

УДК 544.341.2

Р. Е. Хома^{1,2}

¹Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
Министерства образования и науки Украины и НАН Украины,
ул. Преображенская, 3, Одесса, Украина, 65082

²Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082

e-mail: rek@onu.edu.ua, r_khoma@farlep.net

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ «ОКСИД СЕРЫ (IV) – ВОДА»

Проведено исследование зависимости молярной электропроводности системы «оксид серы (IV) – вода» от температуры. Выявлены активационные параметры электропроводности, а также области экзотермичности и эндотермичности процесса диссоциации сернистой кислоты.

Ключевые слова: оксид серы (IV), водный раствор, электропроводность.

Водный раствор оксида серы (IV), так называемая сернистая кислота, относится к электролитам средней силы ($K_1 = 0,0139$ моль · л⁻¹ [1]). Известные сведения об электропроводности водных растворов SO₂ немногочисленны [1]. С целью установления молярной эквивалентной электропроводности системы «SO₂ – H₂O» и активационных параметров электропроводности [2] было проведено изучение взаимодействия SO₂ с водой методом кондуктометрии.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали коммерческий оксид серы (IV) из баллона после предварительной очистки и осушки, согласно методике [3], и дистиллированную воду. Разрушение органических примесей и связывание присутствующих в дистиллированной воде ионов NH₄⁺ и Cl⁻ проводили по методике [4]. Для получения дистиллята, не содержащего растворенный кислород и оксида углерода (IV), через него барботировали азот, предварительно очищенный путём последовательного пропускания через щелочной раствор пирогаллола и прокаленный хлорид кальция, или предварительно воду кипятили в течение нескольких часов [4].

Методика хронокондуктометрического титрования детально описана нами в работе [5]. Оксид серы (IV) барботировали с постоянной объемной скоростью через дистиллированную воду, находящуюся в термостатированной ячейке (объем раствора 250 мл). Объемная скорость подачи SO₂ составляла 8,0 мл · мин⁻¹. В этих условиях обеспечивается пузырьковый режим барботажа и эффективное взаимодействие между газом и абсорбентом [6].

В ходе опыта концентрацию SO₂ контролировали иодометрически на выходе из реакционного раствора через каждые 15–30 с [7]. Количество вступившего в реакцию SO₂ определяли по методу Шенигера [8] и рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{q(C_{SO_2}^H - C_{SO_2}^K)}{V_p}, \quad (1)$$

где Q – количество SO_2 , (моль·л⁻¹); V_p – объем раствора, (мл); $C_{SO_2}^H$ и $C_{SO_2}^K$ – концентрации SO_2 в газовой фазе до и после реакции, (моль·л⁻¹); q – объем газа (мл), пропущенного через реактор.

Кондуктометрические измерения выполняли на кондуктометре N5721, датчиком которого служил электрод 5981, градуировку которого проводили согласно [9] с помощью стандартных растворов хлорида калия.

Кривые кондуктометрического титрования воды оксидом серы (IV) представлены на рис. Согласно данным кондуктометрического титрования воды газообразным оксидом серы (IV), увеличение температуры от 273 до 303 К сопровождается повышением электропроводности системы « $SO_2 - H_2O$ » (рис.), так как с увеличением температуры повышается степень диссоциации электролитов и подвижность образуемых ионов. Однако дальнейшее нагревание до 313 К приводит к резкому понижению электропроводности указанной выше системы. Это, очевидно, связано с тем, что начиная с указанной температуры десорбция оксида серы (IV) из системы « $SO_2 - H_2O$ » преобладает над сорбцией SO_2 [10]. Кроме того, вблизи этой температуры происходит изменение структуры воды от квазикристаллической к максимально плотной [11].

