

## Стандартизация констант равновесий диссоциации кислот и образования комплексов в смешанных растворителях

В. И. Белеванцев, В. Н. Асеева

*ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ БЕЛЕВАНЦЕВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института неорганической химии СО РАН (ИНХ СО РАН). Область научных интересов: термодинамика, комплексообразование, сложные гомогенные и гетерогенные равновесия, методы исследования и моделирование, гидрохимия, гидротермальное рудообразование.*

*ВЕРА НИКОЛАЕВНА АСЕЕВА — кандидат химических наук, научный сотрудник ИНХ СО РАН. Область научных интересов: комплексообразование, кислотно-основные равновесия, водно-органические растворители, тяжелые металлы.*

630090 Новосибирск, пр-т акад. Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН, тел. (3832)39-16-32, факс (3832)34-44-89, E-mail L311@che.nsk.su

В настоящей работе предлагается единый подход к обобщению и интерпретации результатов исследования равновесий процессов в растворах. Как показал анализ проблемы стандартизации термодинамических характеристик химических равновесий в растворах, в существующих подходах имеется много разногласий и путаницы в трех основных сопряженных между собой аспектах стандартизации: в детализации состояний вещества в смешанном растворителе, учете влияния состава растворителя и концентраций его компонентов.

В развиваемом нами подходе, позволяющем устранить разногласия и получить вполне корректные оценки термодинамических параметров химических процессов, обоснованно используются разные уровни детализации одних и тех же водно-органических систем при интерпретации закономерностей влияния состава растворителя на константы химических равновесий.

Знания о равновесиях диссоциации кислот и образования комплексов в смешанных водно-органических средах важны не только для практики использования таких систем. Их значение весьма существенно в научном плане — они пополняют эмпирическую базу для развития теоретических аспектов физикохимии растворов.

О закономерностях влияния природы и концентрации органического компонента на экспериментально регистрируемые параметры таких равновесий накоплена обширная информация и сделаны феноменологические обобщения. Однако до сих пор нет единого подхода к стандартизации эмпирически регистрируемых констант. Связано это прежде всего с неоднозначностью представлений о химических формах данного вещества в растворах, т.е. о состояниях вещества в растворах. Истоки такой неопределенности не сводятся только к способам детализации явлений внутри фаз-растворов (так называемых гомогенных химических превращений), они касаются и любых гетерогенных превращений с участием химических форм в качестве реагентов. В частности, среди гетерогенных процессов распространены и такие, для которых в совокупности реагентов нет фаз, т.е. и начальными, и конечными реагентами являются только

химические формы вещества внутри, по меньшей мере, двух различных фаз. Нетрудно представить себе значимость того же круга проблем и для интерпретаций явлений, происходящих с участием поверхностных фаз (поверхностей раздела фаз).

Определенный прогресс в развитии химии растворов отмечается в области изучения равновесий ступенчатого комплексообразования. Мы сочли целесообразным уточнить лежащие в основе этой задачи идеи и проиллюстрировать конструктивность нашего подхода к интерпретации химических превращений на примере анализа и обобщения литературных и полученных в Институте неорганической химии СО РАН данных о равновесиях кислотной диссоциации оксимов, замещенных нафтолов, резорцинов, 8-оксихинолинов и оксифенилпиримидинов в бинарных водно-органических растворителях (вода-этанол, -диоксан, -ацетон, -диметилформамид, -диметилсульфоксид).

### Оценка существующих подходов к стандартизации термодинамических характеристик процессов в сложных растворах и развитие нового подхода

Решение задач стандартизации термодинамических характеристик процессов в растворах в первую очередь требует конкретного, содержательного представления о реагентах (начальных и конечных) — *химических формах* [1]. Надо сказать, что неопределенность в представлении о химических формах вещества в растворе и ее последствия, характерные для ранней литературы [2—4], воспроизводятся и в более поздних работах по химии растворов (см., например [5—12]). И это положение сохраняется, несмотря на то, что в ряде работ [1, 13—24] весь комплекс вопросов по стандартизации констант равновесия и других термодинамических характеристик процессов в растворах достаточно полно представлен на уровне рассмотрения *формальных элементов* и *детальных компонентов*. В связи с этим, прежде чем приступить к изложению нашего подхода к анализу и обобщению информации о константах химических равновесий в сложных растворах и к проблеме стандартизации этих термодинамических

величин, остановимся на источниках трудностей в решении таких задач.

Один из основных источников трудностей, на наш взгляд, состоит в том, что отсутствует четкое понятие о *химической форме* вещества. Данное понятие включает в себя два сложным образом сопряженных между собой аспекта.

