

УДК 544.623

В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АНОМАЛЬНУЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ПРОТОНА В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ИОДОВОДОРОДА

На основании собственных и литературных экспериментальных данных получены и проанализированы предельные молярные электрические проводимости протона ($\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$) в *n*-спиртах от метанола до *n*-пентанола при 5—55 °С. Предложен метод деления величин $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$ на гидродинамическую ($\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{гидр}}$) и прототропную (эстафетную) ($\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}}$) составляющие. Приведена схема предполагаемого механизма переноса протона в изученных *n*-спиртах по эстафетному механизму. Установленная осцилляция на зависимости доли эстафетной (гидродинамической) составляющей ($\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}}/\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$) от числа атомов углерода в молекуле спирта связывается с явлением поворотной изомерии в *n*-спиртах.

ВВЕДЕНИЕ. Интерес к изучению электрической проводимости (ЭП) протона в протолитических растворителях, в первую очередь в воде, связан как с загадочностью её аномально высокой величины, так и с практической значимостью в химических, физических и биологических процессах. Аномально высокая ЭП протона имеет место и в других протолитических растворителях, в частности в спиртах [1]. Она обусловлена специфическим механизмом переноса протоном зарядов [2]. По природе носителей заряда в электролитных растворах различают три основных типа ЭП [3]: гидродинамический (ион-миграционный), прототропный (эстафетный или гроттгусовский) и электронный. Наиболее часто в электролитных системах реализуются два первых механизма. Прототропный механизм ЭП, который чаще всего встречается в протолитических растворителях, энергетически более выгоден [3], чем гидродинамический и связан с передачей протона от одной молекулы растворителя к другой. Прототропный механизм ЭП в электролитных системах нередко реализуется одновременно с гидродинамическим. При рассмотрении прототропного механизма принципиальным является вопрос о выборе конкретного состава базового сольвата протона, поскольку даже в наиболее изученных водных растворах он остается актуальным. В качестве конкретного базового для наших условий был выбран наиболее простой, широко используемый во многих задачах физической химии, сольват состава MH^+ (где М — молекула протолитического растворителя).

Специфичность механизма переноса зарядов под действием электрического поля состоит в учете движения иона MH^+ как путем его гидродинамической диффузии ($\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{гидр}}$), так и за счет

эстафетной передачи протона от иона MH^+ к молекуле растворителя ($\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}}$). С учетом сказанного предельную молярную электрическую проводимость (ПМЭП) протона ($\lambda_i^0(\text{MH}^+)$) можно представить как сумму гидродинамической и прототропной (эстафетной) составляющих:

$$\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}} = \lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{гидр}} + \lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}} \cdot (1)$$

Несмотря на значительную важность проблемы и на успехи, достигнутые в изучении прототропного механизма передачи протона [4, 5], на сегодня даже в наиболее исследованном растворителе — воде, относительно последнего нет единого мнения, а предложенные модели [4—6] существенно различаются исходными предпосылками, внутренне противоречивы, не дают удовлетворительного объяснения многим экспериментальным фактам и нередко приводят к противоположным выводам. Непростым в разрешении является и вопрос об оценке вкладов от различных механизмов в общий перенос тока протоном в растворе. Для определения относительного вклада от гидродинамического и прототропного механизмов переноса тока в электролитных протонсодержащих системах предложен ряд критериев, которые являются не всегда строгими или содержат трудно определяемые параметры [1—3].

Представляется целесообразным сравнить аномальные подвижности протона в воде и *n*-спиртах, установить общие закономерности и найти индивидуальные особенности и их изменение под влиянием температуры и растворителя. Выбор воды обусловлен наилучшей изученностью протонного переноса в ней.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В настоящей работе приведены результаты

© В.И. Булавин, И.Н. Вьюнник, 2011

Т а б л и ц а 1

Значения предельной молярной электрической проводимости (λ^0) НИ в *n*-спиртах

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda^0 \cdot 10^4, \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$								
	Метанол	Этанол	<i>n</i> -Пропанол	<i>n</i> -Бутанол	<i>n</i> -Пентанол	<i>n</i> -Гексанол	<i>n</i> -Гептанол	<i>n</i> -Октанол	<i>n</i> -Нонанол
5	158.0 ± 0.49	60.5 ± 0.22	28.7 ± 0.14	18.9 ± 0.12	12.2 ± 0.10	8.86 ± 0.10	4.2 ± 0.12	2.7 ± 0.11	1.8 ± 0.10
15	182.6 ± 0.57	74.5 ± 0.26	36.1 ± 0.16	24.6 ± 0.13	17.1 ± 0.11	12.9 ± 0.12	6.6 ± 0.13	4.0 ± 0.13	2.9 ± 0.11
25	207.1 ± 0.65	91.1 ± 0.30	46.9 ± 0.19	32.4 ± 0.15	23.2 ± 0.13	18.6 ± 0.13	9.3 ± 0.14	5.6 ± 0.14	4.3 ± 0.13
35	235.4 ± 0.75	109.8 ± 0.35	58.4 ± 0.21	41.2 ± 0.17	30.1 ± 0.15	25.6 ± 0.15	12.4 ± 0.16	7.0 ± 0.16	5.0 ± 0.14
45	262.8 ± 0.86	130.1 ± 0.40	72.1 ± 0.25	53.2 ± 0.20	38.0 ± 0.17	30.6 ± 0.17	15.8 ± 0.18	7.8 ± 0.18	5.4 ± 0.16
55	289.7 ± 0.94	153.3 ± 0.47	86.3 ± 0.28	65.8 ± 0.23	46.7 ± 0.18	37.3 ± 0.19	19.0 ± 0.20	8.5 ± 0.21	5.9 ± 0.17

