

І.М. В'ЮНИК,¹ В.І. БУЛАВІН,² А.В. КРАМАРЕНКО²

¹ Харківській Національний університет імені В.Н. Каразіна
(Майдан Свободи, 4, Харків 61022, Україна)

² Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
(Вул. Курчичова, 2, Харків 61002, Україна; e-mail: viktor.bulavin@khpі.edu.ua)

ОДНОЗАРЯДНІ ІОНИ І РУХЛИВІСТЬ МОЛЕКУЛ В МУРАШИНІЙ КИСЛОТІ ПРИ 298,15 К

УДК 538.931

Коефіцієнт дифузії (D_i^0) і довжину дифузійного зміщення (\bar{d}) 16 однозарядних іонів H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , $Pent_4N^+$, Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BPh_4^- , $HCOO^-$ розраховано з літературних даних щодо їх граничної молярної електричної провідності при 298,15 К у мурашиній кислоті. На підставі обґрунтованого нами параметра ($\bar{d} - r_i$), де r_i – радіус іона) визначено негативну (при $(\bar{d} - r_i) < 0$) або позитивну ($(\bar{d} - r_i) > 0$) сольватацію йонів. Більшість йонів (крім H^+ і $HCOO^-$) сольватовані позитивно. Негативна сольватація форміат-іона, на відміну від інших йонів, зумовлена переважаною міжмолекулярною взаємодією над іон-молекулярною. Для протона негативна сольватація викликана прототропним механізмом його переносу.

Ключові слова: мурашина кислота, однозарядні іони, дифузія, електрична провідність, ближня сольватація, негативна сольватація.

1. Вступ

Робота є продовженням систематичних досліджень впливу однозарядних іонів на трансляційну рухомість найближчих молекул розчинників, що мають різну природу та фізико-хімічні параметри (густина, в'язкість, діелектрична проникність та інші): води [1], важкої води [2], етиленгліколю [3–5], насичених спиртів [6], амідів [7]. Основним науковим здобутком цих досліджень було не тільки встановлення факту довжини відхилення трансляційного руху іонів у цих розчинниках від закону Стокса–Ейнштейна (ЗСЕ), а й запропонування і математичне обґрунтування у ролі міри впливу іона на найближче оточення молекул розчинника параметра $(\bar{d} - r_i)$, у якому \bar{d} – довжина трансляційного зміщення іона, r_i – його структурний радіус.

Як відомо, опис рухливості іонів у розчинах на підставі ЗСЕ пов'язаний із значним впливом в'яз-

кості середовища. І хоч рухомість іонів розглядається як рух твердої сфери у в'язкому середовищі (континуумі), тобто наближеною, ця модель може призводити до правильних висновків. Відповідно до запропонованого нами критерію, закон Стокса–Ейнштейна виконується, якщо $(\bar{d} - r_i) = 0$, тобто при повній відсутності сольватації. При цьому на іон діє сила, що гальмує його рух, зумовлена в'язкістю розчинника, а довжина трансляційного зміщення іона дорівнює його радіусу $\bar{d} = r_i$.

Внаслідок встановлення нами у попередніх роботах [1–7] факту невиконання закону Стокса–Ейнштейна у більшості випадків ($(\bar{d} - r_i) > 0$ або $(\bar{d} - r_i) < 0$), параметр $(\bar{d} - r_i)$ розглядали не як товщину сольватної оболонки [8], а як міру відхилення від цього закону. Крім того, враховуючи критичний підхід, зроблений автором роботи [8] щодо фізичного сенсу радіуса Стокса, концепція останнього була замінена нами на довжину трансляційного зміщення іона \bar{d} [3]. До речі, у роботі [9] відношення \bar{d}/τ розглянуто як середню швидкість, а величина \bar{d} є середньою довжиною зміщення або стрибка іона в дифузійному режимі за час τ .

