

УДК 544.353.2:544.32

**ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ F<sup>-</sup>-ИОНА В Н-СПИРТАХ**

© 2011 В. И. Булавин

Представлены и проанализированы термодинамические характеристики сольватации F<sup>-</sup>-иона в ряду предельных одноатомных спиртов от метанола до н-бутанола при 278,15 – 328,15 К. Расчет величин  $\Delta_c G_i^0$  для фторид-иона проведен по модифицированной двухслойной модели сольватации ионов Абрахама-Лиси. Показаны особенности процесса сольватации F<sup>-</sup>-иона в изученных растворителях по сравнению с Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и I<sup>-</sup>-ионами.

**Ключевые слова:** сольватация, фторид-ион, энергия Гиббса, метанол, этанол, н-пропанол, н-бутанол.

Изучение термодинамики сольватации ионов в неводных растворителях наиболее интенсивно проводятся в течение последних 50-ти лет. При этом основное внимание исследователей привлекают относительно простые однозарядные катионы (ионы щелочных металлов) и анионы (галогенид-ионы). Перечисленные ионы являются отправной точкой для понимания сложных межчастичных взаимодействий, протекающих в жидких электролитных системах.

В неводных растворах в большей степени изучены свойства хлорид-, бромид-, иодид-ионов. Подобные исследования для фторид-иона немногочисленны [1–4], хотя их изучение представляет интерес с теоретической и практической точек зрения.

Фторид-ион имеет более простую структуру по сравнению с Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>-ионами, что даёт возможность использовать его как модельный ион при проверке простых теорий сольватации [2]. Между тем исследований в этом направлении в настоящее время выполнено недостаточно. Практическое отсутствие данных по сольватации F<sup>-</sup>-иона в неводных средах затрудняет установление закономерностей, проявляющихся при сольватации всех галогенид-ионов.

В настоящей работе приведены результаты определения термодинамических характеристик сольватации ( $\Delta_c G_i^0, \Delta_c H_i^0, \Delta_c S_i^0$ ) F<sup>-</sup>-иона в ряду предельных одноатомных спиртов от метанола до н-бутанола при 278,15 – 328,15 К. Расчет величин  $\Delta_c G_i^0$  для фторид-иона проводили как в работе [5] по модифицированной авторами двухслойной модели сольватации ионов Абрахама-Лиси.

Согласно этой модели изменение энергии Гиббса сольватации иона  $\Delta_c G_i^0$  представляется как сумма электростатического и неэлектростатического вкладов:

$$\Delta_c G_i^0 = \Delta_c G_s^0 + \Delta_c G_{ns}^0 \quad (1)$$

Для расчета электростатического вклада ( $\Delta_c G_s^0$ ) в энергию Гиббса сольватации иона использовали модифицированное уравнение Борна (2), учитывающее диэлектрическое насыщение вблизи иона, статическую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon_s$ ) растворителя и радиус иона ( $r_i$ ) [5]:

$$\Delta_c G_s^0 = -\frac{N_A (ze)^2}{8\pi\epsilon_0} \left[ \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \left( \frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_2} \right) + \left( 1 - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \frac{1}{r_2} \right], \quad (2)$$

где  $z$  - заряд иона;  $\epsilon_0, \epsilon_\infty$  - диэлектрическая проницаемость вакуума и в ближайшем окружении иона, соответственно;  $r_2 = r_i + r_s$  - радиус сферы, в пределах которой имеет место диэлектрическое насыщение;  $r_s$  - радиус молекулы растворителя, рассчитываемый из мольного объема по плотности. Данные по плотности и  $\epsilon_s$  н-спиртов взяты из работы [6]. Величину  $\epsilon_\infty$  вычисляли из данных [7] по показателю преломления ( $n_D$ ) (уравнение (3)):

$$\epsilon_\infty = 1.1 n_D^2, \quad (3)$$

Неэлектростатический вклад  $\Delta_c G_{ns}^0$  вычисляли по уравнению (4):

$$\Delta_c G_{нэ}^0 = a + \frac{b}{r_i^{1/2}} + \frac{c}{r_i} \quad (4)$$

Коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , приведенные в работе [8], определены из экспериментальной зависимости изменения энергии Гиббса сольватации инертных газов и углеводов от их радиуса в ряду н-спиртов.

