

ЕЛЕКТРОТРАНСПОРТНИ СВОЙСТВА НА ЙОНИТЕ ВЪВ ВОДНИ РАЗТВОРИ НА ВАНАДИЛ(IV) СУЛФАТ

Мариана Тавлиева, Веляна Георгиева, Светлана Гениева

Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Катедра „Физикохимия“, 8010 Бургас, България

E-mail: mariana_tavlieva@yahoo.com

ELECTROTRANSPORT PROPERTIES OF IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF VANADYL SULPHATE

Mariana Tavlieva, Velyana Georgieva, Svetlana Genieva

Assen Zlatarov University, Department of Physical Chemistry, Burgas, 8010, Bulgaria

E-mail: mariana_tavlieva@yahoo.com

ABSTRACT

Using experimental data on electric conductance of aqueous solutions of vanadyl(IV) sulphate, the kinetics of ion diffusion was studied. The values of molecular and ionic coefficients of self-diffusion at infinite dilution in the temperature range 288–318 K were calculated. The change of translation energy ΔE_{tr}° of water molecules from ion hydrate coating was determined. It was found that ΔE_{tr}° increase with temperature. The number of water molecules participating in ion hydrate coating was calculated at 298 K. The results obtained were interpreted according to the Samoylov's theory on positive and negative hydration of ions.

Keywords: conductometry, aqueous solution, vanadyl(IV) sulphate, diffusion coefficient, hydration number

ВЪВЕДЕНИЕ

Изследването на електропроводността на разтвори е свързано с изучаване на солватацията и електротранспортните характеристики на съответните йони на електролити. Свойствата им се определят от заряда, радиуса и степента на хидратация на йоните [1,4,6,7,10,12]. В зависимост от това дали е облекчена или затруднена дифузията на водните молекули от хидратната обвивка на йоните в сравнение с чистата вода, теорията на Самойлов [7] дефинира отрицателна и положителна хидратация на йоните. Интерес представлява изучаването на температурната зависимост на електротранспортните характеристики на хидратирания йони в разтвори на електролити, както и действието на йоните върху трансляционното движение на обкръжаващите ги водни молекули. Енергийните характеристики на хидратирания йони се дефинират с величината енергия на трансляция ΔE_{tr}° . Тя представлява разликата в потенциалната енергийна бариера между водните молекули в хидратната обвивка на йоните и в чистата вода, който се свързва с ефектите на разкъсване на връзките в обкръжението и образуването на подходящи вакантни “дупки” за преместването на йоните [14]. Хидроксониевите и хидроксидните йони се движат по щафетен механизъм, при които трансляция на водни молекули не се реализира, а миграцията им е посредством водородните връзки между водните молекули, докато останалите йони се движат по нещафетен механизъм. В литературата липсват данни за температурната зависимост на коефициента на дифузия D_{+}° и енергията на трансляция ΔE_{tr}° на VO^{2+} йони във водни разтвори.

В тази връзка цел на настоящата работа е да се намерят стойностите на електротранспортните характеристики на йоните във водни разтвори на ванадил сулфат в температурния интервал 288–318 K.