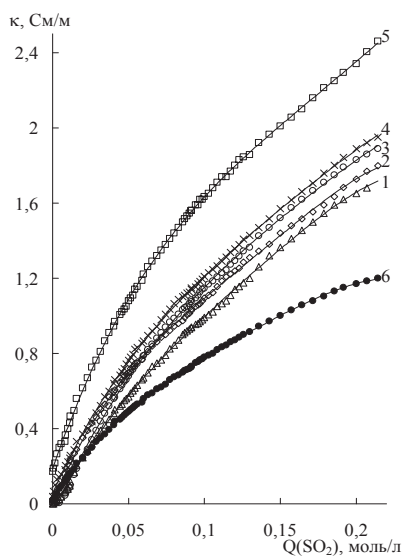


Рис. Кондуктометрические кривые титрования воды газообразным SO_2 .
 Т (К): 1 – 273; 2 – 278; 3 – 283; 4 – 293; 5 – 303; 6 – 313.

Параметры уравнения Шедловского (уравнение 2), описывающего поведение растворов электролитов при концентрациях более 10^{-3} М [2, 12], приведены в табл. 1.

$$\lambda = B_0 + B_1 \cdot C^{0.5} + B_2 \cdot C + B_3 \cdot C^{1.5} \quad (2)$$

Таблица 1
Параметры уравнения Шедловского (2) для водных растворов оксида серы (IV).
 $C_{\text{SO}_2} = 0,04\text{-}0,15$ моль·л⁻¹; $n = 50$

Т, К	B_0	B_1	B_2	B_3	R^2
273	24475	- 55063	24757	45287	0,996
278	9757	68196	- 303275	332647	0,996
283	10980	86708	- 406357	458255	0,989
293	10529	35128	- 181428	206879	0,986
303	10535	65645	- 360324	442217	0,997
313	12203	- 4809,4	- 48433	61000	0,993

Величины достоверности аппроксимации ($R^2 > 0,98$) свидетельствуют об удовлетворительной корреляции по уравнению Шедловского (2) (табл. 1). Полученные путем экстраполяции по Шедловскому экспериментальные данные согласуются с литературными ($\lambda_0 = 8436$ Ом⁻¹·моль⁻¹·м² при 298 К [13]) и укладываются в корреляции по Эйрингу (3) (табл. 2) [2, 12, 14].

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

Определение параметров уравнения Эйринга (3) проводили в температурном диапазоне 20 К (283 – 303 К), так как он ограничен температурной зависимостью энтальпии [15].

Зависимости $\ln\lambda$ от $1000/T$ линейны, что позволяет определить эффективные энергии активации электропроводности (табл. 2). Эти величины соответствуют эстафетному механизму электропроводности, поскольку значения E_a сопоставимы с энергией теплового движения ($RT = 2,47$ кДж/моль) [14].

При переносе аналогии между уравнениями Аррениуса (4) и Эйринга (3) с кинетики на электропроводность возможен расчет энтальпии активации электропроводности по уравнению (5) [16] и энтропии активации по уравнению (6) [17]:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (4)$$

$$\Delta H^\# = E_a - RT, \quad (5)$$

$$\Delta S^\# = -205,8 + 19,15 \cdot \lg\lambda/T + E_a/T. \quad (6)$$

Данный подход к электропроводности (называемый кинетическим [2, 18]) применен для водных растворов электролитов [19], а процессы переноса описаны на основе теории переходного состояния и уравнения Эйринга [20]. Известно [14], что допущение об усредненной энергии Гиббса ($\Delta G^\#$) активации электропроводности, введенное для сопоставления электропроводности растворов в различных растворителях, следует рассматривать осторожно, однако переход от λ_0 к λ в уравнении

(7) вполне оправдан [2]. Кинетический способ описания температурной зависимости электропроводности считается перспективным [2].

$$\lambda = A \cdot e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}} \quad (7)$$

Таблица 2
Энергия активации молярной электропроводности водных растворов SO₂ для интервала 283-303 К. n = 3

