

УДК 541.132

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. ТРОШИН, Э. В. ЗВЯГИНА

ИСТИННЫЕ ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ПРОТОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ И ГИДРООКСИЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 28 VI 1974)

Число переноса ионов определяет долю электрического тока, переносимую ионами данного вида и может быть представлено в виде:

$$T_i = \frac{u_i c_i}{\sum_j u_j c_j}, \quad (1)$$

где u_i — подвижность i -го иона, c_i — концентрация ионов в растворе в г-экв/л. Сумма в знаменателе формулы (1) берется по всем ионам в растворе.

Раствор электролита — жидкость и поэтому при измерении чисел переноса ионов особое значение приобретает система отсчета в растворе. При измерении истинных чисел переноса ионов за систему отсчета принимается раствор в целом и учитывается гидратацполный перенос воды ионами (1).

При исследовании растворов кислот и гидроокисей необходимо кроме того учитывать наличие двух механизмов движения ионов водорода и гидроксила.

Нами было экспериментально показано, что в растворах кислот часть ионов водорода перемещается аномально — путем перескоков от ионов H_3O^+ к молекулам воды и определена доля такого механизма движения, а другая часть протонов перемещается в составе комплекса H_3O^+ (иона гидроксония). В растворах гидроокисей часть ионов гидроксила перемещается обычным способом, как индивидуальный ион, а другая часть перемещается «дырочным» механизмом — путем перескока протонов от молекул воды к иону OH^- . Причем именно протонная составляющая и определяет аномально высокую электропроводность растворов кислот и гидроокисей.

Для того чтобы определить истинное число переноса протона в растворах кислот, формулу (1) перепишем следующим образом:

$$T_p = \frac{u_p a c_i}{u_p a c_i + u_{H_3O^+} (1-a) c_i + u_A c_i}, \quad (2)$$

где u_p — подвижность протона, a — доля протонов, перемещающихся аномальным путем, $(1-a)$ — доля протонов, перемещающихся обычным путем в виде иона H_3O^+ , $u_{H_3O^+}$ — подвижность иона гидроксония, u_A — подвижность аниона.

Аналогично для растворов гидроокисей истинное число переноса протонов («дыроч») запишем в виде

$$T_p = \frac{u_p a c_i}{u_p a c_i + u_{OH^-} (1-a) c_i + u_K c_i}, \quad (3)$$

где u_p — подвижность протона («дырки»), a — доля протонов («дырок»), перемещающихся аномальным путем, $(1-a)$ — доля ионов OH^- , перемещающихся обычным путем, u_{OH^-} — подвижность иона гидроксила, перемещающегося обычным путем, u_{K^+} — подвижность катиона.

Доля протонов, перемещающихся аномальным путем, определяется на основе объемных изменений, которые происходят в растворах электролитов при прохождении через раствор постоянного электрического тока (²).

Истинная подвижность протонов определяется по скорости движения ионных границ растворов и доле протонов, перемещающихся аномальным путем. При определении подвижности ионов H_3O^+ и OH^- мы предполагаем, что их подвижности должны быть близки к подвижностям ионов, имеющих близкий с ними радиус, например, к иону K^+ .

Полученные таким путем экспериментальные данные по истинным числам переноса протонов и ионов H_3O^+ и OH^- в зависимости от концентрации растворов HCl и KOH приведены в табл. 1.

Таблица 1

Истинные числа переноса протонов и ионов H_3O^+ и OH^- в растворах HCl и KOH

С, г-экв/л	HCl		KOH		С, г-экв/л	HCl		KOH	
	T_p	$T_{\text{H}_3\text{O}^+}$	T_p	T_{OH^-}		T_p	$T_{\text{H}_3\text{O}^+}$	T_p	T_{OH^-}
1	0,83	0,04	0,61	0,18	7	0,70	0,11	0,64	0,165
2	0,82	0,045	0,62	0,17	8	0,66	0,13	0,65	0,16
3	0,81	0,05	0,63	0,17	9	0,61	0,16	0,67	0,155
4	0,79	0,065	0,63	0,17	10	0,55	0,19	0,70	0,14
5	0,76	0,08	0,63	0,17	11	0,49	0,23	0,71	0,13
6	0,73	0,10	0,63	0,17	12	—	—	0,72	0,13

Измерения проводились при температуре 25°C . Относительная ошибка в определении чисел переноса протонов составляет 2%.

Как видно из приведенных в табл. 1 экспериментальных данных, число переноса протона в растворах HCl с ростом концентрации уменьшается, а число переноса ионов H_3O^+ увеличивается, в растворах же KOH , наоборот, доля электрического тока, переносимая протонами («дырками»), с ростом концентрации раствора увеличивается, а ионами OH^- — уменьшается.

Приемлемое объяснение полученных зависимостей можно найти, основываясь на различии во взаимодействии протона с молекулой воды в растворах кислот и гидроокисей при увеличении концентрации этих растворов. Известно, что ион водорода в растворах кислот существует в виде иона H_3O^+ . Перемещение данного иона, как уже отмечалось выше, может происходить как обычным путем, так и путем перескока протона из иона H_3O^+ к соседней молекуле воды (аномальным путем). В разбавленных растворах ион H_3O^+ окружен большим количеством молекул воды, в том числе и наиболее благоприятно ориентированных относительно иона H_3O^+ для перескока протона. И, как следует из экспериментальных данных (число переноса протона равно 0,83, а число переноса ионов H_3O^+ равно 0,04 при концентрации HCl , равной 1 г-экв/л), условия для аномального механизма движения протонов в разбавленных растворах кислот наиболее благоприятны и перемещение протонов происходит в основном аномальным путем. С ростом концентрации раствора HCl количество свободных молекул воды будет уменьшаться, что приведет к уменьшению вероятности аномальных перескоков протонов, и, следовательно, к увеличению числа протонов, перемещающихся обычным путем в составе комплекса H_3O^+ .

Что касается раствора КОН, то «эстафетно-дырочный» механизм перемещения протона осуществляется в этих растворах предпочтительно через молекулы воды, входящие в гидратную оболочку катионов (³). Поэтому условия для перескока протона в этом случае с ростом концентрации раствора должны быть более благоприятными. Это положение и подтверждается увеличением числа переноса протона («дырки») с ростом концентрации раствора КОН.

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

Поступило
17 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. П. Константинов, В. П. Трошин, ЖПХ, т. 35, № 11, 2420 (1962). ² В. П. Трошин, Э. В. Звягина, Электрохимия, т. 10, № 4, 661 (1974). ³ В. П. Трошин, Э. В. Звягина, ДАН, т. 213, № 4, 899 (1973).