

УДК 544.18.143

Є.Ф. Бут, асист. В.В. Соловійов, д.х.н., проф.
*В.В. Малишев, д.т.н., проф.
Полтавський національний технічний
університет імені Юрія Кондратюка
*Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАНУ

КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕАЧ У РОЗПЛАВАХ ЗІ ВМІСТОМ МОЛІБДАТІВ

В [1] було показано, що для розбавлених іонних розплавів реалізується модельна схема катіон-аніонної взаємодії, відповідно до якої відбувається зміна кислотно-основних властивостей середовища введенням у розплав катіонів сильної поляризуючої дії (катіонний катализ). Шляхом проведення квантовохімічних неемпіричних розрахунків взаємодії аніона MoO_4^{2-} з катіонами $\text{M}^{m+}=\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ на фоні розбавленого хлоридного розплаву [2] обґрунтовано механізм формування ЕАЧ, тип і форма яких визначаються катіонним складом розплаву в рамках моделі катіон-аніонних взаємодій; показано також, що цей процес відбувається через стадію утворення катіонізованих аніонів вигляду $\{\text{M}_n^{m+}[\text{MoO}_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ в об'ємній фазі розплаву, з наступним їх електровідновленням. Однак детальне вивчення механізму катіон-аніонної взаємодії неможливе без конкретизації природи поляризації аніона під дією катіонного оточення. Тому в даній роботі здійснена спроба детального дослідження особливостей взаємодії іона MoO_4^{2-} з катіонами $\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$.

Дослідження взаємодії молібдат-іона з катіонами сильної поляризуючої дії в рамках вибраної модельної схеми [2] проводилося шляхом неемпіричних квантовохімічних розрахунків методом СУП МО ЛКАО з використанням пакетів програм GAMESS і HyperChem 7.5.

Як показав аналіз розподілу зарядів на атомах катіон-аніонна взаємодія обумовлює переніс заряду з атомів молібдену і кисню на катіони сольватної оболонки (рис.1), який збільшується зі зростанням питомого заряду катіона в ряду $\text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ та зі збільшенням концентрації катіонів одного виду. Вплив катіонів фонового електроліту K^+, Na^+ на аніон MoO_4^{2-} порівняно з катіонами більш сильної поляризуючої дії незначний і для розбавлених розтопів в рамках моделі катіон-аніонних взаємодій не є визначальним для процесу формування ЕАЧ. Наявність катіонів стимулює прояв донорних властивостей центрального атому – Мо, порівняних або більших за величиною з такими на атомах кисню. Якщо провести зіставлення з даними опублікованими в [3], де авторами вивчено взаємодію вольфрамат-іона з катіонами розплаву, то очевидна якісно схожа природа взаємодії (кількісна різниця в межах 15-20% стосовно величини переносу заряду), що пояснюється однотипністю будови іонів: симетрія T_d , наявність d-орбіталей центрального атому, тощо.

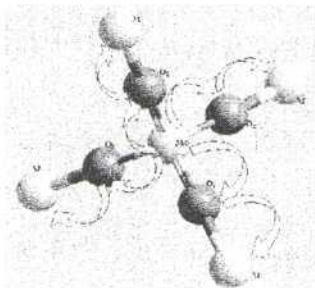


Рис.1 Концептуальна схема перерозподілу електронної густини в аніоні MoO_4^{2-} під впливом чотирьох катіонів