

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541.124

**КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОЗОНА С ХЛОРИД-ИОНОМ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПО МЕХАНИЗМУ ПЕРЕНОСА
АТОМА КИСЛОРОДА**

© 2019 г. А. В. Леванов^{а,*}, О. Я. Исайкина^а, В. В. Лунин^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 06.09.2018 г.

После доработки 06.09.2018 г.

Принята к публикации 06.09.2018 г.

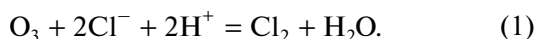
Выполнены экспериментальные исследования влияния концентраций ионов Cl^- и H^+ , температуры, ионной силы на величину константы скорости реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$, протекающей по механизму переноса атома кислорода и приводящей в кислой среде к образованию молекулярного хлора. Предложена расчетная формула, которая описывает зависимость константы от указанных факторов.

Ключевые слова: озон, хлорид-ион, константа скорости, ионная сила, молекулярный хлор

DOI: 10.1134/S0044453719060189

Количественные данные о кинетике взаимодействия озона с хлорид-ионом в водном растворе необходимы в тех областях деятельности человека, где происходит контакт озона с хлоридсодержащими растворами. Это, в частности, процессы озонирования различных вод, в том числе морской воды и рассолов, а также озонотерапия. Кроме того, соответствующая информация требуется при фундаментальных исследованиях комплексного взаимодействия атмосферного озона с хлорид-ионами, содержащимися в воде океана и аэрозоле пограничного слоя атмосферы.

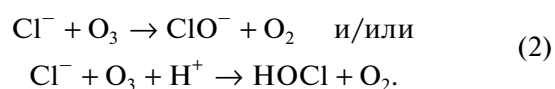
Реакция O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$ – сложный процесс и протекает через несколько стадий [1–3]. В кислой среде основным конечным продуктом является молекулярный хлор (в водном растворе хлоридов он присутствует в виде молекулы Cl_2 и комплексного иона Cl_3^-), и стехиометрическое уравнение суммарной реакции имеет вид [4]



Важнейший побочный продукт – хлорат-ион ClO_3^- [5], в кислой среде его доля по отношению к молекулярному хлору составляет ~1–2%. Возможно образование и других побочных продуктов, в частности, перхлорат-иона [6].

В настоящей работе рассматривается только основной путь реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$, который в кислой среде ведет к образованию молекулярного хлора. Первичной лимитирующей стадией явля-

ется окисление хлорид-иона озоном по механизму переноса атома кислорода с образованием соединений хлора в степени окисления +1. Это – сложный процесс, который, скорее всего, протекает через образование комплекса молекулы O_3 с Cl^- ; возможно, что в кислой среде комплекс присоединяет ион водорода. В зависимости от кислотности реакционного раствора стехиометрическое уравнение первичной стадии можно представить в виде



В кислых растворах соединения $\text{Cl}(+1)$ вступают в быстрые реакции протонирования: $\text{ClO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOCl}$, $\text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ с образованием молекулярного хлора в качестве конечного продукта. Механизм сложной реакции озона с хлорид-ионом в водном растворе, включающей перенос атома кислорода от молекулы O_3 к иону Cl^- , подробно обсуждается в работе [2].

Важнейшая кинетическая особенность реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$ состоит в том, что она ускоряется ионами водорода [1]. Ионы H^+ можно назвать катализаторами [7], хотя в суммарной реакции (1) и первичной стадии (2) они расходуются. Наиболее подробные исследования кинетики реакции O_3 с $\text{Cl}^-(\text{aq})$ выполнены в работе [1], где определена зависимость скорости выделения хлора от концентраций O_3 , Cl^- , H^+ и температуры, и показано,

что реакция имеет строго первый кинетический порядок по озону и приближенно первый порядок по хлорид-иону. Согласно результатам [1], в растворах NaCl + HCl, в интервале температур 7–60°C и при ионной силе $I = 1$ М удельная скорость

