

Взаємодія катіонів Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} з аніоном MoO_4^{2-} ініціює перерозподіл електронної густини в аніоні переважно за рахунок d-орбіталей центрального атому, роблячи його більш ймовірним центром "електронної атаки", порівняно з катіонами та призводить до послаблення внутрішньоаніонних зв'язків Mo-O. Ефект зменшення порядків зв'язків V_{ij} посилюється зі збільшенням питомого заряду катіона для однакових n та при збільшенні координаційного числа при «насиченні» катіонами сольватної оболонки аніону. Водночас необхідно відмітити, що якщо в процентному відношенні величина заряду для центрального атому катіонізованих форм ЕАЧ при збільшенні координаційного числа n симбатно зростає на величину порядку 20% від попереднього, і менш чутлива порівняно з V_{ij} до питомого заряду катіона; при цьому величина порядку зв'язку V_{ij} зменшується на 10-20% в залежності від типу катіона. Вказана закономірність дає змогу стверджувати, що вплив катіонів електроліту на внутрішню молекулярну поляризацію молібдат-іона, полягає переважно в ініціюванні перерозподілу електронної густини в досліджуваних ЕАЧ, і в меншій мірі впливає на відрив прилеглих до катіону атомів кисню; лише при збільшенні координаційного числа двозарядних катіонів більше чотирьох призводить до дестабілізації зв'язків для даних ЕАЧ. Прямим підтвердженням чого може слугувати той факт, що електродний процес лімітується лише дифузійною ЕАЧ до поверхні електроду, а швидкість утворення ЕАЧ не накладає обмежень на електродний процес.

Таким чином, на основі проведених квантовохімічних розрахунків, виявлено що зовнішньосферна катіонізація аніона MoO_4^{2-} стимулює прояв донорних властивостей центрального атому, порівняний з атомами кисню, переважно за рахунок d-орбіталей атому молібдену, роблячи його центром ймовірної "електронної атаки" в процесах електровідновлення; поряд з цим відбувається послаблення зв'язків атому Mo з прилеглими до катіону атомами кисню, що однак не викликає розриву зв'язків, залишаючи незмінним основний результат наслідку дії катіонного каталізу – утворення катіонізованих аніонів в об'ємній фазі розтопу.

Література

1. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Малышев В.В. Электрохимически активные частицы и многоэлектронные процессы в ионных расплавах // *Успехи химии*, – 2001. – Т.№70, №2. – С.182-199.
2. В.В. Соловьев, Е.Ф.Бут Квантовохимическое изучение влияния катионов Li^+ , Mg^{2+} на механизм формирования электрохимически активных частиц в молибдатсодержащих расплавах // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2004. – №2, – С.163-165.
3. Соловйов В.В., Черненко Л.О. Квантово-хімічний аналіз взаємодій $n\text{Mt}^+ \dots \text{WO}_4^{2-}$ у розплавах, що містять вольфрамат // *Укр.хім.журн.* – 2005р. – №4, Т.71, – с.91-95.

УДК 544.18.143

*С.В. Волков акад. НАНУ, В.В. Соловьев д.х.н., проф.,

*В.В. Малышев, д.т.н., проф., Л.А. Черненко, к.х.н.

Полтавский национальный технический
университет имени Юрия Кондратюка

* Институт общей и неорганической химии НАН Украины

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЭС НАНОЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМАТСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ КАТИОННОГО КАТАЛИЗА

Ранее В.И. Шаповалом и соавторами [1] на принципах квантовой химии в рамках модели катион-анионных взаимодействий была разработана микроскопическая теория межчастичных взаимодействий и процессов электровосстановления в солевых расплавах, развивающая фундаментальный принцип кислотно-основного (катионного)