

УДК 544.323.2

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.2.6

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИСТЕМЫ ОКИСЛЕНИЯ ИОДИД-ИОНОВ

© А. Д. Степанов*, П. А. Пономарева, С. А. Пешков

Оренбургский государственный университет
Россия, Оренбургская область, 460018 г. Оренбург, пр. Победы, 13.

*Email: artema437@mail.ru

Актуальным является использование окислительно-экстракционного метода для извлечения галогенов из природных вод, однако контроль метода должен осуществляться потенциометрически. Инновационным решением, представленным в статье, является использование квантово-химических расчетов для оценки термодинамических параметров реакции окисления иодид-ионов и сопутствующих процессов, включая мешающие. Квантово-химический расчет проведен в приближении UHF/LANDZP. Основными параметрами для расчета были выбраны изменение свободной энергии Гиббса и ЭДС реакции. Данные были проанализированы методом сравнения между теоретическими данными по диаграмме Пурбе, квантово-химическими расчетами и экспериментальными результатами проведения окисления. Полученные данные могут быть использованы для предсказания содержания галогенид-ионов экспресс-методами, а также для оптимизации процессов извлечения иода из водных растворов.

Ключевые слова: окислительно-экстракционный метод, термодинамические параметры, изменение свободной энергии процесса, потенциометрическое титрование.

Введение

Методы концентрирования галогенид-ионов позволяют извлекать микроэлементы из насыщенных и разбавленных растворов. В частности, существует возможность получения иода из высокоминерализованных пластовых вод [1]. В рамках работы нефтепромысла такие воды используются либо в составе бурового раствора, либо утилизируются, что несет за собой дополнительные транспортные и амортизационные издержки. Актуальным является переработка полученной воды для извлечения полезных микрокомпонентов, особенно это относится к таким рассеянным элементам, как иод [2–4]. Оптимальным способом для извлечения, с точки зрения аппаратного оформления и экспресс контроля, является окислительно-экстракционный. Однако при извлечении требуется постоянный контроль содержания ионов, т.к. при переокислении иодид-ионы перейдут не в молекулярный иод, а в иодат-ионы, что повлечет за собой сложности экстракционного извлечения. ЭДС реакции окисления может изменяться в зависимости от условий среды, из-за чего появляется необходимость точного контроля процесса извлечения. В работе разработана технологическая установка, позволяющая отслеживать значения pH и электродного потенциала при переходе ионов из одного вида в другой и определять момент выхода иода в другую фазу. Система была выбрана на основе наиболее оптимальных к извлечению иода и галогенид-ионов параметров, учитывая, что требуется поддержание постоянного pH и температуры. Для подтверждения правильности устанавливаемых в работе значений ЭДС происходящих процессов предлагается использование квантово-химических методов. Также интерес к разрабатываемой установке представляется в том, что можно применять ее и в других задачах, где требуется длительный точный контроль подаваемых реагентов, например для получения ультрадисперсных частиц.

Материалы и методы

В данной работе для контроля потенциалов перехода реакции окисления иодид-ионов, была разработана экспериментальная установка, представляющая собой реактор – 7 из полиэтилентерефталата объемом 500 мл с водной рубашкой, присоединенной к термостатирующему контуру 8, поддерживающим температуру 25 °С. Во внутреннюю часть реактора вносится аликвота иодид-содержащего сырья с заранее измеренным pH. В него при начале процесса измерения потенциалов подается раствор гипохлорита натрия перистальтическим насосом – 6 с постоянной скоростью 5 мл/мин. Контроль процесса титрования осуществляется тремя электродами с контролем температуры по термодатчику: 2 – стеклянный pH-электрод ЭС-10601/4, 3 – хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1МЗ.1, 4 – платиновый индикаторный ЭПВ-1, которые подключены к иономеру И-160МИ – 1. Во время титрования в системе поддерживается перемешивание с помощью магнитной мешалки ПЭ-6110 (5) со скоростью от 200 до 300 об/мин. Электродвижущая сила раствора в начале титрования зависит от природы сырья, в общем случае при установлении pH равной 2 она составляет от 250 до 450 мВ, при этом насос приливает титрант постоянно для четкого контроля резкого скачка ЭДС. После достижения 1 100 мВ процесс останавливается, и производится анализ полученной кривой титрования. Установка представлена на рис. 1.

