

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. Каразіна

Кафедра неорганічної хімії

УДК 541.35

До захисту допускаю

 В.о. завідувача кафедри

«16» травня 2025 р. к.х.н., доц. М. М. Волобуєв

РУХЛИВІСТЬ І СОЛЬВАТАЦІЯ КАТІОНІВ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЮ У
МУРАШИНІЙ КИСЛОТІ

Кваліфікаційна робота
студента гр. ХМ-24
хімічного факультету
ІНОЗЕМЦЕВА ДАНІЛА
МИКОЛАЙОВИЧА

Науковий керівник
д.х.н., проф.



І.М. В'юник

Харків – 2025

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна дипломна робота обсягом 51 сторінки, містить 2 розділи, 6 таблиць, 1 графік, 77 джерел у переліку посилань.

Об'єкт дослідження: катіони тетраалкіламонію у середовищі мурашиної кислоти.

Мета роботи: Дослідити вплив катіонів тетраалкіламонію на трансляційну рухливість молекул мурашиної кислоти при 298.15 К. Для досягнення мети необхідно було провести наступне:

1. Розрахувати D_i^0 , $\bar{d}$, різницю $\bar{d} - r_i$ та визначити її знак, визначити тип сольватації (позитивна чи негативна).

2. Розрахувати значення узагальненого моменту іонів m_i^{y3} у мурашиній кислоті для катіонів тетраалкіламонію при 298.15 К.

3. Побудувати ізотерми ($\bar{d} - r_i$) — m_i^{y3} для катіонів тетраалкіламонію у мурашиній кислоті.

Результати та їх новизна: встановлено залежність між довжиною алкільних ланцюгів у катіонах і ступенем сольватації. Показано, що збільшення алкільної групи призводить до зменшення сольватації і рухливості катіонів.

Основні характеристики: охарактеризовано сольватаційні оболонки катіонів та визначено параметри рухливості у досліджених середовищах.

Ступінь впровадження: результати можуть бути використані при проєктуванні нових розчинників для електрохімічних систем.

Значущість та висновки: робота поглиблює розуміння сольватаційних процесів та створює основу для подальших досліджень.

Прогнозні припущення: очікується, що подальше вивчення аналогічних катіонів дозволить розробити ефективніші електроліти для нових типів батарей.

Ключові слова: тетраалкіламоній, мурашина кислота, сольватація, рухливість, електропровідність.

ABSTRACT

Qualification diploma thesis of 51 pages, contains 2 chapters, 6 tables, 1 chart, 77 sources in the list of references.

Objective: To study the effect of tetraalkylammonium cations on the translational mobility of formic acid molecules at 298.15 K. To achieve the goal, it was necessary to do the following:

1. Calculate D_i^0 , $\bar{d}$, the difference $\bar{d} - r_i$ and determine its sign, determine the type of solvation (positive or negative).

2. Calculate the value of the generalized moment of ions m_i^{y3} in formic acid for tetraalkylammonium cations at 298.15 K.

3. Construct isotherms ($\bar{d} - r_i$) — m_i^{y3} for tetraalkylammonium cations in formic acid. Purpose of work: study of the influence of the structure of tetraalkylammonium cations on their mobility and degree of solvation in formic acid.

Results and their novelty: a relationship between the length of alkyl chains in cations and the degree of solvation was established. It was shown that an increase in the alkyl group leads to a decrease in solvation and mobility of cations.

Main characteristics: the solvation shells of cations were characterized and the mobility parameters in the studied media were determined.

Implementation level: the results can be used in the design of new solvents for electrochemical systems.

Significance and conclusions: the work deepens the understanding of solvation processes and creates a basis for further research.

Forecast assumptions: it is expected that further study of similar cations will allow the development of more efficient electrolytes for new types of batteries.

Keywords: tetraalkylammonium, formic acid, solvation, mobility, electrical conductivity.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	7
1.1 Властивості тетраалкіламонієвих іонів	7
1.2 Ізольовані іони тетраалкіламонію	8
1.3 Термодинаміка гідратації іонів тетраалкіламонію	11
1.4 Іони тетраалкіламонію у водних розчинах.....	15
1.5 Фізико-хімічні властивості мурашиної кислоти.....	23
2 РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА	24
2.1 Сольватація іонів у розчинниках.....	24
2.1.1 Процес сольватації	24
2.1.2 Динаміка сольватованих іонів	29
2.1.3 Застосування розчинів сольватованих іонів.....	30
2.2 Механізми дифузії та руху іонів у рідинах	31
2.3 Вплив алкільних груп на рухливість тетраалкіламонієвих іонів	37
2.4 Електростатична взаємодія між іонами і молекулами розчинника	38
2.5 Вплив структури тетраалкіламонієвих іонів на їх трансляційний рух.....	38
2.6 Взаємодія тетраалкіламонієвих іонів з мурашиною кислотою	40
ВИСНОВКИ	45
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	46

ВСТУП

Актуальність теми.

Тема «Рухливість і сольватація катіонів тетраалкіламонію в мурашиній кислоті» є актуальною з кількох причин:

Фундаментальні дослідження: Вивчення рухливості і сольватації катіонів допомагає зрозуміти основні фізико-хімічні процеси, що відбуваються в розчинах. Це важливо для розвитку теоретичних моделей і прогнозування поведінки різних систем.

Практичне застосування: Тетраалкіламонієві катіони часто використовуються в хімічній промисловості, зокрема в якості катіонних поверхнево-активних речовин. Розуміння їхньої поведінки в мурашиній кислоті може сприяти оптимізації технологічних процесів.

Безпека та екологія: Мурашина кислота є агресивним середовищем, і знання про рух іонів у такому середовищі може допомогти в розробці безпечних методів зберігання та транспортування хімічних речовин.

Інновації в медицині: Дослідження взаємодії іонів з біологічними молекулами в кислотних середовищах може мати значення для фармацевтичної хімії, зокрема для розробки нових лікарських засобів.

Ці аспекти підкреслюють важливість досліджень у цій галузі та їхній внесок у науку та промисловість.

- Об'єкт і предмет дослідження

Об'єкт дослідження: Тетраалкіламонієві катіони в розчині мурашиної кислоти.

Предмет дослідження: рухливість і сольватація тетраалкіламонієвих катіонів у мурашиній кислоті.

Це дослідження може включати вивчення таких аспектів:

- Взаємодія тетраалкіламонієвих іонів з молекулами мурашиної кислоти.
- Моделювання та теоретичний аналіз процесів дифузії в таких системах.

Мета і завдання дослідження

Мета роботи: Дослідити вплив катіонів тетраалкіламонію на трансляційну рухливість молекул мурашиної кислоти при 298.15 К. Для досягнення мети необхідно було провести наступне:

1. Розрахувати D_i^0 , $\bar{d}$, різницю $\bar{d} - r_i$ та визначити її знак, визначити тип сольватації (позитивна чи негативна).
 2. Розрахувати значення узагальненого моменту іонів m_i^{yz} у мурашиній кислоті для катіонів тетраалкіламонію при 298.15 К.
 3. Побудувати ізотерми ($\bar{d} - r_i$) — m_i^{yz} для катіонів тетраалкіламонію у мурашиній кислоті.
 4. Провести аналіз ізотерм для катіонів тетраалкіламонію у мурашиній кислоті.
- Завдання дослідження:

Аналіз літератури: Огляд існуючих досліджень щодо дифузії іонів у кислотних середовищах та специфічність тетраалкіламонієвих іонів.

Експериментальні дослідження: Проведення обчислення теоретичних значень швидкості та характеру рухливості і сольватації катіонів у мурашиній кислоті.

Взаємодія з розчинником: Дослідження взаємодії іонів з молекулами мурашиної кислоти та іншими компонентами розчину.

- Наукова новизна

Наукова новизна теми «Рухливість і сольватація катіонів тетраалкіламонію в мурашиній кислоті» полягає в наступному:

1. Нові експериментальні дані: Отримання нових даних щодо швидкості та механізмів рухливості і сольватації тетраалкіламонієвих катіонів у мурашиній кислоті, що раніше не були досліджені.
2. Практичні застосування: Визначення можливих практичних застосувань отриманих результатів у хімічній промисловості, зокрема в оптимізації процесів, де використовуються тетраалкіламонієві іони.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Властивості тетраалкіламонієвих іонів

Іони тетраалкіламонію, R_4N^+ (симетричні, n-алкіл), знаходять широке застосування в різних областях хімії, наприклад, в каталізі з фазовим переносом, як гідрофобні катіони, що використовуються для осадження великих аніонів, або як серія іонів з властивостями, які поступово змінюються з їх розміром. За наявними даними властивості ізольованих іонів $[H(CH_2)_n]_4N^+$ (g), тобто в ідеальній газовій фазі, лінійно змінюються з числом атомів вуглецю в ланцюгах цих катіонів. У розчині, однак, є деякі властивості цих іонів, які не змінюються лінійно з розмірами алкільних ланцюгів, а або збільшуються досить різко, або досягають помірного максимуму по ряду. Таким чином, слід усвідомлювати, що за межами певної довжини алкільних ланцюгів може відбуватися згортання і розгортання або інші конформаційні зміни за умови обмежень, що накладаються розчинником.

Катіони тетраалкіламмонію зазвичай класифікуються як «гідрофобні», але прояв гідрофобності не є однаковим для всіх відповідних властивостей. Питання про сольвофобність катіонів тетраалкіламмонію, які все ще в основному обмежуються водними розчинами, звичайно, обговорювалося багатьма авторами раніше, деякі старіші посилання [1–3] і деякі новіші [4–6]. Більшість цих досліджень зводилися до розгляду однієї властивості (або тільки декількох властивостей) для здійснення висновків.

Дискусія обмежується нескінченно розбавленими розчинами катіонів тетраалкіламонію в чистих розчинниках, воді та полярних неводних розчинниках при 298,15 К. Чи обов'язково поведінка, що приписується гідрофобності, обмежується водними розчинами, до сих пір не було задовільно вирішено. Захоплюючі ефекти взаємодії іон-іон, які в кінцевому підсумку призводять до міцелізації і до розділення рідко-рідкої фази, також виходять за рамки цього дослідження. Так само як і розгляд властивостей катіонів в умовах, далеких від навколишнього середовища, наприклад, високих температур і тисків.

1.2 Ізольовані іони тетраалкіламонію

Ізольовані нормальні іони R_4N^+ мають властивості Y , які лінійно змінюються з довжиною n алкільних ланцюгів у $[H(CH_2)_n]_4N^+$, відповідаючи:

$$Y([H(CH_2)_n]_4N^+) = A + B \cdot n. \quad (1)$$

Об'єми Ван дер Вальса V_{vdW} , які були розраховані на основі групових внесків за Бонді [7] і Кінгом [8], наведені в (табл. 1) для $n = 1 - 5$ разом зі значеннями A і B з рівняння 1.

Номінальні радіуси ізольованих іонів можна обчислити з об'ємів Ван-дер-Ваальса за формулою $r_{vdW} = [(3/4\pi N_A)V_{vdW}]^{1/3}$, отримавши значення, наведені в (табл. 1). Ці значення змінюються квадратично з n :

$$r_{vdW}([H(CH_2)_n]_4N^+)/nm = (0.226 \pm 0.006) + (0.0590 \pm 0.0032)n - (0.00306 \pm 0.00039)n^2. \quad (2)$$

Таблиця 1. Коефіцієнти апроксимації рівняння 1, A і B (перші є фіксованими, другі з однією стандартною похибкою) і значення властивостей ізольованих катіонів тетраалкіламонію, $[H(CH_2)_n]_4N^+$ (г), як функція довжини алкільного ланцюга n .

Властивості	A	B	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
$V_{vdW}/\text{см}^3 \text{моль}^{-1}$	13.76	40.92	54.7	95.6	136.5	177.4	218.4
$r_{vdW}/\text{нм}$			0.279	0.336	0.378	0.413	0.442
$V_X/\text{см}^3 \text{моль}^{-1}$	22.98	56.37	79.4	135.7	192.1	248.5	304.8
$C_p^\circ/\text{Дж К}^{-1} \text{моль}^{-1}$	18.1	91.5 ± 0.2	109.6	201.1	292.6	384.1	476
$S^\circ/\text{Дж К}^{-1} \text{моль}^{-1}$	170	157 ± 2	327	484	641	798	955
$a/10^{-30} \text{м}^3$	1.75	7.49 ± 0.01	9.3	16.7	24.2	31.7	39.2

Об'єми Мак-Гоуена, V_x , є ще однією мірою властивості займати простір молекул та іонів і використовуються в таких програмах, як хроматографія. Ці так звані внутрішні об'єми іонів повинні бути незалежними від протиіона і розчинника, в якому ці іони виникають. За даними хлоридних, бромідних і тетрафтороборатних солей і V_x значень цих аніонів, про які повідомили Zhao et al. [9], значення, отримані для іонів $[H(CH_2)_n]_4N^+$ до тетрабутильної групи включно є лінійними з n і вони і коефіцієнти A і B рівняння 1 наведені в (табл. 1). Зазначимо, що об'єми Мак-Гоуена становлять більше, ніж об'єми ван дер Вальса, оскільки вони також включають обсяги преклюзії в які сусідні атоми і молекули не можуть проникнути.