C _{so₂} , М	E _a	A	R ²
0,020	3,92	23,26	0,995
0,040	3,01	19,98	0,974
0,050	2,74	19,00	0,996
0,060	2,37	17,72	0,998
0,071	2,29	17,41	0,996
0,080	2,18	16,97	0,986
0,090	2,17	16,89	0,976
0,100	2,15	16,76	0,983
0,111	2,10	16,56	0,981
0,120	1,95	16,04	0,977
0,129	1,76	15,37	0,970
0,136	1,80	15,48	0,972
0,143	1,70	15,11	0,965
0,150	1,65	14,94	0,969

Уравнения (2) и (3) получены по аналогии с кинетическими заменой константы скорости на λ [14]. Величины E_a, $\Delta H^\#$, $\Delta S^\#$ приведены в табл. 3. Процесс диссоциации сернистой кислоты в области концентрации C_{so₂} < 0,060 М экзотермический, а при C_{so₂} ≥ 0,060 М – эндотермический. Энтропийная и энтальпийная составляющие исследуемого процесса взаимно компенсируют друг друга (табл. 3, уравнение 8), что соответствует наличию компенсационного эффекта, похожего на обычный кинетический, аналогичной изокинетической и равной 292,5 К.

$$\Delta H^\# = - 62692 + 292,5\Delta S^\# \quad (8)$$

Сходные значения изокинетических температур и экстремальные зависимости активационных параметров от состава среды наблюдаются при щелочном гидролизе метилацетата в воде с добавками *трет*-бутанола (304 К [21]), при гидролизе 2-МеPhSO₂Cl в водно-диоксановой среде (311 К) с малым содержанием органического компонента [22]. Вероятно, в этом интервале температур происходят изменения структуры воды как растворителя. Экстремумы величин констант диссоциации карбоновых кислот [23] наблюдаются в этой же области температур, также как и резкие изменения соотношения между энергиями активации орто- и пара-замещения в толуоле при его нитровании в среде CCl₄-Ac₂O [24].

Таблица 3

Активационные параметры электропроводности водных растворов SO₂ по Эйрингу. T=298 К

C _{so₂} , М	E _a , кДж/моль	ΔH [#] , кДж/моль	ΔS [#] , Дж/(моль·К)
0,020	3,92	1,44	219,2
0,040	3,01	0,53	216,1
0,050	2,74	0,26	215,2
0,060	2,37	-0,11	214,0
0,071	2,29	-0,18	214,0
0,080	2,18	-0,30	213,3
0,090	2,17	-0,31	213,3
0,100	2,15	-0,33	213,2
0,111	2,10	-0,38	213,0
0,120	1,95	-0,53	212,5
0,129	1,76	-0,72	211,9
0,136	1,80	-0,68	212,0
0,143	1,70	-0,78	211,7
0,150	1,65	-0,82	211,5

Предельные электропроводности водных растворов SO₂ не укладываются в корреляции по Аррениусу, очевидно, ввиду сложности механизма диссоциации-ассоциации и многообразия ионных форм, находящихся в системе «SO₂ – H₂O» [25].

Таким образом, путем обработки кондуктометрических исследований получены активационные параметры электропроводности систем «SO₂ – H₂O» при 283 – 303, а также области эндотермичности и экзотермичности процесса диссоциации сернистой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Huss A. J., Eckert C. A.* Equilibria and ion activities in aqueous sulfur dioxide solutions // J. Phys. Chem. – 1977. – Vol. 81, № 24. – P. 2268–2270.
2. *Ионная сольватация* / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перельгин и др. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
3. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – С. 438.
4. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 407 с.
5. *Хома Р.Е., Шестака А.А., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.И., Гельмбольдт В.О.* Комплексобразование оксида серы (IV) с гексаметилентетрамином и гексаметилендиамином в воде // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, № 1. – С. 18-24.
6. *Никитин В.И., Хома Р.Е., Гавриленко М.И.* Потенциометрическое исследование процесса сорбции диоксида серы водным раствором карбамида // Известия ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2000. – Т. 43, № 2. – С. 14-16.
7. *Кельман Й.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.Х.* Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. – М.: Химия, 1965. – С. 200.
8. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 104 с.

