, R.B., Dissociation and rate of proton transfer of HXO<sub>3</sub> (X = Cl, Br) in aqueous solution determined by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectroscopy*, 2001, vol. 32, p. 1032.
29. Sáez, C., Sánchez-Carretero, A., Cañizares, P., and Rodrigo, M.A., Electrochemical synthesis of perbromate using conductive-diamond anodes, *J. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 40, no. 10, p. 1715.
30. Tarasevich, M.R., Sadkowsky, A., and Yeager, E., *Oxygen Electrochemistry*. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. N.-Y., London. Plenum Press, 1983, p. 301.
31. Reier, T., Oezaslan, M., and Strasser P., Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials, *ACS Catal.*, 2012, vol. 2, p. 1765.
32. Mussini, T. and Longhi, P., The Halogens. Bromine, in: A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Eds.), *Standard potentials in aqueous solutions*, 1 ed., N.Y. Marcel Dekker Inc., 1985, p. 78.
33. Sander, R., Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, <http://www.mpchmainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>, Version 3, 1999, p. 10 ("bromine (Br)" section).