

В. П. ТРОШИН, Э. В. ЗВЯГИНА

## ИСТИННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПРОТОНА В РАСТВОРАХ НСI И КОН

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 29 IV 1974)

Аномально высокая подвижность ионов водорода и гидроксила в растворах рассматривается нами как суммарная подвижность протона и иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворах кислот, а в растворах гидроокисей щелочных металлов как перемещение протона от молекулы воды к иону  $\text{OH}^-$  («дырочный» механизм) и самостоятельное движение иона  $\text{OH}^-$  (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Причем именно протонная составляющая подвижности обуславливает аномально высокую электропроводность этих растворов.

В данной работе определена истинная подвижность протонов в зависимости от концентрации растворов НСI и КОН следующим путем. Вначале определяется суммарная подвижность протона и иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворе НСI, протона и иона  $\text{OH}^-$  в растворе КОН по формуле

$$U = v\lambda Ns/I, \quad (1)$$

где  $v$  — скорость движения ионной границы растворов,  $\lambda$  — эквивалентная электропроводность растворов,  $N$  — концентрация растворов в г-экв/л,  $s$  — сечение измерительной трубки,  $I$  — величина электрического тока.

Скорость движения ионной границы растворов измеряется в таких же условиях, как и при определении истинных чисел переноса ионов (<sup>2</sup>). Следующим необходимым этапом было определение концентрации (доли) протонов, перемещающихся аномальным путем. Информация об этом содержится в изменении приэлектродного объема раствора, происходящем в процессе пропускания через раствор электрического тока. Расчет этой доли протонов основан на учете всех параметров, приводящих к изменению объема раствора, в том числе электродных процессов, кинетической гидратации ионов и движения ионов (<sup>3</sup>). Для растворов КОН формула в расчете на  $1F$  количества электричества имеет вид

$$c_p = \frac{V_a + V_{\text{H}_2\text{O}} - T_{\text{K}^+} V_{\text{KOH}} - V_{\text{гк}}}{T_{\text{OH}^-} V_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (2)$$

для растворов НСI

$$c_p = \frac{V_a + T_{\text{H}^+} (V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{НСI}}) - V_{\text{га}}}{T_{\text{H}^+} V_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (3)$$

где  $V_a$  — экспериментально измеренное изменение объема раствора в электродном капилляре,  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  — объем одного моля воды,  $V_{\text{KOH}}$ ,  $V_{\text{НСI}}$  — объем одного моля КОН и НСI соответственно.  $T_{\text{OH}^-}$ ,  $T_{\text{H}^+}$  — истинные числа переноса ионов,  $V_{\text{гк}}$ ,  $V_{\text{га}}$  — гидратационное изменение объемов, обусловленное гидратацией ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{С}^-$ . Ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{СI}^-$  относятся к числу слабогидратированных ионов (в кинетическом понимании этого взаимодействия), кроме того, числа переноса этих ионов в растворах КОН и НСI малы, следовательно, перенос воды ионами  $\text{K}^+$  и  $\text{СI}^-$  к электроду (определяемый произведением кинетического числа гидратации на число переноса ионов) будет незначительным и поэтому при расчете членами  $V_{\text{гк}}$ ,

$V_{га}$  можно пренебречь. Этими соображениями мы руководствовались при выборе для сравнения растворов КОН и HCl.

Определив суммарную подвижность ионов и долю ионов, перемещающихся аномальным путем, можно рассчитать и подвижность протонов, исходя из следующих предпосылок. Поток ионов одного знака через сечение  $s$  представим в виде суммы потоков протонов и ионов  $H_3O^+$  или  $OH^-$

$$UEN_s = U_p E s N c_p + U_i E s N (1 - c_p), \quad (4)$$

откуда

$$U_p = \frac{U - U_i(1 - c_p)}{c_p}, \quad (5)$$

где  $U_p$  — подвижность протона,  $U_i$  — подвижность ионов  $H_3O^+$  или  $OH^-$ ,  $E$  — электрическое поле в в/см. При определении подвижности ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$  мы предполагаем, что их подвижность должна быть близкой к подвижности ионов, имеющих близкий радиус, например к иону  $K^+$ .

Расчитанные таким путем подвижности протона в растворах HCl и КОН при  $25^\circ$  приведены на рис. 1. Относительная ошибка в определении истинной подвижности протона составляет  $\sim 12\%$  и обусловлена, в основном, ошибкой в определении доли протонов, так как относительная ошибка суммарной подвижности ионов составляет  $2\%$ .