Математичне обґрунтування вибору різниці $(\bar{d} - r_i)$ як міри ближньої сольватації іона було прове-

Ц и т у в а н н я: В'юнник І.М., Булавін В.І., Крамаренко А.В. Однозарядні іони і рухливість молекул в мурашиній кислоті при 298,15 К. *Укр. фіз. журн.* **70**, №9, 606 (2025).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

дено у роботі [4] з використанням коефіцієнта тертя (КТ). Його величина не залежить [9] від природи сили, що діє на частинку. Відповідно до робіт [10, 11], загальний КТ ζ можна представити як суму складових:

$$\zeta = \zeta_{\text{at}} + \zeta_{\nu}, \quad (1)$$

де ζ_{at} – атракційний коефіцієнт тертя, $\zeta_{\nu} = fr_i\eta_0$ – в'язкісний коефіцієнт тертя.

Виразимо загальний КТ через коефіцієнт дифузії іона:

$$\zeta = \frac{kT}{D_i^0} = f\bar{d}\eta_0. \quad (2)$$

З урахуванням (2) перепишемо рівняння (1) у вигляді:

$$\zeta_{\text{at}} = \zeta - fr_i\eta_0 = \frac{kT}{D_i^0} - fr_i\eta_0. \quad (3)$$

Замінивши в рівнянні (3) $\frac{kT}{D_i^0}$ еквівалентною величиною $f\bar{d}\eta_0$, напишемо його як:

$$\zeta_{\text{at}} = f\bar{d}\eta_0 - fr_i\eta_0 = f\eta_0(\bar{d} - r_i). \quad (4)$$

Таким чином, параметр $(\bar{d} - r_i)$ впливає з різницею між загальним та в'язкісним коефіцієнтами тертя, які відповідно характеризуються величинами \bar{d} та r_i .

У коефіцієнті ζ_{at} (КАТ) міститься вся інформація щодо впливу іона на рухливість найближчих до нього молекул розчинника, крім тієї, що враховується законом Стокса–Ейнштейна. Цей закон буде виконуватися при $\bar{d} = r_i$, або $(\bar{d} - r_i) = 0$. Різний знак відхилення різниці від нуля дозволив розділити іони на розрушувачі структури (хаотропи) $(\bar{d} - r_i) < 0$ і її укріплювачі (космотропи) $(\bar{d} - r_i) > 0$.

У роботі [6] були визначені і складові самого КАТ:

$$\zeta_{\text{at}} = \zeta_{\text{at}}^{\text{IM}} + \zeta_{\text{at}}^{\text{MM}}. \quad (5)$$

Оцінку складової КАТ $\zeta_{\text{at}}^{\text{MM}}$ проводили за рівнянням [6]:

$$\zeta_{\text{at}}^{\text{MM}} = \frac{\Delta G_{\text{MM}}^*}{D_S N_A}, \quad (6)$$

де D_S – коефіцієнт самодифузії розчинника, ΔG_{MM}^* – зміна енергії Гіббса короткодіючої взаємодії молекул розчинника, які знаходились поблизу іонів, зі своїми сусідами при перенесенні на деяку відстань від іона, N_A – число Авогадро.

Серед найбільш важливих результатів аналізу складових коефіцієнта атракційного тертя було встановлення [6] їх протилежних знаків ($\zeta_{\text{at}}^{\text{IM}} > 0$, $\zeta_{\text{at}}^{\text{MM}} < 0$) для однозарядних іонів у воді і *n*-спиртах. Міжмолекулярна складова КАТ $\zeta_{\text{at}}^{\text{MM}}$ має від'ємне значення незалежно від типу сольватації іона і від розчинника. Протилежні знаки складових ζ_{at} певно відповідають різним за знаком енергетичним ефектам процесів обміну молекулами води між первинною сольватною оболонкою (ПСО) іонів і асоціатами чистої води.