выполненного нами кондуктометрического исследования растворов НИ в *n*-спиртах от метанола до *n*-нонанола при 5—55 °С. Концентрация растворов НИ в *n*-спиртах составляла $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Иодоводород получали и очищали, как описано в работе [7]. Из концентрационной зависимости ЭП определили ПМЭП иодоводорода в *n*-спиртах по описанной методике [8]. Результаты расчета ($\lambda^0(\text{НИ})$) приведены в табл. 1. Дисперсия аппроксимации ($\delta\lambda^0$) составляла от $5 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ См·м²·моль⁻¹. Из табл. 1 видно, что величины $\lambda^0(\text{НИ})$ возрастают в каждом из изученных спиртов с ростом температуры и уменьшаются с увеличением числа атомов углерода в молекуле спирта. Подобные зависимости от температуры были установлены нами ранее для $\lambda^0(\text{НСI})$ [9] и для $\lambda^0(\text{НВr})$ [8] в *n*-спиртах.

Как известно, более информативными характеристиками ионов в растворе являются не суммарные, а ионные величины λ_i^0 . Для определения ионных составляющих ПМЭП в *n*-спиртах от метанола до *n*-пентанола при 5—55 °С использовали суммарные величины $\lambda^0(\text{НИ})$ (табл. 1) и $\lambda_i^0(\Gamma^-)$, найденные делением на ионные составляющие пополам величины $\lambda^0(\text{CsI})$ [10—13]. Для *n*-спиртов выше *n*-пентанола в литературе необходимые данные отсутствуют. В табл. 2 приведены $\lambda_i^0(\Gamma^-)$ и $\lambda_i^0(\text{МН}^+)_{\text{сум}}$ в *n*-спиртах от метанола до *n*-пентанола при 5—55 °С. Там же представлены для сравнения и литературные данные величин λ_i^0 для этих же ионов при 25 °С. В спиртах с более высокой, чем у *n*-пентанола, молярной массой значения $\lambda_i^0(\Gamma^-)$ и $\lambda_i^0(\text{МН}^+)$ в литературе отсутствуют. Значения ПМЭП указанных ионов хорошо соответствуют литературным данным. Расхождение составляет не более 4 %.

Как показывает анализ данных табл. 1 и 2, характер политерма $\lambda_i^0(\text{МН}^+)_{\text{сум}}$ и $\lambda_i^0(\Gamma^-)$ качественно согласуется с характером политерма $\lambda^0(\text{НИ})$. При этом преобладающий вклад в суммарную проводимость НИ вносит протон, для которого величины $\lambda_i^0(\text{МН}^+)_{\text{сум}}$ в *n*-спиртах (метанол – *n*-пентанол) в интервале температур 5—55 °С более чем в 2 раза превышают значения $\lambda_i^0(\Gamma^-)$. Полученные данные по $\lambda_i^0(\text{МН}^+)_{\text{сум}}$ в *n*-спиртах подтверждают мнение [1, 2] об аномальной подвижности протона в *n*-спиртах.

Обычно для определения количественной характеристики аномальной подвижности протона используют уравнение (1), в соответствии с которым для водных растворов запишем:

$$\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}} = \lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{сум}} - \lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}} \quad (2)$$

При этом гидродинамическая составляющая приравнивается: $\lambda_i^0(\text{K}^+) = \lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$ так как радиусы этих ионов близки [2, 15].

Следуя логике [15], приравнять гидродинамическую составляющую $\lambda_i^0(\text{МН}^+)_{\text{сум}}$ в *n*-спиртах к $\lambda_i^0(\text{K}^+)$ некорректно ввиду того, что радиусы молекул неводных растворителей значительно отличаются от радиуса катиона K^+ . В связи с этим для подобных электролитных систем были предложены другие подходы [3]. Достаточно строгим критерием определения гидродинамической и прототропной составляющих переноса протона в неводных растворах является определение чисел переноса [3]. Однако их нахождение в неводных растворах является сложной экспериментальной задачей.