При анализе кривых, приведенных на рис. 1, обращает на себя внимание весьма высокая подвижность протона в растворах КОН. Между тем, как суммарная подвижность протона и иона  $OH^-$  в растворах КОН меньше, чем суммарная подвижность протона и иона  $H_3O^+$  в растворах HCl. Объяснение данному явлению, по-видимому, надо искать в том, что перескок протона в растворах HCl и КОН происходит по разным молекулам воды. Протон в растворе HCl перемещается по молекулам воды, составляющим ближайшее окружение иона  $H_3O^+$ , а, поскольку структура иона  $H_3O^+$  более симметрична, чем структура иона  $OH^-$  [1], то и вероятность таких перескоков больше. Тогда как перескоки протона к иону  $OH^-$  в растворе КОН происходят преимущественно из молекул воды, входящих в гидратную оболочку катионов (4). Расстояние для перескока протона в этом случае будет больше, а вероятность перескоков будет меньше. Данные по доле ионов, перемещающихся аномальным путем, рассчитанные по формуле (3), а также концентрационные зависимости подвижности протона подтверждают эту точку зрения. Доля протонов, перемещающихся аномальным путем в растворах HCl, уменьшается с увеличением концентрации раствора HCl с 0,72 при  $C=1N$  до 0,19 при  $C=11N$ . Такое изменение связано с уменьшением количества молекул «свободной» воды при росте концентрации раствора HCl. Доля протонов в растворах КОН составляет 0,15–0,18 и в пределах ошибок опыта почти не изменяется с увеличением концентрации раствора КОН. Концентрационные зависимости подвижности протона показывают,

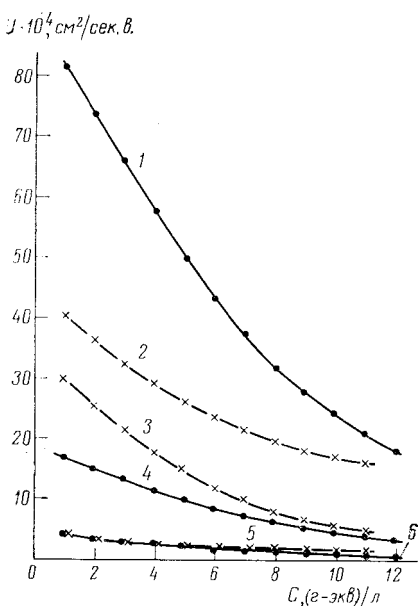


Рис. 1. Аномальные подвижности ионов в растворах HCl и КОН: истинная подвижность протона в растворах КОН (1) и HCl (2), 3 — средняя подвижность протонов и ионов  $H_3O^+$  в HCl, 4 — средняя подвижность протонов и ионов  $OH^-$  в КОН, 5 — подвижность иона хлора в HCl, нижняя кривая — подвижность иона калия в КОН

на рис. 1, обращает на себя внимание весьма высокая подвижность протона в растворах КОН. Между тем, как суммарная подвижность протона и иона  $OH^-$  в растворах КОН меньше, чем суммарная подвижность протона и иона  $H_3O^+$  в растворах HCl. Объяснение данному явлению, по-видимому, надо искать в том, что перескок протона в растворах HCl и КОН происходит по разным молекулам воды. Протон в растворе HCl перемещается по молекулам воды, составляющим ближайшее окружение иона  $H_3O^+$ , а, поскольку структура иона  $H_3O^+$  более симметрична, чем структура иона  $OH^-$  [1], то и вероятность таких перескоков больше. Тогда как перескоки протона к иону  $OH^-$  в растворе КОН происходят преимущественно из молекул воды, входящих в гидратную оболочку катионов (4). Расстояние для перескока протона в этом случае будет больше, а вероятность перескоков будет меньше. Данные по доле ионов, перемещающихся аномальным путем, рассчитанные по формуле (3), а также концентрационные зависимости подвижности протона подтверждают эту точку зрения. Доля протонов, перемещающихся аномальным путем в растворах HCl, уменьшается с увеличением концентрации раствора HCl с 0,72 при  $C=1N$  до 0,19 при  $C=11N$ . Такое изменение связано с уменьшением количества молекул «свободной» воды при росте концентрации раствора HCl. Доля протонов в растворах КОН составляет 0,15–0,18 и в пределах ошибок опыта почти не изменяется с увеличением концентрации раствора КОН. Концентрационные зависимости подвижности протона показывают,

что с ростом концентрации растворов HCl и KOH различие в подвижностях протонов уменьшается, а при  $C=11N$  это различие совсем незначительно.

Из рисунка также видно, что подвижности ионов с ростом концентрации раствора уменьшаются, причем наибольшее изменение испытывает подвижность протона в KOH. Известно, что уменьшение подвижности ионов с ростом концентрации растворов происходит в первую очередь за счет увеличения межионного взаимодействия. Однако в растворах KOH уменьшение подвижности протона происходит и за счет особого механизма движения протона. Перескоки протонов к ионам  $\text{OH}^-$ , в основном, происходят из молекул воды, входящих в гидратную оболочку катионов (<sup>4</sup>), т. е. путь протона в этом случае определяется практически расстоянием от катиона до аниона. Поэтому увеличение концентрации раствора, приводящее к уменьшению расстояния между ионами, и обуславливает сильное уменьшение подвижности протона. Для сравнения на рис. 1 приведены подвижности ионов хлора и калия. Подвижность этих, в общем-то, быстрых ионов намного меньше истинной подвижности протона.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе  
Академии наук СССР  
Ленинград

Поступило  
29 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Современные аспекты электрохимии, под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэя, М., 1967. <sup>2</sup> В. П. Трошин, Э. В. Звягина, Электрохимия, т. 8, № 4, 505 (1972). <sup>3</sup> В. П. Трошин, Э. В. Звягина, ДАН, т. 213, 899 (1973).