Саме з таких позицій у попередньому дослідженні [12] розглянуто вплив однозарядних іонів на мурашину кислоту і поділ їх на хаотропи та космотропи. У даній роботі, на відміну від попередньої [12], більш детально вивчена поведінка однозарядних іонів у розчинах мурашиної кислоти. Мурашина кислота – цікава речовина у фізичному, хімічному і біологічному аспектах. Вона використовується як розчинник багатьох органічних і неорганічних речовин, маючи достатньо високу діелектричну проникність ($\epsilon = 57,0$ при 293,15 К). Ця найпростіша з карбонових кислот є моделлю для неперервних фундаментальних експериментальних і теоретичних досліджень внаслідок багатьох сфер її застосування. Вона знову привернула до себе інтерес як потенційний матеріал для зберігання водню [13], при моделюванні процесу утворення атмосферних аерозолів та їх нуклеації, які істотно впливають на зміну клімату та якості повітря [14] та в інших теоретичних аспектах, що будуть розглянуті нижче.

2. Розрахункова частина

Нами за літературними даними [15, 16] з граничної молярної електричної провідності λ_0 16 однозарядних іонів H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , Pent_4N^+ , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HCOO^- , BPh_4^- в мурашиній кислоті розраховано коефіцієнт дифузії D_i^0 цих іонів при 298,15 К за рівнянням Нернста–Ейнштейна:

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_0. \quad (7)$$

Характеристики однозарядних іонів

в мурашиній кислоті при 298,15 К ($\zeta_{\text{at}}^{\text{MM}} = -46,355 \cdot 10^{12}$, кг · с⁻¹)

Іон	$r_i \cdot 10^{10}$, м	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$, см · м ² /моль	D_i^0 , м ² · с ⁻¹	$\bar{d} \cdot 10^{10}$, м	$(\bar{d} - r_i) \cdot 10^{10}$, м	$\zeta_{\text{at}} \cdot 10^{12}$, кг · с ⁻¹	$\zeta_{\text{at}}^{\text{IM}} \cdot 10^{12}$, кг · с ⁻¹
H ⁺	2,47	79,8	2,125	0,95	-1,53	-3,117	43,238
Li ⁺	0,69	19,5	0,519	3,89	3,20	6,518	52,873
Na ⁺	1,02	21,0	0,559	3,62	2,60	5,296	51,651
K ⁺	1,38	24,0	0,639	3,17	1,79	3,646	50,001
NH ₄ ⁺	1,48	27,1	0,722	2,81	1,33	2,709	49,064
Me ₄ N ⁺	2,80	23,2	0,618	3,27	0,47	0,957	47,312
Et ₄ N ⁺	3,37	19,2	0,511	3,95	0,58	1,181	47,536
Pr ₄ N ⁺	3,79	14,6	0,389	5,20	1,41	2,872	49,227
Bu ₄ N ⁺	4,13	13,8	0,367	5,50	1,37	2,791	49,146
Pent ₄ N ⁺	4,43	11,4	0,304	6,66	2,23	4,543	50,898
Cl ⁻	1,81	26,4	0,703	2,88	1,07	2,180	48,535
Br ⁻	1,96	28,2	0,751	2,69	0,73	1,487	47,842
I ⁻	2,20	32,9	0,875	2,31	0,11	0,224	46,579
ClO ₄ ⁻	2,40	29,2	0,778	2,60	0,19	0,387	46,742
HCOO ⁻	2,04	50,0	1,339	1,52	-0,53	-1,080	45,275
BPh ₄ ⁻	4,21	12,3	0,328	6,17	1,96	3,993	50,348

За даними D_i^0 іонів та в'язкості чистого розчинника (η_0) [16] обчислена довжина трансляційного зміщення іонів \bar{d} за рівнянням Стокса–Ейнштейна:

$$\bar{d} = \frac{kT}{fD_i^0\eta_0}. \quad (8)$$

У рівняннях (7) і (8) T – температура, К; R – універсальна газова стала; k – стала Больцмана, z_i – заряд іона, F – стала Фарадея. Множник f приймали рівним 6π для умови “прилипання” і рівним 4π для умови “ковзання”. Результати розрахунків величин D_i^0 і \bar{d} іонів наведені у таблиці. Там також наведені структурні радіуси іонів [17].