В монографии [15] описан метод расчета гидродинамической составляющей $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$ на основании данных по коэффициентам самодиффузии молекул воды (D^*):

Т а б л и ц а 2

Значения ПМЭП протона ($\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$), ионид-иона ($\lambda_i^0(\Gamma^-)$), гидродинамической ($\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{гидр}}$), прототропной ($\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}}$) составляющих суммарной проводимости протона и $\alpha_{\text{эст}}$ в *n*-спиртах *

<i>t</i> , °C	Метанол	Этанол	<i>n</i> -Пропанол	<i>n</i> -Бутанол	<i>n</i> -Пентанол
$\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}} \cdot 10^4$, СМ·М ² ·МОЛЬ ⁻¹					
5	110.7	43.1	20.2	13.4	9.0
15	127.9	52.7	26.0	17.4	12.4
25*	<u>144.4</u>	<u>63.9</u>	<u>32.8</u>	23.1	16.8
	146.1 [15]	62.8 [15]	34.2 [1]		
35	165.1	76.5	39.9	29.1	21.8
45	183.0	91.1	49.1	37.9	27.5
55	201.8	107.1	58.8	46.6	33.7
$\lambda_i^0(\Gamma^-) \cdot 10^4$, СМ·М ² ·МОЛЬ ⁻¹					
5	47.3	17.4	8.50	5.5	3.2
15	54.7	21.8	10.1	7.2	4.7
25*	<u>62.7</u>	<u>27.2</u>	<u>14.1</u>	<u>9.3</u>	6.4
	62.6 [15]	27.0 [15]	13.7 [15]	9.52 [15]	
35	70.3	33.3	18.5	12.1	8.3
45	79.8	39.0	23.0	15.3	10.5
55	87.9	46.2	27.5	19.2	13.0
$\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{гидр}} \cdot 10^4$, СМ·М ² ·МОЛЬ ⁻¹					
5	65.4	26.8	12.0	8.33	5.4
15	77.0	32.7	15.8	11.0	7.6
25	89.0	39.4	20.3	14.4	10.5
35	102.9	47.0	25.0	18.1	13.8
45	115.1	55.6	31.3	23.3	17.7
55	128.7	65.2	37.9	28.6	21.9
$\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}} \cdot 10^4$, СМ·М ² ·МОЛЬ ⁻¹					
5	45.3	16.3	8.2	5.1	3.6
15	50.9	20.0	10.2	6.4	4.8
25	55.4	24.5	12.5	8.7	6.3
35	62.2	29.5	14.9	11.0	8.0
45	67.9	35.5	17.8	14.6	9.8
55	73.1	41.9	20.9	18.0	11.8
$\alpha_{\text{эст}}$, %					
5	40.9	37.8	40.6	34.9	39.9
15	39.8	38.0	39.2	36.4	38.6
25	38.4	38.3	38.1	37.7	37.5
35	37.8	38.6	37.3	39.7	36.7
45	37.1	39.0	36.3	41.3	35.6
55	36.2	39.1	35.5	43.8	35.0

* Для 25 °C в числителе приведены экспериментальные значения, в знаменателе — литературные данные.

$$\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}} = \frac{D^* F^2}{RT}, \quad (3)$$

где *R* — универсальная газовая постоянная; *F* — число Фарадея; *T* — температура, К. Однако данные по коэффициентам самодиффузии для неводных растворителей при различных температурах либо отсутствуют, либо сильно разнятся между собой, что также усложняет применение уравнения (3).

Предполагая равенство энергий активации ($E_{\eta_0}^{\neq}$) вязкого течения и ионной миграции ($E_{\lambda_i}^{\neq}$), а также независимость от температуры величин *A* и $E_{\eta_0}^{\neq}$, авторы работы [1] рассчитали прототропную составляющую $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}}$ подвижности протона в *n*-спиртах по уравнению, аналогичному уравнению Аррениуса:

$$\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}} = A \exp\left(-\frac{E_{\eta_0}}{RT}\right). \quad (4)$$

Величину *A* в работе [1] находили путем подстановки в уравнение (4) экспериментальных значений $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}}$ для метанола, этанола и *n*-пентанола при нескольких температурах, а также $E_{\eta_0}^{\neq}$ этих спиртов.

Гидродинамическую составляющую подвижности иона в бесконечно разбавленном растворе можно с некоторым приближением оценить с помощью уравнения закона Стокса:

$$\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{гидр}} = \frac{|z|eF}{f\pi\eta_0 r_i}, \quad (5)$$

где η_0 — динамическая вязкость растворителя; *r_i* — радиус иона; $|z|e$ — заряд иона; *f* — гидродинамический коэффициент, равный для условий: скольжения — 4, прилипания — 6.

В табл. 3 приведены значения гидродинамической составляющей иона H_3O^+ ($\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$), рассчитанные по уравнению (5). Там же даны значения $\lambda_i^0(\text{K}^+)$ [16], $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{сум}}$ и при 5—55 °C [16].