Подставляя в уравнение (1) значения составляющих вкладов из уравнений (2) и (4), получили уравнение

$$\Delta_c G_i^0 = -\frac{N_A (ze)^2}{8\pi\epsilon_0} \left[ \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_2}\right) + \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \frac{1}{r_2} \right] + a + \frac{b}{r_i^{1/2}} + \frac{c}{r_i} \quad (5)$$

Как следует из уравнения (5), общим параметром, характеризующим свойства иона, является параметр  $r_i$ .

В работе [5] было показано, что значения величин  $r_i$  для одного и того же галогенид-иона в изученных н-спиртах (от метанола до н-октанола) близкие, практически не зависят от температуры в изученном диапазоне (278,15 – 328,15 К). В связи с этим уравнение (5) использовано нами для вычисления величин  $r_i^3$  фторид-иона по известным экспериментальным значениям  $\Delta_c G_i^0$ , которые определены на основании изменений энергии Гиббса гидратации ( $\Delta_{hydr} G_i^0$ ) [9] и пересольватации ( $\Delta_t G_{i(H_2O-S)}^0$ ) F<sup>-</sup>-иона [3]:

$$\Delta_c G_i^0 = \Delta_{hydr} G_i^0 + \Delta_t G_{i(H_2O-S)}^0 \quad (6)$$

Таблица 1. Значения  $\Delta_c G_i^0$  фторид-иона в н-спиртах

T, K	$-\Delta_c G_i^0 (F^-), \text{кДж / моль}$							
	метанол		этанол		н-пропанол		н-бутанол	
		[3,9]		[3,9]		[3,9]		[3,9]
278.15	455.1		445.6		431.0		415.9	
288.15	451.7		442.1		428.8		413.6	
298.15	448.3	448.0	438.7	440.0	425.4	425.0	410.1	410.0
308.15	444.8		435.0		421.8		407.6	
318.15	441.1		431.3		418.2		405.0	
328.15	437.4		427.4		414.4		401.2	

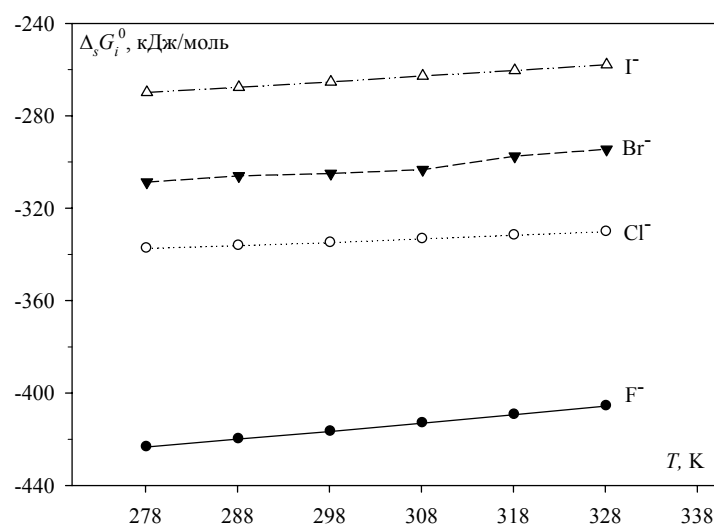


Рис. 1. Зависимость  $\Delta_s G_i^0$  галогенид-ионов от температуры в этаноле

Результаты расчета величин  $\Delta_c G_i^0$  для  $F^-$ -иона в ряду *n*-спиртов от метанола до *n*-бутанола при 278,15 – 328,15 К приведены в табл. 1. Там же представлены и литературные данные по изменению энергии Гиббса сольватации  $F^-$ -иона в *n*-спиртах при 298,15 К. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных данных для  $F^-$ -иона свидетельствует об их удовлетворительном совпадении. Расхождение не превышает 1 %.