На підставі проведеного аналізу результатів розрахунків величин D_i^0 , \bar{d} та $(\bar{d} - r_i)$ для досліджених іонів в мурашиній кислоті (див. таблицю) були встановлені такі закономірності:

1. Величини D_i^0 і \bar{d} залежать від структурного радіуса іона та від знака його заряду. Зі збільшенням радіуса в рядах однотипних іонів:

а) Li⁺–Na⁺–K⁺–NH₄⁺: зростає D_i^0 та зменшується \bar{d} ;

б) NH₄⁺–Me₄N⁺–Et₄N⁺–Pr₄N⁺–Bu₄N⁺–Pent₄N⁺: зменшується D_i^0 та збільшується \bar{d} ;

в) Cl⁻–Br⁻–I⁻: збільшується D_i^0 , зменшується \bar{d} .

Подібні залежності зміни величин D_i^0 і \bar{d} для вказаних вище іонів були встановлені нами в по-

передніх роботах [1–5]: збільшення D_i^0 і зменшення \bar{d} в рядах катіонів (а) і аніонів (с) з ростом r_i свідчить про електростатичну природу сольватації. У іонів ТАА (ряд (б)) неелектростатична природа сольватації, тобто зумовлена переважно неелектростатичним характером міжчастинкових взаємодій, що відбуваються у розчині [3, 4].

2. Закон Стокса–Ейнштейна не виконується ні для гідродинамічної умови прилипання (6π), ні для умови ковзання (4π).

3. Усі досліджені іони в мурашиній кислоті (крім H⁺ і HCOO⁻) є космотропами.

3. Обговорення результатів

Мурашина кислота відноситься до розчинників, здатних до сольватації і катіонів, і аніонів. Особливості електронної структури її молекул розглянуті у роботах [13, 14, 18–20]. Ця кислота існує переважно у вигляді димерів як у газуватій, так і рідкій фазах (рис. 1). Ці димери руйнуються у сильно розведених розчинах або при високих температурах. У роботі [18] зазначається, що в рідкій мурашиній кислоті воднево-пов'язані кластери в основному складаються з коротких лінійних розгалужених ланцюжків. Мономерні молекули метанової кислоти існують у вигляді цис- та

транс-ізомерів, серед яких більш стійкими є транс-конформери [18].

Мурашина кислота може утворювати чотири різні типи водневих зв'язків [20] (рис. 2). У ролі донорів і акцепторів протона беруть участь як гідроксильна, так і карбонільна групи. Оскільки атоми кисню у гідроксильній і у карбонільній групах мають по дві неподілені пари електронів, вони можуть утворювати по два акцепторних Н-зв'язків, це у підсумку дає шість Н-зв'язків. Найміцнішими є донорний Н-зв'язок, утворюваний гідроксильною (О-Н), і акцепторні Н-зв'язки, у яких беруть участь гідроксильна та карбонільна групи.

Як було вказано вище, усі вивчені іони, крім H^+ і $HCOO^-$, є упорядниками структури розчинника (космотропами). Здатність катіонів (крім H^+) проявляти укріплення структури мурашиної кислоти можна пояснити наявністю в її молекулі карбонільного атома О з високою електронною густиною [20], через який молекули розчинника координують катіони. Аніони як донори електронних пар напевно можуть координуватися кислотним протоном мурашиної кислоти, яка характеризується дещо меншою спорідненістю до протона, чим інші гідроксильмісні розчинники, наприклад, вода, насичені спирти.