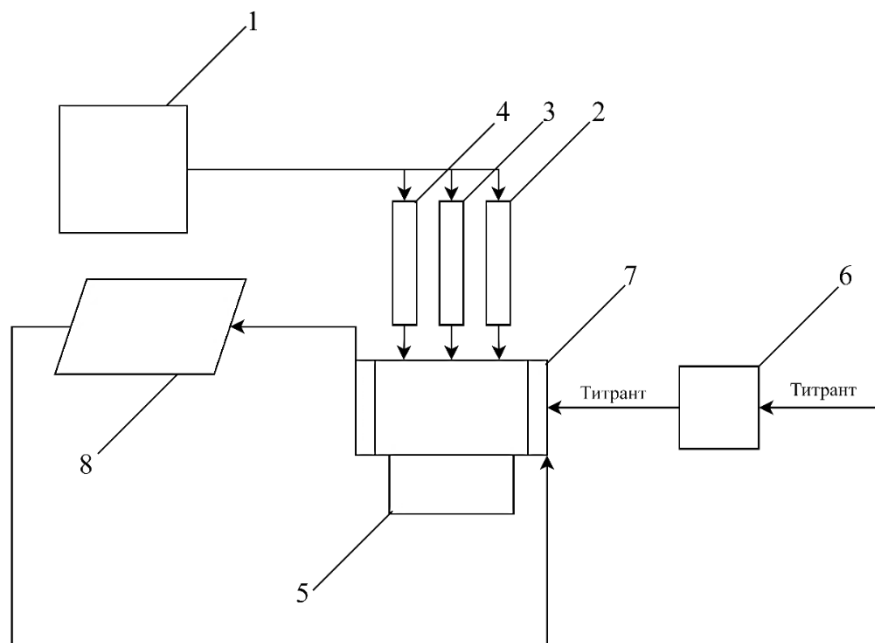


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – иономер И-160МИ, 2 – стеклянный pH-электрод ЭС-10601/4, 3 – хлорсеребряный электрод, 4 – платиновый электрод, 5 – магнитная мешалка, 6 – насос подачи титранта, 7 – реактор, 8 – термостатирующий контур.

В качестве исследуемой системы был выбран способ экстракции иода из пластовых вод системой ТБФ-изооктан [5]. Квантово-химический расчет был использован для проверки экспериментальной части. Молекулы были смоделированы в программном обеспечении Chemcraft. Квантово-химический расчет проведен в приближении UHF/LANDZP, но также, согласно литературным данным, можно использовать базис TZVPP [6]. В нашем случае из-за ограниченной вычислительной мощности использовался только базис LANDZP. Геометрическое строение молекул контролировалось по отсутствию мнимых частот. Учет растворителя производили с использованием поляризуемой континуальной модели IEF.

Результаты исследования

В исходном растворе иод находится в виде ионов I^- , при воздействии на него гипохлоритом натрия в равновесии находятся реакции, представленные в табл. 1 вместе с их термодинамическими параметрами. Дополнительные реакции, которые могут происходить в системе при высоком влиянии минерализации, обусловленной хлорид-ионами, помечены жирным курсивом. Данные получены из источника [5]. Также возможно образование полииодидных комплексов, на данный момент изученных только для твердых фаз [7], в то же время для точной фиксации I_3^- требуется использовать чувствительные соединения, что не потребуется при анализе прямого потенциала [8]. Потенциал перехода каждой из реакций высчитывается по формуле (1):