Теплові ємності при постійному тиску в ідеальній газовій фазі, $C_p^0(g)$, були обчислені на основі Me_4N^+ , $109,6 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, для якого всі коливальні частоти необхідні для розрахунку відомі [10], разом з приростом метиленової групи ($22,9 \pm 0,05$) $\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ в середньому, що зустрічається в неіонних гомологічних рядах відповідно до Авраама і Марка [11]. Значення $C_p^0(g)$ і коефіцієнти A і B рівняння 1 наведені в (табл. 1).

Ентропії газових іонів $[H(CH_2)_n]_4N^+$ можна розрахувати за допомогою Ловеншуса і Маркус тільки для перших трьох членів серії [12]. Однак для неіонних гомологічних органічних сполук середній приріст на чотири метиленові групи становить (157 ± 2) $\text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ (табл. 2), що узгоджується з різницею між іонами тетрапропіл- і тетраетиламонію ($158 \pm 2 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ [12]). Застосування цього приросту до наступних катіонів знову приводить до лінійного виразу, як записано в (табл. 1).

Поляризуємість α іонів є похідними від їх молярних заломлень, які повинні бути незалежними від фази, в якій присутні іони (газ, кристали або розчини в різних розчинників і концентрацій), відповідно до:

$$\alpha = (3/4\pi N_A)R_\infty = 3.964 \times 10^{-31} (R_\infty/\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) \approx 3.964 \times 10^{-31} (R_D/\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (3)$$

де R_∞ — молярна рефракція з нескінченною частотою, а R_D — та, що вимірюється на довжині хвилі натрієвої D-лінії спектра її випромінювання. Виходить остання величина,

R_D , експериментально з відповідного показника заломлення і щільності розчину. Це було застосовано Soffer et al. [20] до бромідів тетраалкіламмонію у воді та в N,N-диметилформаміді з взаємно узгодженими значеннями. Значення іонів були отримані з використанням передбачуваного значення $R_D(\text{Na}^+, \text{aq}) = 0,65 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ [20], а отримані α катіони $[\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+$ є лінійними для $n = 0$ до 7, як показано в (табл. 1).

Всі ці дані для ізольованих (ідеально газоподібних) катіонів тетраалкіламмонію лінійні з числом n груп $-\text{CH}_2-$ в кожному ланцюгу, але молярні ентальпії утворення катіонів R_4N^+ в ідеальному газовому стані лише приблизно лінійні з довжиною алкільного ланцюга і обговорюються в наступному розділі.

Таблиця 2. Типові прирости метиленових груп стандартних молярних ентропій алкільних сполук в ідеальному газовому стані, $S^\circ(\text{g}) / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, при 298,15 К.

Назви	Формули	$\Delta S(\text{g}) / \text{JK}^{-1}(\text{mol}[\text{CH}_2])^{-1}$
н-Алкани ^a	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$, $n = 1$ до 10	39.50 ± 0.13
н-Алкани ^a	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{H}$, $n = 0$ до 6	39.39 ± 0.11
Алкіл-цикло-гексани ^b	$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_n\text{H}$, $n = 3, 4, 10$	39.16 ± 0.08
н-Алкілгалогеніди ^c	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $n = 4$ до 8	40.4 ± 0.3
1-Алколи ^a	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n = 1$ до 8	39.83 ± 0.59
1-Алкілтіоли ^{d,e}	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$, $n = 2$ до 7, 10	39.12 ± 0.08
Діалкільні ефіри ^{d,f}	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{H}$, $n = 1$ до 2, $m = 2$ до 4	39.40 ± 0.81
Карбонові кислоти ^a	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $n = 1$ до 7	39.40 ± 0.81
Алкіламіни ^a	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, $n = 1$ до 7	39.73 ± 0.15

^a[13], ^b[14], ^c[15, 16], ^d[17], ^e[18], ^f[19]

1.3 Термодинаміка гідратації іонів тетраалкіламонію

Перенесення іонів тетраалкіламонію з ізольованого стану в газовій фазі у водні розчини описується термодинамічними функціями гідратації, а саме стандартна молярна ентальпія і ентропія гідратації. Стандартна молярна ентальпія гідратації іона R_4N^+ — це різниця між його стандартними молярними ентальпіями утворення у воді, $\Delta_f H^\circ(R_4N^+, aq)$, і в ідеальній газовій фазі — $\Delta_f H^\circ(R_4N^+, g)$.

Колишня кількість виходить зі стандартних молярних ентальпій утворення кристалічної сполуки $\Delta_f H^\circ(R_4NX, cr)$ та її стандартної молярної ентальпії розчину у воді, $\Delta_{soln} H^\circ(R_4NX, u H_2O)$. Молярна ентальпія утворення, $\Delta_f H^\circ(R_4NX, cr)$, у свою чергу, отримується в результаті калориметрії згоряння, тоді як стандартна молярна ентальпія розчину, $\Delta_{soln} H^\circ(R_4NX, aq)$, отримується з теплоти розчину, екстрапольованого на нескінченне розведення, або з урахуванням теплот розведення.

Таким чином, шукана величина $\Delta_f H^\circ(R_4N^+, aq)$ задається формулою:

$$\Delta_f H^\circ(R_4N^+, aq) = \Delta_f H^\circ(R_4NX, cr) + \Delta_{soln} H^\circ(R_4NX, in H_2O) - \Delta_f H^\circ(X^-, aq) \quad (4)$$

і все ще вимагає відповідного значення окремого іона $\Delta_f H^\circ(X^-, aq)$, яке зараховується до таблиці згідно з домовленістю $\Delta_f H^\circ(H^+, aq) = 0$. Значення звичайної $\Delta_f H^\circ([H(CH_2)_n]_4N^+, aq)$ доступні для $n = 1$ до 4, див. (табл. 3).

Ентальпія утворення газоподібного катіона, $\Delta_f H^\circ(R_4N^+, g)$, виводиться з ентальпії решітки кристалічної сполуки $\Delta_{lat} H^\circ(R_4NX, cr)$. Однак, ентальпію решітки не можна отримати з ентальпії сублімації такої сполуки, $\Delta_{subl} H^\circ(R_4NX, cr)$, що, здається, неможливо виміряти. Його необхідно розрахувати з відповідної енергії решітки $U_{lat}(R_4NX, cr)$ з поправкою від нуля до $T = 298,15$ К за допомогою теплоємностей:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(R_4N^+, g) = & \Delta_f H^\circ(R_4NX, cr) + U_{lat}(R_4NX, cr) + 2RT \\ & + \int_0^{298} [C_p(R_4N^+, g) + C_p(X^-, g) - C_p(R_4NX, cr)] dT - \Delta_f H^\circ(X^-, g) \end{aligned} \quad (5)$$

Для розрахунку $U_{\text{lat}}(\text{R}_4\text{NX}, \text{cr})$ було використано два методи. Один із них полягає в теоретичному розрахунку за розмірами складових іонів та кристалічною структурою, найбільш послідовно за допомогою рівняння Яцимирського-Капустинського [21–24]. Інший – екстраполяція значень для частково заміщених катіонів амонію $(\text{R}_m\text{H}_{4-m})\text{NX}$, які відомі для $m = 1, 2$ та 3 алкільних ланцюгів $\text{R} = \text{H}(\text{CH}_2)_n$, аж до $m = 4$. Використання будь-якого з цих методів призводить до невизначеностей, і між авторами існують розбіжності. Інтеграл від членів теплоємностей у рівнянні (5) виявився незначним. Останній член – це звичайна таблична ентальпія утворення газоподібного аніона.

Значення $\Delta_f H^\circ([\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+, \text{g})$, отримані за допомогою рівняння 5, доступні для $n = 1-4$ та наведені в (табл. 3). У наступному тексті коефіцієнти виразів апроксимації наведено разом з однією стандартною похибкою. Значення $\Delta_f H^\circ([\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+, \text{g})$ приблизно лінійні з n : $(655 \pm 14) - (115 \pm 5)n$ кДж·моль⁻¹, але краще описуються (стандартна похибка ± 7 кДж·моль⁻¹) квадратичним виразом:

$$\Delta_f H^\circ([\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+, \text{g})/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = (619 \pm 20) - (79 \pm 19)n - (7 \pm 4)n^2. \quad (6)$$

Значення, наведені в (табл. 3), дещо відрізняються від значень, наведених у посиланні [25], оскільки вони залежать від іншого способу оцінки енергії кристалічної решітки, який вважається більш обґрунтованим. Тому вони призводять до дещо інших значень ентальпій гідратації, а також включають значення для Pr_4N^+ , яке не було доступне для посилання [25].

Нарешті, стандартні молярні ентальпії гідратації катіонів тетраалкіламонію, наведені в (табл. 3), потребують перетворення з їх звичайного значення на абсолютне за допомогою стандартної молярної ентальпії гідратації іона водню:

$$\Delta_{\text{hydr}} H^\circ(\text{R}_4\text{N}^+) = \Delta_f H^\circ(\text{R}_4\text{N}^+, \text{aq}) - \Delta_f H^\circ(\text{R}_4\text{N}^+, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{g}) - \Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{H}^+). \quad (7)$$

Величини $\Delta_f H^\circ(\text{R}_4\text{NX}, \text{cr})$, $\Delta_{\text{soln}} H^\circ(\text{R}_4\text{NX}, \text{aq})$ та $U_{\text{lat}}(\text{R}_4\text{NX}, \text{cr})$ були обрані в (табл. 3), у деяких випадках з повідомлень кількох авторів, але узгодженість обраних даних демонструється їхньою хорошою лінійною залежністю від n $[\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{NX}$ ($R_{\text{correl}} > 0,998$,

за винятком U_{lat} , де він становить лише 0,956) з негативними нахилами, а також узгодженістю значень, отриманих для бромідів та йодидів. Однак цікаво, що отримані стандартні молярні ентальпії гідратації мало змінюються від одного катіона до іншого, середнє значення становить $-(203 \pm 15)$ кДж·моль⁻¹, але добре виражається скороченою квадратичною формулою:

$$\Delta_{hydr}H^\circ(H(CH_2)_n]_4N^+)/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = -172 - 42.4n + 10n^2 \quad (n = 1 \text{ to } 4). \quad (8)$$

Таблиця 3 Стандартні молярні ентальпії, $H^\circ/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, що включають солі тетраалкіламонію, R_4NX , та катіони, R_4N^+ , при 298,15 К

	R=Me		R=Et		R= Pr		R=Bu	
	X=Br	X=I	X=Br	X=I	X=Br	X=I	X=Br	X=I
$-\Delta_f H^\circ(\text{cr})$	251.0 ^a	203.9 ^a	342.7 ^a	300.2 ^a	442 ^b	395 ^c	540.3 ^d	498.6 ^d
$\Delta_{soln} H^\circ(\text{aq})$	24.6 ^e	41.8 ^f	6.2 ^g	28.2 ^f	-4.54 ^h	11.5 ^h	-7.9 ^{g,i}	15.0 ^g
$\Delta_f H^\circ$	-105.2		-215.1		-326.6		-426.7	
U°	558 ⁱ	531 ^c	556 ⁱ	505 ^c	530 ⁱ	505 ^c	506 ⁱ	484 ^c
$\Delta_{soln} H^\circ(\text{g})$	531		437		312		189	
$\Delta_{hydr} H^\circ$	-203		-219		-206		-182	

* $\Delta_f H^\circ(\text{aq})$ розраховується за рівнянням 4, $\Delta_f H^\circ(\text{g})$ за рівнянням 5, а $\Delta_{hydr} H^\circ$ за рівнянням 6. Використані допоміжні дані: $\Delta_f H^\circ(\text{Br}^-, \text{aq}) = -121,5$, $\Delta_f H^\circ(\text{I}^-, \text{aq}) = -56,9$, $\Delta_f H^\circ(\text{Br}^-, \text{g}) = 219,1$, $\Delta_f H^\circ(\text{I}^-, \text{g}) = 197$ та $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{g}) + \Delta_{hydr} H^\circ(\text{H}^+) = 1526,2 + (-1103) = 433$, всі в кДж·моль⁻¹[25] а[26], b[27], на основі рівняння Яцимирського-Капустинського [21–24], c[28], на основі рівняння Яцимирського-Капустинського [21–24], d[29], e[30], f[31], g[32], h[33], і посилання [34]; автори повідомляють про $-8,42$ кДж·моль⁻¹ для Bu_4NBr , але, що дивно, про позитивне значення, $2,68$ кДж·моль⁻¹, для Pr_4NBr , що суперечить тенденції для інших солей $R_4\text{NBr}$

Для оцінки ентропій гідратації катіонів тетраалкіламонію знову доцільно дослідити термодинаміку розчинення кристалічних солей тетраалкіламонію у воді. Вибрані

значення енергії Гіббса (отриманої з розчинностей та коефіцієнтів активності) та ентальпій (отриманих здебільшого калориметрично) розчину при 298,15 К наведено в (табл. 4). Ентропії розчинення потім отримують зі звичайного співвідношення $\Delta_{\text{diss}}S^\circ = (\Delta_{\text{diss}}H^\circ - \Delta_{\text{diss}}G^\circ)/T$.