Первый аспект связан с представлением о макроансамбле частиц (макроскопическом множестве стехиометрически определенных «микроскопических фрагментов» вещества *внутри раствора*), имеющих тождественную строго целочисленную стехиометрию в терминах «атомов» формальных элементов, т.е. этот аспект дает представление о *детальном компоненте* [14, 18–24].

Чтобы пояснить смысл обсуждаемых здесь и ниже понятий, рассмотрим следующий пример [18]. Пусть в качестве исходной системы мы имеем некоторое множество внутренне равновесных растворов переменного состава, формально состоящих из компонентов (названных *исходными*):  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ . Детальный состав растворов данной исходной системы можно отразить следующей совокупностью компонентов (которые в отличие от исходных названы *детальными*):  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{SCN})_i^{3-i}$  ( $i = 1-6$ ). Здесь, естественно, учтено, что, хотя окислительно-восстановительные превращения с участием  $\text{ClO}_4^-$  (окислитель) и  $\text{SCN}^-$  (восстановитель) принципиально возможны, они практически исключены в рассматриваемых условиях (заторможены). Именно поэтому в данном случае к формальным элементам можно отнести не только  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , но и  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ . Иногда в отличительные признаки рассматриваемого детального компонента можно и целесообразно заложить не только стехиометрию его «частиц», но и некоторые (доступные для контроля) особенности строения. Например, макроансамбль частиц, имеющих стехиометрию  $\text{Cr}(\text{SCN})_2^+$ , на более подробном уровне детализации можно разделить на частицы *цис*- и *транс*-строения. Такая детализация требует рассмотрения первой координационной сферы, т.е. учета химических связанных с  $\text{Cr}^{3+}$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Описание состава раствора на более высоком уровне детализации порождает специфические трудности. Например, следует принимать во внимание, что помимо фрагментов определенной стехиометрии, представляющих вещество некоторого детального компонента, во многих системах фрагменты такой же стехиометрии входят и в состав более крупных «частиц», представляющих (в рамках выбранной детализации) вещество другого детального компонента. Так, фрагменты  $\text{SCN}^-$  есть и в составе сольватированных частиц, и в составе частиц детальных компонентов  $\text{Cr}(\text{SCN})_i^{3-i}$ . Однако такого рода обстоятельства не вносят принципиальных ограничений в развиваемые нами подходы к подразделению вещества в растворах на детальные компоненты.

Второй аспект касается представления о *данной среде* [1, 13, 14, 18, 23], в которой находится любая из частиц соответствующего детального компонента. В нашем примере первые четыре ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) из приведенных двенадцати детальных компонентов участвуют в формировании среды для самих себя, друг для друга и для остальных компонентов. Иными словами, каждая «частица» данного детального компонента находится в некотором окружении из остальных его частиц и частиц всех других детальных компонентов.

Детальный компонент  $\text{H}^+$  снижает вклад продуктов гидролиза до уровня, позволяющего ими пренебречь, последние восемь компонентов участвуют не только в формировании среды, но и в равновесиях процесса комплексообразования.

По изложенным выше причинам в рамках развиваемых нами идей о *физико-химической декомпозиции* вещества в сложных растворах частицей данной химической формы («частица формы») является сольватированная частица детального компонента [1, 14, 24]. Причем, ни границы, ни состав и строение сольватной сферы в произвольно взятой частице формы, ни физико-химическая природа и энергия взаимодействия вещества произвольно взятой частицы детального компонента с ее сольватной сферой не конкретизируются, а определены (заданы) лишь качество и состояние сольватирующей среды как целого в условиях определенного внутреннего динамического равновесия в системе. В общем случае можно допустить, что и стехиометрия, и строение сольватных сфер в разных частицах макроансамбля варьируют в широких пределах. Это мы отображаем, соотнося всю совокупность детальных компонентов с химическими формами. В приведенном примере детальным компонентам соответствуют следующие химические формы:  $\text{H}_2\text{O}_{\text{solv}}$ ,  $\text{H}^+_{\text{solv}}$ ,  $\text{ClO}_4^-_{4\text{solv}}$ ,  $\text{Na}^+_{\text{solv}}$ ,  $\text{SCN}^-_{\text{solv}}$ ,  $\text{Cr}^{3+}_{\text{solv}}$ ,  $\text{Cr}(\text{SCN})_i^{3-i}_{\text{hsolv}}$  ( $i = 1-6$ ). Индекс «solv» здесь обобщающий, он указывает на то, что в построении сольватной сферы значимую роль могут играть не только молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Лишь в абстрактном случае бесконечно разбавленных растворов индекс «solv» можно заменить на «aq». Последнее, в свою очередь, предполагает принципиальную возможность и более глубоких детализаций. Например, для  $\text{Cr}(\text{SCN})_i^{3-i}_{\text{hsolv}}$  можно поставить в соответствие (на новом уровне) детальные компоненты  $\text{Cr}(\text{SCN})_i(\text{H}_2\text{O})^{3-i}_{6-i}$  и формы  $\text{Cr}(\text{SCN})_i(\text{H}_2\text{O})^{3-i}_{6-i\text{solv}}$ .