$$E = -1000 \frac{\Delta_r G_{298}^0}{n \cdot 96500} \quad (1)$$

Таблица 1

Реакции, происходящие при окислении иодид-ионов

№	Реакция	$\Delta_r G_{298}^0$, кДж/моль	E , мВ	n
1	$2I^- \leftrightarrow I_{2(p)}$	119.68	-620.10	2
2	$I^- + 3H_2O_{(ж)} \leftrightarrow IO_3^- + 6H^+$	632.07	-1091.65	6
3	$ClO^- + 2H^+ + 2I^- \leftrightarrow I_{2(p)} + Cl^- + H_2O_{(ж)}$	-212.03	549.31	4
4	$3I_{2(p)} \leftrightarrow 2I_3^-$	-152.50	790.18	2
5	$ClO^- + 2H^+ + 2I_3^- \leftrightarrow 3I_{2(p)} + Cl^- + H_2O_{(ж)}$	-179.21	464.27	4
<u>6</u>	$ClO^- + 2H^+ + I^- \leftrightarrow ICl + H_2O_{(ж)}$	-165.43	428.58	4
<u>7</u>	$ClO^- + 2H^+ + I^- + Cl^- \leftrightarrow ICl_2^- + H_2O_{(ж)}$	-178.05	461.27	4

Молекулы, а также их сольватные комплексы, использованные в расчетах, приведены на *рис. 2*, теоретические данные по их термодинамическим параметрам взяты из источника [5]. Термодинамические данные, полученные по результатам расчета с учетом растворителя – воды [9], представлены в *табл. 2*.

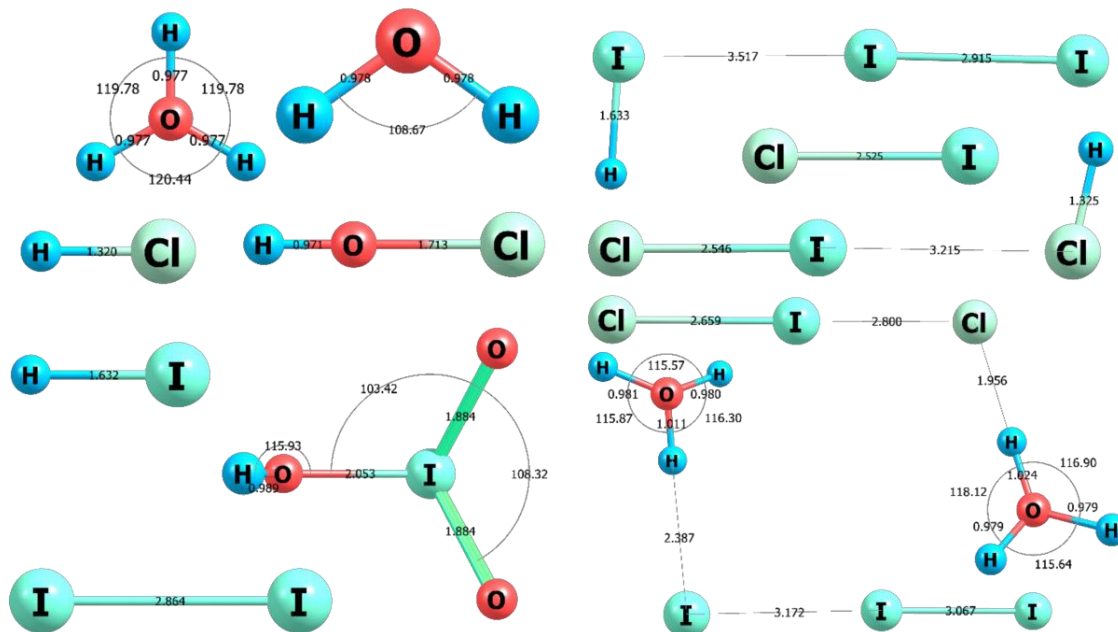


Рис. 2. Структуры оптимизированных молекул (значения длин связей указаны в Å).