При расчете $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$ по уравнению (5) *r_i* (H_3O^+) приравнивали к радиусу молекулы воды, найденному из данных по плотности. Данные по плотности и вязкости воды взяты из справочника [16]. Коэффициент *f* в уравнении (5) принимали равным 4. Значения прототропной составляющей $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}}$ вычисляли по уравнению (2). В табл. 3 представлена величина $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}}$ и ее вклад ($\alpha_{\text{эст}}$) в общую проводимость протона, рассчитанный по уравнению (6):

$$\alpha_{\text{эст}} = \frac{\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}}}{\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{сум}}}. \quad (6)$$

Т а б л и ц а 3

Суммарная ПМЭП иона H_3O^+ ($\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{сум}}$), гидродинамическая ($\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$) и прототропная ($\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}}$) составляющие ($\cdot 10^4$, $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) и $\alpha_{\text{эст}}$ в воде при 5—55 °С

t , °С	$\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{сум}}$ [16]	$\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$ (ур. (5))	$\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}}$ (ур. (1) и (5))	$\lambda_i^0(\text{K}^+)$ [16]	$\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст1}}$ $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}} = \lambda_i^0(\text{K}^+)$	$\alpha_{\text{эст}}$	$\alpha_{\text{эст1}}$
						%	
5	250.4	50.6	199.8	46.8	203.6	79.8	81.3
15	300.6	67.4	233.2	59.8	240.8	77.6	80.1
25	349.4	86.1	263.3	73.6	275.8	75.4	78.9
35	396.3	106.4	289.9	88.1	308.2	73.2	77.8
45	441.0	128.4	312.6	103.4	337.6	70.9	76.6
55	483.2	151.9	331.3	119.2	364.0	68.6	75.3

Сопоставление полученных данных по $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$ с данными по $\lambda_i^0(\text{K}^+)$ показывает их удовлетворительную согласованность. Обращает на себя внимание тот факт, что с использованием гидродинамического коэффициента $f=6$ (уравнение (5)) и структурного радиуса молекулы воды ($r_{\text{H}_2\text{O}} = 1.38 \cdot 10^{-10}$ м) при 25 °С нами получены значения для $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}} = 89.8 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}} = 259.6 \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, близкие к рассчитанным по уравнениям (1) и (5) (табл. 3). Представляется, что полученные нами данные по составляющим ЭП протона в воде более физичны.

Использование в качестве гидродинамической составляющей величины $\lambda_i^0(\text{K}^+)$ является не вполне обоснованным, особенно в широком диапазоне параметров состояния (T , P), поскольку энергия активации и температурные коэффициенты ЭП для бесконечно разбавленных растворов кислот ниже, чем для солей [15]. При расчете в других растворителях отпадает необходимость поиска катиона, аналогичного катиону K^+ для воды. Радиусы базового иона Mn^+ и молекулы растворителя M реально близки в отличие от катиона K^+ . Практическое равенство размеров частиц H_3O^+ и H_2O реально обуславливает близость энергий активации вязкого течения воды и ионной миграции иона H_3O^+ .

Несмотря на некорректность уравнения Стокса для описания гидродинамической составляющей ПМЭП протона, представляется, что полученные величины более обоснованы, чем в случае их равенства $\lambda_i^0(\text{K}^+)$. При таком подходе улучшается модель, поскольку, в отличие от катиона K^+ , размер которого с варьированием температуры мало изменяется, в то время как радиус молекулы растворителя, а значит и иона Mn^+ , найденный из

плотности, будет изменяться в большей степени.

Как видно из табл. 3, составляющие $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}}$ и $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$ с ростом температуры увеличиваются, в то время как их относительные вклады в общую ЭП протона имеют противоположный характер: вклад прототропной составляющей с ростом температуры падает, а гидродинамической — соответственно растет. Таким образом, используя уравнения (1) и (5), можно рассчитать гидродинамическую и прототропную составляющие ЭП протона в неводных растворах. В табл. 2 представлены результаты расчета $\lambda_i^0(\text{Mn}^+)_{\text{гидр}}$ и $\lambda_i^0(\text{Mn}^+)_{\text{сум}}$ в n -спиртах от метанола до n -пентанола при 5—55 °С, а в табл. 4 — в апротонных и некоторых протонных растворителях при 25 °С. Расчет указанных в табл. 4 величин производили по уравнениям (1) и (5) по описанной для водных растворов процедуре. Сопоставление рассчитанных величин $\lambda_i^0(\text{Mn}^+)_{\text{гидр}}$ и $\lambda_i^0(\text{Mn}^+)_{\text{сум}}$ для апротонных растворителей указывает на их значительные расхождения (табл. 4, колонки 5 и 6).