Политермы  $\Delta_c G_i^0 - T$  для  $F^-$ -иона в *n*-спиртах имеют линейный характер при изученных температурах (табл. 1). Для нахождения изменений энтальпии и энтропии сольватации значения  $\Delta_c G_i^0$   $F^-$ -иона были аппроксимированы полиномом 1-й степени, коэффициенты которого соответствуют величинам  $\Delta_c H_i^0$  и  $\Delta_c S_i^0$ :

$$\Delta_c G_i^0 = \Delta_c H_i^0 - T \Delta_c S_i^0 \quad (7)$$

Коэффициент корреляции уравнения (6) составляет не менее 0,999.

Рассчитанные значения  $\Delta_c H_i^0$  и  $\Delta_c S_i^0$  отрицательны (табл. 2). При переходе от метанола к *n*-бутанолу экзотермичность энтальпий сольватации падает. Величина  $\Delta_c S_i^0$  для  $F^-$ -иона изменяется нелинейно: при переходе от метанола к этанолу уменьшается, а затем последовательно возрастает.

**Таблица 2.** Значения  $\Delta_c H_i^0$  и  $\Delta_c S_i^0$  фторид-иона в *n*-спиртах

<i>n</i> -спирт	$-\Delta_c H_i^0(F^-), \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta_c S_i^0(F^-), \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
метанол	553.6	353.7
этанол	546.8	363.1
<i>n</i> -пропанол	525.8	338.3
<i>n</i> -бутанол	497.1	290.9

### Обсуждение результатов

Представленные на рис. 1 политермы  $\Delta_c G_i^0 - T$  для галогенид-ионов в этаноле указывают на однотипный характер сольватации этих ионов. Значения  $r_i^{\text{г}}$  фторид-иона в *n*-спиртах (от метанола до *n*-бутанола), которые составляют 0,96– 1,02 Å. Эти величины меньше кристаллографического радиуса  $F^-$ -иона на 0,27– 0,31 Å, примерно на 0,3 Å больше ковалентного радиуса атома фтора и близки к величине межъядерного расстояния в *HF*. Подобные закономерности установлены нами ранее для *Cl*<sup>-</sup>, *Br*<sup>-</sup>, *I*<sup>-</sup>-ионов при изучении термодинамики сольватации последних [5].

Сходным для  $F^-$ -иона, также как и для *Cl*<sup>-</sup>, *Br*<sup>-</sup>, *I*<sup>-</sup>-ионов, является и то, что величина и знак значений  $\Delta_c G_i^0$  определяется энтальпийной составляющей, а изменение величин  $\Delta_c G_i^0$  с температурой – энтропийной составляющей [10].