выделения хлора $R(\text{Cl}_2)$, равная отношению скорости выделения хлора в газовую фазу (моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$) к концентрациям хлорид-иона в растворе (моль/л) и озона в газовой фазе (моль/л), может быть представлена выражением

$$R(\text{Cl}_2) \text{ (л моль}^{-1} \text{с}^{-1}\text{)} = \frac{6.43 \times 10^5 \exp(-6260/T) + 1.70 \times 10^{-4} \exp(1640/T) \times 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T)[\text{H}^+]}{1 + 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T)[\text{H}^+][\text{Cl}^-]} \quad (3)$$

Необходимо отметить, что в [1], а также во всех экспериментах настоящей работы ионная сила реакционного раствора равна общей концентрации электролитов, поскольку при приготовлении растворов использовали только 1–1-электролиты (HCl, NaCl, NaClO₄ и пр.). В [1] приведены также значения константы скорости реакции O₃ с Cl⁻(aq). Однако вследствие систематической ошибки значения растворимости озона в растворах NaCl + HCl завышены в ~1.5 раза, а константы скорости – соответственно занижены.

Правильные величины растворимости озона для аналогичных условий эксперимента в растворах NaCl + HCl различной концентрации найдены в наших недавних исследованиях [8], при этом

кажущаяся константа Генри представляется равенством

$$\lg H_{\text{O}_3} = -4.66 + 1200/T - 0.236I, \quad (4)$$

где T – абсолютная температура, К; I – ионная сила раствора, равная сумме концентраций NaCl и HCl. Кажущаяся константа Генри H_{O_3} определена как отношение концентраций озона (моль/л) в растворе и в газовом потоке на входе в реактор.

Выражения скорости выделения хлора (3) и константы Генри озона (4) позволили получить корректную формулу для константы скорости реакции озона с хлорид-ионом в водном растворе:

$$k(\text{O}_3 + \text{Cl}^-, I = 1), \text{ л моль}^{-1} \text{с}^{-1} = \frac{5.10 \times 10^{10} \exp(-9020/T) + 13.5 \exp(-1120/T) \times 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T)[\text{H}^+]}{1 + 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T)[\text{H}^+][\text{Cl}^-]} \quad (5)$$

Эта формула соответствует основному пути реакции O₃ с Cl⁻(aq), протекающему по механизму переноса атома кислорода и приводящему в кислой среде к образованию конечного продукта – молекулярного хлора, и справедлива для растворов с постоянной ионной силой 1 М.

Ионная сила (наряду с температурой) – один из важнейших факторов, от которых зависят константы скорости реакций в растворе. Цель настоящей работы – получить выражение для константы скорости реакции O₃ с Cl⁻(aq), которое описывает ее зависимость от ионной силы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие озона с водными растворами NaCl + HCl осуществляли в барботажных реакторах. Использовали два реактора – нетермостатируемый и термостатируемый с объемами реакционного раствора 250 и 150 мл соответственно, опи-

санные в работе [8]. Для приготовления растворов использовали однократно дистиллированную воду, хлорид натрия “х.ч.”, концентрированную хлористоводородную кислоту “х.ч.” или “ос.ч.”, концентрированную хлорную кислоту “х.ч.”.

Озон получали при пропускании особо чистого кислорода через барьерный разряд в озонаторе. Концентрацию озона в озono-кислородной смеси контролировали на входе в реактор с помощью фотометрических озонметров “Медозон 254/5”, она составляла 5–110 г/м³. Скорость потока кислорода во всех экспериментах составляла 21 л/ч (ст.у.). Газовые коммуникации были сделаны из тефлонового или медицинского поливинилхлоридного шлангов. Специальными опытами установлено, что разложения материала шлангов под действием озона и образования за счет этого Cl₂ практически не происходит.