Распространяя результаты ИКС-исследования непрерывного поглощения растворов кислот в ДМСО [17] на другие апротонные растворители, значительные расхождения расчетных $\lambda_i^0(\text{Mn}^+)_{\text{гидр}}$ и экспериментальных величин $\lambda_i^0(\text{Mn}^+)_{\text{сум}}$ можно объяснить различной природой сольватных структур в протонных и апротонных растворах кислот. В противоположность воде и метанолу в растворах в ДМСО сетка Н-связей $(\text{CH}_3)_2\text{SO}\cdots\text{H}\cdots\text{OS}(\text{CH}_3)_2$ не испытывает напряжений, обусловленных ее взаимодействием с молекулами растворителя или с анионами кислот. По данным работы [17, с. 302], в ДМСО легко реализуется достаточно большое количество вполне определенных энергетически выгодных расстояний и ориентаций, а значит и ста-

Т а б л и ц а 4

Сравнение расчетных (по уравнению (5)) и экспериментальных значений $\lambda_i^0(\text{MH}^+) \cdot 10^4$ ($\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) в неводных растворителях при 25 °С

Растворитель	η , мПа·с	ρ , г/см ³	$r_s \cdot 10^{10}$, м	$\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$ [14]	$\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{гидр}}$ (расчет)
	[14]				
Формаид	3.302	1.1294	2.51	10.5	18.4
ДМФА	0.796	0.99824	3.13	35.0	62.4
Ацетон	0.303	0.7844	3.09	89.5	163.6
Метановая кислота	1.621	1.2131	2.47	79.8	38.1
Ацетонитрил	0.3415	0.7768	2.76	99.0	162.4
ДМСО	1.998	1.0955	3.05	15.6	25.1
Нитрометан	0.612	1.1313	2.78	65.0	90.0
Нитробензол	1.838	1.1985	3.44	21.5	24.2
Пропиленкарбонат	2.510	1.1998	3.23	11.5	18.9
Этиленгликоль	16.63	1.1101	2.81	27.7	3.26

бильных в растворе сольватов. Поскольку координационное число сольватации протона в этих сольватах равно 2, то логично в расчетное уравнение (5) внести для апротонных растворителей поправку на размер сольватированного протона двумя молекулами растворителя, то есть r_i в уравнении (5) приравнять к $2r_s$. Последнее приводит к уменьшению величины $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{гидр}}$ в два раза. Полученные таким образом результаты находятся, в основном, в удовлетворительном согласии с экспериментальными величинами $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$.

Из анализа результатов расчета вкладов в общую подвижность протона в неводных растворителях установлены следующие закономерности:

- гидродинамическая составляющая $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{гидр}}$ в *n*-спиртах от метанола до *n*-пентанола при 5–55 °С больше прототропной $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}}$ (табл. 2). В воде имеет место обратное неравенство $\lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{эст}} > \lambda_i^0(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{гидр}}$ (табл. 3);

- как и в случае воды (табл. 3), в *n*-спиртах величины составляющих $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}}$ и $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{гидр}}$ с ростом температуры увеличиваются (табл. 2);

- аномальная проводимость протона имеет место и в неводных системах при выполнении следующих условий: а) наличие избыточного протона в симметричной Н-связи; б) образование молекулами растворителя не менее двух Н-связей так, чтобы избыточный протон мог совершить туннельный переход в любой из них. Апротонные растворители не удовлетворяют второму из этих условий. Образующие ими кинетически стабильные сольваты типа

M_2H^+ переносят заряды в растворах кислот только по гидродинамическому механизму;

- вклад прототропной составляющей в общую проводимость протона ($\alpha_{\text{эст}}$) в воде с ростом температуры падает, а гидродинамической ($\alpha_{\text{гидр}}$) — растет. Такая закономерность имеет место и в *n*-спиртах с нечетным числом атомов углерода. В *n*-спиртах с четным числом атомов углерода $\alpha_{\text{эст}}$ с ростом температуры возрастает (рис. 1, табл. 2), а $\alpha_{\text{гидр}}$ — падает;

- с ростом числа атомов углерода в молекуле спирта уменьшаются суммарная величина $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}}$ и ее составляющие ($\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{эст}}$, $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{гидр}}$) (табл. 2), в то время как на зависимостях $\alpha_{\text{эст}}$ (как и $\alpha_{\text{гидр}}$) от числа атомов углерода в молекуле спирта обнаружена осцилляция (рис. 2).

Полученные результаты и установленные закономерности не могут быть объяснены в рамках существующих моделей механизма прототропной подвижности, поскольку точные детали этого фундаментального процесса остаются неясными, а предложенные механизмы противоречат известным экспериментальным фактам [4].

В теориях аномально высокой ПМЭП прото-

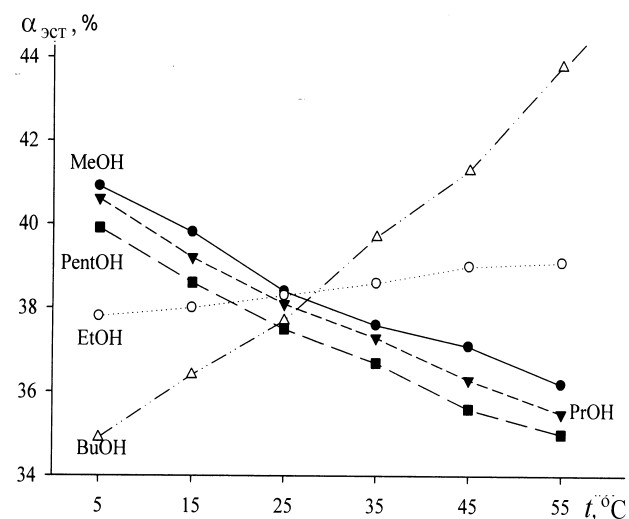


Рис. 1. Зависимость отношения эстафетной составляющей к общей проводимости протона $\alpha_{\text{эст}}$ в *n*-спиртах от температуры. MeOH – метанол; EtOH – этанол; PrOH – *n*-пропанол; BuOH – *n*-бутанол; PentOH – *n*-пентанол.