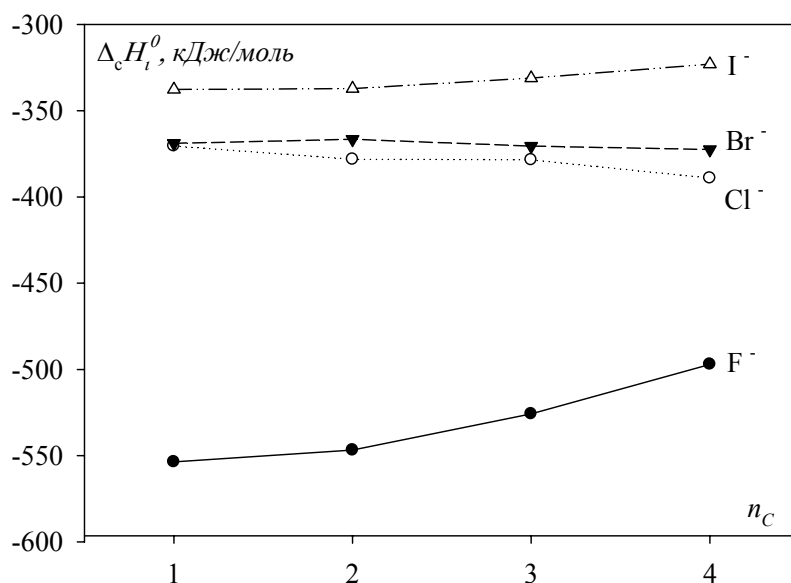
Между тем значения  $\Delta_c G_i^0$  в одном растворителе с ростом радиуса галогенид-иона изменяются неравномерно. Так, в этаноле (рис. 1) разность между величинами  $\Delta_c G_i^0$  ( $\Delta \Delta_c G_i^0$ ) для  $F^-$ - и *Cl*<sup>-</sup>-ионов составляет ~ 90 кДж/моль. Значения же  $\Delta \Delta_c G_i^0$  для пар *Cl*<sup>-</sup> – *Br*<sup>-</sup> и *Br*<sup>-</sup> – *I*<sup>-</sup>-ионов значительно меньше (~ 25 – 30 кДж/моль).

Подобные закономерности установлены нами и для энтальпийной составляющей изменения энергии Гиббса сольватации галогенид-ионов. На рис. 2 представлена зависимость  $\Delta_c H_i^0$  галогенид-ионов от числа атомов углерода в молекуле *n*-спирта (*n*<sub>c</sub>). Как видно из рис. 2, разность между величинами  $\Delta_c H_i^0$  ( $\Delta \Delta_c H_i^0$ ) для  $F^-$ - и *Cl*<sup>-</sup>-ионов составляет от ~170 кДж/моль в метаноле до ~ 120 кДж/моль в *n*-бутаноле.

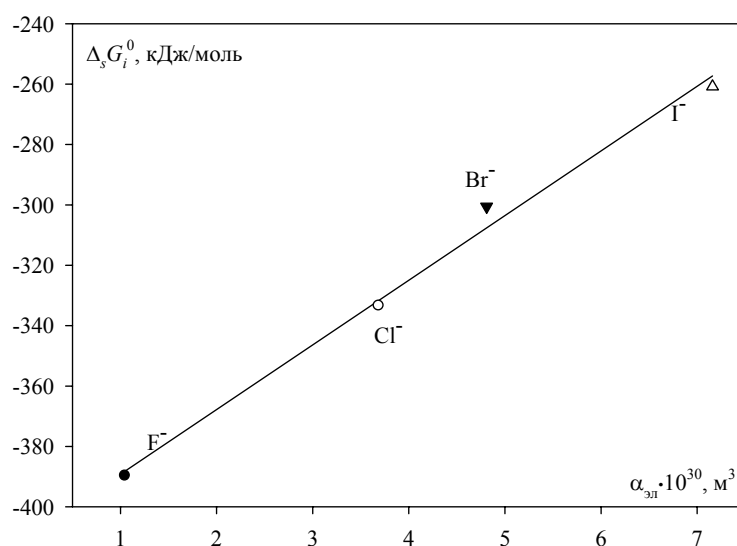
Нами эти закономерности связывается с тем, что для  $F^-$ -иона кулоновская составляющая изменения энергии Гиббса сольватации в каждом из *n*-спиртов больше, чем для остальных галогенид-ионов, а некулоновская составляющая, наоборот, существенно меньше. Значения  $\Delta \Delta_c H_i^0$  для  $F^-$ - и *Cl*<sup>-</sup>-ионов превышают величины  $\Delta \Delta_c G_i^0$  для тех же ионов в каждом из растворителей, что свидетельствует о большей термодинамической устойчивости сольватных комплексов  $F^-$ -иона по сравнению с другими галогенид-ионами.

