МЕХАНИЗМ АНОМАЛЬНОЙ ИОННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

А. В. Измайлов

Высокое значение электропроводности иона водорода и иона гидроксила в гидроксилсодержащих растворителях, в частности в воде, давно привлекало внимание исследователей. Для его объяснения много лет назад был предложен механизм проводимости, аналогичный схеме Гротгуса [1].

Эта точка зрения была развита более подробно в последнее время на основе современных представлений о структуре воды и природе водородного иона в растворе [2—6].

Так, Бернал и Фаулер [3] объясняют ненормально высокую подвижность ионов водорода и гидроксила в водных растворах тем, что на обычную электролитическую проводимость здесь накладывается гротгусовская передача протона вдоль цепи молекул воды в направлении электрического поля.

Вследствие большой склонности молекул воды присоединять протон (свободная энергия гидратации протона приблизительно равна 250 ккал) в водных растворах кислот происходит образование ионов гидроксония H_3O^+. Ввиду того что каждый ион H_3O^+ окружен со всех сторон молекулами воды, ион гидроксония может вновь передать протон другой молекуле воды. На основании известных данных о структуре молекулы воды было подсчитано, что от иона H_3O^+ к молекуле воды протону необходимо пройти расстояние $0{,}86 \cdot 10^{-8}$ см, причем в результате положительный заряд перемещается на $3{,}1 \cdot 10^{-8}$ см [10].

Эта передача протона заключается в быстром чередовании образования и разрушения водородных связей, переходящих от одних молекул воды к другим. Это можно пояснить следующей схемой

$$H_2OH^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H \cdot H_2O^+.$$

Та же картина имеет место и в случае водных растворов оснований с той лишь разницей, что здесь переход протона от молекулы к молекуле воды совершается за счет собственного протона молекулы воды, который, естественно, связан прочнее, чем протон в ионе гидроксония. Благодаря этому подвижность ионов OH^- значительно меньше, чем у H_3O^+. Этот переход можно пояснить следующей схемой:

$$HO^- + H_2O \rightarrow HOH + OH^-.$$

В первом случае протон переходит от иона OH^- к молекуле воды, а во втором — от молекулы воды к иону OH^-.

Таким образом, положительный заряд будет переноситься за короткий промежуток времени на значительное расстояние. При наложении разности потенциалов в водных растворах кислот и оснований, наряду с обычными перемещениями всех присутствующих ионов, весьма вероятным является и прототропный механизм проводимости, т. е. наложение цепного механизма электропроводности на обычный электролитический.

Для подтверждения такого механизма аномальной ионной электропроводности может оказаться весьма полезным рассмотрение зависимости электропроводности от температуры. Так как электропроводность иона зависит от скорости его движения, то для выяснения зависимости электропроводности от температуры естественно воспользоваться уравнением Аррениуса в виде следующей зависимости

$$\lg \varkappa = B - \frac{E}{2{,}3RT},$$

где $\varkappa$ — удельная электропроводность; B — константа, которую в сравнительно узком интервале можно считать не зависящей от температуры; E — энергия активации процесса, определяющего скорость движения ионов.

Определенные графически величины энергии активации электропроводности для различных растворов кислот и оснований приведены в таблице.

Наименование водных растворов	Концентрация	Температурный интервал в °С	E по электропроводности в калориях	Литературные источники
HNO_3	0,05 моль/л	0 ÷ 50	2610	[7]
	0,1	0 ÷ 50	2500	
	0,2	0 ÷ 35	2610	
HCl	0,1 моль/л	0 ÷ 35	2830	[7]
	0,05	0 ÷ 35	2650	
	0,2	18 ÷ 35	2560	
	0,5	18 ÷ 35	2012	
	1	18 ÷ 35	2310	
H_2SO_4	100 г/л	40 ÷ 50		
		55 ÷ 70	1165	[8]
	150	55 ÷ 70	1435	
	200	55 ÷ 70	1555	
	250	55 ÷ 70	1660	
H_3PO_4	0,1558 моль/л	25 ÷ 75	765	[9]
	1,068	25 ÷ 75	820	
	3,208	25 ÷ 75	915	
	5,139	25 ÷ 75	1320	
	7,695	25 ÷ 75	1780	
	10,41	25 ÷ 75	2480	
NaOH	0,02 моль/л	18 ÷ 100	2330	[7]
	0,05	18 ÷ 100	2380	
	1	0 ÷ 100	2720	
KOH	0,1 моль/л	18 ÷ 50	2495	[7]
	0,5	18 ÷ 50	1910	
	0,7	18 ÷ 50	2480	
LiOH	1 моль/л	18 ÷ 50	2480	[7]

Энергия активации вязкостного процесса для воды, согласно данным [10], характеризуется величиной 3800 кал при 25°.

Из приведенной таблицы следует, что энергия активации электропроводности водных растворов значительно ниже 3800 кал. Низкая величина энергии активации процесса электропроводности показывает, что аномальная электропроводность ионов H^+ и OH' обуславливается наличием двух механизмов проводимости: ионного и прототропного.

Ионный механизм — это перенос электричества за счет передвижения самих ионов к электроду, где главную роль играет вязкость раствора. Энергия активации такого процесса составляет 3800 кал и выше.

Прототропный механизм — это цепной процесс передачи протона от одной молекулы к другой, требующий значительно меньшей энергии активации. Низкое значение энергии активации этого процесса объясняется тем, что нет энергетического выигрыша при закреплении протона у определенной молекулы воды, вследствие равенства энергии связи протона с H_2O и статистического равенства энергетического уровня окружающих молекул H_2O.

Оба механизма примерно равновероятны.

Преобладание каждого из указанных выше механизмов в процессе электропроводности будет определяться не только величиной энергии активации каждого из них. Помимо энергии активации вероятность прототропного механизма будет определяться и наличием ионов, способных к нему. Например, в растворах кислот HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 доля участия прототропного механизма различна в соответствии с количеством H^+ ионов в каждой из них (см. таблицу).

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность проф. С. В. Горбачеву за ценные советы и дискуссию по этому вопросу.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
22.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Дол, Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОНТИ, 1937.
2. E. Hückel, Zs. Elektrochem., 34, 546, 1928.
3. H. Bernal, R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 515, 1933.
4. H. Wannier, Ann. Phys., 24, 545, 569, 1935.
5. A. E. Stearn, H. Eyring, Journ. Chem. Phys., 5, 113, 1937.
6. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ГИИЛ, М., 1948.
7. Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, т. 4, 1930.
8. S. Skowronski, Eu. Reinoso, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 52, 205, 1927.
9. И. В. Смирнов, Диссертация, М., 1948.
10. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ГИИЛ, М., 1951.