Для більш детального розглядання особливостей ближньої сольватації іонів нами з використанням рівнянь (5) і (6) розраховані складові загального коефіцієнта атракційного тертя ζ_{at} , які ураховують міжмолекулярну (ζ_{at}^{MM}) та іон-молекулярні (ζ_{at}^{IM}) взаємодії. Необхідні для розрахунку значень цих складових КАТ, наведених у таблиці, взяті із робіт [15, 18]. Знак КАТ (див. таблицю) згідно з рівнянням (5) визначається знаком переважаючої складової і співпадає зі знаком параметра $(\bar{d} - r_i)$, тобто вказує на тип ближньої сольватації. Якщо $\zeta_{at} < 0$ – спостерігається негативна сольватація, тобто зв'язки іон-молекула слабкіше міжмолекулярних зв'язків: $\zeta_{at}^{IM} < \zeta_{at}^{MM}$. Навпаки, при позитивній сольватації переважають іон-молекулярні взаємодії над міжмолекулярними: $\zeta_{at}^{IM} > \zeta_{at}^{MM}$. Крім того, величина ζ_{at} опосередковано вказує на посилення або послаблення координуючої сили розчинника на окремий іон. Чим більшим у алгебраїчному сенсі є значення КАТ, тим у більшій мірі виявляється схильність до утворення іон-молекулярних асоціатів, що укріплюють і модифікують структуру розчинника.

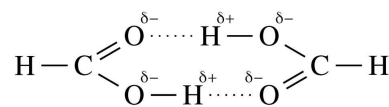


Рис. 1. Димер мурашиної кислоти

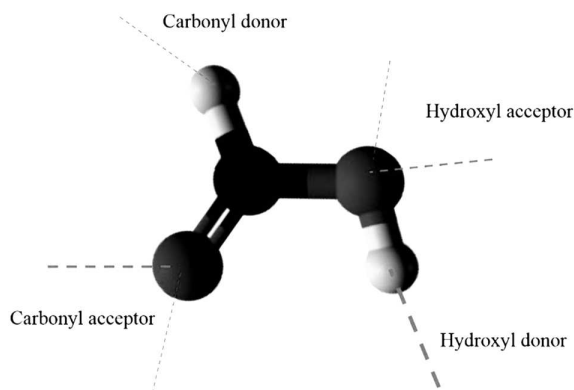


Рис. 2. Типи водневих зв'язків у мурашиній кислоті. Найміцніші Н-зв'язки позначені товстими лініями [20]

Протилежні знаки внесків від складових $\zeta_{at}^{MM} < 0$ і $\zeta_{at}^{IM} > 0$ в КАТ пов'язані з різними за знаком енергетичними ефектами протікання процесів обміну молекулами розчинника між первинною сольватною оболонкою (ПСО) іона і в чистому розчиннику. Вихід молекули розчинника з ПСО вимагає деякої витрати енергії, що призводить до уповільнення її дифузії і до позитивного внеску у КАТ. З іншого боку, уповільнення дифузії молекули розчинника з ПСО компенсується взаємодією її з молекулами розчинника у його об'ємі.

При позитивній сольватації для виходу з первинної сольватної оболонки іона молекулі розчинника необхідно подолати потенціальний бар'єр, величина якого тим більша, чим вище впорядкованість молекул у розчині порівняно з чистим розчинником, тобто $\zeta_{at} > 0$ при $\zeta_{at}^{MM} < 0$, $\zeta_{at}^{IM} > |\zeta_{at}^{MM}|$, $\zeta_{at} = \zeta_{at}^{MM} + \zeta_{at}^{IM} > 0$. Якщо ж іон сольватований негативно ($\zeta_{at} < 0$), то величина потенціального бар'єра менша, ніж у чистому розчиннику: $\zeta_{at} < 0$ при $\zeta_{at}^{MM} < 0$, $\zeta_{at}^{IM} < |\zeta_{at}^{MM}|$, $\zeta_{at} = \zeta_{at}^{MM} + \zeta_{at}^{IM} < 0$. Інакше кажучи, позитивна сольватованість іона характеризується переважним впливом абсолютних значень складової, що з десольватацією ($\zeta_{at}^{IM} > |\zeta_{at}^{MM}|$). У разі негативної сольватованості, навпаки, переважним буде внесок від $|\zeta_{at}^{MM}|$, що свідчить про посилення зв'язку між молекулою роз-

чинника, що вийшла з сольватної оболонки іона і молекулою в його об'ємі ($|\zeta_{\text{at}}^{\text{MM}}| > \zeta_{\text{at}}^{\text{IM}}$ [3].