Известно [11], что одной из фундаментальных характеристик иона является поляризуемость, которая определяет многие свойства растворов, в том числе энергию взаимодействия ион-растворитель (сольватации). При этом с увеличением величины поляризуемости аниона энер-

гия Гиббса сольватации уменьшается. На рис. 3 представлена зависимость  $\Delta_c G_i^0$  галогенид-ионов в бутаноле при 298,15 К от электронной поляризуемости анионов ( $\alpha_{эл}$ ). Значения  $\alpha_{эл}$  взяты из [12]. Как видно из рис. 3, зависимость  $\Delta_c G_i^0$  от  $\alpha_{эл}$  для галогенид-ионов хорошо укладывается на прямую линию. Линейной является также и зависимость  $\Delta_c G_i^0$  от обратной величины кристаллографического радиуса галогенид-ионов ( $1/r_i$ ). Подобные закономерности установлены нами и для других н-спиртов. Таким образом, между величинами  $\Delta_c G_i^0$  и  $\alpha_{эл}$  ( $1/r_i$ ) наблюдается четкая корреляция, что также указывает на однотипный характер сольватации галогенид-ионов в каждом растворителе из ряда н-спиртов.



**Рис. 2.** Зависимость  $\Delta_c H_i^0$  галогенид-ионов от числа атомов углерода в молекуле н-спирта



**Рис. 3.** Зависимость  $\Delta_s G_i^0$  от электронной поляризуемости ( $\alpha_{эл}$ ) галогенид-ионов в н-бутаноле при 298,15 К

Тенденцию к уменьшению экзотермичности величин  $\Delta_c H_i^0$  с ростом молекулярной массы спирта (табл. 2) можно объяснить следующим образом. Как следует из [13], значения изменения энтальпий сольватации ионов в основном зависят от таких факторов:

$$\Delta_c H_i^0 = U_{СК}^0 - U_{жс}^0 + U_{м}^0 + \Delta H_{пол} \quad (8)$$

Здесь  $U_{СК}^0$  – энергия сольватоконплекса в растворителе;  $U_{жс}^0$  – энергия молекул сольватоконплекса в растворителе;  $U_{м}^0$  – энергия взаимодействия молекул сольватоконплекса с окружающими их молекулами растворителя;  $\Delta H_{пол}$  – изменение энтальпии от поляризации растворителя вне первой сольватной оболочки.

Таким образом, величина  $\Delta_c H_i^0$  является алгебраической суммой указанных выше факторов, каждый из которых по разному изменяется при переходе от спирта к спирту.

Падение экзотермичности значений  $\Delta_c S_i^0$  в ряду *n*-спиртов этанол-*n*-бутанол (табл.2) связано, по-видимому, со стерическими эффектами, возникающими при сольватации ионов по мере увеличения длины углеводородного радикала в молекуле спирта. Выпадение из общей закономерности метанола не является случайным. Ранее [14,15] нами при изучении ассоциации ионов было установлено аномальное поведение метанола в ряду спиртов, обусловленное малым размером его углеводородного радикала.

Для объяснения значительной экзотермичности величин  $\Delta_c G_i^0$  и  $\Delta_c H_i^0$   $F^-$ -иона по сравнению с другими галогенид-ионами нами было проведено квантово-химическое моделирование процесса сольватации  $F^-$ - и  $Cl^-$ -ионов в метаноле. Моделирование сольватов проводили с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 [16] в рамках теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31+G(d,p). Для корректного сравнения характеристик кластеров  $F^-$ - и  $Cl^-$ -ионов было выбрано координационное число 4 как наиболее близкое для указанных ионов [4, 17]. Как оказалось, кластеры  $F^-(CH_3OH)_4$  (I) и  $Cl^-(CH_3OH)_4$  (II) имеют сходное строение. Оптимизированная геометрия сольватоконплекса  $F^-(CH_3OH)_4$  представлена на рис. 4, а кластера  $Cl^-(CH_3OH)_4$  приведена в работе [18]. Галогенид-ион ( $Hal^-$ ) вместе с координируемыми 4-мя атомами водорода ОН-групп ( $H_{ОН}$ ) образуют искаженный тетраэдр с различным расстоянием между атомами  $H_{ОН}$ . Заряды частиц и длины связей между частицами приведены в таблице 3. Заряды частиц в моделируемых системах определяли по Мерцу-Кольману [19,20].