Молярні ентропії кристалічних солей катіонів тетраалкіламонію відомі лише для йодидів перших чотирьох членів ряду: $S^\circ(R_4NI, \text{cr})/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = 207,9$ для $R = \text{Me}$ [35], 311,1 для $R = \text{Et}$ [33], 432,1 для $R = \text{Pr}$ [33] та 515,0 для $R = \text{Bu}$ [36]. Відповідні стандартні молярні ентропії розчинення, $\Delta_{\text{diss}}S^\circ(R_4NI)/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, становлять 108,7, 77,5 та 9,0 для $R = \text{Me}$, Et та Pr з (табл. 4) та 3,5 для $R = \text{Bu}$ [37, 38]. Ці значення разом зі стандартною парціальною молярною ентропією водного йодидного аніона, $S^\circ(\text{I}^-, \text{aq}) = 133,5 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ ([25] за «абсолютною» конвенцією $S^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = -22,2 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$), дають стандартні парціальні молярні ентропії катіонів $R_4\text{N}^+$. Ці значення становлять $S^\circ(\text{Me}_4\text{N}^+, \text{aq}) = 183,1$, $S^\circ(\text{Et}_4\text{N}^+, \text{aq}) = 255,1$, $S^\circ(\text{Pr}_4\text{N}^+, \text{aq}) = 307,6$ та $S^\circ(\text{Bu}_4\text{N}^+, \text{aq}) = 380 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. Стандартні молярні ентропії гідратації, отримані зі значень $S^\circ(R_4\text{N}^+, \text{г})$ з рівняння 4, тоді становлять -144 , -229 , -333 та $-418 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ для цих катіонів, будучи лінійними з довжиною алкільного ланцюга (для $n = 1$ до 4):

$$\Delta_{\text{hydr}}S^\circ(\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+)/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = -49.5 - 92.6n. \quad (9)$$

Барта та Хеплер [47] використали теорію масштабованих частинок для розрахунку змін об'єму та ентропії, що супроводжують утворення порожнини при введенні катіонів з газу у водну фазу. Їхні розрахункові значення $V_{\text{cav}}/\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ та $S_{\text{cav}}/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ становлять 73,20 та $-98,4$ для Me_4N^+ , 122,02 та $-140,0$ для Et_4N^+ , 168,06 та $-174,7$ для Pr_4N^+ , та $V_{\text{cav}}/\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1} = 211,1$ для Bu_4N^+ , тоді як $S_{\text{cav}}/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} = -199,9$ для останнього катіона їм не вдалося отримати, але воно було згодом розраховано [47]. Барта та Хеплер не змогли самостійно визначити відповідні умови взаємодії, чия але для оцінки цих умов взаємодії їм потрібні були експериментальні значення стандартного молярного об'єму водних іонів та молярної ентропії гідратації.

Таблиця 4. Термодинамічні функції для розчинення кристалічних солей тетраалкіламонію R_4NX , у воді при 298,15 К

		X=Cl	X=Br	X=I	X=ClO ₄	X=BPh ₄
R=Me	$\Delta_{\text{diss}}G^\circ/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	-16.95 ^a	-3.31 ^a	9.75 ^a	14.43 ^a	61.92 ^c
	$\Delta_{\text{diss}}H^\circ/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	4.52 ^d	24.76 ^d	42.38 ^d	49.29 ^c	
	$\Delta_{\text{diss}}S^\circ/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	72.0	71.9	108.7	116.9	
R=Et	$\Delta_{\text{diss}}G^\circ/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	-14.77 ^b	-10.42 ^b	4.81 ^a	10.04 ^a	60.92 ^a
	$\Delta_{\text{diss}}H^\circ/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	-12.97 ^c	6.23 ^c	27.91 ^c	30.71 ^c	31.17 ^e
	$\Delta_{\text{diss}}S^\circ/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	6.0	55.8	77.5	69.3	-99.8
R=Pr	$\Delta_{\text{diss}}G^\circ/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		-6.69 ^b	8.91 ^a	20.33 ^a	68.78 ^a
	$\Delta_{\text{diss}}G^\circ/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		-4.39 ^c	11.59 ^c	27.36 ^c	
	$\Delta_{\text{diss}}S^\circ/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$		7.7	9.0	23.6	
R=Bu	$\Delta_{\text{diss}}G^\circ/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$			15.98 ^a	23.35 ^a	56.3 ^f
	$\Delta_{\text{diss}}G^\circ/\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		-8.58 ^c	17.24 ^c	10.50 ^c	18.9 ^f
	$\Delta_{\text{diss}}S^\circ/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$			4.2	-43.1	-126

a[38–40], b[38], розраховано за даними у [41], c[42–44], d[45], e[46], f[37]

1.4 Іони тетраалкіламонію у водних розчинах

Водні розчинності звичайних солей тетраалкіламонію з катіонами є більшими за тетра-н-пентильний, занадто малі для вимірювань. Тому властивості відомі лише до Pe_4N^+ , і навіть то не для всіх відповідних. Деякі властивості також були виміряні для солей тетра-і-пентил- та бутіл-три-і-пентиламонію. Наведені нижче величини стосуються 298,15 К, якщо не зазначено інше.

Стандартні парціальні молярні об'єми водних катіонів $[\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+$, розраховані на основі $V^\infty(\text{H}^+, \text{aq}) = -5,5 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ [25], наведено в (табл. 5). Як зазначали деякі автори

[8, 53, 54], експериментальні значення $V^\infty([H(CH_2)_n]_4N^+, aq)$, отримані з даних для солей з використанням будь-якої прийнятий згоди для одного іона, є лінійними з кількістю атомів вуглецю n у ланцюгах, а для даних у (табл. 5) для $n =$ від 1 до 5:

$$V^\infty([H(CH_2)_n]_4N^+, aq)/\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = (20.4 \pm 1.5) + (62.6 \pm 0.5)n. \quad (10)$$

Однак, якщо врахувати значення для $n = 0$, тобто іон амонію, лінійність все ще зберігається з подібним нахилом, але з більшими стандартними помилками для $n = 0$ до 5:

$$V^\infty([H(CH_2)_n]_4N^+, aq)/\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = (16.2 \pm 2.2) + (63.7 \pm 0.7)n. \quad (11)$$

Ці термодинамічні об'єми можна порівняти з гідродинамічними, що базуються на радіусах Стокса r_{St} , отриманих з нескінченних значень іонної провідності розведення λ^∞ . Останні отримані для окремих іонів тетраалкіламонію без використання будь-яких умовних позначень, шляхом поєднання даних сольової провідності та електрохімічного переносу. Радіус Стокса визначається за формулою:

$$r_{St} = (F^2 / 6\pi N_A) |z| / \eta * \lambda^\infty = 9.2115 / \lambda^\infty. \quad (12)$$

Тут F та N_A – константи Фарадея та Авогадро, $|z|$ – число іонного заряду, η – в'язкість розчинника, а числовий коефіцієнт стосується одновалентних іонів у воді при 298,15 К та λ^∞ у $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, що дає радіус у нм [55, 56]. Об'єми Стокса, $V_{St}/\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = (4\pi N_A / 3 \times 10^{21}) (r_{St}/\text{нм})^3$, також наведено в (табл. 5). На відміну від стандартних парціальних молярних іонних об'ємів, об'єми Стокса є досить нелінійними з n , що вимагає кубічного виразу для апроксимації для $n = 1-5$:

$$V_{St}([H(CH_2)_n]_4N^+)/\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = (51 \pm 2) - (84 \pm 2)n + (54 \pm 1)n^2 - (4.8 \pm 0.1)n. \quad (13)$$

Іншими словами, спостерігається стрибок значень V_{St} між $n = 2$ та 3 з деяким вирівнюванням між $n = 4$ та 5. Іон амонію не відповідає конформності, його об'єм Стокса набагато менший, ніж припускає рівняння 13, оскільки його механізм провідності за допомогою обертання-перенесення відрізняється від механізму гомологів R_4N^+ , які переходять у порожнини достатнього розміру в розчиннику.

Похідними функціями стандартного парціального молярного об'єму відносно температури та тиску є стандартна парціальна молярна ізобарна розширюваність E^∞ та ізотермічна стисливість K_T^∞ (і відповідна адіабатна K_S^∞). Перша величина, E^∞ , була визначена Міллеро та Дрост-Хансеном [57], а також Десноєрсом та ін. [26]. Ця функція відома для катіонів амонію та перших чотирьох [57] або п'яти [58] катіонів тетраалкіламонію. Значення, наведені в (табл. 5), були отримані зі значень бромідної солі та базуються на умовності $E^\infty(\text{Br}^-, \text{aq}) = -0,041 \text{ см}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, що є результатом екстраполяції даних R_4NBr до $n = 0$. Їх можна підібрати квадратичним виразом для $n = 0$ до 5:

$$\begin{aligned} E^\infty([\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+, \text{aq}) / \text{см}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \\ = (0.106 \pm 0.013) + (0.018 \pm 0.012)n + (0.0161 \pm 0.0023)n^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Значення, про які повідомлялося раніше [25], отримані в результаті різниці між звичайним іонним V^∞ при 298,15 та 273,15 К, поділеним на 25 К, і є менш точними, не враховуючи абсолютну розширюваність $\text{H}^+(\text{aq})$.

Стандартна парціальна молярна адіабатична стисливість, K_S^∞ , катіонів R_4N^+ є похідною їх стандартного парціального молярного об'єму відносно тиску за постійної ентропії. Її можна отримати з адіабатичної стисливості розчинів, K_S , тобто зі швидкості звуку в них, u , та їхньої густини ρ : $K_S = 1/\rho u^2$. Це було зроблено за допомогою видимої молярної щільності таким самим чином, як парціальний молярний об'єм отримується з щільності розчинів, і було описано Конвеєм та Верраллом [59]. Дані були отримані зі значень бромідних та йодидних солей, також використовуючи значення для Me_4NCl [59], при умові, що $K_S^\infty(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -(17,0 \pm 1,0) \text{ см}^3 \cdot \text{ГПа}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ [60]. Вони наведені в (табл. 5) та можуть бути апроксимовані для $n = 0$ до 4 за допомогою квадратичного виразу:

$$K_S^\infty([\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+, \text{aq}) / \text{см}^3 \cdot \text{ГПа}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = (-6.4 \pm 0.9) + (8.5 \pm 1.1)n - (2.7 \pm 0.3)n^2. \quad (15)$$

Таблиця 5. Властивості водних іонів $[\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+$ при нескінченному розведенні.

	Me_4N^+	Et_4N^+	Pr_4N^+	Bu_4N^+	Pe_4N^+
$V^\infty/\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$	84.1	143.6	208.9	270.2	33.7
$V_{\text{St}}/\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$	22.1	57.2	154.3	273.8	373.4
$E^\infty/\text{кМ}^3\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	0.118	0.139	0.180	0.300	0.42
$K_S^\infty/\text{кМ}^3\cdot\text{ГПа}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	0.4	-1.0	-4.7	-15.3	(-16)
$K_T^\infty/\text{кМ}^3\cdot\text{ГПа}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	1.0	-0.2	-2.7	-9.0	
$C_p^\infty/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	166	443	852	1268	1603
$S^\infty/\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	183	255	308	380	(506)
$\lambda^\infty/\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	44.9	32.7	23.4	19.5	17.5
$10^9\cdot D^\infty/\text{м}^2\cdot\text{См}^{-1}$	1.182	0.858	0.618	0.514	0.459 ^a
$B/\text{дМ}^3\cdot\text{моль}^{-1}$	0.123	0.385	0.916	1.275	1.394
$B_{\text{NMR}}/\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$	0.165	0.444	0.889	1.33	1.57
τ_f/ps	3.33	4.37	5.70	6.72	6.89
$\Delta\varepsilon/\text{дМ}^3\cdot\text{моль}^{-1}$	4.6	12.5	14.4	22.1	27.1
τ_s/ps^b	9.40	11.82	15.74	18.06	
$V_d/\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$	0.169	0.387	0.725	0.883	

^a Пропорційно обчислено зі значень у [48], згідно з новішими даними для $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+$, $n = \text{від } 1 \text{ до } 4$

^b Посилання на [52] при $1 \text{ моль}\cdot\text{дМ}^{-3}$

Кюнель та Каатце [4] повідомили дані адіабатичної стисливості водного розчину Pe_4NBr при двох концентраціях, $0,096$ та $0,187 \text{ моль}\cdot\text{дМ}^{-3}$, з яких можна вивести приблизне значення нескінченного розведення K_S^∞ (Pe_4N^+). Воно приблизно на $1 \text{ см}^3 \text{ ГПа}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ негативніше, ніж для Bu_4N^+ , але, здається, менш негативне, ніж мало б бути, враховуючи значення для нижчих членів ряду.

Крішнан та Фрідман [61] повідомили про набір стандартних парціальних молярних ізотермічних стисливостей, K_T^∞ , бромідних та йодидних солей і Me_4NCl , розрахованих за адіабатними значеннями, K_S^∞ , у [59]. Конвей [60] запропонував значення для K_T^∞ (Cl^- , аq) приблизно на 10% менше, ніж K_S^∞ (Cl^- , аq), згадане вище, причому значення на 10% менше тут тлумачиться в абсолютному сенсі, тобто K_T^∞ (Cl^- , аq) = $-15 \text{ см}^3\cdot\text{ГПа}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. Прийняття цього значення призводить до значень K_T^∞ ($[\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+$), наведених у (табл. 5). Однак Гарнсі та ін. [62] розраховали значення K_T^∞ для Bu_4NBr , яке було на $7,5 \text{ см}^3\cdot\text{ГПа}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ менш негативним, ніж K_S^∞ , та значення K_S^∞ ($[\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{NBr}$, аq), $1 \leq n \leq 4$, які були в середньому на $(4,2 \pm 0,7) \text{ см}^3\cdot\text{ГПа}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ менш негативними, ніж ті, що були зазначені Конвеєм та Верраллом [59]. Однак їхні значення [62] показали таку ж тенденцію

з n , і ці автори пояснюють цю розбіжність екстраполяцією вимірних значень до нескінченного розведення.