Исходя из абсолютных значений энергий молекул, указанных в *табл. 2*, были рассчитаны относительные энергии ΔG полуреакций, протекающих в системе по уравнению (2) (*табл. 3*).

$$\Delta_r G^{298} = \sum \Delta_f G_{\text{прод}}^{298} - \sum \Delta_f G_{\text{исх}}^{298} \quad (2)$$

Таблица 2

Абсолютные значения G^0 , полученные с использованием квантово-химического моделирования

Молекула	G^0 , Хартри
(H), I^-	-11.991818
$I_{2(p)}$	-22.79494
$H_2O_{(ж)}$	-76.411225
(HIO ₃), IO_3^-	-237.401765
(HCl), Cl^-	-15.551282
(HClO), ClO^-	-90.648355
(H ₃ O ⁺), I_3^-	-111.238704
ICl	-26.336879
(H ₃ O ⁺ ClHCl), ICl_2^-	-118.345604
H_2	-1.172954
H_3O^+	-76.839762

Величина E определена по уравнению (1). С помощью квантово-химического моделирования полностью и корректно учесть всю энергию полуреакции невозможно [10]. Кроме того, в данном приближении не получится рассчитать и энергию протона [11]. Поэтому для корректного расчета относительных значений ΔG нами были предложены возможные молекулярные реакции на основе полуреакций, представленные в *табл. 3*.

Следующим этапом произведено потенциометрическое титрование с помощью установки для определения экспериментального ЭДС реакции и расчета энергий Гиббса. Кривая потенциометрического титрования 0.1 М раствора иодид-иона раствором гипохлорита натрия с концентрацией 0.17 М при использовании экспериментальной установки представлена на *рис. 3*.

Таблица 3

Относительные значения ΔG полуреакций и рассчитанные на их основе потенциалы химической реакции E

№	Реакция	$\Delta_r G^0_{298}$, кДж/моль	E , мВ	Отклонение от теоретических данных, мВ	Относительное отклонение, ε
1	$2H_2O + 2HI \leftrightarrow I_2 + 2H_3O^+$	870.59	-451.08	169.02	0.2725
2	$HI + 6H_2O \leftrightarrow HIO_3 + 3H_3O^+ + H_2$	3583.89	-618.98	472.67	0.4329
3	$2HClO + 2H_3O^+ + 2HI \leftrightarrow I_2 + 2HCl + 4H_2O$	-1529.30	396.19	153.12	0.2787
4	$2H_3O^+ + 3I_2 \leftrightarrow 2H_3O^+ + I_2$	-1084.40	561.86	228.32	0.2889
5	$2HClO + 2H_3O^+ + 2H_3O^+ + I_2 \leftrightarrow 3I_2 + 2HCl + 6H_2O$	-1315.49	340.80	123.47	0.2659
6	$HClO + 2H_3O^+ + HI \leftrightarrow ICl + 3H_2O + H_2$	-1112.61	288.24	140.34	0.3275
7	$HClO + 2H_3O^+ + HI + HCl \leftrightarrow H_3O^+ Cl^- + 2H_2O + H_2$	-1233.94	319.67	141.60	0.3069

Каждый перегиб полученной интегральной кривой отражает происходящую химическую реакцию. Полученные данные представлены в табл. 4. Для регистрации реакций 6 и 7 был использован образец с высоким уровнем минерализации, основной вклад в который вносили хлорид-анионы, что могло быть причиной смещения потенциала полуреакции [13]. При высоком содержании серы в образце возможно образование коллоидного раствора, что также может повлиять на потенциал перехода [14–15].

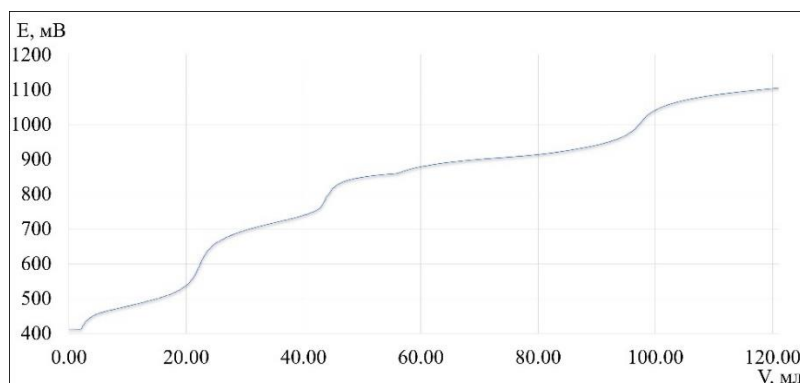


Рис. 3. Потенциометрическая кривая титрования иодид-иона раствором гипохлорита.