Из изложенного выше ясно, что стандартизация состояния данного детального компонента невозможна без фиксации (по качеству и состоянию) среды, в которую его частицы погружены. Этому же требует и стандартизация состояния данной химической формы, поскольку необходимо фиксировать качество и состояние всего макроансамбля сольватных сфер частиц детального компонента, соответствующего данной форме. Поэтому без четко формализуемых условностей (это вопросы стандартизации) в принципе не обойтись. Заметим также, что для детализации так называемых внешнесферных комплексных форм (в том числе неконтактных ионных пар, ассоциатов и т.п.) конструктивными могут оказаться варианты, требующие дополнительных (к тем, что проиллюстрированы в нашем примере) условностей [18, 24].

Вполне естественно, что задача подразделения на детальные компоненты (и сопоставляемые им формы) для веществ фаз, относящихся к соединениям включения, высокодисперсным и макромолекулярным подсистемам, а также веществ на границах раздела фаз тоже требует изучения и формирования (на этапе стандартизации) специфических комплексов признаков. В рядовой исследовательской практике этим моментам пока почти не уделяют внимания. Все же уже есть конкретная перспектива в понимании необходимости более четко дифференцировать понятия «детальный компонент» и «частица детального компонента» (частица), «химическая форма» (форма) и «частица формы».

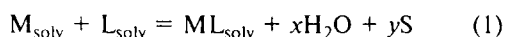
Второй источник ошибок в описании и интерпретации термодинамических параметров процессов в

смешанных растворителях связан с учетом эффектов среды и выбором концентрационных шкал стандартизации. И трудность здесь состоит в сложности осознания универсальности влияния молярной концентрации на неунитарные парциальные характеристики (энтропия, энергия Гиббса) детальных компонентов (при фиксированной температуре для идеальных газовых растворов, а в общем случае при фиксированных среде и  $p, T$ ) [18, 22] и инвариантности (при переходе к другим уровням детализации рассматриваемой исходной системы) парциальных энергий Гиббса части детальных компонентов при стандартизации их именно в шкале молярных концентраций ( $\bar{G}_{C,i}^{\ominus}, \bar{G}_{C,i}^{\oplus}, \bar{G}_{C,i}^{\circ}$ ) [18, 24]. Трудно подметить и преимущества молярной шкалы в построении метрики эффектов среды [18–24].

Надо сказать, что в решении задач по стандартизации в химической термодинамике, как раньше, так и сейчас часто имеет место произвольное смешение действия разных аспектов (детализация, среда, концентрация). Рассмотрим несколько тому примеров. Без специальных оговорок нельзя признать формально тождественными, например, записи  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}_{3, \text{ solv}}$  и  $\sum_x \sum_y \sum_z (\text{Cu}^{2+})_x (\text{NH}_3)_3 (\text{H}_2\text{O})_y (\text{Na}^+)_z (\text{ClO}_4^-)_z$  [2, с. 16],

[3, с. 19], [4, с. 36]. В [4, с. 39] находим несколько более конструктивное, но все же не вполне корректное суждение: «Так называемая «свободная» концентрация формы S в водном растворе, который содержит фоновый электролит XY, может состоять из концентраций ряда форм, содержащих различные количества ионов среды и молекул воды. Таким образом, символ [S] в действительности представляет собой  $\sum_x \sum_y \sum_w \text{S} X_x Y_y (\text{H}_2\text{O})_w$ ». В данном случае некорректность

состоит в том, что фактически отождествляются между собою разные уровни детализации, хотя равенство концентрации некоего детального компонента на исходном уровне сумме концентраций ряда детальных компонентов на более глубоком уровне детализации не может быть основанием для этого. Такие отождествления привели к появлению следующей записи уравнений реакций в смешанных водно-органических растворителях [5, с. 126]:



где S — стехиометрическая формула молекулы органического компонента растворителя\*.