Стандартні молярні теплоємності катіонів R_4N^+ , наведені в (табл. 5), отримані зі значень солей, при умові, що $C_p^\infty(H^+, aq) = -71 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ [11]. Ці значення приблизно лінійні з n для $n = 1$ до 5, але зі значною стандартною похибкою апроксимації, $\sigma \sim 43 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, для $n = 1$ до 5:

$$C_p^\infty([H(CH_2)_n]_4N^+, aq) / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = (-243 \pm 45) + (370 \pm 14)n. \quad (16)$$

Значно краще наближення, $\sigma \sim 17 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, виходить при використанні іона амонію, $n = 0$, але тоді знову ж таки потрібен кубічний вираз для $n = 0$ до 5:

$$C_p^\infty([H(CH_2)_n]_4N^+, aq) / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = (4 \pm 17) + (42 \pm 32)n + (117 \pm 16)n^2 - (12 \pm 2)n^3. \quad (17)$$

Стандартні молярні ентропії катіонів $[H(CH_2)_n]_4N^+$, наведені в (табл. 5), донедавна не визначалися для значень понад $n = 3$ [10, 33]. Тепер стало можливим додати значення для $n = 4$ [37]. Доступні значення були наведені в попередньому розділі та базуються на ентропіях розчинення при умові, що $S^\infty(H^+, aq) = -22,2 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ [25, 60]. Таким чином, для перших членів ряду, від $n = 1$ до 4, вони є лінійними з довжинами ланцюгів $\sigma = 6 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$:

$$S^\infty([H(CH_2)_n]_4N^+, aq) / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = (121 \pm 8) + (64.3 \pm 2.8)n. \quad (18)$$

Такеяма та Накасіма [63] повідомили про значення власної іонної теплоти переносу, q_0^* , для різних іонів, і стверджували, що вони приблизно пропорційні стандартним молярним ентропіям гідратації, $\Delta_{\text{hyd}}S^\infty$ іонів. Для великих іонів, що тут стосуються (Cs^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ та Pr_4N^+), співвідношення $\Delta_{\text{hyd}}S^\infty/q_0^*$ не є постійними, а лінійно зростають з розмірами іонів:

$$(\Delta_{\text{hyd}}S^\infty/q_0^*)/\text{К}^{-2} = (2.34 \pm 0.15) + (17.0 \pm 0.5) (r_i/\text{nm}). \quad (19)$$

де r_i – це кристалічний іонний радіус $\approx r_{vdW}$ з (табл. 1). Значення $\Delta_{hyd}S^\infty$ для іонів $[H(CH_2)_n]_4N^+$ для $n = 1$ до 7 можна отримати з наведених значень q_0^* , але як дані q_0^* для $n = 6$ та 7 були отримані в [63], незрозуміло, враховуючи незначну розчинність солей цих катіонів у воді. Загалом, цей підхід, не будучи незалежно підтвердженим, не обов'язково має бути надійним. Коли рівняння 1 використовується для молярних ентропій газоподібних іонів $[H(CH_2)_n]_4N^+$ з коефіцієнтами, наведеними в (табл. 1), стандартні молярні іонні ентропії цих катіонів можна розрахувати з цих значень $\Delta_{hyd}S^\infty$. У (табл. 5) наведено значення для $5 \leq n \leq 7$, які також є доступними. Дані можна підігнати для $n = 1$ до 7 за допомогою:

$$S^\infty([H(CH_2)_n]_4N^+, aq)/\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = (52 \pm 29) + (155 \pm 29)n - (36 \pm 8)n^2 + (5 \pm 1)n^3 \quad (20)$$

зі стандартною похибкою $\sigma = 10 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Перші чотири елементи практично лінійні для $n = 1$ до 4:

$$S^\infty([H(CH_2)_n]_4N^+, aq)/\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = (129 \pm 7) + (63 \pm 3)n \quad (21)$$

з $\sigma = 6 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, тобто по суті те саме, що й у рівнянні 18.

Ще однією термодинамічною величиною, що стосується катіонів тетраалкіламонію, є їхній вплив на поверхневий натяг σ водного розчину відносно іншої фази, зазвичай повітря. Середні нахили зміни поверхневого натягу з молярною концентрацією c розчинів солей R_4NX , $(\partial \Delta\sigma / \partial c)T$, де $\Delta\sigma = \sigma - \sigma(c=0)$ та X є галогенідом, становлять 0,5 для Me_4NX , -6,3 для Et_4BN , -27 для Pr_4NX та -137 для Bu_4NX незалежно від X та змінюються нелінійно з n [64]. Хоча додавання тетраметилових солей дещо збільшує поверхневий натяг, солі більших катіонів суттєво його знижують, тобто вони є поверхнево-активними речовинами. Еквівалентні провідності λ^∞ катіонів тетраалкіламонію швидко зменшуються зі збільшенням довжини алкільного ланцюга, але

зменшення стає більш поступовим для більших катіонів. Їх обернені величини лінійно змінюються з n для $n = 0$ до 5:

$$1/(\lambda^\infty([\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+, \text{aq})/\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}) = (0.0136 \pm 0.001) + \{(9.06 \pm 0.39) \times 10^{-3}\}n. \quad (22)$$

Вони також, природно, змінюються, згідно з рівнянням 12, як обернена величина кубічних коренів об'ємів Стокса, V_{St} , згаданих вище. Вони наведені в (табл. 5) для всіх катіонів, для яких доступні дані. Граничні коефіцієнти самодифузії катіонів $R_4\text{N}^+$ були отримані Вулфом та Вайнгертнером з дифузійних комірок трасера з використанням ^{14}C [65]. Отримані значення наведені в (табл. 5), вони зменшуються, як і очікувалося, зі збільшенням розмірів катіонів, а їх обернені величини лінійно змінюються з n для $n = 0$ до 5:

$$1/(D^\infty([\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+, \text{aq})/\text{м}^2\cdot\text{См}^{-1}) = (0.52 \pm 0.04) + (0.34 \pm 0.01)n. \quad (23)$$

Значення, що узгоджуються з цими, були нещодавно отримані Кубою та Гавлічкою [66] на основі молярної провідності йодидних солей за допомогою рівняння Нернста-Ейнштейна та коефіцієнта самодифузії йодидного аніона (отриманого радіометрично), але приблизно на 20% більші значення були отримані Хіноуе та ін. [67] за допомогою вольтамперометрії.

Коефіцієнти в'язкості B рівняння Доула-Джонса:

$$(\eta - \eta^*)/\eta^* c^{1/2} = A + Bc^{1/2} \quad (24)$$

є мірою впливу іонів на структуру розчинника, де η – в'язкість молярного розчину c , а η^* – в'язкість розчинника. Ці коефіцієнти для сольових розчинів необхідно розділити на іонні внески, і кращим розділенням для водних розчинів є те, що $B(\text{Rb}^+) = B(\text{Br}^-)$, через дуже схожу рухливість цих іонів у значному діапазоні температур [68]. Значення $B([\text{H}(\text{CH}_2)_n]_4\text{N}^+, \text{aq})/\text{дм}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ для $n =$ від 0 до 4, наведені в (табл. 5), є вибраними

значеннями з критичної компіляції Дженкінса та Маркуса [68]. Кюнель та Каатце [4] згодом повідомили про значення η для двох концентрацій $(C_5H_{11})_4NBr$, з яких можна було вивести $B[(C_5H_{11})_4N^+, aq]$, що також показано в (табл. 5). Залежність коефіцієнтів B від розміру алкільних ланцюгів є безумовно нелінійною та може бути добре апроксимована для $n = 0$ до 5 кубічним поліномом:

$$B([H(CH_2)_n]_4N^+, aq) / \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = (-0.118 \pm 0.096)n + (0.224 \pm 0.048)n^2 - (0.029 \pm 0.006)n^3. \quad (25)$$

Слід наголосити, що, де це доречно, домовленості, що використовуються для розділення даних солей на внески окремих іонів, впливають лише на перші, незалежні від n , члени в рівняннях 9-21. Отже, аргументи щодо достовірності чи недостовірності таких домовленостей не мають значення щодо залежності властивостей цих катіонів у розчинах від довжини ланцюга.

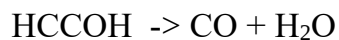
Внесок метиленової групи у властивості водних катіонів тетраалкіламонію можна порівняти з внеском цієї групи у властивості неіонних розчинених речовин з довгими алкільними ланцюгами у воді. Лепорі та Джанні [70] повідомили про внесок CH_2 -групи у стандартні парціальні молярні об'єми, $V^\infty / \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, органічних сполук у воді при 298,15 К: $(15,93 \pm 0,3)$, що добре порівнюється з $1/4$ нахилу рівняння. 10, $(15,9 \pm 0,2)$, як і середнє значення результатів інших авторів для $H(CH_2)_nX$ з різними кінцевими групами X , $(15,9 \pm 0,2)$. Аналогічно, внесок метиленової групи у стандартну парціальну молярну теплоємність таких сполук, $C_p^\infty / \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, у середньому становить $(89,5 \pm 5,0)$, що узгоджується з $1/4$ нахилу рівняння 16, $(92,5 \pm 3,4)$, для катіонів тетраалкіламонію, R_4N^+ . Немає систематичних даних про неіонні розчинені речовини для порівняння нахилу лінійного графіка стандартної парціальної молярної ентропії відносно n у рівнянні 18. Нелінійні графіки значень властивостей відносно n були отримані для похідних від температури та тиску парціальних молярних об'ємів, а також для властивостей переносу, хоча обернені величини рухливостей R_4N^+ , $1/\lambda^\infty$ та $1/D$, є лінійними з n .

1.5 Фізико-хімічні властивості мурашиної кислоти

Мурашина кислота (лат. *acidum formicicum*), кислота метанова, HCOOH , молекулярна маса 46,03 — безбарвна рідина з різким запахом, (T плавлення — $8,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, T кипіння — $100,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; Густина: $1,22\text{ г/см}^3$ при 20°C , pK_a 3,45 при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), розчинна у воді, етанолі, етері, нерозчинна в аліфатичних вуглеводнях, помірно розчинна в бензені, толуені, тетрахлорметані, утворює азеотропну суміш з водою ($T_{\text{кип}}$ — $107,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 77,5% за масою К.м.).

У вільному стані міститься у виділеннях залоз мурах та бджіл, у кропиві, хвої, фруктах.

Мурашина кислота - найпростіша карбонова кислота, значно сильніша за інші аліфатичні кислоти, виявляє відновні властивості, характерні для альдегідів (дає реакцію срібного дзеркала); при нагріванні з сульфатною кислотою розкладається з виділенням карбон (II) оксиду та води:



при нагріванні натрію форміату виділяється водень та утворюється натрієва сіль щавлевої (оксалатної) кислоти (NaOOC-COONa).

Залишок мурашиної кислоти - форміл, солі й естери - форміати.

Мурашина кислота виявляє бактерицидні властивості. В медицині використовується 1% спиртовий розчин (мурашиний спирт) як розтирання при невралгіях, міозитах та ін. Етиловий естер її (етилформіат) використовують у виробництві вітамінів А, В1, Е, а також в органічному синтезі діючих речовин, для добування пестицидів, у бджільництві.

Також подразнює верхні дихальні шляхи і слизові оболонки очей, при потраплянні на шкіру викликає хімічні опіки. ГДК 1 мг/м^3 .

2 РОЗРАХУНКОВА ЧАСТИНА

2.1 Сольватація іонів у розчинниках

2.1.1 Процес сольватації

Основні поняття та значення процесу сольватації.

Сольватація – це процес, в якому молекули розчинника (сольванти) оточують і взаємодіють з частинками розчиненої речовини (сольватами). Цей процес лежить в основі розчинення і має вирішальне значення для хімічних реакцій, екстракцій, біохімічних процесів та багатьох технологічних застосувань. Залежно від природи розчинника, процес може називатися, наприклад, гідратацією (коли водні молекули виконують роль сольванту) або просто сольватацією у випадку, коли у ролі розчинника виступають інші поліпротичні чи неполярні молекули.

Процес сольватації відбувається одразу після введення розчиненої речовини в розчинник. Молекули розчинника перебудовуються, формуючи своєрідну «оболонку» навколо частинок солвату. Це дозволяє стабілізувати розчинені одиниці, знизити їхню взаємодію між собою (що, у свою чергу, впливає на властивості розчину) і забезпечує енергійну сприятливість системи.

- Хімічна реактивність. Багато реакцій у розчинному середовищі залежать від того, як молекули розчинника взаємодіють з реагентами. Наприклад, реакції нуклеофільного заміщення чи електрофільної атак часто проходять через проміжні стани, де оболонка сольвана відіграє стабілізуючу роль.