Таблица 4

Полученные данные по потенциометрической кривой

№	Реакция	$\Delta_r G^0_{298}$, кДж/моль	E , мВ
1	$2I^- \leftrightarrow I_{2(p)}$	не зафиксирован	не зафиксирован
2	$I^- + 3H_2O_{(ж)} \leftrightarrow IO_3^- + 6H^+$	не зафиксирован	не зафиксирован
3	$ClO^- + 2H^+ + 2I^- \leftrightarrow I_{2(p)} + Cl^- + H_2O_{(ж)}$	-224.87	582.56
4	$3I_{2(p)} \leftrightarrow 2I_3^-$	-153.49	795.26
5	$ClO^- + 2H^+ + 2I_3^- \leftrightarrow 3I_{2(p)} + Cl^- + H_2O_{(ж)}$	-177.79	460.60
6	$ClO^- + 2H^+ + I^- \leftrightarrow ICl + H_2O_{(ж)}$	-178.63	462.77
7	$ClO^- + 2H^+ + I^- + Cl^- \leftrightarrow ICl_2^- + H_2O_{(ж)}$	-182.53	472.87

Реакции 1 и 2 не могут быть зафиксированы самопроизвольно в кислых условиях многокомпонентного комплексного раствора природных вод и в модельном растворе, т.к. изменение свободной энергии Гиббса для этих реакций больше нуля, что учитывается по данным диаграммы Пурбе. Авторами [15–17] указывается, что данные реакции могут быть рассчитаны теоретическими методами, но для реализации их на практике требуются особые методы окисления, изменяющие механизм реакции таким образом, что указанная полуреакция не выполняется.

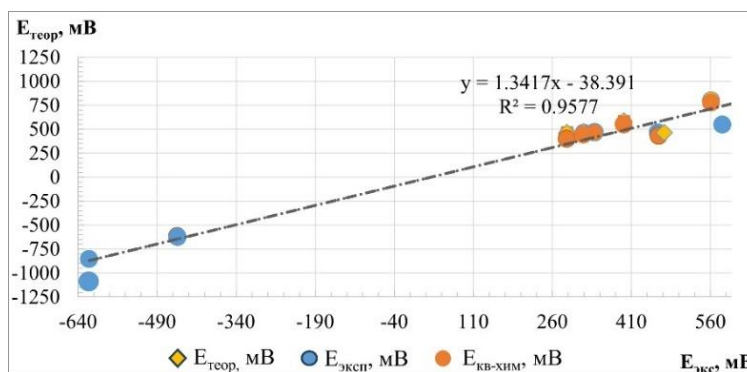


Рис. 4. Корреляционная зависимость экспериментальных и теоретических значений ЭДС реакций.

При сравнении данных *табл. 1* и *табл. 3* видно, что квантово-химический метод с некоторой поправкой воспроизводит экспериментальные значения. Это же и подтверждает корреляционная зависимость (*рис. 4*) [12]. Отклонения от рассчитанных значений объясняется образованием сольватных комплексов иода в растворе многокомпонентного состава, а также отличием условий окисления от идеальных значений по температуре и pH.

Проведенные исследования показывают возможность применения квантово-химических расчетов в приближении UHF/LANDZP при моделировании окисления иодид-ионов. В дальнейшем имеется возможность предсказывать эффективные реагенты для извлечения микроэлементов из пластовых вод, в частности галогенид-ионов [18]. Также разработанная автоматическая установка хорошо подходит для экспресс-анализа в процессе титрования для определения окислительно-восстановительных потенциалов.

