

КОНДУКТОМЕТРИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ВОДНИ РАЗТВОРИ НА ВАНАДИЛ(IV) СУЛФАТ

Веляна Георгиева, Мариана Тавлиева, Светлана Гениева

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

E-mail: velyana_topalska@yahoo.com

CONDUCTOMETRIC STUDY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF VANADYL(IV) SULPHATE

Velyana Georgieva, Mariana Tavlieva, Svetlana Genieva

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

E-mail: velyana_topalska@yahoo.com

ABSTRACT

On the basis of the values of the equivalent conductivity of ions at infinite dilution of vanadyl(IV) sulphate in the temperature region 15 to 45°C the degree of electrolytic dissociation and activity coefficient of studied electrolyte were determined. The empirical equations describing the temperature and concentration dependences of these parameters of aqueous solutions of vanadyl(IV) sulphate were derived. Using the dissociation constant the thermodynamic parameters of the dissociation process were calculated. The temperature dependence of the free energy of Gibbs for the investigated electrolyte was determined.

Keywords: *vanadyl(IV) sulphate, degree of electrolytic dissociation, activity coefficient, thermodynamic function of electrolytic dissociation*

ВЪВЕДЕНИЕ

Безводният ванадил(IV) сулфат съществува във вид на две модификации, а също и под формата на кристалохидрати, чиито синтез, структурата и свойствата са описани в литературата [2,3,7,8]. Изследванията показват, че тези съединения притежават антидиабетични свойства и изразен антитуморен ефект [1,6]. Обикновено, при лекарствените средства се прилага разтворимата форма на съединенията, тъй като по-лесно се усвоява от организма. Изследванията в областта на електрохимията предоставят необходимата за фармацевтичната промишленост информация. От особено значение при разработването на нови химични източници на ток и при процесите, протичащи при получаване на галванични покрития или при рафинирането на металите чрез електролиза са кондуктометричните изследвания на разтвори, които дават ценна информация за физикохимичните отнасянията на йоните. Много автори [4,12,13] използват контактната кондуктометрия като най-подходящ, лесно приложим и точен електрохимичен метод за изследване на водни разтвори на електролити. На основата на кондуктометричните изследвания на водни разтвори на ванадил(IV) сулфати, могат да се определят редица важни параметри, характеризиращи процесът на електролитна дисоциация, като степен на електролитна дисоциация, среден коефициент на активност на йоните и др.

Цел на настоящата работа е да бъдат изведени емпирични уравнения, описващи общата температурна и концентрационна зависимост на степента на електролитна дисоциация и средния коефициент на активност на йоните на водни разтвори на VO_2SO_4 , както и да се определят термодинамичните параметри на електролитната дисоциация при различни температури.

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) и е проведено

стандартизиране съгласно [9]. Чрез разреждане на алиquotни 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 $15 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$ и се поддържа с точност $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ с помощта на ултратермостат U-1 (Германия). Изследваният разтвор се поставя в стъклен съд (обем 100 cm^3), снабден с водна риза. Измерванията се провеждат при непрекъснато разбъркване на разтвора с електромагнитна бъркалка. За да се предотврати разтварянето в изследвания разтвор 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

Въз основа на пресметнатите стойности на еквивалентна електропроводност при безкрайно разреждане на VO_2SO_4 [10] са изчислени стойностите на степента на електролитната дисоциация α за всяка една концентрация и температура за водните разтвори на VO_2SO_4 , прилагайки следното уравнение:

$$\alpha = \frac{A}{A^0 F(z)}, \quad (1)$$

където A – еквивалентна електропроводност на съответния разтвор с дадена концентрация при $T = \text{const}$; A_0 – еквивалентната електропроводност при безкрайно разреждане и $F(z)$ – функция на *Фюос*. Последната е изчислена въз основа на получените стойности на A^0 [9] в съответствие с израза [5,13]:

$$F(z) = 1 - \frac{S \sqrt{AC}}{A_0^{3/2}}, \quad (2)$$

като е отчетена зависимостта на S от температурата и от природата на разтворителя – неговата диелектричната проницаемост ε и вискозитет η при съответната температура:

$$S = \frac{8.204 \times 10^5}{(\varepsilon T)^{3/2}} A^0 + \frac{82.501}{\eta(\varepsilon T)^{1/2}}. \quad (3)$$