- Стабілізація іонів. У водних розчинах іони, наприклад, натрієві чи хлоридні, завдяки сольватації здобувають розподілену зарядову характеристику, що знижує силу їхньої взаємодії. Цей факт є ключовим для процесів електролітичної дисоціації.

- Біологічні процеси. У клітинах процеси, що включають білки, ДНК, і інші біомолекули, часто регулюються мікросередовищем, в якому розчинники формують оболонки навколо цих молекул, впливаючи на їхню активність.

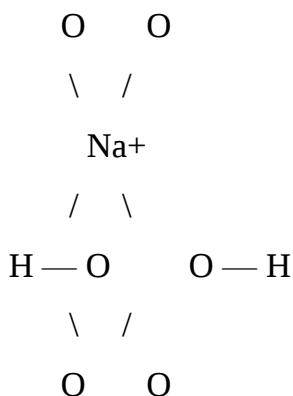
Механізми та фактори, що впливають на сольватацію.

- Молекулярні взаємодії

Процес сольватації визначається рядом сил та взаємодій, серед яких:

- Електростатичні взаємодії. При взаємодії іонів з дипольними молекулами розчинника (наприклад, води) основну роль відіграють електростатичні сили. Наприклад, електронегативні атоми, як кисень у воді, частково негативно заряджені, притякають позитивно заряджені іони.
- Водневі зв'язки. В розчинах, де водні молекули є сольвантом, утворення водневих зв'язків забезпечує особливо міцну взаємодію між молекулами розчинника і розчиненими частинками. Це дозволяє не лише стабілізувати іони, а й впливає на структуру розчинника навколо них.
- Диполь-дипольні та індукційні сили. У випадках, коли взаємодія ведеться між нейтральними молекулами, важливу роль відіграють дипольні відштовхування та притягання.

Для ілюстрації можна уявити наступну схематичну модель:



У цьому ASCII-діаграмі іон натрію (Na^+) є в центрі, а навколо нього розташовані кілька молекул води, що формують електростатичну оболонку. Ця модель демонструє, як молекули розчинника орієнтуються взаємно до зарядженого центру.

Термодинамічні аспекти. Процес сольватації супроводжується змінами в ентальпії та ентропії системи. Розглянемо їх більш детально:

- Ентальпія (ΔH). При сольватації часто спостерігається виділення енергії, коли новоутворені взаємодії між молекулами розчинника і сольватом компенсують енергію, необхідну для перебудови структури чистого розчинника. Таким чином, значення ΔH може бути від'ємним, що вказує на екзотермічність процесу.

- Ентропія (ΔS). Хоча оточення солватної частинки молекулами розчинника може обмежувати їхню свободу руху (що зменшує ентропію локально), загальна зміна ентропії системи може бути позитивною, враховуючи, що розчинені частинки розподіляються рівномірно в об'ємі розчинника.

Сукупність цих двох величин визначає спонтанність процесу за допомогою рівняння Гіббса: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ де негативне значення ΔG свідчить про спонтанність сольватації.

Кінетичні фактори. Крім термодинаміки, важливо враховувати також кінетику сольватації:

- Швидкість формування оболонки. Процес може відбуватися миттєво або з деякою затримкою, залежно від розміру і заряду солвату, в'язкості розчинника та температури системи.

- Конкурентні ефекти. У складних системах, де присутні різноманітні частинки, можлива конкуренція за молекули розчинника. Це може вплинути як на стійкість сольватаційного комплексу, так і на механізми подальших хімічних реакцій.

Наприклад, у системах з високою концентрацією іонів відбувається «перевантаження» розчинника, що може змінити типову модель сольватації. Такі умови вимагають детального аналізу для прогнозування поведінки системи.

Застосування процесу сольватації в науці та промисловості.

Розчинні системи в хімії. Розуміння процесу сольватації є критично важливим для синтезу і проведення реакцій у розчинному середовищі. Наприклад, багато органічних синтезів покладаються на специфічні властивості розчинника, який завдяки сольватації стабілізує проміжні реакційні стани або каталізує перехід реагентів.

Фармацевтична промисловість. У фармацевтичній хімії сольватація впливає на біодоступність та розчинність лікарських засобів. Стабілізована оболонка сольванти допомагає підтримувати активну форму препаратів, запобігаючи агрегації або розкладові процесам, що забезпечує ефективне всмоктування в організмі.

Електролітичні процеси та енергетика. У електрохімії процес сольватації є критичним для поведінки іонів в електролітах. Наприклад, у батареях та суперконденсаторах ефективна сольватація іонів забезпечує перенесення заряду, що підвищує продуктивність і стабільність таких пристроїв.

Біологічні системи. У клітинних процесах молекули води не просто є середовищем, а активно беруть участь у структурній організації клітинних макромолекул. Образовання водних оболонок навколо білків, нуклеїнових кислот та інших важливих біомолекул регулює їхню конформацію та функціональну активність.

Фактори, що впливають на ефективність сольватації. Різноманітні характеристики як розчинника, так і солвату визначають якість та стабільність сольватаційного комплексу:

- Полярність молекул розчинника. Чим вираженіший дипольний момент молекули, тим краще вона може орієнтуватися відносно заряджених частинок солвату. Наприклад, вода з її високою полярністю є ідеальним розчинником для багатьох іонних сполук.
- Розмір та форма солвату. Великі частинки або молекули з неправильним зорієнтуванням зарядових центрів можуть утруднити формування однорідної оболонки.
- Температура системи. Підвищення температури збільшує кінетичну енергію молекул, що може як покращити динамічні властивості сольватаційного процесу, так і, навпаки, знизити стабільність утворених комплексів через посилення турбулентності.
- Концентрація реагентів. У розчинах з високою концентрацією може виникнути конкуренція за молекули розчинника, що впливає на розподіл сольванти і потенційно змінює механізми взаємодії.

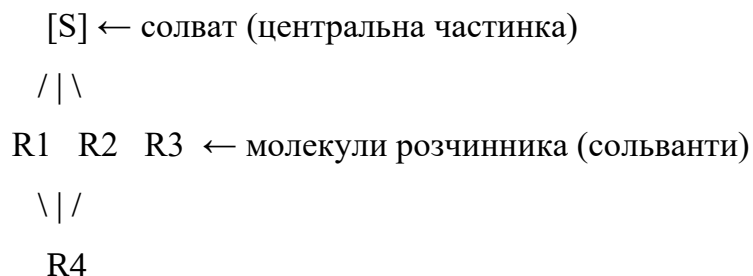
За допомогою сучасних експериментальних технік, таких як ядерний магнітний резонанс (NMR), рентгеноструктурний аналіз та комп'ютерне моделювання молекулярної динаміки, можна детально дослідити як структуру, так і динаміку сольватаційних оболонок. Ці дослідження допомагають уточнити, яким чином саме структурується просторове оточення солватів, що впливає на їхню хімічну активність.

Практичні приклади та сучасні дослідження.

Гідратація іонів у водних розчинах. Класичним прикладом сольватації є гідратація іонів, таких як Na^+ чи Cl^- . При розчиненні солей у воді, кожен іон оточений кількома молекулами води, які формують перший та другий шари сольватації. Образована оболонка успішно ізолює іони один від одного, що запобігає прямому контакту і агрегації, і таким чином збільшує розчинність.

Сolvатація в органічних розчинниках. У багатьох органічних синтезах застосовуються неполярні або слаботорозчинені системи (наприклад, етер чи ацетон), де механізми сольватації можуть відрізнятися. Тут взаємодії часто базуються на дисперсійних силах і специфічному зорієнтуванні молекул розчинника відносно певних функціональних груп солвату. Такі системи призводять до утворення мікросередовищ, у яких певні реакції можуть проходити з вищою селективністю.

Сучасний підхід до вивчення сольватації. Завдяки розвитку комп'ютерного моделювання, сьогодні вчені здатні створювати тривимірні моделі сольватаційних оболонок. ASCII-діаграми або графічні моделі допомагають візуалізувати розподіл молекул розчинника навколо солватних частинок, що сприяє глибшому розумінню просторової організації системи. Нижче наведено спрощену ASCII-схему:



Такий підхід дозволяє не лише описати статику процесу, але й порівняти динаміку перебудови оболонок при зміні умов (температура, концентрація, тип розчинника).

Процес сольватації є дуже важливою складовою розчинних систем, від яких залежать як основні хімічні реакції, так і складні біо- та технологічні процеси. Завдяки дослідженням цього явища ми отримуємо можливість:

- Оптимізувати хімічні реакції. Детальне розуміння процесу дозволяє вибрати належний розчинник та умови синтезу для досягнення бажаних результатів.
- Підвищувати стабільність та активність біомолекул. У фармацевтиці контроль за сольватаційною оболонкою допомагає досягти кращої доставки лікарських засобів до цільових ділянок організму.
- Розширювати можливості в області енергозберігаючих технологій. У розробці нових електролітів важливо враховувати процеси сольватації для забезпечення високої ефективності переносу заряду.

Перспективи майбутніх досліджень у галузі сольватації обіцяють не лише поглиблення фундаментальних знань, але і практичну користь для галузей, таких як матеріалознавство, нанотехнології та біомедицина. Сучасні експериментальні методи в комбінації з теоретичним моделюванням відкривають нові горизонти для вивчення мікроскопічних явищ, що впливають на багато аспектів нашого життя.

За допомогою вимірювань неможливо прослідкувати реальний експериментальний процес переведення окремого іона з його ізольованого стану в газовій фазі в його повністю сольватований стан в розчині. Однак такий процес можна розглядати як процес мислення, до нього можна застосувати теоретичні міркування.

Бен-Наїм і Маркус [71] обговорювали процес під назвою «сольватація», який застосовується для неіонної частинки, при переході речовини з ізольованого стану в газ перетворюються в рідину незалежно від концентрації. Тоді неіонна частинка буде оточена молекулами розчинника лише в ідеально розведеному розчині (нескінченно розведеному), або буде оточена молекулами розчинника та молекулами свого роду в будь-якому довільному молі розчинника.

2.1.2 Динаміка сольватованих іонів

Ейнштейн [72] вивів диференціальні рівняння Нав'є–Стокса для сфери переміщення у в'язкому середовищі вираз для коефіцієнта дифузії D для таких сфери, які можна переписати так:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta}$$

де r – радіус кулі, η – в'язкість середовища. Коефіцієнт 6 виникає з припущення нульового тангенціального руху рідини поблизу сфери. Проблема, яка не знайшла остаточного рішення, полягає в тому, які умови повинні використовуватися злипання чи ковзання. Вираз Ейнштейна застосовується до частинок - іонів, що рухаються в рідинах,

молекулах яких сумірні з іонними розмірами. Умови злипання означають, що принаймні частина розчинника знаходиться в першій сольватній оболонці «прилипає» до іона і рухається разом з ним, тоді як умови ковзання відносяться до руху голого іона, який розглядається як сфера, що сприяє вільному тангенціальному руху рідини відносно сфери. Для мікроскопічних молекул поступальний рух, умова «ковзання» може бути більш прийнятною, особливо для водних іонів, ніж умова «прилипання» [73], хоча останній зазвичай використовується коли невідомо жодних переконливих доказів протилежного.

2.1.3 Застосування розчинів сольватованих іонів

Іони в розчині відіграють важливу роль у багатьох галузях науки та взаємодії іони з розчинником (їх сольватація) або з сумішами розчинників (що призводить до переважної сольватації) впливає на використання такого розчину. Так само відбувається взаємодія іонів з іншими розчиненими речовинами, будь то інші іони, що призводять до асоціації іонів, або неіонні розчинені речовини, викликаючи їх висолювання (або введення, у рідкісних випадках). Якщо потрібний іон погано сольватований, то його протиіон в електрично нейтральному електроліті повинен бути добре сольватований, оскільки інакше розчинність буде занадто малою для практичних цілей. Наприклад, еталонний електроліт, який часто використовують для отримання індивідуальних іонних властивостей, а саме тетрафеніларсонію або тетрафенілборат лише помірно розчинні у воді та подібні розчинникам, оскільки обидва іони дуже погано сольватуються оскільки мають екрановані електричні заряди та гідрофобні поверхні. А такі солі, як тетрафеніларсонію хлорид і натрій тетрафенілборат, добре розчиняються у воді, оскільки іони хлориду та натрію в них достатньо добре сольватовані, щоб подолати електростатичні сили, що утримують іони разом у кристалічному твердому тілі, що виражається енергією його ґратки, і тому іони розчиняються і віддаляються один від одного.

Як тільки іони знаходяться в розчині в значній концентрації, вони можуть проявляти корисні властивості для необхідних застосувань. Сольватовані розчини іонів використовуються в таких галузях промисловості та хімічних реакціях, як: електрохімія, гідрометалургія, екстракція катіонів лужних металів, у фармацевтичній хімії та для пришвидшення перебігу реакцій (у якості каталізаторів).

2.2 Механізми дифузії та руху іонів у рідинах

- Значення дифузії та руху іонів у рідинах.

Рух іонів у рідинах є ключовим процесом в багатьох галузях науки та технологій. Цей процес забезпечує не тільки розчинення та змішування компонентів у розчині, але й лежить в основі електрохімічних процесів, роботи батарей, функціонування біологічних клітин, сенсорних технологій і навіть технологій очистки води.