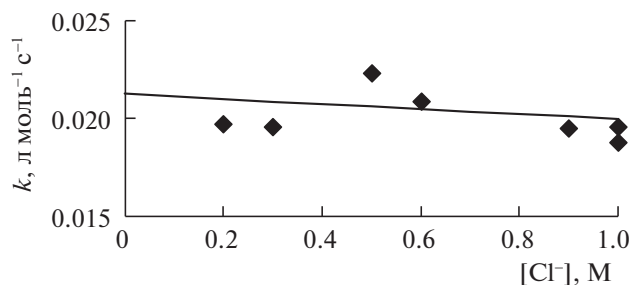


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции O_3 с Cl^- (aq) от концентрации хлорид-иона в реакционном растворе при постоянной ионной силе 1 М, концентрации ионов H^+ , равной 0.9 М, и температуре $20 \pm 1^\circ C$. Содержание озона в исходных газах $94-100 \text{ г/м}^3$. Реакционные растворы содержат 0.1 М NaCl, а также HCl и $HClO_4$, сумма концентраций кислот равна 0.9 М. Точки – экспериментальные результаты, линии – расчет по формуле (5).

В ходе экспериментов методом прямой спектрофотометрии определяли содержание молекулярного хлора в газовом потоке на выходе из реактора. Спектры в УФ- и видимой областях регистрировали в течение 10–15 мин после начала опыта с помощью прибора Agilent-8453. В этой области газообразный Cl_2 имеет единственную линию поглощения при $\lambda_{max} = 329.5 \text{ нм}$ ($\epsilon_{329.5} = 66.82 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [9]. При этом на относительно слабую линию хлора накладывается интенсивная полоса Хартли непрореагировавшего озона ($\lambda_{max} = 255 \text{ нм}$, $\epsilon_{255} = 3002.5 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [10]. Поэтому выходящие газы пропускали сначала через трубчатую печь. Ее температуру ($\sim 500^\circ C$) специально подбирали, так что в печи озон полностью разлагался, а Cl_2 не подвергался никаким изменениям [11]. Затем газы поступали в оптическую кювету спектрофотометра Agilent 8453 и далее выводились под тягу.

После такой обработки в спектрах наблюдали единственный пик – сигнал молекулярного хлора с максимумом при 330 нм. Концентрацию Cl_2 , моль/л, рассчитывали по оптической плотности при 330 нм (A_{330}) на основе закона Бугера–Ламберта–Бера:

$$C(Cl_2) = A_{330} / \epsilon_{329.5} \ell,$$

где $\ell = 10.5 \text{ см}$ – длина оптического пути газовой кюветы спектрофотометра.

Скорость выделения хлора, $(dn_{Cl_2}/dt)/V_{liq}$, находили из зависимости концентрации хлора в выходящих газах от времени озонирования. Определяли концентрацию хлора на выходе из реактора в установившемся (стационарном) режиме функ-

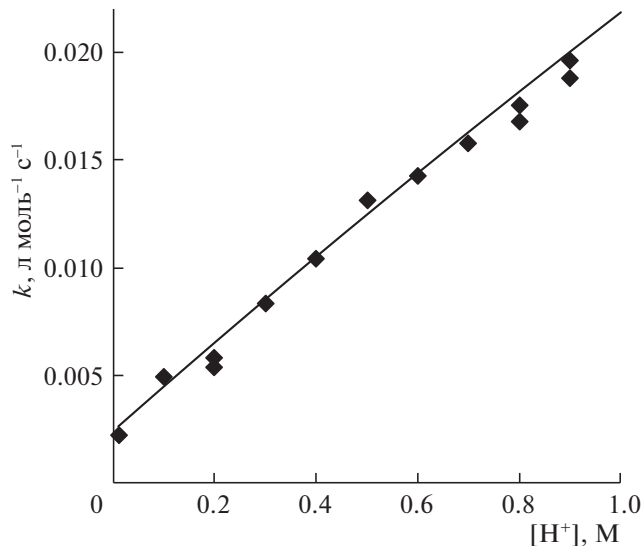


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции O_3 с Cl^- (aq) от концентрации ионов водорода в реакционном растворе при постоянной ионной силе 1 М, концентрации хлорид-ионов 1 М, и температуре $20 \pm 1^\circ C$. Содержание озона в исходных газах $92-106 \text{ г/м}^3$. Реакционные растворы содержат NaCl и HCl, сумма их концентраций равна 1 М. Точки – экспериментальные результаты, линии – расчет по формуле (5).