Далее, в этой же, в целом замечательной монографии находим такой текст: «Тогда константа равновесия  $\beta_{1m}$  в молярной шкале концентраций

$$\beta_{1m} = [\text{ML}]/[\text{M}][\text{L}] \quad (2)$$

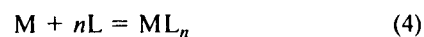
соотносится с константой равновесия в шкале мольных долей

$$\beta_{1m} = N_{ML} N_{\text{H}_2\text{O}}^x N_{\text{S}}^y / N_{\text{M}} N_{\text{L}} \quad (3)$$

в пределе следующим образом...» В приведенных уравнении (1) и фрагменте текста в очень выуклом виде предстает та путаница, основы которой распространены наиболее широко [6–12]. Так, в правой части уравнения (1) мы неожиданно обнаруживаем  $x$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $y$  молекул S, к тому же без нижнего

индекса «solv» (указывающего на сольватированность частиц соответствующих детальных компонентов). По-видимому, автор посчитал вправе провести операцию по «вытаскиванию» частиц  $\text{H}_2\text{O}$  и S из сольватных сфер детальных компонентов M и L. Такой подход порождает цепь неопределенностей при использовании уравнений реакций для построения термодинамических циклов, уравнений материального баланса, разбиения количественных характеристик взаимодействий на сольватационные (учитываемые интегрально, без стехиометрического описания), и на связанные, когда на некотором уровне детализации взаимодействия идентифицируются стехиометрически (а иногда и структурно) согласно объективной перестройке рассматриваемых фрагментов вещества. Кроме того, переход от уравнения (2) к (3) отнесен лишь к смене концентрационной шкалы, в то время как он требует и смены уровня детализации состояния вещества. Замена в уравнении (2) одних единиц концентрации на другие в принципе возможна, но это не приведет к уравнению (3). Таким образом, в основе широко распространенной путаницы лежит не только уже отмеченное нами произвольное недопустимое смешение разных уровней детализации, но и смешение следствий от неявной подмены одних детализаций другими со следствиями смены шкалы концентрации.

Часть истоков столь причудливой путаницы можно увидеть и в следующем фрагменте текста [2, с. 16]: «Упаковочный член для реакции:



(L — монодентатный лиганд,  $n$  — координационное число) при 25 °C в водном растворе равен  $55,5^{-n}$ , так что унитарная константа равновесия равна

$$\lg \beta_n^{\circ} = \lg \beta_n^{\circ} + n \lg 55,5 = \lg \beta_n^{\circ} + 1,74 n \quad (5)$$

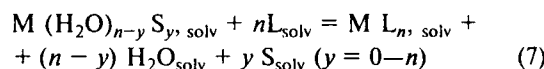
Действительно, по Гарни [25] константы равновесия вычисляются в шкале мольных долей, и этот метод можно рассматривать как исправление произвольной асимметрии в выборе стандартных состояний (молярность или молярность, равная единице, для растворенного вещества и чистая жидкость для растворителя)».

Такой текст приводит к путанице между собой не только стандартизации уровня детализации и стандартизации концентрационной шкалы, но и не дает еще одного необходимого признака различения, а именно, между стандартизациями первичных эффектов среды [14, 18] и концентрационных шкал для макроансамблей молекул растворителей в качестве детальных компонентов.

Чтобы формально и по существу соблюдалась корректность в описании процессов при сменах уровней детализации, требуется запись и адекватное соотношение друг с другом разных наборов уравнений процессов (равновесий, стехиометрических взаимосвязей). Например, при рассмотрении процесса комплексообразования в водно-органическом растворе



на более глубоком уровне детализации необходима запись одного или нескольких уравнений других процессов:



где S — стехиометрическая формула молекулы органического растворителя, способной играть роль монодентатного лиганда (как и молекула  $\text{H}_2\text{O}$ ).

\* Здесь и в других подобных случаях для упрощения записи стехиометрических формул заряды ионных химических форм опускаются.

Уравнение (7) для  $y = 0$  (незначительный вклад в материальный баланс системы форм с  $y > 0$ ) или в общем случае набор уравнений для  $y = 0 \dots n$  описывают на более глубоком уровне познания то же самое явление, которому на исходном уровне детализации отвечает уравнение (6). Но вместе с тем это разные уравнения, так как в них по-разному определено содержание соответствующих химических форм —  $M_{\text{solv}}$ , с одной стороны, и набор  $M(\text{H}_2\text{O})_{n-y}S_{y,\text{solv}}$ , с другой стороны. Соответственно для каждого из  $(n+2)$  уравнений (6) и (7) можно записать конкретные выражения закона действующих масс в концентрационной форме, причем любое из таких выражений можно представить как в шкале молярных или моляльных концентраций, так и в мольных долях, а константы стандартизовать на эффекты среды: в «чистой воде», в «чистом органическом растворителе», в «чистом водно-органическом растворителе», в «данном растворе», например, с фиксированной ионной средой и т.п. [1, 14, 18]. Выдавать смену единиц концентрации и одновременную смену объекта только за смену единиц — грубая ошибка.

