

БЛИЖНЯ СОЛЬВАТАЦІЯ ЛІАТ-ІОНІВ У ПРОТОННИХ РОЗЧИННИКАХ

Булавін В.І.¹, В'юник І.М.², Крамаренко А.В.¹, Русинов О.І.¹

¹*Національний технічний університет*

«Харківський політехнічний інститут», м. Харків

²*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина*

Наведені результати вивчення у протонних розчинниках (вода, метанол, етанол, н-пропанол, мурашина кислота) кінетичної сольватації ліат-іонів – іонів, що утворюються під час автоіонізації молекул розчинника. Їх фізико-хімічні параметри (діелектрична проникність (ДП) ϵ , в'язкість η_0 , коефіцієнт самодифузії D^* , константа автоіонізації pK_i) при 25 °С надані нижче.

Розчинник	ϵ	η_0 , мПа·с	$D^* \cdot 10^9$, м ² /с	pK_i
вода	78,3	0,8903	2,219	14,00
метанол	32,63	0,5445	2,49	16,60
етанол	23,35	1,087	1,07	18,80
н-пропанол	20,46	1,968	0,592	19,24
мурашина кислота	56,1	1,621	1,16	6,65

Сприяють дифузії іонів: високі значення ДП і D^* (найбільші у воді та метанолі, відповідно), низькі величини η_0 (найменш у метанолі) і pK_i . Якщо ДП, η_0 і D^* змінюються при переході от одного розчинника до іншого в ≈ 4 рази, то константи іонізації змінюються $\approx$ в $3 \cdot 10^{12}$ разів. Це відповідає зміні концентрації ліат-іонів майже в $1,7 \cdot 10^6$ разів. Тип сольватації визначали по обґрунтованому нами параметру $(\bar{d} - r_i)$, ($\bar{d}$ - довжина трансляційного зміщення іона, r_i – структурний радіус іона). Іон сольватован позитивно, якщо $(\bar{d} - r_i) > 0$; при $(\bar{d} - r_i) < 0$ – сольватація негативна.

Результати розрахунків параметру $(\bar{d} - r_i)$ для ліат-іонів показали, що гідроксильні (ОН⁻) і форміат (НСОО⁻) іони сольватовані негативно, тобто руйнують структуру розчинника і є хаотропами. Алкоксид-іони (СН₃О⁻, С₂Н₅О⁻, С₂Н₇О⁻) навпаки – сольватовані позитивно, є космоотропами, тобто укріплюють структуру розчинників. Наявність тільки в структурі води та мурашиної кислоти просторової сітки Н-зв'язків надає додаткові можливості для збільшення дифузійного зміщення іонів, збільшення параметра $\bar{d}$ і, таким чином, переходу до негативної сольватації. Фізико-хімічні ж параметри розчинників у набагато меншій мірі обумовлюють появу негативної сольватації ліат-іонів.