**Таблица 3.** Заряды частиц, расстояния между частицами в молекуле метанола и кластерах  $F^-(CH_3OH)_4$  (I) и  $Cl^-(CH_3OH)_4$  (II) и  $\Delta H$  образования кластеров I и II

Моделируемая система	Расстояния между частицами, пм			Заряд, e				$\Delta H$ , кДж/моль
	Hal <sup>-</sup> -H <sub>ОН</sub>	O - H <sub>ОН</sub>	O - C	Hal <sup>-</sup>	O	C	H <sub>ОН</sub>	
CH <sub>3</sub> OH	–	96.9	144	–	-0.69	0.28	0.43	–
$F^-(CH_3OH)_4$	166	98.8	142	-0.69	-0.75	0.33	0.47	-222
$Cl^-(CH_3OH)_4$	227	98.3	142	-0.61	-0.69	0.33	0.38	-116 [18]

Анализ данных табл. 3 показывает следующее.

1. Длина связи О – Н возрастает от 96.9 пм в чистом метаноле до 98.3 пм при сольватации  $Cl^-$ -иона и до 98.8 пм при сольватации  $F^-$ -иона. Таким образом, длины водородных связей в кластере I в ~ 1,4 раза больше, чем в кластере  $Cl^-(CH_3OH)_4$ , что указывает на упрочнение Н-связей при переходе от  $Cl^-$ -иона к  $F^-$ -иону.
2. Расстояние же между атомами О и С в сольватоконплексах, наоборот, уменьшается от 144 пм в чистом метаноле до 142 пм в кластерах I и II.
3. Заряд  $F^-$ -иона по абсолютной величине превышает ту же величину для  $Cl^-$ -иона. Заряды же атомов водорода ОН-групп в кластере I больше, чем в кластере II, что свидетельствует о бóльшей компенсации заряда  $F^-$ -иона по сравнению с  $Cl^-$ -ионом и бóльшей термодинамической устойчивости сольватоконплекса  $F^-(CH_3OH)_4$ .

В заключение автор благодарит НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины за возможность использования вычислительного кластера.