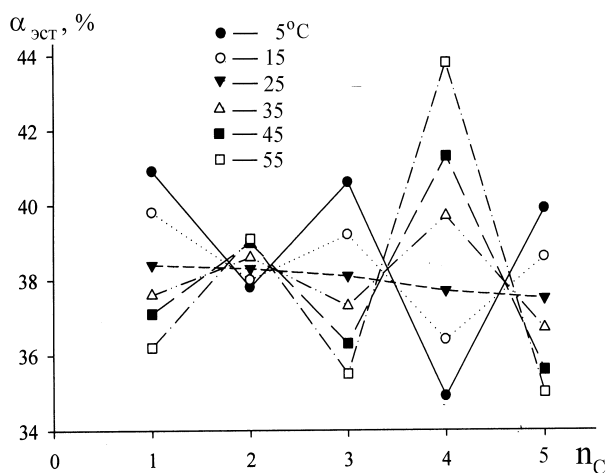


Рис. 2. Зависимость $\alpha_{\text{эст}}$ от числа атомов углерода в n -спиртах при различных температурах.

на общей основе является предположение об эстафетном механизме переноса протоном зарядов по сетке Н-связей. При этом считают [4, 18], что чем совершенней является сетка Н-связей, тем более высокой должна быть аномальная ЭП протона. В рамках этих моделей не находят объяснение хорошо известные факты роста аномальной ЭП протона при повышении температуры и давления [19, 20] и ряд других экспериментальных результатов. Как отмечено в работе [4], протонная подвижность коррелирует с распадом Н-связи, а не с ее формированием. Несомненно, состояние Н-связей в жидкой воде, как, впрочем, и в других протонных растворителях, обуславливается как внешними условиями (T, P), так и влиянием ионов. С повышением температуры направленные Н-связи разрываются интенсивнее, чем менее направленные ион-дипольные и диполь-дипольные [21]. В результате разрыва Н-связей в растворителе появляются мономерные молекулы. Даже в воде — растворителе с наиболее совершенной сеткой Н-связей — рост температуры приводит к увеличению объема “свободной воды” [22]. В соответствии с двухструктурной моделью “мерцающих кластеров” Фрэнка и Вина [22] жидкая вода представляет собой равновесную смесь, состоящую из кластеров, плавающих в “свободной воде”. Кластеры возникают и разрушаются вследствие случайных локальных энергетических флуктуаций на отдельных микроучастках жидкой воды. Отмечая кооперативный характер механизма Н-связей, авторы работы [22] указывают на их групповое образование и разрушение. По мнению Хиллса с со-

авторами [23] эстафетная (цепочечная) передача протона от одной молекулы воды к другой происходит преимущественно по объему “свободной воды”. В “свободной воде” Н-связи разрушены и каждая молекула в ней рассматривается как отдельный мономер, принимающий участие в дипольных и дисперсионных взаимодействиях с ближайшими молекулами. Такой механизм переноса протона не противоречит многим экспериментальным данным [19, 20], в соответствии с которыми протонная подвижность в воде увеличивается с повышением температуры и давления, то есть с уменьшением доли связанных Н-связями молекул воды. Хорн [24], как и Хиллс [23], используя модель Фрэнка–Вина, приходит к выводу, что кластеры не способствуют переносу протона. Аналогичный механизм переноса протона использует для объяснения аномальной составляющей подвижности протона при давлении до 8000 атм и температуре до 150 °С [20].

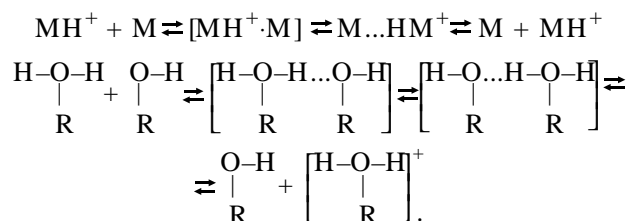
Полагаем, что рассматриваемый механизм переноса протона можно распространить и на другие протолитические растворители, поскольку любой из них вписывается в концепцию Хиллса [23], в соответствии с которой ион MH^+ участвует в эстафетном переносе протона не по сетке Н-связей, а по объему “свободного” растворителя. По конфигурации электронной плотности ион лиония — структурно не соответствующая [6] молекуле растворителя частица. Последнее определяет различие между диффузией молекул растворителя и ионов MH^+ . Молекула М согласно механизму Френкеля переходит из одного состояния в другое скачками. Ион MH^+ с момента образования и до столкновения с мономерной молекулой находится в постоянном движении (свободной диффузии). Под влиянием внешнего электрического поля ион MH^+ приобретает некоторую дополнительную скорость, направленную параллельно действующей силе поля.