ционирования реактора и вычисляли скорость выделения хлора, моль $л^{-1} \text{ с}^{-1}$, по формуле

$$(dn_{Cl_2}/dt)/V_{liq} = (v/V_{liq})C(Cl_2)^\infty,$$

где $C(Cl_2)^\infty$, моль/л, – стационарная концентрация Cl_2 , $v = 21 \text{ л/ч} = 5.83 \times 10^{-3} \text{ л/с}$ – объемная скорость потока газовой смеси, $V_{liq} = 0.25$ или 0.15 л – объем реакционного раствора. Относительная погрешность экспериментального определения скорости выделения хлора составляла $\sim 15\%$ или меньше.

Экспериментальные значения константы скорости реакции озона с хлорид-ионом в водном растворе рассчитывали с помощью выражения

$$k(O_3 + Cl^-), \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1} = \frac{(dn_{Cl_2}/dt)/V_{liq}}{H_{O_3}C(O_3)[Cl^-]},$$

где $(dn_{Cl_2}/dt)/V_{liq}$ – скорость выделения хлора, моль $л^{-1} \text{ с}^{-1}$; $[Cl^-]$ – концентрация хлорид-иона в реакционном растворе, М; $C(O_3)$ – концентрация озона в газовом потоке на входе в реактор, моль/л, H_{O_3} – кажущаяся константа Генри озона, вычисленная по формуле (4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения константы $k(O_3 + Cl^-)$, полученные в экспериментах настоящей работы (точки) при

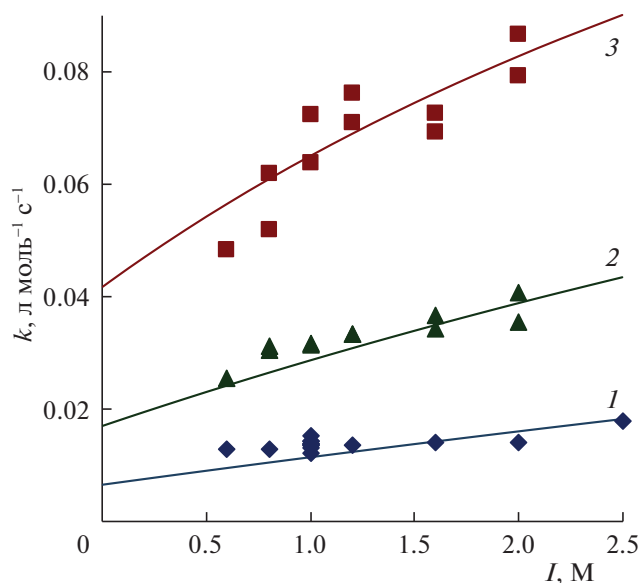


Рис. 3. Зависимости константы скорости реакции O_3 с Cl^- (aq) от ионной силы реакционного раствора при различных температурах: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40°C. Содержание озона в исходных газах 10–102 г/м³. Реакционные растворы содержат 0.5 М HCl и 0.1 – 2 М NaCl; ионная сила равна концентрации Cl^- . Точки – экспериментальные результаты, линии – расчет по формуле (7).

ионной силе раствора 1 М и температуре $20 \pm 1^\circ C$, и рассчитанные по формуле (5) (линии), показаны на рис. 1, 2. Можно видеть, что формула (5), основанная на результатах [1, 2], очень хорошо согласуется с экспериментальными значениями константы. При этом важно отметить, что концентрацию хлора в выходящих газах определяли разными методами: спектрофотометрическим в

настоящей работе, и методом фотометрической иодометрии с предварительным разложением озона [11] в статье [1]. Совпадение данных свидетельствует о корректности этих экспериментальных методов.

Зависимость константы $k(O_3 + Cl^-)$ от ионной силы и температуры представлена на рис. 3; ионная сила равна концентрации хлорид-иона в реакционном растворе. При увеличении этого фактора константа возрастает, однако рост имеет тенденцию к насыщению. Выражение (5), соответствующее ионной силе 1 М, не может правильно описать экспериментальные зависимости рис. 3.