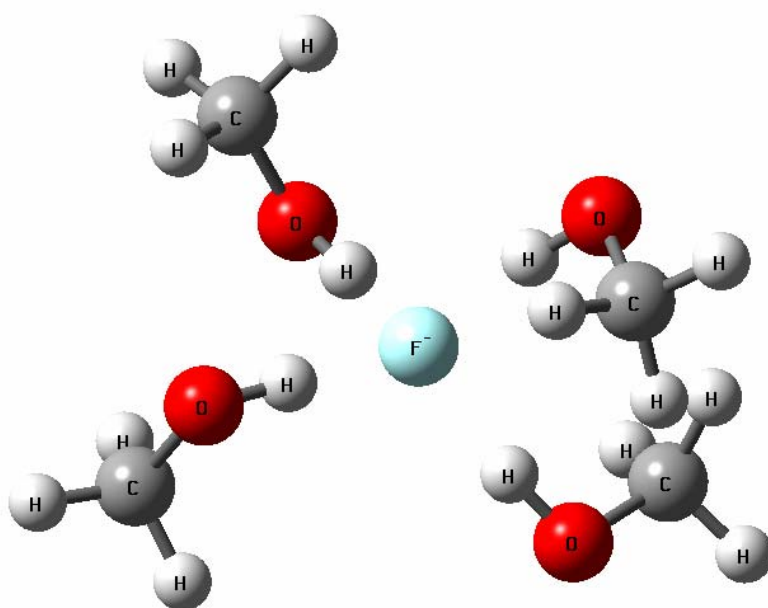


Рис. 4. Оптимизированная геометрия кластера  $F^-(CH_3OH)_4$

### Литература

1. Hefter G.T., McLay P. J. // *J. Solut. Chem.*, 1988. –V. 17. – No. 6. – P. 535 -546.
2. Hefter G.T. // *Pure Appl. Chem.*, 1991. –V. 63. – № 12.– P. 1749-1758.
3. Hefter G.T., Salomon M. // *J. Solut. Chem.*, 1996. – V. 25, № 6.– P. 541-553.
4. Corbett C. A., Martinez T.J., Lisy J.M. // *J. Phys. Chem.A*, 2002. – V. 106. – № 42. – P. 10015 – 10021.
5. Булавин В. И., Вьюнник И. Н // *Укр. хим. журн.* - 2009. - Том 75. –№1/2. - С. 91-95.
6. Булавин В.И. // *Вестн. Харьк. государств. политехн. ун-та.* – 1999. – Вып. 26. – С.37 – 44.
7. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. *Физико-химические свойства электролитных неводных растворов.* – М.: Химия, 1989. – 256 с.
8. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2005, № 1. – С. 37 – 39.
9. Marcus Y. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.– P. I*, 1991. – V. 87. – P. 2995-2999.
10. Булавин В.И. // *Ж.общ. химии*, 1999. – Т. 69. . – Вып. 12. – С. 1962 – 1965.
11. Измайлов Н.А. *Электрохимия растворов.* – М.:Химия, 1976. – 488 с.
12. Хищенко М.Т., Гриценко Н.Н. // *Вопросы физической химии*, вып. 10. – *Вестн. Харьк. Ун-та*, № 192. – Харьков: Выща школа. – С. 73 – 79.
13. Дуров В.А., Усачева Т.М // *Ж. физ. химии.* – 1982. – Т. 56. – № 3. – С. 648 – 652.
14. Булавін В.І., В'юник І.М. // *Вісн. Львівського ун-ту. Серія хімічна*, 2006. –Вип. 46. – С. 221– 226.
15. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. // *Ж. физ. химии*, 2008. – Т.82, № 9. – С. 1681 – 1684.

16. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
17. Pagliai M., Cardini G., Schettino V. // *J. Phys. Chem. B*, 2005. – V. 109. – № 15. – P. 7475 – 7481.
18. Булавин В.И., Волобуев М.Н., Людвик Адамович, Крамаренко А.В. // *Вістн. Харьк. ун-ту. Сер. Хімія*. 2005. № 648, вип. 12(35). – С. 72 – 75.
19. Singh U.C., Kollman P.A. // *J. Comp. Chem*, 1984. – V. 5. – № 2. – P. 129 – 145.
20. Besler B.H., Merz K.M., Kollman P.A. // *J. Comp. Chem*, 1990. – V. 11. – № 4. – P. 431 – 439.