В результате взаимодействия иона MH^+ с молекулой М образуется кластер (сольват) состава M_2H^+ (в случае воды — H_5O_2^+ , в случае спирта — $(\text{RON})_2\text{H}^+$).

Повышение температуры приводит к увеличению удельного объема “свободного” растворителя, что ведет к увеличению длины свободного пробега иона MH^+ , а, следовательно, и к увеличению его ЭП. С другой стороны, форма кривой потенциальной энергии протона обуславливает по мере увеличения длины свободного пробега рост потенциального барьера, разделяющего два соседних состояния

равновесия, что ведет к уменьшению подвижности протона. Образовавшийся кластер M_2H^+ является заряженной частицей, которая также реагирует на электрическое поле, как и MH^+ , однако имеет массу в два раза большую, чем последняя.

По данным Цунделя [17], достаточно очень слабого электрического поля, чтобы перевести протон, расположенный между двумя атомами кислорода $O...H...O$ в ионе M_2H^+ ($H_5O_2^+$, $(ROH)_2H^+$), в возбужденное состояние. Последнее обуславливает исключительно большую поляризуемость Н-связей и, как следствие, приводит к несимметричному распределению зарядов в группе $O...H...O$. Под влиянием флуктуаций один из атомов О на мгновение становится более устойчивым к поляризации. Ковалентная связь одного из протонов иона лиония MH^+ в кластере M_2H^+ трансформируется в Н-связь, протон преобразует молекулу М, которая первоначально была присоединена к иону MH^+ Н-связью, в ион лиония по схеме:



Лимитирующая стадия включает единственно возможный распад Н-связи [4] в кластерном ионе M_2H^+ ($H_5O_2^+$, $(ROH)_2H^+$). В результате такого распада образуется молекула растворителя и ион лиония, последний с момента образования повторяет свой путь (цикл).

Прототропный перенос (то же, что и структурная диффузия [4, 5]) — это перенос протона от одной молекулы растворителя к другой по объему “свободного растворителя” вдоль сильных Н-связей в пределах кластера M_2H^+ .

Уменьшение прототропной составляющей ПМ-ЭП при переходе от воды к *n*-спиртам и в ряду спиртов от метанола к *n*-пентанолу обусловлено характером межмолекулярных взаимодействий в указанном ряду. Как известно, последний в значительной мере зависит от электронного строения частиц. Вода — ассоциированная по типу Н-связей жидкость. Молекула воды — двойной симметричный донор и акцептор протонов. Предельные одноатомные спирты можно рассматривать как производное воды, в котором один атом водорода заменен на соответствующий алкильный радикал. Введе-

ние алкильного радикала, безусловно, отражается на свойствах самой молекулы и на энергетических характеристиках сольватации ионов. Согласно [25], механизм и энергетика сольватации протона отличаются от сольватации катионов щелочных металлов. Существенный вклад в сольватацию протона вносит стадия образования иона лиония MH^+ . Его дальнейшая сольватация происходит по тому же механизму, что и сольватация катионов щелочных металлов [25]. Рост углеводородного радикала спирта приводит к увеличению электронно-донорной способности *n*-спиртов и усложняет вследствие стерических факторов процесс сольватации иона ROH_2^+ [17].

Повышение донорной способности в ряду спиртов и по отношению к воде обуславливает понижение прототропной составляющей. Стерические факторы в ряду спиртов возрастают, что приводит к уменьшению гидродинамической составляющей подвижности протона в *n*-спиртах.

При росте прототропной и гидродинамической составляющих подвижности протона в воде и *n*-спиртах с увеличением температуры температурный коэффициент относительного их вклада в общую подвижность имеет противоположные знаки и в случае *n*-спиртов обнаруживает неожиданные колебания (осцилляцию). В случае спиртов с нечетным числом атомов углерода в молекуле

$$\frac{\partial \alpha_{\text{эст}}}{\partial T} < 0, \text{ а } \frac{\partial \alpha_{\text{гидр}}}{\partial T} > 0,$$

в то же время для спиртов с четным числом атомов углерода в молекуле, наоборот,

$$\frac{\partial \alpha_{\text{эст}}}{\partial T} > 0, \text{ а } \frac{\partial \alpha_{\text{гидр}}}{\partial T} < 0.$$

Спектроскопическими исследованиями установлено [26], что *n*-спирты, начиная с этанола, могут образовывать поворотные изомеры в зависимости от того, находится ли гидроксильная группа в одной плоскости с углеродным скелетом (транс-конфигурация) или повернута к нему на 120° (гош-конфигурация). Гош-конфигурация, по сравнению с транс-конфигурацией, имеет менее глубокий минимум потенциальной энергии [27], что обуславливает более слабые межмолекулярные взаимодействия.