Зменшення \bar{d} і відповідно $(\bar{d} - r_i)$ та ζ_{at} (див. таблицю) зі зростанням радіуса катіона лужного металу є результатом послаблення його координуючої сили внаслідок зменшення густини заряду іонів у ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$.

Катіон амонію NH_4^+ має найбільшу електричну провідність (λ_0) і найменшу довжину дифузійного зміщення (\bar{d}) серед катіонів лужних металів і іонів ТАА (див. таблицю). Але за координаційною здатністю цей іон відрізняється від катіонів лужних металів і наближається до ТАА іонів.

Проміжну позицію між катіонами лужних металів і іонами ТАА займає іон амонію. З одного боку, іон NH_4^+ має більший радіус і менші значення \bar{d} , $(\bar{d} - r_i)$ та ζ_{at} . З другого боку, цей іон відрізняється іншим типом координації у порівнянні з катіонами $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$.

Координація іона NH_4^+ молекулами HCOOH можливо, на наш погляд, відбувається за рахунок Н-зв'язку між атомом Н іона NH_4^+ і карбонільним атомом О розчинника. Це призводить до утворення катіоном NH_4^+ кінетично стабільного комплексу, що дифундує як єдине ціле.

Аполярні групи іонів ТАА (а також BPh_4^-) не здатні сильно взаємодіяти з молекулами мурашиної кислоти і утворюють клатратні структури, які надають гальмуючий вплив на їхню дифузію. Це призводить до збільшення \bar{d} , $(\bar{d} - r_i)$ та ζ_{at} а, отже, і до посилення їх позитивної сольватованості. Таким чином, у даному випадку ближня сольватація іонів ТАА і BPh_4^- є не результатом сильної іон-молекулярної (І-М) взаємодії, а результатом взаємодії між молекулами розчинника, що оточують аполярні групи іонів ТАА та BPh_4^- . Внаслідок цього посилюється взаємодія між молекулами розчинника у первинній сольватній оболонці і утворюються більш міцні зв'язки між ними у порівнянні із зв'язками у чистому розчиннику.

Галогенід-іони та перхлорат-іон координуються гідрогеном гідроксильної групи. На відміну від BPh_4^- ці іони мають більшу густину заряду, виявляючи переважаючу електростатичну природу сольватації. У ряді $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ послідовно зростає радіус аніона, що призводить до ослаблення у цьому ряді взаємодії іон-молекула розчинника, тобто ближньої сольватації. Це відбивається і на значеннях $\zeta_{\text{at}}^{\text{IM}}$ цих іонів, які зменшую-

ться при переході від Cl^- до I^- , тобто найбільше його значення буде у хлорид-іона. Саме цей іон утворюватиме найбільш міцний зв'язок з молекулою розчинника. При цьому зі зростанням радіуса аніона трансляційний рух молекул розчинника зростатиме.

Аніон HCOO^- сольватований негативно. Негативне значення ζ_{at} – умовна величина, що характеризує міру руйнування міжмолекулярних зв'язків у розчиннику під впливом іона [3]. Фізично це відповідає посиленню під його впливом трансляційного руху молекул розчинника, зростанню частоти обміну найближчих до іона молекул розчинника на молекули останнього в об'ємі, що призводить до зниження локальної в'язкості в порівнянні з макроскопічною величиною, що враховується при обчисленні коефіцієнта в'язкості тертя (рівняння (1)) [3]. Як відомо [13, 18], форміат-іон є стійким у вигляді кластерного диформіатогідрогенат-іона $\text{HCOOH} \cdots \text{OOC}^-$, що утворюється при взаємодії молекули HCOOH і її аніона. Останній належить не до жорстких систем. Напевно цим і можна пояснити аномально високу рухливість іона HCOO^- у HCOOH . Отже рухливості іона HCOO^- у мурашиній кислоті сприяє слабка взаємодія з молекулою розчинника, тобто слабка сольватація. Внаслідок цього рухливість форміат-іона незначно гальмується розчинником. Причиною ж слабкої сольватації форміат-іона є більш сильна взаємодія між молекулами розчинника. Це підтверджується як аномально високою його рухливістю в безводній мурашиній кислоті, так і негативним значенням ζ_{at} цього іона (див. таблицю).