Дифузія – це явище самовільного розповсюдження частинок (молекул, атомів чи іонів) з області з високою концентрацією до області з низькою концентрацією завдяки випадковим коливанням, спричиненим кінетичною енергією. У випадку іонів, окрім випадкових броунівських рухів, додаткове перенесення може відбуватися під впливом зовнішніх сил, таких як електричне поле (електроміграція).

Загалом, процеси дифузії та руху іонів можна умовно розділити на два аспекти:

- Пасивна дифузія: Рух іонів, що відбувається за рахунок теплових коливань та випадкових зіткнень із молекулами розчинника, описується класичними законами дифузії (наприклад, законами Фіка).

- Активний рух (електроміграція): Під впливом зовнішнього електричного поля іони набувають спрямованого руху, що описується рівняннями Нернста–Планка та пов'язаними законами.

Розуміння цих процесів є необхідним для контролю і оптимізації хімічних реакцій, розробки нових електролітних матеріалів та аналізу механізмів біологічної іонної транспорту.

- Фізико-хімічні основи дифузії іонів

1. Молекулярні процеси та броунівський рух

В основі дифузії лежить броунівський рух – випадковий рух частинок, спричинений їх зіткненнями з молекулами розчинника. Для опису цього руху застосовують наступний основний принцип:

Чим вища температура рідини, тим більша кінетична енергія молекул, що призводить до швидшої дифузії.

У випадку розчинених іонів, взаємодія між зарядженими частинками і молекулами розчинника визначається електростатичними силами та утворенням сольватаційних оболонок. Саме формування таких оболонок модифікує ефективний розмір іона, що впливає на коефіцієнт дифузії.

Коефіцієнт дифузії (D) можна описати за допомогою рівняння Стокса–Ейнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

де:

- k_B - стала Больцмана,
- T - абсолютна температура,
- η - в'язкість рідини,
- r - ефективний радіус частинки (разом з оболонкою розчинника).

Таким чином, збільшення температури або зниження в'язкості сприяє збільшенню швидкості дифузії.

2. Феномен дифузії за законами Фіка

Диференційний процес переміщення частинок описується першими законами Фіка:

- Перший закон Фіка говорить про те, що потік частинок пропорційний градієнту концентрації: $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$

Де J – потік іонів, C – концентрація, а знак мінус вказує на рух від високої концентрації до низької.

- Другий закон Фіка описує зміну концентрації з часом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Ці рівняння дозволяють моделювати процес розширення області з певною концентрацією іонів і передбачати часові характеристики розповсюдження.

3. Роль сольватаційних ефектів

Іони в рідинах не переміщуються окремо – вони завжди оточені оболонками молекул розчинника, що стабілізує їхній заряд і впливає на ефективний розмір. Формування сольватаційних оболонок модифікує кінематичні властивості іонів, змінюючи параметри їхньої дифузії. При більш сильному зв'язку між іоном і молекулами розчинника (як у випадку з високополярними розчинниками, наприклад, водою) ефективний радіус збільшується, що може знизити коефіцієнт дифузії.

- Механізми руху іонів: поєднання дифузії та електроміграції

1. Пасивна дифузія

Під час пасивної дифузії іони переміщуються завдяки випадковим броунівським коливанням. Такий процес залежить:

- Від концентраційного градієнту. Дифузія відбувається від області з високою концентрацією до області з більш низькою концентрацією.
- Від температури та в'язкості рідини. Збільшення температури сприяє підвищенню енергії частинок, а зменшення в'язкості – полегшує їх рух.
- Від взаємодії із сольвантом. Стабільність сольватаційної оболонки впливає на «розмір» іона, що вносить корективи в швидкість дифузії.

2. Електроміграція – рух під впливом електричного поля

При наявності зовнішнього електричного поля іони набувають спрямованого руху завдяки дії електростатичних сил. Цей процес описується рівнянням Нернста–Планка:

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} C_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)$$

де:

- J_i – потік іона типу i ,
- D_i – коефіцієнт дифузії для цього іона,

- C_i – концентрація іона,
- z_i – ступінь зарядженості іона,
- F – константа Фарадея,
- R – універсальна газова стала,
- T – абсолютна температура,
- $\frac{\partial \phi}{\partial x}$ – градієнт електричного потенціалу.

Це рівняння об'єднує внесок як концентраційного градієнту (перший член), так і електричного поля (другий член). Таким чином, при одночасній наявності нерівномірного розподілу іонів і електричного поля відбувається комбінований ефект – електродифузія.

Інтерації між іонами та молекулами розчинника. На шляху руху іонів значну роль відіграють взаємодії із розчинником:

- Електродипольні взаємодії. Іони притягують дипольні молекули, формуючи стабілізуючу оболонку навколо себе.
- Гідрофобні/гідрофільні ефекти. Для деяких іонів специфічна структура оболонки сприяє більш упорядкованому руху, тоді як інші можуть бути частково дегідратовані під впливом полярного середовища.
- Колізійні взаємодії. Під час дифузії іони постійно зіткненняються із молекулами розчинника, що впливає на середню вільну дистанцію (mean free path) та змінює кінематичну характеристику руху.

Математичне моделювання та фактори, що впливають на рух іонів. Моделювання дифузії за допомогою рівнянь Фіка

Застосування рівнянь Фіка дозволяє математично описати зміну концентрації іонів із часом. Це особливо важливо для прогнозування розподілу іонів у процесах натурального змішування або в задачах з високою концентрацією розчинених речовин.

За умов рівноваги типова часово-просторова зміна описується другим законом Фіка, що дозволяє робити прогноз про розчинені системи, в яких відбувається дифузія.

Вплив зовнішніх факторів. На ефективність переміщення іонів впливають численні фактори:

- Температура. Підвищення температури зменшує в'язкість рідини, що сприяє більш швидкому дифузійному руху.

- В'язкість. Чим вища в'язкість, тим менший швидкість переміщення – вона безпосередньо входить у знаменник у рівнянні Стокса–Ейнштейна.

- Хімічний склад розчинника. Полярність, здатність до формування водневих зв'язків та інші властивості розчинника впливають на форму та стабільність сольватаційної оболонки.

- Концентрація іонів. При високих концентраціях можуть виникати взаємні взаємодії між іонами, що змінює їхній рух навіть без зовнішніх полів.

Динамічне моделювання: ASCII-діаграма. Нижче наведено спрощену ASCII-схему, що ілюструє формування сольватаційної оболонки та рух іона в рідкому середовищі:

```

      + + +
    + | + Молекула розчинника
    + ( ) +
      | ↑ ← Іон (з позначкою +)
    + | ↑ +
      + | +
      + +
  
```

↑ Рух іона під впливом випадкових зіткнень та/або електрополя

Ця схема демонструє, як іон у центрі коректно оточений молекулами розчинника, що формують стабілізуючу оболонку. При дії електричного поля або завдяки концентраційному градієнту іон починає рухатись уздовж певного напрямку.

Практичне застосування та перспективи досліджень. Електрохімічні пристрої та акумулятори

В області енергетики та електрохімії неймовірно важливо розуміти механізми руху іонів. Наприклад, у літєвих акумуляторах ефективність заряд-розряд сильно залежить від здатності іонів переміщуватись у електроліті. Оптимізація розчинника, підбір домішок та контроль температури дозволяють суттєво підвищити продуктивність пристроїв.

Біологічні системи. У біологічних клітинах процес переносу іонів, зокрема через іонні канали мембрани, регулює широкий спектр фізіологічних процесів. Розуміння

механізмів дифузії іонів допомагає створювати моделі роботи клітин, розробляти новітні методи доставки лікарських засобів і досліджувати патологічні стани, що виникають із-за розбалансування іонних потоків.

Моделювання та комп'ютерне симулювання. Сучасні методи комп'ютерного моделювання дозволяють детально вивчати параметри дифузії і руху іонів. Метод молекулярної динаміки дозволяє «спостерігати» за формуванням сольватаційних оболонок і аналізувати їхній вплив на кінетику руху іонів. Таке моделювання корисне для розробки нових матеріалів, які можуть забезпечувати підвищену електропровідність або стабільність при екстремальних умовах.

Подальші напрямки досліджень. Сучасні дослідження спрямовані на розширення розуміння мультифакторних процесів, коли одночасно діють кілька механізмів руху (дифузія, електроміграція, конвекція). Серед перспективних напрямків можна виділити:

- Аналіз систем з високими концентраціями іонів, де взаємодії між частинками починають грати домінуючу роль.
- Вивчення впливу полімерних рідин – спеціалізованих електролітів, у яких розподіл заряду та структура розчинника відрізняються від традиційних рідин.
- Синергія дифузії та активного перенесення – комбіноване моделювання, що дозволить оптимізувати процеси в енергозберігаючих технологіях і пристроях з високою ефективністю.

Механізми дифузії та руху іонів у рідинах є надзвичайно багатогранними і охоплюють як випадкові броунівські процеси, так і спрямований рух під впливом зовнішніх полів. Ключові моменти, які варто взяти до уваги:

- Пасивна дифузія забезпечується кінетичною енергією частинок і описується законами Фіка.
- Електроміграція вводить додатковий напрямок руху завдяки зовнішньому електричному полю, що враховується в рівняннях Нернста–Планка.
- Сольватаційні ефекти мають вирішальне значення, оскільки оболонка розчинника впливає на ефективний розмір іона і, отже, на його дифузійні характеристики.

Для практичних застосувань – у відновлювальних джерелах енергії, біомедичних системах і при розробці нових матеріалів – глибоке розуміння цих процесів дозволяє

точно прогнозувати поведінку систем на молекулярному рівні і знаходити способи оптимізації працездатності.

У перспективі подальші дослідження з використанням сучасних методів комп'ютерного моделювання та експериментальних методик дозволять ще точніше описати складні процеси взаємодії між іонами та молекулами розчинника, відкриваючи нові горизонти у галузі матеріалознавства та електрохімії.

2.3 Вплив алкільних груп на рухливість тетраалкіламонієвих іонів

Вплив алкільних груп на рухливість тетраалкіламонієвих іонів є важливим аспектом у хімії іонних рідин та електролітів. Основні моменти включають:

1. Електронодонорний ефект: Алкільні групи мають позитивний індуктивний ефект (+I), що збільшує електронну густину на атомі азоту. Це може зменшити взаємодію іонів з розчинником, підвищуючи їх рухливість.

2. Стеричні ефекти: Збільшення розміру алкільних груп може створювати стеричні перешкоди, що впливають на рухливість іонів. Великі алкільні групи можуть зменшувати рухливість через збільшення об'єму іона.

3. Гідрофобні взаємодії: Алкільні групи є гідрофобними, що може впливати на розчинність іонів у водних розчинах. Це також може впливати на їх рухливість у різних середовищах.

4. Взаємодія з розчинником: Розмір і структура алкільних груп можуть впливати на взаємодію іонів з розчинником, що, в свою чергу, впливає на їх рухливість. Наприклад, більші алкільні групи можуть зменшувати здатність іонів до гідратації.

Ці фактори разом визначають, як алкільні групи впливають на рухливість тетраалкіламонієвих іонів у різних середовищах.

2.4 Електростатична взаємодія між іонами і молекулами розчинника

Електростатична взаємодія між іонами і молекулами розчинника є ключовим механізмом у процесі сольватації. Основні аспекти цього процесу включають:

1. Сольватація: Це процес, при якому іони оточуються молекулами розчинника, утворюючи сольватні оболонки. У водних розчинах цей процес називається гідратацією.

2. Енергія сольватації: Включає кілька компонентів, таких як кавітаційна енергія (утворення порожнини для іона), орієнтаційна енергія (орієнтація диполів молекул розчинника навколо іона) та ізотропна енергія (електростатична та дисперсійна взаємодія).

3. Іонна атмосфера: У розчинах електролітів кожен іон оточується оболонкою з протилежно заряджених іонів, що впливає на його рухливість та інші властивості розчину.

4. Водневі зв'язки: У випадку водних розчинів, молекули води можуть утворювати водневі зв'язки з іонами, що додатково стабілізує сольватні оболонки.

Ці взаємодії є важливими для розуміння поведінки іонів у розчинах та їх впливу на фізико-хімічні властивості розчинів.

2.5 Вплив структури тетраалкіламонієвих іонів на їх трансляційний рух

Структура тетраалкіламонієвих іонів має суттєвий вплив на їх трансляційний рух, оскільки геометрія і розмір іонів визначають їх взаємодію з розчинником і один з одним. Основні аспекти впливу структури такі:

1. Розмір алкільних груп

- Збільшення розмірів алкільних груп (наприклад, перехід від метилу до етилу, пропілу тощо) збільшує об'ємність іона. Це призводить до зростання гідрофобності та зниження здатності до гідратації (у водному розчині), що може уповільнювати трансляційний рух через збільшення тертя.

- Великі алкільні групи створюють більші стеричні перешкоди, що ускладнює транспортування іонів у вузьких каналах або в'язкому середовищі.

2. Геометрія молекули

- Симетрія іона також впливає на рухливість. Більш симетричні тетраалкіламонієві іони зазвичай мають нижчий опір трансляційному руху в порівнянні з асиметричними, оскільки симетрія сприяє більш рівномірному розподілу гідратних оболонок або взаємодій з розчинником.

- Асиметричність алкільних груп може призводити до утворення локалізованих областей меншої гідрофобності, що може впливати на їх взаємодію з розчинником.