ЕКСПЕРИМЕНТ

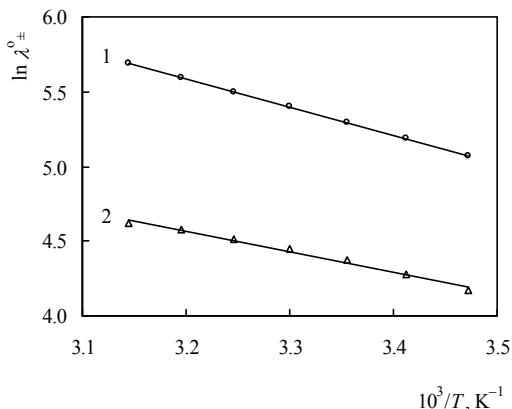
Изходният разтвор с концентрация $0.0203 \text{ gequiv dm}^{-3}$ е приготвен чрез разтваряне на VO_2SO_4 (Merck) в бидестилирана вода ($\kappa = 8.9 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ при 25°C), чието стандартизиране е проведено съгласно [9]. Чрез разреждане на аликвотни части от изходния разтвор с бидестилирана вода е получена серия от разтвори с концентрации в интервала $0.0203 - 0.004 \text{ gequiv dm}^{-3}$. Специфичната електропроводност на получените разтвори е измерена с дигитален кондуктометър *Inolab WTW* –Германия с константата на кондуктометричната клетка $K = 0.475 \text{ cm}^{-1}$. Температурният интервал, в който се провеждат измерванията на електропроводността на разтворите, е $15 - 45^\circ\text{C}$ и се поддържа с точност $\pm 0.05^\circ\text{C}$ с помощта на ултра-термостат U-1. Изследваният разтвор се поставя в стъклен съд (с обем 100 cm^3), снабден с водна риза. Измерванията се провеждат при непрекъснато разбъркване на разтвора с електромагнитна бъркалка. За да се предотврати разтварянето на CO_2 или други газове, съдържащи се във въздуха и предизвикващи промяна в електропроводността на разтворите по време на измерванията, съдът се затваря с гумена запушалка, през която преминава кондуктометричната клетка. Относителната грешка на измерваната електропроводност не надвишава 0.02% .

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Използвайки методът на Фуос – Онзагер са намерени стойностите на еквивалентната електропроводност на VO_2SO_4 при безкрайно разреждане за различните температури [11], а от уравнението на Колрауш за независимото движение на йоните [1,4,6,12] и данни за еквивалентната електропроводност на SO_4^{2-} йони [7] са изчислени стойностите на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане на йони за всяка една температура в изследвания температурен интервал. Получените стойности за λ_{\pm}° и λ_{\pm}° позволяват да се намери активиращата енергия на еквивалентната електропроводност E_{λ}^{\pm} , използвайки линейна форма на уравнението на Арениус [7,10], приложено за скоростта на движение на йоните в разтвори:

$$\ln \lambda_{\pm}^{\circ} = \ln A - \frac{E_{\lambda}^{\pm}}{RT}, \quad (1)$$

третирайки λ_{\pm}° като скоростна константа на електропроводността. Тази зависимост е представена графично на фиг. 1.



Фиг. 1. Температурна зависимост на $\ln \lambda_{\pm}^{\circ}$
1 – VO^{2+} и 2 – SO_4^{2-} йони.

Намерените от наклона на правите стойности на E_{λ}^{\pm} за VO^{2+} и SO_4^{2-} йоните са съответно 15.69 и $11.38 \text{ kJ mol}^{-1}$. По-високата стойност на E_{λ}^{\pm} на VO^{2+} в сравнение с SO_4^{2-} йон се обяснява с по-положителната му хидратация [7]. За да се намерят стойностите на коефициентите на дифузия при безкрайно разреждане (D_{\pm}°) се използва следното уравнение [1,4,6,10]:

$$D_{\pm}^{\circ} = \frac{RT \lambda_{\pm}^{\circ}}{|z_{\pm}| F^2}, \quad (2)$$

където z_{\pm} – заряда на йона, F – константа на Фарадей, а останалите параметри имат

обичайния си смисъл. Молният коефициент на самодифузия (D_m°) при безкрайно разреждане се изчислява по формулата на Нернст – Хаскел [1,4,6,8,10]:

$$D_m^{\circ} = \frac{D_+^{\circ} D_-^{\circ} (z_+ + |z_-|)}{z_+ D_+^{\circ} + |z_-| D_-^{\circ}} = \frac{RT \lambda_+^{\circ} \lambda_-^{\circ} (\nu_+ + \nu_-)}{z_+ |z_-| F^2 (\lambda_+^{\circ} + \lambda_-^{\circ})}, \quad (3)$$