Реакция молекулы O_3 с ионом Cl^- относится к классу реакций между ионом и незаряженной молекулой. Известно, что константы скорости простых (одностадийных) реакций между ионом и молекулой в водном растворе зависят не только от температуры, но и от ионной силы, причем с ростом ионной силы они линейно возрастают [12]. Это явление может быть объяснено на основе уравнения Бренстеда–Бьеррума – одного из выражений термодинамического аспекта теории активированного комплекса [13].

Оказывается, можно получить удовлетворительное описание зависимости константы $k(O_3 + Cl^-)$ от ионной силы I , если предположить линейную зависимость $k(O_3 + Cl^-)$ от I и ввести в выражение (5) соответствующий поправочный множитель. Следует отметить, что это – эмпирический подход, поскольку реакция O_3 с Cl^- (aq) является сложной и идет через несколько стадий. Величина поправочного множителя равна $(1 + 0.8I)$, а скорректированное выражение константы имеет вид

$$k(O_3 + Cl^-), \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1} = \left(\frac{1 + 0.8I}{1.8} \right) \times \frac{5.10 \times 10^{10} \exp(-9020/T) + 13.5 \exp(-1120/T) \times 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T) [H^+]}{1 + 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T) [H^+] [Cl^-]} \quad (6)$$

Коэффициент 0.8 при ионной силе подобран из условия минимизации расхождения экспериментальных значений константы и вычисленных по формуле (6) при всех исследованных температурах. Деление на 1.8 производится потому, что выражение (5) относится к ионной силе 1 М. Выпол-

нив это действие, получаем окончательную формулу для константы скорости реакции O_3 с Cl^- (aq), описывающую ее зависимость от всех значимых экспериментальных факторов: температуры, концентраций ионов водорода и хлорид-ионов, и ионной силы:

$$k(O_3 + Cl^-), \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1} = (1 + 0.8I) \times \frac{2.84 \times 10^{10} \exp(-9020/T) + 7.49 \exp(-1120/T) \times 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T) [H^+]}{1 + 3.46 \times 10^9 \exp(-7240/T) [H^+] [Cl^-]} \quad (7)$$

Из рис. 3 следует, что формула (7) хорошо описывает экспериментальные данные настоящей работы. При этом энергии активации и теплоты, входящие в выражения (5)–(7), определены не путем обработки экспериментальных данных рис. 3, а на основе результатов наших предыдущих исследований [1]. Это свидетельствует о хорошем согласии между результатами, полученными разными методами и на разных установках, и подтверждает надежность и достоверность выражения (7) для константы скорости $k(\text{O}_3 + \text{Cl}^-)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6. С. 810.
2. Леванов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 3. С. 593.
3. *Levanov A.V., Antipenko E.E., Lunin V.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 13. P. 2086.
4. *Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 5. С. 849.
5. *Леванов А.В., Кусков И.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2271.
6. *Kang N., Jackson W.A., Dasgupta P.K., Anderson T.A.* // Sci. Total Environ. 2008. V. 405. № 1–3. P. 301.
7. *Laidler K.J.* // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. № 1. P. 149.
8. *Levanov A.V., Isaikina O.Y., Gasanova R.B., Lunin V.V.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 43. P. 14355.
9. *Maric D., Burrows J.P., Meller R., Moortgat G.K.* // Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. V. 70. P. 205.
10. *Sander S.P., Abbatt J., Barker J.R. et al.* // Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation № 17. Pasadena: JPL Publication 10–6, Jet Propulsion Laboratory, 2011.
11. *Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В., Антипенко Э.Е., Лунин В.В.* // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 496.
12. *Bell R.P.* // Salt Effects, in *Katalyse in Lösungen (Handbuch der Katalyse, B.2)*, G.-M. Schwab, Editor. Wien: Verlag von Julius Springer, 1940. P. 191.
13. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ, 3-изд. М.: Химия, 1985.