

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].

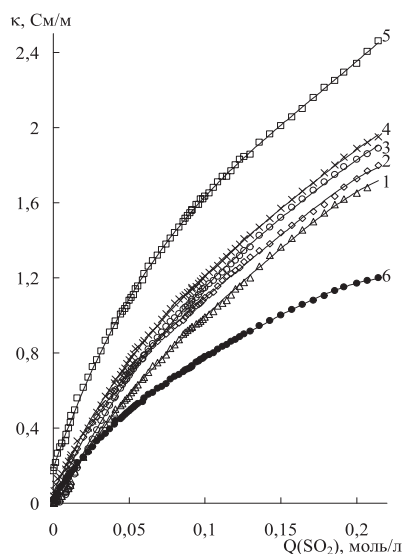


Рис. Кондуктометрические кривые титрования воды газообразным SO_2 .
 Т (К): 1 – 273; 2 – 278; 3 – 283; 4 – 293; 5 – 303; 6 – 313.

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, ΔH[#], ΔS[#] 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., Ошерович 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 сернокислотника. под ред. проф. К. М. Малина. – М.: Химия, 1971. – 741 с.
11. Влаев Л.Т., Генцева С.Д., Тавліева 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. Ріжва. – 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., Олжок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ.– М.: Мир, 1983. – С. 28.
16. Даниэльс Ф., Олбурти 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. Глестон 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-толуолсульфобромидов 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/дурул // 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. Є. 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.