Тъй като диелектричната константа ε и вискозитета на разтвора η са функция на температурата, за пресмятанията са използвани следните емпирични уравнения, описани в [4]:

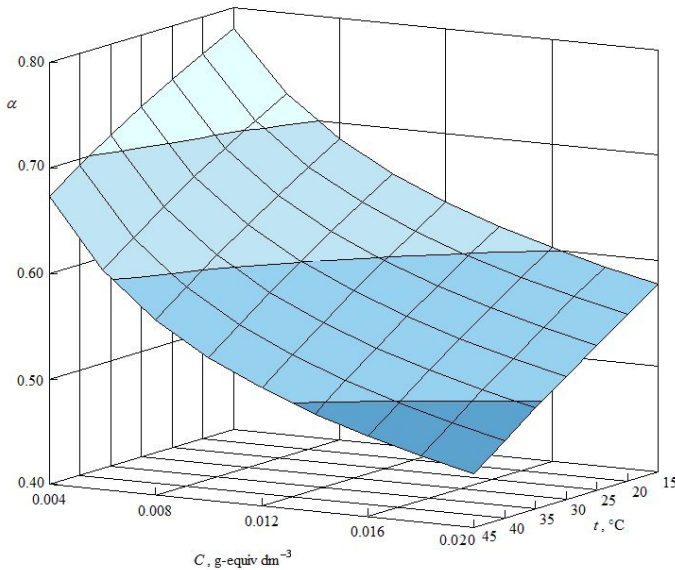
$$\lg \varepsilon = 1.94409 - 1.9910 \times 10^{-3} t, \quad (4)$$

$$\lg \eta = \frac{1301}{998.333 + 8.1855(t - 20) + 0.00585(t - 20)^2} - 3.30233 \quad (5)$$

Установено е, че зависимостта $\alpha = f(C)$ за VO_2SO_4 при дадена температура най-добре се описва с уравнения от степенен вид $\alpha = aC^b$. На тази база са изведени в явен вид уравнения, изразяващи температурната зависимост на коефициентите a и b за VO_2SO_4 ($R^2 = 0,9990$ и $0,9991$). Така са получени емпирични уравнения, описващи общата зависимост на степента на електролитната дисоциация α на водните разтвори на VO_2SO_4 от температурата и концентрацията:

$$\alpha = \left(0.33904 - 4.1846 \times 10^{-3} t + 9.2717 \times 10^{-6} t^2 \right) C^{-\left(0.16107 + 1.5762 \times 10^{-3} t + 8.7187 \times 10^{-6} t^2 \right)}, \quad (6)$$

чието графично изображение е представено на фиг. 1.

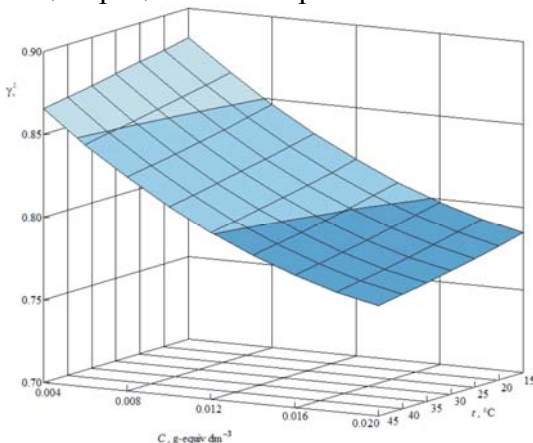


Фиг. 1. Зависимост на степента на електролитна дисоциация α от температурата и концентрацията на водни разтвори на VOSO_4 .

коэффициент на активност на йоните γ_{\pm}^2 за водните разтвори на VOSO_4 в изследвания температурен и концентрационен интервал. Зависимостта му от температурата и концентрацията $\gamma_{\pm}^2 = f(C, t)$ се описва много добре с полиноми от втора степен. Аналогично изведените емпирични уравнения имат следните коефициенти:

$$\gamma_{\pm}^2 = (0.9319 - 4.7078 \times 10^{-4}t - 1.2008 \times 10^{-7}t^2) - (10.940 + 4.3634 \times 10^{-2}t - 5.2025 \times 10^{-4}t^2)C + (2.0889 \times 10^2 + 1.2136t - 1.2473 \times 10^{-2}t^2)C^2 \quad (8)$$

Уравнение (8) дава възможност да се изчислят стойностите на средния коефициент на активност на йоните γ_{\pm}^2 за водни разтвори на VOSO_4 в изследвания температурен и концентрационен интервал.