където D_+° и D_-° – коефициенти на самодифузия на йоните при безкрайно разреждане а ν_+ и ν_- – броят на катионите и анионите, на които дисоциират молекулите на електролита. Пределната подвижност на йоните u_{\pm}° при различни температури може да се пресметне, използвайки следното уравнение [7,10]:

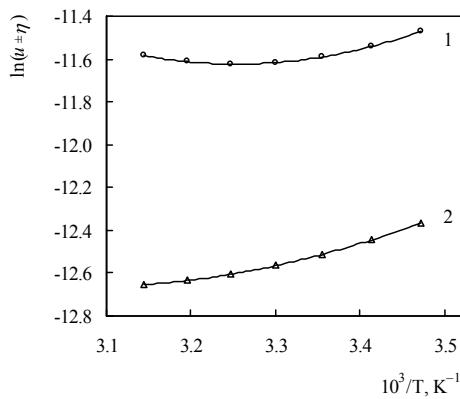
$$u_{\pm}^{\circ} = \frac{\lambda_{\pm}^{\circ}}{|z_{\pm}| F}. \quad (4)$$

Движението на хидратирани йони в разтвора се съпровожда с постоянен обем на обкръжаващите ги молекули вода. Различните по природа йони се характеризират с различна активираща енергия на трансляция на водните молекули от хидратната обвивка на йона от едно квазиравновесно положение в друго. В първо приближение, привидната активираща енергия на електропроводността на йоните във водата E_{λ}° може да се представи като сума от активиращата енергия, определяща се от вискозитета на водата E_{η}° и допълнителният член ΔE_{tr}° , отчитащ различията между водните молекули в хидратната обвивка и в чистата вода. Той се свързва с разкъсването на връзките в обкръжението на йоните и образуването на подходящи вакантни “дупки” за преместването им [7]. Изменението на активиращата енергия на трансляция на йоните представлява разликата в стойностите на активиращата енергия на “скоковете” на водните молекули от хидратната обвивка на йоните в разтвора E_{λ}° и в чистата вода E_{η}° ($\Delta E_{tr}^{\circ} = E_{\lambda}^{\circ} - E_{\eta}^{\circ}$) [8,9].

В съответствие с теорията на Самойлов [7], ΔE_{tr}° може да бъде както положителна, така и отрицателна величина. За положително хидратирани йони е характерно, че подвижността на водните молекули в близост до йона намалява в сравнение с чистата вода [13]. Тъй като пределната подвижност на йоните u_{\pm}° е право пропорционална на еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане λ_{\pm}° (уравнение 4), за пресмятане на ΔE_{tr}° на даден йон може да се използва температурната зависимост на Валденовото произведение ($u_{\pm}^{\circ} \eta$) в съответствие с израза [7,10]:

$$\Delta E_{tr}^{\circ} = -R \frac{d \ln(u_{\pm}^{\circ} \eta)}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln(u_{\pm}^{\circ} \eta)}{dT} \quad (5)$$

Получените стойности за изменението на енергията на трансляция на водните молекули от хидратната обвивка на различните йони (ΔE_{tr}°) може да се използват за съпоставка и да се намерят температурните им зависимости. В тази връзка, на фиг. 2 е представена зависимостта на $\ln(u_{\pm}^{\circ} \eta)$ от $10^3/T$.



Фиг. 2. Зависимост на $\ln(u_{\pm}^{\circ} \eta)$ от $1/T$ за:
1 – VO^{2+} и 2 – SO_4^{2-} йони.

Зависимостта на $\ln(u_{\pm}^{\circ} \eta)$ от $10^3/T$ за изследваните йони много добре се описват със следните полиноми от втора степен:

$$\ln(u_{\text{VO}^{2+}}^{\circ} \eta) = 22.6000 - \frac{21.0340 \times 10^3}{T} + \frac{3.2319 \times 10^6}{T^2} \quad (6)$$

$$\ln(u_{\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} \eta) = 4.1002 - \frac{10.9509 \times 10^3}{T} + \frac{1.7881 \times 10^6}{T^2} \quad (7)$$

Диференцирайки тези уравнения спрямо температурата, в съответствие с уравнение (5), могат да се изчислят стойностите на $\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}$ за

изследваните йони в посочения температурен интервал.