Заключение

Результаты квантово-химических расчетов, описанные в работе, демонстрируют возможность их использования для определения потенциалов перехода реакций, в частности процесса окисления иодид-ионов. В среднем относительное отклонение от теоретической величины равно 0.3105. В будущем планируется аналогичное исследование для анализа возможности извлечения бромид- и хлорид-ионов в высокоминерализованной среде, что особенно важно при изучении природных образцов, где потенциометрия эффективнее и менее трудоемка по сравнению с остальными методами анализа [19]. Полученные термодинамические данные показывают влияние сольватных комплексов иода на ЭДС окислительно-восстановительного перехода процесса окисления иода. Разработанная установка имеет низкую стоимость и за счет использования перистальтических насосов с подключенными шаговыми двигателями может применяться в других задачах, где требуется длительный точный контроль объема подаваемых реагентов. В дальнейшем планируется ее использование для получения ультрадисперсных частиц.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект №24-76-10080).

ЛИТЕРАТУРА

1. Егорова В. В., Степанов А. Д., Чукальцев И. В. Комплексный анализ пластовой воды // Шаг в науку. 2022. №4. С. 9–13.
2. Siagian U. W. R., Lustiyani L., Khoiruddin K. et al. From waste to resource: Membrane technology for effective treatment and recovery of valuable elements from oilfield produced water // Environmental Pollution. 2023. V. 2. No. 340. С. 122717.
3. Katsuta S., Sugimoto A. Use of ionic liquids for extraction separation and concentration of iodide ions in brine samples // Analytical Sciences. 2023. V. 6. No. 39. P. 785–789.
4. Li J., Zhang H., Xue T. et al. How to recover iodine more efficiently? Extraction of triiodide // Separation and Purification Technology. 2021. No. 277. P. 119364.
5. Строева Э. В. Физико-химические основы извлечения иода из высокоминерализованных растворов Оренбургского газоконденсатного месторождения: специальность 05.17.01 – Технология неорганических веществ: дисс. ... канд. хим. наук. М., 2004. 155 с.
6. Engsvang M., Wu H., Elm J. Iodine Clusters in the Atmosphere I: Computational Benchmark and Dimer Formation of Oxyacids and Oxides // ACS Omega. 2024. V. 9(29). P. 31521–31532. DOI: 10.1021/acsomega.4c01235.
7. Hempelmann J., Müller P. C., Reitz L., Dronskowski R. Quantum Chemical Similarities of Bonding in Polyiodides and Phase-Change Materials // Inorganic Chemistry. 2023. V. 49. No. 62. P. 20162–20171.
8. Anghel D., Epuran C., Fringu I. et al. Double Type Detection of Triiodide and Iodide Ions Using a Manganese(III) Porphyrin as Sensitive Compound // Sensors. 2024. V. 17. No. 24. P. 5517.
9. Nakata H., Fedorov D. G. Geometry Optimization, Transition State Search, and Reaction Path Mapping Accomplished with the Fragment Molecular Orbital Method // Quantum Mechanics in Drug Discovery Methods in Molecular Biology. 2020. No. 2114. P. 87–103.
10. Kuznetsov A. M., Shapnik M. S., Masliy A. N., Zelenetskaya K. V. Quantum-chemical Calculation of Standard Redox Potentials of Half-reactions Involving Bismuth Aquacomplexes // Russian Journal of Electrochemistry. 2002. V. 7. No. 38. P. 669–675.
11. Bykov E. E., Lavrenov S. N., Preobrazhenskaya M. N. Quantum-chemical investigation of the dependence of pK_a on the calculated energy of proton removal for certain derivatives of indole and phenol // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2006. No. 42. P. 42–44.
12. Ochilov S. B., Khasanova G. D., Khudayberdieva O. K. Method For Constructing Correlation Dependences for Functions of Many Variables Used Finite Differences // The American Journal of Management and Economics Innovations. 2021. No. 3. P. 46–52.
13. Baranova E. I., Vyskubova E. N., Bazhina T. P. Potentiometric determination of “available chlorine” in electrochemically treated chlorinated electrolytes // International Research Journal. 2017. No. 12-4(66). P. 136–140.