3. Гідрофобність і гідратація

- Збільшення гідрофобності (через більші алкільні групи) знижує ступінь гідратації іона. Менш гідратовані іони зазвичай мають нижчий опір у неполярних середовищах, але в полярних середовищах їх трансляційний рух може бути уповільненим через слабку взаємодію з розчинником.

4. Взаємодія з середовищем

- У водних середовищах великі тетраалкіламонієві іони часто утворюють гідрофобні кластери, які можуть суттєво впливати на їх дифузійні властивості.

- У неполярних розчинниках, де роль гідратації незначна, трансляційний рух більшою мірою залежить від розміру і геометрії іона.

5. Температурний вплив

- Температура також відіграє важливу роль. За підвищення температури знижується в'язкість розчинника, і великі іони можуть компенсувати свій розмір через підвищену кінетичну енергію.

Практичні приклади

- Метилтриетиламоній (з малою метильною групою і трьома більшими етильними групами) буде менш рухливим, ніж тетраметиламоній, через більші стеричні перешкоди.

- Тетрабутиламоній, із чотирма великими бутильними групами, має найбільші стеричні перешкоди, що уповільнює його рух у водних і полярних середовищах.

Отже, трансляційний рух тетраалкіламонієвих іонів залежить від балансу між розміром, симетрією, гідрофобністю і взаємодією з розчинником. Це слід враховувати під

час проектування середовищ чи процесів, у яких ці іони виконують важливу роль (наприклад, в іонних рідинах або електролітах).

2.6 Взаємодія тетраалкіламонієвих іонів з мурашиною кислотою

Взаємодія тетраалкіламонієвих іонів з мурашиною кислотою визначається балансом між гідрофобними і електростатичними ефектами, а також можливими водневими зв'язками. Ось ключові аспекти цієї взаємодії:

1. Електростатична взаємодія

- Тетраалкіламонієві іони є катіонами, тому вони взаємодіють з протонованою формою мурашиної кислоти (HCOOH) слабше, ніж із формиатом (HCOO^-).

- У розчинах із високим рН, коли мурашина кислота дисоціює до HCOO^- , іон HCOO^- взаємодіє з катіонами тетраалкіламонію за рахунок електростатичного тяжіння.

2. Гідрофобні ефекти

- Тетраалкіламонієві іони мають великий гідрофобний "хвіст" (алкільні групи). Ці гідрофобні частини можуть взаємодіяти з гідрофобними областями молекул мурашиної кислоти, особливо в умовах високої концентрації або в неполярних середовищах.

- Зі збільшенням розміру алкільних груп гідрофобні взаємодії стають сильнішими, але зменшується схильність до утворення водневих зв'язків із мурашиною кислотою.

3. Утворення водневих зв'язків

- У разі наявності невеликих алкільних груп (наприклад, у тетраметиламонію) катіон може незначно сприяти водневим зв'язкам із групами HCOOH через взаємодію азоту з гідрофільними частинами кислоти.

- У великих іонах (наприклад, тетраетил- або тетрапропіламонію) ці взаємодії є менш значними через стеричні перешкоди.

4. Структура розчину

- У розчинах мурашина кислота може сприяти утворенню іонних пар із тетраалкіламонієвими іонами, особливо у випадках, коли кислота дисоціює на H^+ і HCOO^- .

- Гідрофобні "хвости" тетраалкіламонію можуть також утворювати міцели або інші агрегати в присутності мурашиної кислоти, що змінює поведінку обох речовин у розчині.

5. Залежність від розчинника

- У полярних розчинниках (наприклад, у воді) взаємодії між іонами HCOO^- та тетраалкіламонієм переважають, оскільки вони компенсуються гідратаційними оболонками.

- У неполярних розчинниках гідрофобні та дисперсійні взаємодії стають більш значущими.

Приклади практичного застосування

- У каталітичних процесах мурашина кислота та тетраалкіламонієві іони можуть виступати компонентами іонних рідин або каталізаторів.

- Взаємодія між ними важлива для рідкофазної екстракції, де тетраалкіламонієві солі використовуються для вилучення мурашиної кислоти.

Залежно від структури тетраалкіламонієвого іону (розміру та симетрії алкільних груп), взаємодія з мурашиною кислотою змінюється від сильної іонної асоціації (для невеликих іонів) до переважно гідрофобних ефектів (для великих іонів). Це впливає на стабільність комплексів, швидкість хімічних реакцій та розчинність компонентів у різних середовищах.

Для розрахункової частини дослідження трансляційного руху тетраалкіламонієвих іонів у розчиннику — мурашиній кислоті при 298,15 К — оберемо такі однозарядні іони:

- Me_4N^+ - тетраметіламонія
- Et_4N^+ - тетраетиламонія
- Pr_4N^+ - тетрапропіламонія
- Bu_4N^+ - тетрабутіламонія
- Pe_4N^+ - тетрапентіламонія

Розрахунки довжини дискретного трансляційного зміщення іона $\bar{d}$ проводяться при $T=298,15$ К за рівнянням (2):

$$\bar{d} = \frac{kT}{6\pi D_i^0 \eta_0} \quad (1)$$

де k - стала Больцмана. Коефіцієнт дифузії іона D_i^0 в мурашиній кислоті було розраховано за рівнянням (2), з використанням експериментальних даних з граничної молярної електричної провідності іонів (λ_i^0) [74].

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0 \quad (2)$$

де R – молярна газова стала, z_i – заряд іона, F – число Фарадея. Величини в'язкості розчинників взято із [75]. Розраховані за рівняннями (1) і (2) величини $\bar{d}$ і D_i^0 для однозарядних іонів різної природи представлені в (табл. 6). Там також подано значення λ_i^0 і структурний радіус іонів (r_i), параметр $(\bar{d}-r_i)$ та величину узагальненого моменту іонів m_i^{y3} [75].

Розрахунки стосовно коефіцієнта атракційного тертя $\zeta_{ат}$ в даній роботі не проводились, як було написано вище «Запропонований нами підхід до вивчення впливу іонів на ближню сольватацію заснований не на правилі Пісаржевського-Вальдена, а на відхиленні від закону Стокса-Ейнштейна. Всі висновки в роботі будуть проводитись по значенням $(\bar{d}-r_i)$ при коефіцієнтах $f=4$ (умови ковзання) та $f=6$ (умови злипання).

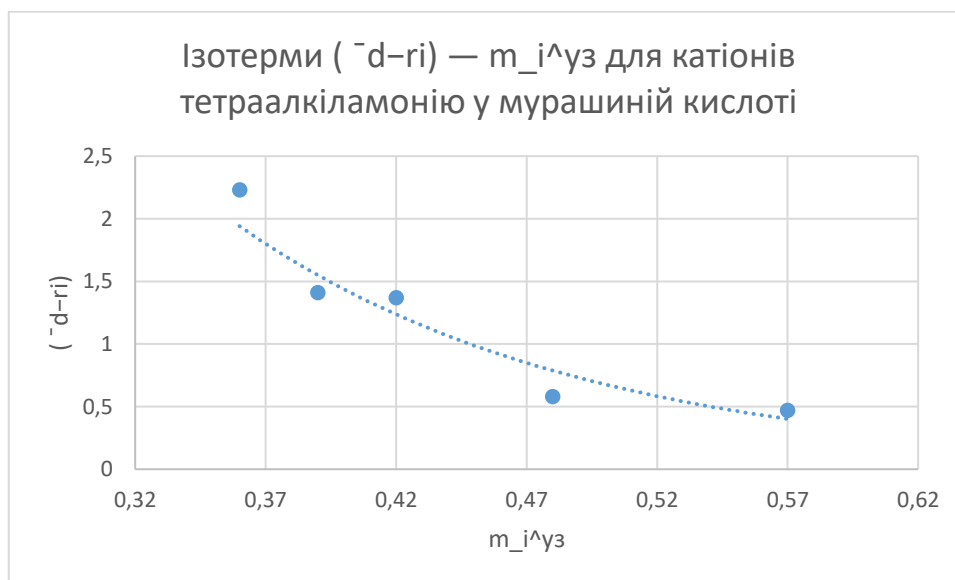
Таблиця 6 Характеристики однозарядних іонів у мурашиній кислоті при 298,15 К

№	Іон	$r_i \cdot 10^{10}$, м	$m_i^{y3} \cdot 10^9$, Кл/м	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$, См·м ² ·моль ⁻¹	$D_i^0 \cdot 10^9$, м ² ·с ⁻¹	$\bar{d} \cdot 10^{10}$, м f=6	$(\bar{d} - r_i) \cdot 10^{10}$, м	$\bar{d} \cdot 10^{10}$, м f=4	$(\bar{d} - r_i) \cdot 10^{10}$, м
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Me4N+	2,8	0,57	23,2	0,618	2,18	-0,62	3,27	0,47
2	Et4N+	3,37	0,48	19,2	0,511	2,64	-0,73	3,95	0,58
3	Pr4N+	3,79	0,42	14,6	0,389	3,47	-0,46	5,2	1,37
4	Bu4N+	4,13	0,39	13,8	0,367	3,67	-0,32	5,5	1,41
5	Pe4N+	4,43	0,36	11,4	0,304	4,44	0,01	6,66	2,23

Примітки:

1. У колонці 7 значення розраховані для умови прилипання, а колонці 9 - для умови ковзання.

Графік 1. Ізотерми ($\bar{d}-r_i$) — m_i^{y3} для катіонів тетраалкіламонію у мурашиній кислоті



При низьких концентраціях HCOOH іони можуть утворювати асоціати, що впливатиме на рухливість.

В розробленому в роботі підході до визначення сольватованості однозарядних іонів у воді знайшлася можливість і для пояснення зовсім іншого механізму впливу іонів з низькою густиною заряду та з аполярними гідрофобними групами на трансляційний обмін молекулами води. У впливі так званих амфіфільних іонів на трансляційну рухомість молекул води на перше місце виступає не заряд, а їх власний розмір. Однак при встановленні сольватованості іонів тетраалкіламонію (ТАА) виникають неоднозначності як конкретного (тільки для іонів ТАА), так і загального (для всіх іонів) характеру. Як міру ближньої гідратації в роботі запропоновано відхилення від закону Стокса-Ейнштейна у вигляді різниці ($\bar{d} - r_i$) між довжиною трансляційного зміщення іона ($\bar{d}$) і структурним радіусом (r_i). Ідея використання різниці ($\bar{d}-r_i$) полягає у відніманні структурного радіуса від експериментально розрахованої за рівнянням закону Стокса-Ейнштейна величини $\bar{d}$. Цим самим ми проводимо корегування (нормування) на в'язкість розчинника.

Від’ємний температурний коефіцієнт ($TK < 0$) параметра $\bar{d}$ або $(\bar{d} - r_i)$ для гідрофобно сольватованих іонів ТАА у воді є надійним критерієм гідрофобної гідратації. Цей коефіцієнт є підтвердженням того, що сольвофобна сольватація є ендотермічним процесом реструктуризації оточуючих молекул розчинника шляхом утворення клатратних структур, який перебігає зі зменшенням ентропії.

ВИСНОВКИ

1. З використанням літературних даних з молярної електричної провідності катіонів тетраалкіламонію (ТАА) у мурашиній кислоті при 298.15 К було розраховано довжину трансляційного зміщення $\bar{d}$ та її відхилення від структурного радіуса $(\bar{d} - r_i) > 0$.
2. Встановлене позитивне відхилення довжини трансляційного зміщення $(\bar{d} - r_i) > 0$ зі збільшенням структурного радіуса катіонів ТАА зростає (табл. 6). Це свідчить про упорядкування структури розчинника.
3. Показано, що із збільшенням структурного радіуса іонів ТАА зростає їх гальмування розчинником, що призводить до збільшення довжини трансляційного зміщення ($\bar{d}$), а отже і до зростання різниці $(\bar{d} - r_i)$, яка є мірою впливу іона на розчинник.
4. Зростання гальмування пояснено сольвофобною взаємодією між іоном ТАА і молекулами мурашиної кислоти. Аполярні групи у складі іонів ТАА оказують промотуючий вплив на мурашину кислоту, молекули якої утворюють переважно короткі димери $(\text{НСООН})_2$. Очевидним є і той факт, що міжмолекулярна взаємодія є сильнішою ніж іон-молекулярна. Це, власне кажучи зумовлює негативну сольватацію форміат іона у мурашиній кислоті.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Frank, H.S., Wen, W.-Y.: Structural aspects of ion–solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Disc. Faraday Soc.* 24, 133–140 (1957)
2. Conway, B.E., Verrall, R.E., Desnoyers, J.E.: Specificity in ionic hydration and the evaluation of individual ionic properties. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 230, 157–178 (1965)
3. Wen, W.-Y.: Structural aspects of aqueous tetraalkylammonium salt solutions. *J. Solution Chem.* 2, 253–276 (1973)
4. Kühnel, V., Kaatze, U.: Uncommon ultrasonic absorption spectra of tetraalkylammonium bromides in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 100, 19747–19757 (1996)
5. Buchner, R., Hölzl, Ch., Stauber, J., Barthel, J.: Dielectric spectroscopy of ion-pairing and hydration in aqueous tetra-*n*-alkylammonium halide solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 2169–2179 (2002)
6. Marcus, Y., Hefter, G.: Standard partial molar volumes of electrolytes and ions in nonaqueous solvents. *Chem. Rev.* 104, 3405–3452 (2004)
7. Bondi, A.: van der Waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.* 68, 441–451 (1964)
8. King, E.J.: Absolute partial molar ionic volumes. *J. Phys. Chem.* 74, 4590–4592 (1970)
9. Zhao, Y.H., Abraham, M.H., Zissimos, A.M.: Determination of McGowan volumes for ions and correlation with van der Waals volumes. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* 43, 1848–1854 (2003)
10. Marcus, Y., Loewenschuss, A.: Standard entropies of hydration of ions. *Annu. Rep. C (R. Soc. Chem., Lond.)* 1984, 81–135 (1985)
11. Abraham, M.H., Marcus, Y.: The thermodynamics of solvation of ions. Part 1. The heat capacity of hydration at 298.15 K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 82, 3255–3274 (1986)
12. Loewenschuss, A., Marcus, Y.: The entropies of polyatomic gaseous ions. *Chem. Rev.* 84, 89–115 (1984)
13. DIPPR-801 database, Design Institute for Physical Properties. Brigham Young University, Salt Lake City, Utah (2007)