Фиг. 2. Зависимост на γ_{\pm}^2 от температурата и концентрацията за водни разтвори на VOSO_4

и намерените стойности на K_d^1 за водни разтвори на VOSO_4 за различни температури [10], са изчислени стойностите на изменението на свободната енергия на Гибс ΔG_d^0 за всяка една

От фиг. 1 се вижда, че степента на електролитна дисоциация α силно намалява с увеличаване концентрацията на VOSO_4 , което е характерно за всички слаби електролити. С повишаване на температурата α също намалява, но в значително по-малка степен.

Изчислени са и стойностите на средния коефициент на активност на йоните γ_{\pm}^2 за всяка една концентрация и температура за водните разтвори на изследвания електролит, в съответствие със следната формула [13]:

$$-\lg \gamma_{\pm}^2 = \frac{727.07}{\epsilon^{3/2}} \sqrt{\alpha C} \quad (7)$$

По аналогичен начин са обработени и получените стойности за средния

На фиг. 2 е представено графичното изображение на горното уравнение. Вижда, че γ_{\pm}^2 намалява с увеличаване концентрацията на VOSO_4 и температурата. Влиянието на концентрацията върху стойности-те на γ_{\pm}^2 е много по-силно изразено. Причина за наблюдаваната законо-мерност е, че с увеличаване на разреждането стойностите на γ_{\pm}^2 клонят към единица поради намаляване на междуйонните взаимодействия

Използвайки уравнението на реакционната изотерма на Ван 'т Хоф [12,13]:

$$\Delta G_d^0 = -RT \ln K_d \quad (9)$$

изчислени стойностите на изменението на свободната енергия на Гибс ΔG_d^0 за всяка една

температура. Температурната зависимост на ΔG_d° за водните разтвори на изследвания електролит се описва с полином от втора степен:

$$\Delta G_d^{\circ} = 26.4870 - 0.1959T + 4.8761 \times 10^{-4}T^2 \quad (10)$$

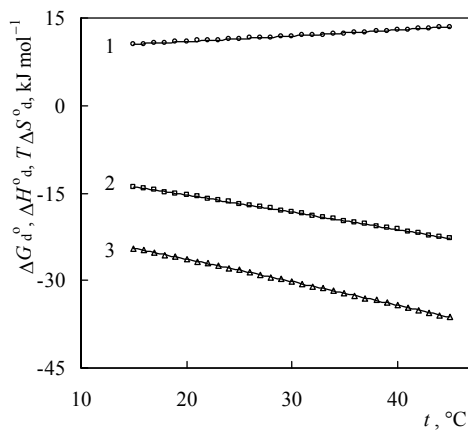
Използвайки връзките между различните функции на състоянието:

$$\Delta S_d^{\circ} = - \frac{d\Delta G_d^{\circ}}{dT}, \quad (11)$$

$$\Delta G_d^{\circ} = \Delta H_d^{\circ} - T\Delta S_d^{\circ}, \quad (12)$$

$$\Delta C_p^{\circ} = \frac{d\Delta H_d^{\circ}}{dT}, \quad (13)$$

са изчислени и стойностите на останалите термодинамични функции на електролитната дисоциация – ΔS_d° , ΔH_d° и ΔC_p° . На фиг. 3 са представени графично получените температурни зависимости на термодинамичните функции на състоянието водни разтвори на $VOSO_4$.



Фиг. 3. Температурни зависимости на: 1 – ΔG_d° , 2 – ΔH_d° и 3 – $T\Delta S_d^{\circ}$ за $VOSO_4$.

увеличаване подредеността на структурата на раз-творителя около йоните, което може да се обясни с тяхната хидратация [11,14].

В таблица 1 за съпоставка са представени стойностите на термодинамичните функции на състоянието ΔG_d° , ΔS_d° , ΔH_d° и ΔC_p° при различни температури за водни разтвори на $VOSO_4$.