Нетрудно показать, что связь константы равновесия (6) с константами равновесий (7) при их стандартизации на «чистый сложный растворитель» и молярную концентрацию дается уравнением:

$$\left(\beta_{C,n}^{\otimes}\right)^{-1} = \sum_{y=0}^n \left[ \frac{[\text{H}_2\text{O}]^{n-y} [\text{S}]^y}{\beta_{C,n(y)}^{\otimes}} \right] \left[ \frac{(\gamma_{C,\text{H}_2\text{O}}^{\otimes})^{n-y} (\gamma_{C,\text{S}}^{\otimes})^y (\gamma_{C,M}^{\otimes})}{(\gamma_{C,M}^{\otimes}(\text{H}_2\text{O})_{n-y}(\text{S})_y)} \right] \quad (8)$$

где запись в квадратных скобках обозначает равновесные молярные концентрации детальных компонентов;  $\gamma$  — соответствующим образом стандартизованные коэффициенты активности [14, 18, 24].

Следует отметить, что в современных исследованиях равновесий комплексообразования в смешанных растворителях чаще всего используют константы  $\beta_{C,n}^{\otimes}$ , именно их обычно и называют термодинамическими. Однако столь же термодинамическими (но только по-другому стандартизованными) являются константы  $\beta_{C,n(y)}^{\otimes}$  (изменен уровень детализации), константы  $\beta_{C,n}^{\circ}$ ,  $\beta_{C,n(y)}^{\circ}$  (стандартная среда «чистый растворитель») и константы  $\beta_{C,n}^{\otimes}$ ,  $\beta_{C,n(y)}^{\otimes}$  (стандартная среда — раствор данного состава), а также константы, стандартизованные на иные концентрационные шкалы.

В формальных записях уравнений реакций можно встретить и переход от (6) на, казалось бы, более глубокий уровень, чем (7). Например, вместо  $L_{\text{solv}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{solv}}$ , записывают более сложные стехиометрические формулы [26]. Но соответствующие записи, содержательно ничем не подкрепленные, практически вносят лишь методологическую путаницу и не отвечают предложенному в работах [1, 13, 14, 16] подходу.

В [13, с. 155] уже давно был подробно рассмотрен ещё один тип ошибок, связанных с подменой содержания, вкладываемого в понятие о химической форме. Именно благодаря такой подмене «удалось» разделить характеристики образования внешнесферных и внутрисферных комплексов ML на основе измерений, которые в принципе не позволяют этого сделать. Довольно распространено смешение даже таких понятий, как «частица» и «химическая форма», «химическая форма» и «компонент», «компонент» и «фаза» [7, 8, 12] (отчасти эти аспекты рассмотрены в работе [23]).

На игнорирование вопроса о содержании понятия «данная химическая форма» указывает также негативное отношение к так называемым эффективным или условным константам или, в лучшем случае, отнесение их к разряду ненастоящих, недействительных, неистинных, ненатуральных и т.п., т.е. к разряду второсортных констант. Но при правильном подходе становится ясным, что каких-то безусловных констант не бывает [1]. Суть рассматриваемого нами вопроса фактически заключается в обоснованности и правильности действий исследователя при описании и интерпретации результатов. Причем интерпретация результатов не должна сводиться к формализациям лишь стехиометрических взаимосвязей, что характерно для лампинг-анализа [27, 28].

Здесь уместно отметить, что наличие не столь уж трудно выводимых конкретных взаимосвязей между стандартными константами равновесий для разных уровней детализации тех же самых исходных систем [14, 21–24] вовсе не означает, что корректны высказывания, аналогичные следующему [4, с. 39]: «Так как нельзя определить число ионов среды X и Y, которые при использовании постоянной ионной среды соединяются с какими-либо формами, то константа равновесия, полученная для образования комплекса  $\text{BA}_n$ , является мерой устойчивости различных форм

$$\sum_x \sum_y \sum_w \text{B A}_n \text{X}_x \text{Y}_y (\text{H}_2\text{O})_w \quad (x \geq 0, y \geq 0, w \geq 0)$$

относительно устойчивости форм

$$\sum_x \sum_y \sum_w \text{B X}_x \text{Y}_y (\text{H}_2\text{O})_w \quad \text{и} \quad \sum_x \sum_y \sum_w \text{A X}_x \text{Y}_y (\text{H}_2\text{O})_w$$

Фактически же, константа, полученная для процесса образования комплекса  $\text{BA}_n$  в условиях фиксированной ионной среды, определенным, довольно сложным образом связана и с константами (т.е. мерами) устойчивости всего того множества форм, которое соответствует исходным формам  $\text{B}_{\text{solv}}$ ,  $\text{A}_{\text{solv}}$ ,  $\text{BA}_{n,\text{solv}}$  на новом уровне детализации, и с равновесными концентрациями детальных компонентов среды ( $[\text{X}]$ ,  $[\text{Y}]$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]$ ). К тому же эта связь зависит и от уровня детализации.