14. Kamisetty M. K., Medisetty R., Ramesh B. et al. An Analytical Method for Determination of Total Iron in Pharmaceutical-grade Intravenous Iron Colloidal Complexes by Redox-Potentiometry // *Pharmaceutical Nanotechnology*. 2023. V. 5. No. 11. P. 486–492.
15. Бебешко Г. И. Использование диаграмм Пурбе для прогнозирования оптимальных условий разделения и определения галогенов в природных объектах методом ионометрии // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74. №6. С. 20–25.
16. Schmitz G. Iodine oxidation by hydrogen peroxide and Bray-Liebhafsky oscillating reaction: effect of the temperature // *Physical Chemistry, Chemical Physics*. 2011. V. 15. No. 13. P. 7102–7011.
17. Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. *Химия и технология брома, иода и их соединений*. М.: Химия, 1995. 432 с.
18. Oke E. A., Oluyinka O. A., Afolabi S. D. et al. Latest insights on technologies for halides and halogenated compounds extraction/abatement from water and wastewater: Challenges and future perspectives // *Journal of Water Process Engineering*. 2023. No. 53. P. 103724.
19. Kamisetty M. K., Medisetty R., Ramesh B. et al. An Analytical Method for Determination of Total Iron in Pharmaceutical-grade Intravenous Iron Colloidal Complexes by Redox-Potentiometry // *Pharmaceutical Nanotechnology*. 2023. V. 5. No. 11. P. 486–492.

Поступила в редакцию 17.02.2025 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.2.6

QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF IODINE-ION OXIDATION SYSTEM

© A. D. Stepanov*, P. A. Ponomareva, S. A. Peshkov

*Orenburg State University
13 Pobedy ave., 460018 Orenburg, Orenburg region, Russia.***Email: artema437@mail.ru*

It is relevant to use the oxidation-extraction method to extract halogens from natural waters; however, the control of the method should be carried out potentiometrically. The innovative solution presented in the article is the use of quantum chemical calculations to calculate the thermodynamic parameters of the iodide ion oxidation reaction and related processes, including interfering ones. The quantum chemical calculation was carried out in the UHF/LANDZP approximation. The main parameters for the calculation were the change in the Gibbs free energy and the EMF of the reaction. The data were analyzed by comparing theoretical data on the Purbe diagram, quantum chemical calculations and experimental results of oxidation. The obtained data can be used to predict the content of halide ions by express methods, as well as to optimize the processes of iodine extraction from aqueous solutions.

Keywords: oxidation-extraction method, thermodynamic parameters, change in the free energy of the process, potentiometric titration.

*Received 17.02.2025.***Об авторах/About the authors****СТЕПАНОВ Артем Дмитриевич**

Оренбургский государственный университет, Россия.
Младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории химических исследований.
Web of Science ResearcherID: JVZ-6720-2024
Email: artema437@mail.ru

ПОНОМАРЕВА Полина Александровна

Оренбургский государственный университет, Россия.
Старший преподаватель кафедры химии.
Email: pponomareva@yandex.ru

ПЕШКОВ Сергей Алексеевич

Оренбургский государственный университет, Россия.
Доцент кафедры химии, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории химических исследований, к. х. н.
Web of Science ResearcherID: ААН-4046-2021
Email: darvin156@mail.ru

STEPANOV Artem Dmitrievich

Orenburg State University, Russia.
Junior Researcher of the Chemical Research Laboratory.
ORCID: 0000-0002-9558-9799
Web of Science ResearcherID: JVZ-6720-2024
Email: artema437@mail.ru

PONOMAREVA Polina Alexandrovna

Orenburg State University, Russia.
Senior Lecturer of the Department of Chemistry.
ORCID: 0000-0002-2003-3390
Email: pponomareva@yandex.ru

PESHKOV Sergey Alekseevich

Orenburg State University, Russia.
Associate Professor of the Department of Chemistry, Leading Researcher of the Chemical Research Laboratory, PhD in Chemistry.
ORCID: 0000-0003-2953-5503
Web of Science ResearcherID: ААН-4046-2021
Scopus Author ID: 57193238246
Email: darvin156@mail.ru