Таблица 1. Стойности на ΔG_d° , ΔS_d° , ΔH_d° и ΔC_p° при различни температури за водни разтвори на $VOSO_4$.

t , °C	ΔG_d° , kJ mol ⁻¹	$-\Delta S_d^{\circ}$, J mol ⁻¹ K ⁻¹	$-\Delta H_d^{\circ}$, kJ mol ⁻¹	$-\Delta C_p^{\circ}$, kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
15	10.48	85.01	13.96	0.281
20	10.97	89.89	15.37	0.286
25	11.43	94.77	16.82	0.291
30	11.91	99.64	18.28	0.295
35	12.41	104.52	19.77	0.300
40	12.95	109.39	21.28	0.305
45	13.53	114.27	22.82	0.310

Положителните стойности на ΔG_d° и нарастването им с повишаване на температурата показват, че процесът на дисоциацията е енергийно затруднен [14]. Отрицателните стойности на ΔH_d° и намаляването им с повишаване на температурата са указание, че процесът на дисоциацията е екзотермен и в съответствие с принципа на *Льо Шателие – Браун* с понижаване на температурата степента на електролитната дисоциация, респ. стойностите на K_d^1 , нарастват.

Стойностите на ΔS_d° са отрицателни и намаляват с повишаване на температурата. Ентропията на системата намалява поради

увеличаване подредеността на структурата на раз-творителя около йоните, което може да се обясни с тяхната хидратация [11,14].

От таблица 1 се вижда, че стойностите на ΔC_p° , т.е. топлосъдържанието на системата при дисоциацията на $VOSO_4$ във вода, са отрицателни и намаляват с повишаване на температурата. По друг начин казано, разликата между топло-съдържанието на йоните и недисо-цираните молекули намалява с увеличаване на температурата.

ИЗВОДИ

Определени са стойностите на степента на електролитната дисоциация α и средния коефициент на активност на йоните γ_{\pm}^2 за водни разтвори на VOSO_4 в изследвания температурен и концентрационен интервал. Изведени са трипараметрични емпирични уравнения, описващи зависимостите $\alpha = f(C, t)$ и $\gamma_{\pm}^2 = f(C, t)$, които дават възможност лесно да се пресметнат стойностите на съответните параметри при дадена температура и концентрация. Изчислени са стойностите на термодинамичните параметри, характеризиращи процесът електролитна дисоциация на изследвания електролит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bishayee A., A. Waghray, M. Patel, M. Chatterjee, 2010. Vanadium in the detection, prevention and treatment of cancer: The in vivo evidence, *Cancer Letters*, 294, 1–12.
2. Ladwig G., 1969. Zur Bildung und Natur des α - VOSO_4 , und seines 1-Hydrates, α - $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 364, 225–338.
3. Longo J. M., R. J. Arnott, 1970. Structure and Magnetic Properties of VOSO_4 , *Journal of Solid State Chemistry*, 1, 394–398.
4. Nakahara M., N. Takisaw, J. Osugi, 1981. Conductance of hydrochloric acid and potassium chloride in supercooled dilute aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry*, 85, 112–115.
5. Sagulenko V., M. Galimzhanova, O. Donskova, 1997. *Russian Journal of Electrochemistry*, 33, № 6, 602–608.
6. Srivastava A. K., 2000. Anti-diabetic and toxic effects of vanadium compounds, *Molecular and Cellular Biochemistry*, 206, 177–182.
7. Tachez M., F. Theobald, 1980. Structure du Sulfate de Vanadyle Pentahydrate β - $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4$, *Acta Cryst.*, B 36, 1757–1761.
8. Theobald F., J. Gally, 1973. Structure Cristalline de $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Acta Cryst.*, B 29, 2732–2736.
9. Vlaev L., V. Georgieva, E. Popova, 2004. *Bulgarian Chemistry and Industry*, 75, 28.
10. Георгиева В., М. Тавлиева, 2011. Годишник на Университет “Проф. д-р Ас. Златаров”, XL, 17.
11. Есикова И. А., С. С. Юфит, 1982. *Журн. неорг. хим.*, 56, № 4, 856.
12. Сафонова Л. П., А. М. Колкер, 1992. Кондуктометрия растворов электролитов, *Успехи химии*, 61, № 9, 1748.
13. Тавлиева М., Дисертация: Електротранспортни характеристики на халкогенитни йони в лека и тежка вода, Бургас, 2007.
14. Шкодин А. М., В. А. Подоляно, Т. Н. Святская, 1984. *Электрохимия*, 20, № 10, 1377.