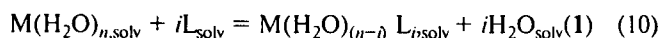
В заключение данного раздела сформулируем наш основной вывод: необходимо четко различать принципиально разные аспекты стандартизации — детальный компонент, среда, концентрация. Это открывает нетривиальные дополнительные возможности в случае смешанных сред, но является важным и для систем на основе так называемых однокомпонентных растворителей. Современные знания позволяют конкретно рассматривать четыре уровня детализации и устанавливать между ними строго формализованные соответствия [18, 29]. К сожалению, неопределенность и путаница в этих вопросах устойчиво воспроизводятся в специальных работах последних лет [30–36].

### Стандартизация параметров равновесия комплексообразования.

#### Интерпретация эффектов влияния среды

Строгое различие рассмотренных в предыдущем разделе основных аспектов стандартизации в значительной степени определяет успех при анализе и интерпретации закономерностей влияния состава водно-органических растворителей на характеристики гомогенных и гетерогенных процессов с участием химиче-

ских форм, объективно существующих в соответствующих растворах. В частности, это уже приносит конкретные плоды в обобщениях данных о ступенчатом комплексобразовании [16, 37—39]. Сущность подхода состоит в следующем [16]. Исследование комплексобразования в водно-органическом растворителе, для которого в широком интервале составов можно пренебречь конкуренцией со стороны молекул органического компонента за внутреннюю сферу ионов металла-комплексобразователя, рационально проводить на двух уровнях детализации: исходном (0) и первом (1). Например, в наиболее простом случае монодентатных лигандов L и постоянного координационного числа  $n$  требуется запись двух наборов (для  $i = 1-n$ ) процессов:



Уже из самой записи (10) следует, что детализация (1) ограничена лишь стехиометрией первой координационной сферы частиц детального компонента M. Это означает, что другие принципиально возможные варианты (основанные на детализации каких-либо черт строения первой сферы M, состава и строения второй сферы или/и состава и строения сольватных сфер L и  $\text{H}_2\text{O}$ ) практически недоступны или нецелесообразны в осуществляемом анализе [1].

Из-за бесспорно имеющих место ассоциативных взаимодействий между молекулами воды в водных и водно-органических растворах (и между молекулами воды и органического компонента в последних) иногда считают [8] невозможным рассмотрение только химических форм  $\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{solv}}$ , что исключает тем самым корректность детализации типа (1). Это, конечно, недоразумение, поскольку с помощью символов «aq» и «solv» мы имеем право отражать любые совокупности взаимодействий, которые не удается «химически» детализировать на данном этапе развития знаний или нецелесообразно в рамках решаемой задачи [1, 18]. В частности, многие характеристики молекулярных форм растворителя именно при принятом нами содержании символов «aq» и «solv» доступны для обоснованной эмпирической оценки, в то время как характеристики форм на каких-либо других уровнях детализации не поддаются оценкам. Например, на наш взгляд, сомнительны или по меньшей мере пока не конструктивны оценки равновесных концентраций  $\text{H}_2\text{O}$  и S в модельном подходе, развиваемом в работах [34, 35]. Разумеется, по этой же причине макроансамбли сольватированных частиц детальных компонентов  $M(M_{\text{solv}})$  и  $ML_i (ML_{i,\text{solv}})$  при переходе от исходного уровня детализации на первый «превращаются» в  $M(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $M(\text{H}_2\text{O})_{n,\text{solv}}$ ) и  $M(\text{H}_2\text{O})_{n-i}L_i$  ( $M(\text{H}_2\text{O})_{n-i}L_{i,\text{solv}}$ ). По отношению к макроансамблю сольватированных частиц детального компонента  $L(L_{\text{solv}})$  подобного «превращения» мы не производим [14]. Наконец, выбирая стандартными единичную молярную концентрацию детального компонента и среду «чистый сложный растворитель» [1, 13—24], мы можем сопоставить соответствующие процессам каждого из сравниваемых уровней детализации стандартные термодинамические характеристики  $\Delta \bar{G}_C^\ominus$ ,  $\lg \beta_C^\ominus$  и другие [18, 20, 24].