В таблица 1 са представени стойностите на кинетичните параметри, характеризиращи движението на йоните на VOSO_4 във водни разтвори: коефициент на самодефузия на йоните и молекулата, абсолютните скорости на движение на йоните и енергията им на трансляция.

Таблица 1. Кинетични параметри на VO^{2+} и SO_4^{2-} йони при различни температури

Параметри	Температура, К						
	288	293	298	303	308	313	318
$D_+^{\circ} \times 10^5, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	2.04	2.34	2.65	2.99	3.35	3.76	4.21
$D_-^{\circ} \times 10^5, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	0.83	0.95	1.05	1.16	1.26	1.36	1.45
$D_m^{\circ} \times 10^5, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	1.18	1.35	1.51	1.67	1.83	1.99	2.15
$u_+^{\circ} \times 10^3, \text{S C}^{-1} \text{cm}^2$	0.82	0.93	1.03	1.15	1.26	1.40	1.54
$u_-^{\circ} \times 10^4, \text{S C}^{-1} \text{cm}^2$	3.36	3.75	4.11	4.44	4.75	5.03	5.28
$\Delta E_{\text{tr},(+)}^{\circ}, \text{kJ mol}^{-1}$	-11.72	-8.54	-5.46	-2.48	0.40	3.18	5.88
$\Delta E_{\text{tr},(-)}^{\circ}, \text{kJ mol}^{-1}$	-12.19	-10.43	-8.72	-7.08	-5.49	-3.95	-2.45

От таблица 1 се вижда, че стойностите на всички параметри нарастват с повишаване на температурата. При това $\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}$ за SO_4^{2-} анион има само отрицателни стойности, докато за VO^{2+} катион с повишаване на температурата стойностите се изменят от отрицателни в положителни. Изчислено е, че стойността на $\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}$ за VO^{2+} катион е равна на нула при 307.5 К. В съответствие с теорията на Самойлов хидратацията се разглежда не като свързване на йоните с един или друг брой водни молекули от разтвора, а като действие на йоните върху трансляционното движение на обкръжаващите ги водни молекули. От получените резултати може да се каже, че водните молекули, участващи в хидратната обвивка на VO^{2+} йон при температурата над 307.5 К, са здраво свързани с него и трансляцията им извън хидратната обвивка е затруднена в сравнение с трансляцията на водните молекули в чистата вода, докато под тази температура трансляцията е облекчена. Тъй като стойността на втория компонент в уравнение (5) е еднакъв за двата йони, нарастването на $\Delta E_{\text{tr}}^{\circ}$ се обяснява с нарастване стойностите на E_{λ}° .

Наблюдаваните зависимости в изменението на електротранспортните характеристики на йоните могат да се обяснят с различния им размер и хидратационно число. От уравнението на Стокс [6,10]:

$$r_{\text{Stokes}} = \frac{|z_{\pm}| F^2}{6\pi N_A \eta \lambda_{\pm}^0} \quad (8)$$

могат да бъдат пресметнати стоксовите радиуси на движещите се солватирани йони, а за ефективния им радиус Гил [10] предлага следното емпирично уравнение:

$$r_{\text{eff.}} = r_{\text{Stokes}} + 0.0103\varepsilon + r_y \quad (9)$$

където: ε – диелектрична проницаемост на водата [6], r_y – параметър, равен на 0.85 Å за неасоциирани разтворители и 1.13 Å за асоциирани разтворители, имащи високи стойности на ε (вода). Използвайки намерените стойности за ефективния радиус на йоните и уравнението [10]:

$$n_s = \frac{4\pi}{3 V_L} (r_{\text{eff.}}^3 - r_{\text{cryst}}^3) \quad (10)$$

могат да се пресметнат стойностите на хидратационните числа на йоните n_s . Тук V_L е обемът, заеман от една водна молекула, равен на 12.2 Å³ и r_{cryst} – кристалографски радиус на йоните [2,5]. Стойностите на изчислените параметри на йоните при 298 К са представени в таблица 2.