Рухливість та сольватація іонів – два взаємопов'язані процеси, які значною мірою залежать від молекулярної структури розчинника.

Протонована мурашина кислота має два таутомери: $\text{H-C}(\text{OH})_2^+$ і H-CO-OH_2^+ , з яких перший – карбоніл протонований – є більш стабільним. Другий таутомер у вигляді гідроксильної протонованої форми має значно більшу (на 209 кДж/моль) енергію активації [21]. Тому ми вважаємо, що надлишковий протон переважно координується карбонільним атомом кисню молекули метанової кислоти за донорно-акцепторним механізмом.

Рухливість протону у мурашиній кислоті (таблиця) є достатньо високою, меншою, ніж у воді і метанолі, але перевищує його рухливість у етанолі

[3]. Це дає підставу вважати, що як і у воді та насичених спиртах перенос протону відбувається як за гідродинамічним, так і прототропним (естафетним) механізмиами [3]. До такого самого висновку приходять і автори роботи [22].

Сутність прототропного механізму переносу протона у гідроксилвмісних розчинниках, як показано у нашій роботі [3], полягає в тому, що передача протона від однієї молекули розчинника до іншої відбувається у об'ємі "вільного розчинника". Молекули "вільного розчинника" обмінюються з такими самими молекулами первинної сольватної оболонки протона. Тобто відбувається пересольватація негативно сольватованого карбоніл протонваного катіону $\text{H}-\text{C}(\text{OH})_2^+$. Як вказано вище, негативна сольватація передбачає збільшення трансляційного руху молекул розчинника ПСО іона (протону). Десольватація, що відбувається при пересольватації, призводить до перебудови електронної структури та системи хімічних зв'язків у кластері $\text{H}-\text{C}(\text{OH})_2^+$.

Вважаємо, що аномальне перенесення протона є результатом ближньої сольватації, в реалізації якої ключова роль належить воднев'язаному розчиннику. Під впливом протона в розчиннику легко розриваються та легко утворюються Н-зв'язки. Останнє зумовлює перегрупування станів протона, що динамічно змінюються.