При таком сопоставлении влияние увеличения объемной концентрации органического компонента на стандартизованные вышеуказанным способом харак-

теристики  $\Delta \bar{G}_C^\ominus(0)$  и  $\lg \beta_C^\ominus(0)$  процессов (9) (которое можно соотнести с влиянием изменения среды на реагенты исходного уровня детализации) интерпретируется как влияние уменьшения молярной концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  (эффект разбавления) и изменения среды на реагенты первого уровня детализации. В случае существенного повышения вклада конкуренции со стороны молекул органического компонента (в области его высоких концентраций) за внутреннюю сферу комплексов необходимо (и достаточно) расширить базисный набор процессов для первого уровня детализации, т.е. в список реагентов следует включить также комплексы с молекулами органического компонента во внутренней сфере.

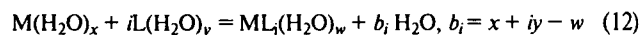
Для некоторых систем была установлена независимость величин  $\lg \beta_C^\ominus(1)$  от состава смешанного растворителя вплоть до 60—80% (об.) органического компонента [16, 37—39]. Следовательно, для этих систем эффект среды, экспериментально выявляемый на исходном уровне детализации, практически сводится к эффекту разбавления в терминах первого уровня детализации. Это, конечно, само по себе не является свидетельством отсутствия значимого влияния состава среды на величины  $\Delta \bar{G}_C^\ominus$  реагентов первого уровня детализации. Наоборот, на примере отдельных систем показано, что реально такое влияние есть, хотя в канонических линейных комбинациях величин  $\Delta \bar{G}_C^\ominus(1)$  для реагентов соответствующих процессов (10) оно с точностью до погрешностей компенсируется [37—39].

Гораздо чаще встречаются случаи удовлетворительных линейных зависимостей вида:

$$\lg \beta_C^\ominus(0) = a_i - b_i \lg[\text{H}_2\text{O}]^\ominus \quad (11)$$

где  $b_i$  — существенно отличающийся от  $i$  и нередко нецелочисленный угловой коэффициент.

Однако это в принципе не может быть основанием ни для введения представления о так называемых полных константах, как это и сделали Маршелл и Квист [40—44], ни для отождествления таких идей с развиваемым нами подходом [1, 13, 14, 16, 24]. Именно так, на наш взгляд, следует понимать вывод о том, что «положения, выдвинутые Маршеллом и другими авторами, страдают упрощением реальной ситуации, и что  $b_i$  следует рассматривать скорее как подгоночный коэффициент, чем параметр, отражающий эффективное изменение гидратации, тем не менее, его можно применять в практической работе» [8]. Чтобы сразу исключить попытку считать параметры  $a_i$  и  $b_i$  эмпирическими зависимостями вида (11) конкретными характеристиками (полной константой и стехиометрическим коэффициентом для  $\text{H}_2\text{O}$ ) равновесий вида



мы предлагаем уравнение (11) преобразовать следующим образом:

$$\lg \beta_{C,i}^\ominus(0) = \lg \beta_{C,i}^\ominus - b_i (\lg [\text{H}_2\text{O}]^\ominus(0) / [\text{H}_2\text{O}]^\ominus) \quad (13)$$

В уравнении (13) коэффициент  $b_i$  остается тем же самым, что и в (11). Следовательно, он по-прежнему имеет смысл подгоночного параметра соответствующей линейной регрессии. Однако в отличие от (11), второй член в (13) приобретает ясный содержательный смысл регрессионной оценки константы равновесия (9),

**Интерпретация эффектов влияния состава  
водно-органических растворителей на равновесия  
диссоциации органических кислот**

стандартизованной на первичный эффект среды «чистая вода». В общем случае (не только для процессов 9 и 10) после идентификации параметра  $b$  или некоторой его доли (с привлечением какой-либо дополнительной информации, включая гипотезы) как реального строго целочисленного стехиометрического коэффициента при  $H_2O$  в конкретном процессе первого уровня детализации, например, как  $i$  для процессов (10), соответствующие уравнения (типа 13) нетрудно преобразовать путем замены в них величин типа  $\lg\beta_{C,i}^{\circ}(0)$  на величины типа  $\lg\beta_{C,i}^{\circ}(1)$ . В частности, преобразуя (13), получим:

$$\lg\beta_{C,i}^{\circ}(0) = \lg\beta_{C,i}^{\circ}(1) - \lg \{ ([H_2O]^{\circ})^{b_i} / ([H_2O]^{\circ})^{b_i-i} \} \quad (14)$$

