

О. Я. САМОИЛОВ

К МЕХАНИЗМУ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ИОНА ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 29 XII 1953)

Известно, что избыточные по сравнению с составом молекулы H_2O протоны, которые имеются в водных растворах кислот, не закреплены за определенными молекулами воды с образованием ионов H_3O^+ , а постоянно перемещаются от одной молекулы к другой (1). При этом каждый раз протон попадает внутрь одной из двух незанятых протонами электронных орбит молекулы воды — в один из двух ее отрицательных полюсов. Образование иона H_3O^+ представлено на рис. 1.

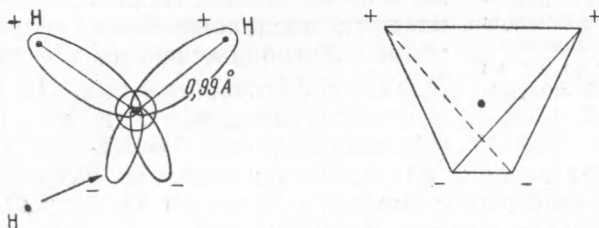


Рис. 1. Модель молекулы воды (2), образование иона H_3O^+

В основном следуя Бьерруму (2), можно оценить среднее время пребывания избыточного протона в одной молекуле воды — среднюю продолжительность «жизни» иона H_3O^+ . Если это время обозначить τ' , то по теории броуновского движения (3) коэффициент диффузии иона водорода в растворе

$$D = \frac{\bar{\xi}^2}{6\tau'}, \quad (1)$$

где ξ — перемещение протона, соответствующее одному перескоку ($\bar{\xi}$ соответствует смещению броуновской частицы за время τ'). С другой стороны, $D = qkT$, где k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, q — подвижность частицы, определяемая как коэффициент в соотношении для скорости (v) частицы, двигающейся в сопротивляющейся среде под действием силы f : $v = qf$. В частном случае, когда f — сила, действующая на ион,двигающийся в электрическом поле при градиенте $E = 1$ в/см, $Fv = U$, где U — электрохимическая подвижность иона, F — число Фарадея. $q = U/Ff$ и

$$D = \frac{UkT}{Ff}. \quad (2)$$

Из (1) и (2) имеем

$$\tau' = \frac{\bar{\xi}^2 Ff}{6UkT}. \quad (3)$$

Соотношения (1), (2), (3) относятся к перемещению иона водорода, связанному с перескоками протонов. Однако ион водорода перемещается и как ион H_3O^+ . В связи с этим электрохимическая подвижность иона водорода (U_{H^+}) складывается из подвижности иона H_3O^+ и подвижности, связанной с перескоками протонов (4). Предполагая, что электрохимическая подвижность иона H_3O^+ как целого равна электрохимической подвижности иона K^+ (радиусы этих однозарядных катионов весьма близки), получаем для U в соотношении (3) $U = U_{\text{H}^+} - U_{\text{K}^+}$. При 25° $U = 275,5$.

Среднее перемещение протона, соответствующее одному перескоку, приблизительно равно среднему расстоянию между ближайшими молекулами воды (при 25° $2,9 \text{ \AA}$). Действительно, для того чтобы обеспечить перемещение протона в направлении поля, к перескоку протона (перемещению от иона H_3O^+ к отрицательному полюсу соседней молекулы воды, равному, очевидно, расстоянию между ближайшими молекулами воды без удвоенного расстояния $\text{O}-\text{H}$ внутри одной молекулы, т. е. $2,9 - 2 \cdot 0,99 = 0,9 \text{ \AA}$) должен добавиться либо поворот иона H_3O^+ либо другой механизм, дающий возможность следующему перескоку совершиться опять в направлении поля. Поэтому приблизительно $\bar{\xi}^2 = (2,9 \text{ \AA})^2$. Однако значение $\bar{\xi}^2$ можно указать более точно. На рис. 2 приведена схема двух последовательных перескоков протонов. Легко подсчитать, что расстояние AB (равное $\bar{\xi}$) составляет $2,42 \text{ \AA}$. Подставляя полученные значения U и $\bar{\xi}$ в соотношение (3), находим, что $\tau' = 1,3 \cdot 10^{-12}$ сек.

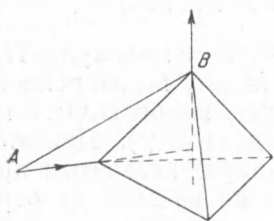


Рис. 2. Схема двух последовательных перескоков протонов. A — вершина соседнего тетраэдра (один из полюсов соседней молекулы воды)

Представляет интерес сопоставить найденное значение τ' со средним временем пребывания молекул воды во временных положениях равновесия в воде τ , а также, главным образом, с периодом колебаний τ_0 молекул воды, находящихся во временных положениях равновесия. τ_0 можно найти из спектров комбинационного рассеяния света водой. В этом спектре с колебаниями молекул во временных положениях равновесия связана частота $\Delta\nu$ с волновым числом примерно 150 см^{-1} (5). Рассеяние при $\approx 150 \text{ см}^{-1}$ представляет собой смещенную частоту 210 см^{-1} , наблюдаемую в случае льда и связанную с колебаниями молекул воды около положений равновесия в его структуре. $\Delta\nu = c \cdot 150 \text{ см}^{-1} = 4,5 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1} \cdot c$. Энергия осциллятора

$$E_n = h\omega_0(n + 1/2). \quad \Delta E = h\omega_0 = h\Delta\nu,$$

следовательно, $\Delta\nu = \omega_0$ (собственная частота колебаний молекул около положений равновесия) и $\tau_0 = 2\pi / \omega_0 = 2\pi / \Delta\nu = 1,4 \cdot 10^{-12}$ сек.