Таблица 2. Еквивалентна електропроводност при безкрайно разреждане, радиус и хидратационно число на VO²⁺ и SO₄²⁻ йони при 298 К

Йон	$\lambda_{\pm}^0, \text{ S cm}^2 \text{ gequiv}^{-1}$	$r_{\text{cryst}}, \text{ \AA}$	$r_{\text{Stokes}}, \text{ \AA}$	$r_{\text{eff.}}, \text{ \AA}$	n_s	t_{\pm}
VO ²⁺	199.24	1.67	0.92	2.86	6.45	0.82
SO ₄ ²⁻	79.31	2.89	2.32	4.26	18.25	0.18

От таблица 2 се вижда, че SO₄²⁻ йон е с по-голям ефективен радиус и хидратационно число. Максималната стойност на хидратационното число може да е 20, което се дължи на тетраедричната структура на водната молекула [14] и фактът, че термодинамично най-устойчива пространствена конфигурация от тетраедри е икосаедърът, който е съставен от 20 плътно опаковани тетраедри [3]. На по-малкия радиус на VO²⁺ йон се дължи по-малкото му хидратационно число, което от своя страна обяснява по-голямата стойност на преносно му число.

ИЗВОДИ

Електротранспортните свойства на ванадил йоните във водни разтвори се намират в естествена взаимовръзка със структурата и динамиката на разтвора, с хидратационния им радиус, хидратационното им число и активизиращата енергия на трансляция на водните молекули от хидратната им обвивка. Установено е, че хидратацията на ванадил йоните преминават от отрицателна в положителна при 307.5 К, разрушавайки квазикристалната тетраедричната структура на водата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Antropov L. I., 1975. Theoretical Electrochemistry, Vyshaya Shkola, Moscow.
2. Bednarski W., A. Ostrowski, S. Waplak, 2010. Low temperature short-range ordering caused by Mn²⁺ doping of Rb₃H(SO₄)₂, Journal of Physics: Condensed Matter, 22, 225901.
3. Burton I. I., 1974. Catalysis Reviews, Science and Engineering, 9, 209.
4. Erdey-Grüz, 1974. Transport Fenomena in Aqueous Solutions, Akademia Kiádo, Budapest.
5. Klugman I. Yu., 1997. Mobility of Univalent Ions at Infinite Dilution, Russian Journal of Electrochemistry, 33, № 10, 1129.

6. Robinson R. A., R. H. Stokes, 1959. *Electrolyte Solutions*, Butterworths Sci. Publ., London, 2nd ed., Chap. 7, 165-209.
7. Samoylov O. Ya., 1965. *Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydrations of Ions*, Consultants Buerou, Enterp. Inc. New York.
8. Surkov K. N., N. N. Kochurova, 1995. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 69, 1584.
9. Vlaev L., V. Georgieva, E. Popova, 2004. Titrimetric determination of selenium and vanadium contents in vanadium (IV) and vanadium (V) selenites, *Bulgarian Chemistry and Industry*, 75, 28.
10. Vlaev L., V. Georgieva, 2005. Temperature and concentration dependence of the electrical conductance, diffusion and kinetics parameters of the ions of sulfuric acid, selenic acid and potassium tellurate, *J. Solution Chem.*, 34, № 8, 961–980.
11. Георгиева В., М. Тавлиева, 2011. Температурна и концентрационна зависимост на електропроводността на водни разтвори на ванадил сулфат, *Годишник на Университет “Проф. д-р Ас. Златаров”*, XL, 17.
12. Грилихес М. С., Б. К. Филановский, 1980. *Контактная кондуктометрия*, Химия, Ленинград.
13. Родникова М. Н., 1993. *Журнал Физической Химии*, 67, 275.
14. Самойлов О. Я., Т. А. Носова, 1965. *Журнал Структурной Химии*, 6, 798.