1. V. Bulavin, I. V'yunyk, Y. Lazareva. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions. *Ukr. J. Phys.* **62**, 769 (2017).
2. V. Bulavin, I. V'yunyk. Compensation of isotope effects at the near solvation of singly charged ions in light and heavy waters. *Ukr. J. Phys.* **67**, 527 (2022).
3. V.I. Bulavin, I.N. V'yunyk, A.V. Kramarenko, V.A. Minakov. Kinetic solvation of singly charged ions in infinitely dilute solutions in ethylene glycol: effect of temperature. *J. Solution Chem.* **51**, 1 (2022).
4. V.I. Булавін, І.М. В'юник, А.В. Крамаренко, О.І. Русінов, В.О. Мінаков. Ближня сольватація іонів тетраалкіламонію в етиленгліколі і у воді. *Вісн. Нац. тех. ун-ту XIII. Серія: Хімія, хім. техн. та екологія* № 2, 63 (2019).
5. В.І. Булавін, І.М. В'юник, А.В. Крамаренко, О.І. Русінов. Особливості встановлення ближньої сольвації іонів тетраалкіламонію в розчинниках з просторовою сіткою н-зв'язків. *Вісн. Нац. тех. ун-ту XIII. Серія: Хімія, хім. техн. та екологія* № 1, 28 (2020).
6. V.I. Bulavin, I.N. V'yunnik, A.V. Kramarenko. Kinetic solvation and electrical conductance of proton in infinitely diluted solutions of hydrogen halides in primary alcohols and in water: Influence of temperature and solvent. *J. Mol. Liq.* **242**, 1296 (2017).
7. В.І. Булавін, І.М. В'юник, А.В. Крамаренко, О.І. Русінов. Закономірності впливу однозарядних іонів на поступальну рухомість молекул в гранично розбавлених амідних розчинах. *Вісн. Нац. тех. ун-ту XIII. Серія: Хімія, хім. техн. та екологія* № 2, 86 (2021).
8. Y. Marcus. Are ionic Stokes radii of any use? *J. Solution Chem.* **41**, 2082 (2012).
9. Ю.М. Кесслер, А.Л. Зайцев. *Сольвофобные эффекты: теория, эксперимент, практика* (Химия, 1989).
10. P.G. Wolynes. Molecular theory of solvated ion dynamics. *J. Chem. Phys.* **68**, 473 (1978).
11. D.F. Evans, T. Tominaga, J.B. Hubbard, P.G. Wolynes. Ionic mobility. Theory meets experiment. *J. Phys. Chem.* **83**, 2669 (1979).
12. С.С. Іноземцев, І.С. В'юник, С.І. Булавін. In *Тези доповідей XV-ї Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразинські читання", 24-26 квітня 2023 р.* (ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2023), p. 187.
13. M.A. Brown, F. Vila, M. Sterrer, S. Thürmer, B. Winter, M. Ammann, J.J. Rehr, J.A. van Bokhoven. Electronic structures of formic acid (HCOOH) and formate (HCOO^-) in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1754 (2012).
14. B. Radola, S. Picaud, D. Vardanega, P. Jedlovsky. Analysis of mixed formic and acetic acid aggregates interacting with water: A molecular dynamics simulation study. *J. Phys. Chem. C* **121**, 13863 (2017).
15. Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис. *Физико-химические свойства электролитных неводных растворов* (Химия, 1989).
16. Ю.Я. Филалков, В.Ф. Грищенко. *Электровыделение металлов из неводных растворов* (Наукова Думка, 1985).
17. Y. Marcus. *Ions in Solution and Their Solvation* (John Wiley and Sons, 2015).
18. I. Bakó, J. Hutter, G. Pálinkás. Car-parrinello molecular dynamics simulation of liquid formic acid. *J. Phys. Chem. A* **110**, 2188 (2006).
19. K. Marushkevich, L. Khriachtchev, J. Lundell, M. Räsänen. cis-trans formic acid dimer: experimental observation and improved stability against proton tunneling. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12060 (2006).
20. V. Hänninen, G. Murdachaew, G.M. Nathanson, R.B. Gerber, L. Halonen. *Ab initio* molecular dynamics studies of formic acid dimer colliding with liquid water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 23717 (2018).
21. O. Sekiguchi, V. Bakken, E. Uggerud. Decomposition of protonated formic acid: One transition state – Two product channels. *J. Am. Soc. Mass Spectr.* **15**, 982 (2004).
22. T.C. Wehman, A.I. Popov. Electrical conductance studies in anhydrous formic acid solutions. *J. Phys. Chem.* **72**, 4031 (1968).

Одержано 27.05.25

*I.N. Vyunnik,
V.I. Bulavin, A.V. Kramarenko*

SINGLY CHARGED IONS
AND MOLECULAR MOBILITY
IN FORMIC ACID AT 298.15 K

The diffusion coefficients D_i^0 and the diffusion displacement lengths \bar{d} have been calculated for 16 singly charged ions H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Bu_4N^+ , Pent_4N^+ , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BPh_4^- , and HCOO^- from literature data on their limiting molar electrical conductivity at 298.15 K in formic acid. Based on the justified parameter $\bar{d}-r_i$,

where r_i is the ion radius, the negative (at $\bar{d}-r_i < 0$) or positive (at $\bar{d}-r_i > 0$) solvation is determined for each ion. Most ions, except H^+ and HCOO^- , are solvated positively. Unlike other ions, the negative solvation of the formate ion occurs due to the domination of intermolecular interactions over the ion-molecule interactions. For a proton, the negative solvation is caused by the prototropic transfer mechanism.

Keywords: formic acid, singly charged ions, diffusion, electrical conductivity, short-range solvation, negative solvation.