14. Finke, H.L., Messerly, J.F., Todd, S.S.: Thermodynamic properties of n-propyl, n-butyl, and ndecylsubstitutes cyclohexane from 10 to 370° K. *J. Phys. Chem.* 69, 2094–2100 (1965)
15. Benson, S.W., Buss, J.H.: Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties. *J. Chem. Phys.* 29, 546–572 (1958)
16. Lielmezs, J., Ng, T.K.C.: Thermodynamic functions for n-halogenated hydrocarbons. *Thermochim. Acta* 47, 37–55 (1981)
17. Vansteenkiste, P., Verstraelen, T., Van Speybroeck, V., Waroquie, M.: Ab initio calculation of entropy and heat capacity of gas-phase n-alkanes with hetero-elements O and S. *Chem. Phys.* 328, 251–258 (2006)
18. Finke, H.L., McCullough, J.P., Messerly, J.F., Guthrie, J.P., Douslin, D.R.: Chemical thermodynamic properties for 1-thiols. *J. Chem. Thermodyn.* 2, 27–41 (1970)
19. Andon, R.J.L., Martin, J.F.: Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. 40. Heat capacity and entropy of six ethers. *J. Chem. Thermodyn.* 7, 593–606 (1975)
20. Soffer, N., Bloemendal, M., Marcus, Y.: Molar refractivities of tetra-n-alkylammonium salts and ions. *J. Chem. Eng. Data* 33, 43–46 (1988)
21. Kapustinskii, A.F.: The theory of crystals. I. General equations of the energy of crystal lattices. *Zh. Fiz. Khim.* 5, 59–76 (1934)
22. Kapustinskii, A.F.: Lattice energy of ionic crystals. *Quart. Rev.* 10, 283–294 (1956)
23. Yatsimirskii, K.B.: Thermochemical radii of ions and heats of formation of salts. *Izv. Akad. Nauk USSR. Otdel. Khim. Nauk*, pp. 453–457 (1947)
24. Yatsimirskii, K.B.: Thermochemical radii and heats of hydration of ions. *Izv. Akad. Nauk USSR. Otdel. Khim. Nauk*, pp. 398–405 (1948)
25. Marcus, Y.: *Ion Properties*. Marcel Dekker, New York (1997)
26. Nagano, Y., Sakiyama, M.: Thermochemical study of tetramethyl- and tetraethylammonium halides: nonionic cohesive energies in the crystals and hydration enthalpies of the cations. *J. Phys. Chem.* 92, 5823–5827 (1988)
27. Łubkowski, J., Błażejowski, J.: Thermal properties and thermochemistry of alkanammonium bromides. *Thermochim. Acta* 157, 259–277 (1990)

28. Dokurno, P., Łubkowski, J., Błażejowski, J.: Thermal properties, thermolysis and thermochemistry of alkanammonium iodides. *Thermochim. Acta* 165, 31–48 (1990)
29. Nagano, Y., Mizuno, H., Sakiyama, M., Fujiwara, T., Kondo, Y.: Hydration enthalpy of tetra-nbutylammonium ion. *J. Phys. Chem.* 95, 2536–2540 (1991)
30. Arnett, E.M., Campion, J.J.: Heat capacities of organic compounds in solution. II. Some tetraalkylammonium bromides. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7097–7101 (1970)
31. Bhatnagar, O.N., Criss, C.M.: Thermodynamic properties of nonaqueous solutions. VI. Enthalpies of solution of some tetraalkylammonium iodides in water and in N,N-dimethylformamide at 25°C. *J. Phys. Chem.* 73, 174–177 (1969)
32. Ahrland, S., Ishiguro, Sh.-I., Portanova, R.: Thermodynamics and structures in solvents coordinating through nitrogen. I. Enthalpies of transfer from water to pyridine and acetonitrile for some monovalent cations and anions. *Aust. J. Chem.* 36, 1805–1812 (1983)
33. Johnson, D.A., Martin, J.F.: Thermodynamic properties of tetra-alkylammonium ions in aqueous solution. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1585–1590 (1973)
34. Heuvelsland, W.J.M., de Visser, C., Somsen, G.: Hydrophobic hydration of tetraalkylammonium bromides in mixtures of water and some aprotic solvents. *J. Phys. Chem.* 82, 29–33 (1978)
35. Coulter, L.V., Pitzer, K.S., Latimer, W.M.: The entropies of large ions. The heat capacity, entropy, and heat of solution of potassium chloroplatinate, tetramethylammonium iodide and uranyl nitrate hexahydrate. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 2845–2851 (1940)
36. Smirnova, N.N.: Private communication (2007, to be published)
37. Marcus, Y.: The standard partial molar entropy of the aqueous tetra-n-butylammonium cation. *J. Chem. Thermodyn.* (2008, in press).
38. Abraham, M.H., Danil de Namor, A.F.: Solubility of electrolytes in 1,2-dichloroethane and 1,1-dichloroethane, and derived free energies of transfer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 72, 955–962 (1976)
39. Abraham, M.H., Danil de Namor, A.F.: Free energies and entropies of transfer of ions from water to methanol, ethanol and 1-propanol. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 74, 2101–2110 (1978)

40. Danil de Namor, A.F., Contreras, E., Sigstad, E.: Free energies of transfer of ions from water to butan-1-ol. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 79, 1001–1007 (1983)
41. Lindenbaum, S., Boyd, G.E.: Osmotic and activity coefficients for some symmetrical tetraalkyl ammonium halides in aqueous solution at 25°C. *J. Phys. Chem.* 68, 911–917 (1964)
42. Abraham, M.H., Danil de Namor, A.F.: Heats of solution of 1:1 electrolytes in 1,2- and 1,1-dichloroethane and derived enthalpies and entropies of transfer of electrolytes from water to these solvents. *J. Solution Chem.* 5, 529–542 (1976)
43. Abraham, M.H., Danil de Namor, A.F.: Solubility of electrolytes in 1,2- and 1,1-dichloroethane and derived free energies of transfer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 72, 955–962 (1976)
44. Abraham, M.H., Danil de Namor, A.F.: Heats of solution of 1:1 electrolytes in 1-propanol and derived enthalpies of transfer from water. *J. Solution Chem.* 6, 491–500 (1977)
45. Boyd, R.H.: Lattice energies and hydration thermodynamics of tetra-alkylammonium halides. *J. Chem. Phys.* 51, 1470–1474 (1969)
46. Wu, Y.-C., Friedman, H.L.: Heats of solution of some tetraalkylammonium salts in water and in propylene carbonate and ionic enthalpies of transfer from water to propylene carbonate. *J. Phys. Chem.* 70, 2020–2024 (1966)
47. Barta, L., Hepler, L.G.: Thermodynamics of ionic hydration: application of the scaled particle theory to partial molar volumes and entropies of aqueous cations at 25°C. *J. Phys. Chem.* 93, 5588–5595 (1989)
48. Vanysek, P.: In: Lide, D. (ed.) *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd edn., pp. 95–97. CRC Press, Boca Raton (2001–2002)
49. Potapov, A.A., Parkhomenko, I.Yu.: Dielectric properties of solutions isomorphous with water. *Zh. Obshch. Khim.* 75, 39–34 (2005)
50. Yastremskii, P.S., Kokovina, G.V., Lyashchenko, A.K., Mirgorod, Yu.: Hydration of tetraalkylammonium salts. *Zh. Strukt. Khim.* 16, 1002–1007 (1975)
51. Lyashchenko, A.K., Kokovina, G.V., Lileev, A.S.: Aqueous ammonium fluoride solutions: dielectric and structural parameters. *Zh. Strukt. Khim.* 28, 88–93 (1987)
52. Wen, W.-Y., Kaatze, U.: Aqueous solutions of azoniaspiroalkane halides. 3. Dielectric relaxation. *J. Phys. Chem.* 81, 177–181 (1977)

53. Conway, B.E., Verrall, R.E., Desnoyers, J.E.: Partial molal volumes of tetraalkylammonium halides and assignment of individual ionic contributions. *Trans. Faraday Soc.* 62, 2738–2749 (1966)
54. Verrall, R.E., Conway, B.E.: Partial molar volumes and adiabatic compressibilities of tetraalkylammonium and aminium salts in water. II. Volume and volume change relationships. *J. Phys. Chem.* 70, 3961–3969 (1966)
55. Marcus, Y.: On the relation between thermodynamic, transport and structural properties of electrolyte solutions. *Russ. Electrochem.* 44, 16–27 (2008)
56. Krumgalz, B.S.: Dimensions of tetraalkyl(aryl)onium ions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 78, 437–450 (1982)
57. Millero, F.J., Drost-Hansen, W.: Apparent molal volumes of ammonium chloride and some symmetrical tetraalkylammonium chlorides at various temperatures. *J. Phys. Chem.* 72, 1758–1763 (1968)
58. Desnoyers, J.E., Desrosiers, N., Musbally, G.M., Perron, G.: Some thermodynamic properties of tetraalkylammonium halides in H₂O, D₂O and urea-water mixtures. *Colloques Internat. CNRS* 246, 229–233 (1976)
59. Conway, B.E., Verrall, R.E.: Partial molar volumes and adiabatic compressibilities of tetraalkylammonium and aminium salts in water. I. Compressibility behavior. *J. Phys. Chem.* 70, 3952–3961 (1966)
60. Conway, B.E.: The evaluation and use of properties of individual ions in solution. *J. Solution Chem.* 7, 721–770 (1978)
61. Friedman, H.L., Krishnan, C.V.: Thermodynamics of ionic hydration. In: Franks, F. (ed.) *Water, A Comprehensive Treatise*, vol. 3, p. 73. Plenum, New York (1973)
62. Garnsey, R., Boe, R.J., Mahoney, R., Litovitz, T.A.: Determination of electrolyte apparent molal compressibilities at infinite dilution using a high-precision ultrasonic velocimeter. *J. Chem. Phys.* 50, 5222–5228 (1969)
63. Takeyama, N., Nakashima, K.: Proportionality of intrinsic heat of transport to standard entropy of hydration of aqueous ions. *J. Solution Chem.* 17, 305–320 (1988)
64. Tamaki, K.: Surface activity of tetra-n-alkylammonium halides in aqueous solutions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47, 2764–2767 (1974)

65. Woolf, L.A., Weingärtner, H.: Isothermal transport properties of symmetrical tetraalkylammonium bromides. *Faraday Symp. Chem. Soc.* 17, 41–53 (1982)
66. Kuba, A., Hawlicka, E.: Hydration and association in solutions of tetraalkylammonium iodides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 4858–4863 (2003)
67. Hinoue, T., Ikeda, E., Watariguchi, S., Kibune, Y.: Thermal modulation voltammetry with laser heating at an aqueous|nitrobenzene solution microinterface: determination of the standard entropy changes of transfer for tetraalkylammonium ions. *Anal. Chem.* 79, 291–198 (2007)
68. Jenkins, H.D.B., Marcus, Y.: Viscosity B-coefficients of ions in solution. *Chem. Rev.* 95, 2695–2724 (1995)
69. Yoshida, K., Ibuki, K., Ueno, M.: Estimated ionic B-coefficients from NMR measurements in aqueous electrolyte solutions. *J. Solution Chem.* 25, 435–453 (1996)
70. Lepori, L., Gianni, P.: Partial molar volumes of ionic and nonionic organic solutes in water: a simple additivity scheme based on the intrinsic volume approach. *J. Solution Chem.* 29, 405–445 (2000)
71. Ben-Naim, Y. Marcus, J. *Chem. Phys.* 81, 2016 (1984).
72. Einstein, Ann. *Phys.* 19, 289 (1906).
73. P. C. F. Pau, J. O. Berg, W. G. McMillan, *J. Phys. Chem.* 94, 2671 (1990).
74. Wolynes P.G. Molecular theory of solvated ion dynamics // *J. Chem. Phys.* – 1978. – V. 68. – № 2. – P. 473-483.
75. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. – 298 p.
76. Marcus Y. Ions in Water and Biophysical Implications. 3 Chaos to Cosmos. - Springer Netherlands, 2012. - 224 p. -C. 85(72)
77. Фіалков Ю.А., Гріщенко В.Ф. Електровиділення металів з неводних розчинів. Наукова думка: Київ, 1985.