Близость значений τ' и τ_0 указывает на то, что перескоки протонов связаны с колебаниями молекул воды (как целого) около положений равновесия в структуре воды*. При перемещении иона водорода в водных растворах, вероятно, осуществляется механизм, предложенный Латимером для объяснения диэлектрических свойств льда и воды (6). Согласно Латимеру, два последовательных перескока протона (к некоторой молекуле воды и от нее) совершают различные протоны: в молекулу воды с образованием иона H_3O^+ попадает один

* Вряд ли можно, как это делает Латимер (6), связывать перескоки протонов с частотой колебаний OH ($3200-3400 \text{ см}^{-1}$), только сравнительно немного отличающейся от частоты OH в водяном паре (изолированные молекулы). Частота 150 см^{-1} , связанная со взаимодействием молекул воды в воде, отсутствует в спектре водяного пара.

протон, а ион H_3O^+ теряет не тот же самый, а другой протон. Этот обмен протонов, согласно Латимеру, обеспечивает ориентацию диполей в электрическом поле. Для объяснения диэлектрических свойств льда и воды схема Латимера, конечно, не может быть принята: обмен протонов эквивалентен вращению в направлении, обратном тому, которое должно было бы иметь место под действием поля. Однако обмен протонов заменяет поворот иона H_3O^+ , необходимый для переноса протона. При перемещении иона водорода в водных растворах обмен протонов, вероятно, накладывается на вращение*.

Ове Берг пришел к выводу⁽⁸⁾, что процессом, определяющим скорость переноса протона в растворах кислот, является ориентация молекул воды и ионов H_3O^+ . Однако результаты Ове Берга неубедительны прежде всего в связи с тем, что для сопоставления выведенных уравнений с экспериментальными данными используется не часть электрохимической подвижности иона водорода, связанная с перескоками протонов, а вся подвижность.

Для оценки τ можно использовать найденное экспериментально Ваном⁽⁹⁾ значение энергии активации самодиффузии молекул воды $E = 4,6$ ккал/моль, $\tau = \frac{1}{2} \tau_0 e^{E/RT}$ и при 25° $\tau = 1,7 \cdot 10^{-9}$ сек.

Из того, что величина τ' весьма мала ($\tau' \ll \tau$), следует, что ионы водорода в водных растворах кислот представляют собой как бы некоторый „протонный газ“, распределенный по полюсам молекул воды. Дармуа полагает⁽¹⁰⁾, что в водных растворах кислот избыточные протоны находятся вне молекул воды — колеблются в промежутках между молекулами. Такое предположение весьма мало вероятно: вряд ли протоны могут оставаться вне электронных оболочек молекул воды.

Сравнивая результаты измерения самодиффузии в воде с применением в качестве индикаторов $\text{H}^1\text{N}^2\text{O}^{16}$, $\text{H}^1\text{N}^3\text{O}^{16}$ и H^2O^{18} , Ван⁽⁹⁾ пришел к выводу, что в воде отсутствует быстрый механизм переноса протонов, свойственный водным растворам кислот. Это и понятно. В растворах кислот перенос протона связан с процессом $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$, тогда как в воде перенос протона требует ионизации молекул: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. Ясно, что второй процесс обладает значительно большей энергией активации, чем первый.

Можно оценить среднее время τ'' , через которое каждая молекула воды претерпевает ионизацию. Нетрудно показать, что

$$\frac{\tau'}{\tau''} = \frac{n}{N},$$

где n — число H^+ -ионов, содержащихся в N молях воды вследствие частичной ионизации. В самом деле, поскольку каждый перемещающийся в чистой воде протон образовался за счет ионизации какой-либо молекулы воды, легко видеть, что каждая молекула воды за 1 сек. становится ионом H_3O^+ (вследствие попадания в нее избыточного протона) в среднем $1/\tau''$ раз. Каждый раз в этом состоянии молекула пребывает время τ' . Следовательно, за 1 сек. молекула, в среднем, в состоянии иона H_3O^+ пребывает время τ'/τ'' и $\tau'/\tau'' = n/N$. Так как концентрация ионов водорода в воде при 25° составляет $1,004 \cdot 10^{-7}$ г-ионов/л, то при 25° $\tau'' = 0,74 \cdot 10^{-3}$ сек. Таким образом, $\tau'' \gg \tau'$, в связи с чем при измерении самодиффузии в воде и не обнаруживается быстрого переноса протонов, свойственного водным растворам кислот.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
25 XII 1953

* В связи с этим следует отметить результаты исследования структуры льда при помощи дифракции нейтронов (?).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. Я. Самойлов, ДАН, 81, 641 (1951). ² N. Bjerrum, Dan. Mat. Fys. Medd., 27, No. 1, 44 (1951). ³ Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд. АН СССР, 1948, стр. 247—252, 332. ⁴ I. J. Macdonald, Trans. Farad. Soc., 43, 674 (1947). ⁵ I. H. Hibben, J. Chem. Phys., 5, 166 (1937); P. Cross, J. Burnham, P. A. Leighton, J. Am. Chem. Soc., 59, 1134 (1937). ⁶ W. M. Latimer, Ghem. Rev., 44, 59 (1949). ⁷ E. O. Wollan, W. L. Davidson, C. G. Shull, Phys. Rev., 75, 1348 (1949). ⁸ T. G. Owe Berg, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 50, 247 (1953). ⁹ Jui Hsin Wang, C. V. Robinson, J. S. Edelman, J. Am. Chem. Soc., 75, 466 (1953). ¹⁰ E. Darmois, Bull. Soc. Chim., No. 9—10, 609 (1951).