### References

1. Hefter G.T., McLay P. J. // *J. Solut. Chem.*, 1988. – V. 17. – No. 6. – P. 535 -546.
2. Hefter G.T. // *Pure Appl. Chem.*, 1991. – V. 63. – № 12. – P. 1749-1758.
3. Hefter G.T., Salomon M. // *J. Solut. Chem.*, 1996. – V. 25, № 6. – P. 541-553.
4. Corbett C. A., Martinez T.J., Lisy J.M. // *J. Phys. Chem.A*, 2002. – V. 106. – № 42. – P. 10015 – 10021.
5. Bulavin V.I., Vyunnik I.N. // *Ukr. Khimich. Zh.* - 2009. – T. 75. – №1/2. - S. 91-95.
6. Bulavin V.I. // *Vestn. Khar'k. polytekhnich. un-ta.* – 1999. – № 26. – S. 37 – 44.
7. Karapetyan Yu. A., Eychis V.N. *Fiziko-khimicheskie svoystva elektrolitnykh nevodnykh rastvorov.* – M.: Khimiya, 1989. – 256 s.
8. Bulavin V.I., Vyunnik I.N. // *Voprosy khimii i khimich. tekhnologii.* – 2005, № 1. – S. 37 – 39.
9. Marcus Y. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.– P. I*, 1991. – V. 87. – P. 2995-2999.
10. Bulavin V.I. // *Zh. obshch. khim.*, 1999. – V. 69. . – vip. 12. – S. 1962 – 1965.
11. Izmaylov N.A. *Elektrokhimiya rastvorov.* – M.: Khimiya, 1976. – 488 s.
12. Khimenko M.T. , Gritsenko N.N. // *Voprosy fizicheskoy khimii*, №. 10. – *Vestn. Khar'k. un-ta*, № 192. – Khar'kov: Vishcha shkola. – S. 73 – 79.
13. *Ionnaja sol'vatatsija / G.A. Krestov, N.P. Novoselov, I.S. Perelygin et al.* – M.: Nauka, 1987. – 320 s.
14. Bulavin V.I., V'yunik I.M. // *Visn. L'viv. un-tu. Seriya khim*, 2006. – vip. 46. – P. 221– 226.
15. Bulavin V.I., Vyunnik I.N. // *Zh. fiz.. khim.*, 2008. – V. 82, № 9. – S. 1681 – 1684.
16. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski,

- J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
17. Pagliai M., Cardini G., Schettino V. //J. Phys. Chem. B, 2005. – V. 109. – № 15. – P. 7475 – 7481.
18. Bulavin V.I., Volobuev M.N., Lyudvik Adamovich, Kramarenko A.V. // Visn. Khar'k. un-tu. Ser. Khimiya. 2005. № 648, vip. 12(35). – S. 72 – 75.
19. Singh U.C., Kollman P.A. //J. Comp. Chem, 1984. – V. 5. – № 2. – P. 129 – 145.
20. Besler B.H., Merz K.M., Kollman P.A. //J. Comp. Chem, 1990. – V. 11. – № 4. – P. 431 – 439.

*Поступила в редакцію 7 августа 2011 г.*

В. І. Булавін. Термодинаміка сольватації  $F^-$ -іона в н-спиртах.

Наведені та проаналізовані термодинамічні характеристики сольватації  $F^-$  іона в ряду н-спиртів від метанолу до н-бутанолу при 278,15 – 328,15 К. Розрахунок величин  $\Delta_c G_i^0$  для фторид-іона проведений по модифікованій двошаровій моделі сольватації іонів Абрахама-Лісі. Показані особливості процесу сольватації  $F^-$  іона у вивчених розчинниках у порівнянні з  $Cl^-$ ,  $Br^-$  та  $I^-$  іонами.

**Ключові слова:** сольватація, фтори-іон, енергія Гіббса, метанол, етанол, н-пропанол, н-бутанол.

V. I. Bulavin. Thermodynamics of  $F^-$  ion solvation in primary alcohols.

Thermodynamic parameters of  $F^-$  ion solvation in primary alcohols from methanol up to n-butanol at 278,15 - 328,15 K are presented and analyzed. The calculations of  $\Delta_c G_i^0$  values for the fluoride-ion are made using Abraham's-Liszi modified two-layer ion solvation model. Some features of  $F^-$ -ion solvation in these solvents in comparison with  $Cl^-$ ,  $Br^-$  and  $I^-$  ions are shown.

**Key words:** salvation, fluoride ion, Gibbs energy, methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).