РЕЗЮМЕ. На підставі власних та літературних експериментальних даних одержані і проаналізовані граничні молярні електричні провідності протона ($\lambda_i^0(MH^+)_{\text{сум}}$) в *n*-спиртах від метанола до *n*-пентанола при 5—55 °С. Запропоновано метод поділу величин $\lambda_i^0(MH^+)_{\text{сум}}$ на гідродинамічну ($\lambda_i^0(MH^+)_{\text{гидр}}$) і прототроп-

ну (естафетну) $(\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{ест}})$ складові. Наведено схему механізму переносу протона у вивчених *n*-спиртах за естафетним механізмом. Встановлена осциляція на залежності частки естафетної (гідродинамічної) складових $(\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{ест}}/\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{сум}})$ від числа атомів карбону в молекулі спирту, яку пов'язано з явищем поворотної ізомерії в *n*-спиртах.

SUMMARY. The proton limiting molar electrical conductivities $(\lambda_i^0(\text{MH}^+))$ in primary alcohols from methanol to *n*-pentanol at 5–55 °C have been obtained and analyzed based on our own and literature experimental data. The method of dividing the $\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{sum}}$ values for the hydrodynamic $(\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{hidr}})$ and prototropic (relay) $(\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{rel}})$ components have been proposed. The scheme of the proton transfer mechanism in primary alcohols was considered. It set the oscillation on dependence of proportion of relay (hydrodynamic) components $(\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{rel}}/(\lambda_i^0(\text{MH}^+)_{\text{sum}}))$ from number of carbon atoms in an alcohol molecule. This phenomenon is interlinked with rotational isomerism in primary alcohols.

1. De Lisi R., Goffredi M., Turco Liveri V. // J. Phys. Chem. -1980. -**84**, № 3. -P. 307–309.
2. Конуэй Б.Е. Современные аспекты электрохимии / Под ред. Дж. Бокриса, Б.Е. Конуэя. -М.: Мир, 1967. -С. 55–169.
3. Фиалков Ю.Я., Грищенко В.Ф. Электровыделение металлов из неводных растворов. -Киев: Наук. думка, 1985.
4. Agton N. // Chem. Phys. Letters. -1995. -**244**, № 5–6. -P. 456–462.
5. Лагодзинская Г.В., Юнда Н.Г., Манелис Г.Б. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз / Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. -М.: Изд-во ЛКИ, 2008. -С. 200–261.
6. Зацепина Г.Н. // Журн. физ. химии. -1969. -**43**, № 2. -С. 211–217.
7. Горичев И.Г., Зайцев В.Е., Киприянов Н.А. Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Химия, 1997.
8. Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П., Крамаренко А.В. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2006. -№ 731. Хімія. -Вип. 14(3). -С. 206.

9. Булавин В.И., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2002. -Вип. 42, ч. 1. -С. 52–55.
10. Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А., Суворин В.А. // Журн. физ. химии. -2001. -**75**, № 9. -С. 1591–1596.
11. Лось Е.Б., Куликов Б.А. // Там же. -2002. -**76**, № 2. -С. 376–378.
12. Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А. // Там же. -2002. -**76**, № 5. -С. 954–956.
13. Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А., Суворин В.А. // Там же. -2003. -**77**, № 3. -С. 459–463.
14. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. -М.: Химия, 1989.
15. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. -М.: Мир, 1976.
16. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. -Изд-во спец. лит., 1998.
17. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярные взаимодействия. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. -М.: Мир, 1972.
18. Родникова М.Н. // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. -М.: ИОНХ РАН, 1998.
19. Franck E.U., Hartmann D., Hensel F. // Disc. Faraday Soc. -1965. -№ 39. -P. 200–206.
20. Ларионов Э.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. -1976. -№ 6. -С. 3–9.
21. Самойлов О.Я. // Докл. АН СССР. -1958. -**121**, № 6. -С. 1043–1044.
22. Frank H.S., Wen W.V. // Disc. Faraday Soc. -1957. -**24**. -P. 133–140.
23. Hills G.J., Ovenden P. J., Whitehouse D.R. // Ibid. -1965. -**39**. -P. 207–215.
24. Horne N.A., Axelrod E.H. // J. Chem. Phys. -1964. -**40**, № 6. -P. 1518–1522.
25. Измайлов Н.А. Избр. тр. -Киев: Наук. думка, 1967. -С. 107–114.
26. Fruwert J., Hanschmann G., Geiseler G. // Z. Phys. Chem. (DDR). -1965. -**228**, № 3/4. -S. 277–279.
27. Татевский В.М. Строение молекул. -М.: Химия, 1977.

Национальный технический университет
“Харьковский политехнический институт”
Харьковский национальный университет
им. В.Н. Каразина

Поступила 13.09.2010