9. Інструкція по обслуговуванню кондуктометра типу N5721, N5721M. – Польща, Вроцлав, 1987. – 15 с.
10. Справочник сернокислотчика. под ред. проф. К. М. Малина. – М.: Химия, 1971. – 741 с.
11. Влаев Л.Т., Гениева С.Д., Тавлєва М.П. Концентраційна залежність енергії активації удельної електропровідності водних розчинів селеніта натрію і теллурида калію // Журн. структ. хімії. – 2003. – Т. 44, № 6. – С. 1078-1084.
12. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: Пер. з рос. / В.П. Рїжва. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
13. <http://www.h2s.su/index.php-p=fizhim.htm>
14. Крылов Е.Н., Вирзум Л.В. Электропроводность водных растворов 4-толуолсульфокислоты // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2005. – Т. 8. – С. 53-59. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/006.pdf>
15. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ.– М.: Мир, 1983. – С. 28.
16. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – С. 344 – 346.
17. Пафенюк В.И. Термодинамика сольватации индивидуальных ионов и свойства растворов на границе раздела фаз. // Дисс. ...докт. хим. наук. – Иваново, 2000. – 189 с.
18. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. – С. 161.
19. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976. – 596 с.
20. Глессстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. – М.: ИЛ, 1948. – 584 с.
21. Панов Ю.М., Соколова О.Б. Проявление структуры растворов в кинетике реакций: сравнение констант скорости щелочного гидролиза ацетатов в водных растворах изопропилового и трет-бутилового спиртов // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 11. – С. 1799 – 1805.
22. Кислов В.В., Иванов С.Н., Носков С.Ю. Экстремальное изменение активационных параметров гидролиза пара-толуолсульфобромида в водном диоксане. Взаимосвязь со структурой растворителя // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 8. – С. 1330 – 1336.
23. Барботина Н.Н., Година Е.Н., Щербаков В.В. Термодинамические характеристики диссоциации некоторых ассоциированных электролитов // Электронный журнал «Исследовано в России». – 2000. – С. 1415 – 1420. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2000/107.pdf>
24. Жирова Н.А., Вирзум Л.В., Крылов Е.Н. Нитрование и бромирование алкилбензолов: диагностика механизма реакции с помощью теста мезитилен/дурол // Электронный журнал «Нефтегазовое дело». – 2007. http://www.ogbus.ru/authors/Zhirova/Zhirova_1.pdf
25. Хома Р.С., Нікітін В.І., Сохраненко Г.П., Гавриленко М.І. Кислотно-основні взаємодії SO₂ з водними розчинами азотомісних сполук (обзор) // Вісник ОНУ. Сер. хім. – 2002. – Т. 6, №8. – С. 176–193.

Стаття надійшла до редакції 13.02.13

Р. С. Хома^{1,2}

¹Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини, вул. Преображенська, 3, Одеса, 65082

²Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082; e-mail: rek@onu.edu.ua

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ «ОКСИД СІРКИ (IV) – ВОДА»

Резюме

Проведено дослідження залежності молярної електропровідності системи «оксид сірки (IV) – вода» від температури. Виявлено активаційні параметри електропровідності та області екзотермічності і ендотермічності процесу дисоціації сірчистої кислоти.

Ключові слова: оксид сірки (IV), водний розчин, електропровідність.

R. E. Khoma^{1,2}

¹Physico-Chemical Institute of Environment and Human Protection,
Preobrazhenskaya str., 3, Odessa, 65082, Ukraine

²Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryankaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: rek@onu.edu.ua

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF «SULPHUR DIOXIDE – WATER» SYSTEM

Summary

A temperature dependence on the molar conductivity of «sulfur dioxide – water» system was studied. The activation parameters of conductivity and the exothermic and endothermic region of dissociation sulfurous acid have been determined.

Keywords: sulphur dioxide, aqueous solutions, conductivity.