В этом выражении равенство (с точностью до погрешностей) величин  $b_i$  и  $i$ , а следовательно, и  $\lg\beta_{C,i}^{\circ}(1)$  и  $\lg\beta_{C,i}^{\circ}(0)$ , оказывается лишь частным случаем. Учитывая, что фактически по определению

$$\lg\beta_{C,i}^{\circ}(1) = \lg\beta_{C,i}^{\circ}(0) + i \lg [H_2O]^{\circ} \quad (15)$$

из уравнения (14) в терминах параметров только первого уровня детализации получим:

$$\lg\beta_{C,i}^{\circ}(1) = \lg\beta_{C,i}^{\circ}(1) - (b_i - i) \lg [H_2O]^{\circ} / ([H_2O]^{\circ}) \quad (16)$$

Уравнение (16) отчетливо показывает, что равенства  $b_i \approx i$  и  $\lg\beta_{C,i}^{\circ}(1) \approx \text{const} \approx \lg\beta_{C,i}^{\circ}(0)$  не являются, вопервых, независимыми, во-вторых, обязательными. Последнее справедливо и для базисных по отношению к (13)–(16) линейных корреляций (11). Конечно, такие корреляции объективно возможны далеко не для всех систем, не с любой точностью и лишь в ограниченных областях составов смешанных растворителей.

Еще раз напомним, что, хотя «концентрация мономерной или свободной воды не такая же, как формально вычисленная концентрация последней» [8, с. 329], детализации типа (1) и другие им подобные являются вполне корректными. В их рамках  $H_2O_{\text{solv}}$  — это макроансамбль всех сольватированных молекул  $H_2O$ , т.е. не включенных в состав каких-либо других детальных компонентов рассматриваемого уровня детализации. В частности, макроансамбль  $H_2O_{\text{solv}}$  в случаях типа (1) интегрально (без стехиометрической детализации) отображает состояние  $H_2O$  в составе любых ассоциатов молекул  $H_2O$  друг с другом и с молекулами органического компонента. Лишь когда появятся достаточные основания для более глубоких детализаций состояния молекул  $H_2O$  в «чистом сложном растворителе», станет возможным закономерно-сти, вскрытые в терминах первого уровня детализации, вполне корректно представить и интерпретировать в терминах более глубоких уровней. В общем случае полезно иметь в виду, что «конкретные основания на соответствующие «выделения» рассматриваемых объектов внутри раствора лежат за рамками химтермодинамики как таковой» [14, с. 65].

Обоснованный и строго формализованный (на основе работ [1, 13, 14, 16, 18, 23, 24]) способ включения сольватированных молекул растворителя в число реагентов рассматриваемых химических превращений является только одной из возможностей на этом пути.

Обобщенный в двух предыдущих разделах подход мы применили к анализу результатов исследования равновесий кислотной диссоциации оксимов, замещенных оксифенилолинов и оксифенилпиримидинов в водно-этанольных и водно-диоксановых растворах [45–49].

Константы диссоциации исследуемых соединений определяли методом титрования со стеклянным электродом в варианте Ирвинга—Россоти для смешанных водно-органических растворителей [50]. Известно, что связь между показаниями электрода  $B$  (в шкале рН) откалиброванного по буферным растворам, и равновесной концентрацией ионов водорода в водно-органических растворах общем случае может быть выражена уравнением [51]:

$$-\lg[H] = B + \lg U_H \quad (17)$$

где  $U_H = \gamma_H^{\circ} \cdot \gamma_{H^+}^{\circ}$ ;  $\gamma_H^{\circ}$  — «термодинамический» коэффициент активности ионов водорода в водно-органическом растворе, стандартизованный на среду «чистая вода»;  $\gamma_{H^+}^{\circ}$  — «инструментальный» коэффициент, учитывающий все остальные следствия замены буферных растворов на водно-органические.

Пересчет «практических» констант диссоциации  $K^p$  органических кислот в «концентрационные» (в шкале молярных концентраций) проводили по уравнению:

$$pK^{\circ}_C = pK^p + \lg U_H \quad (18)$$

Для экспериментальной оценки поправки  $\lg U_H$  изучали зависимость  $B$  от  $-\lg U_H$  для фиксированных составов водно-органических растворителей [52], при этом величины  $[H^+]$  принимали равными аналитическим молярным концентрациям стандартного раствора  $HClO_4$ . Экспериментальные зависимости с точностью до погрешностей определения оказались линейными с единственным угловым коэффициентом в интервале  $[H^+] \approx 10^{-3} - 10^{-4} M$  для широкой области составов водно-этанольных (0–72% об. этанола) и водно-диоксановых (0–74% об. диоксана) растворителей.

«Активностные» константы  $pK^{\circ}_C$  в молярной шкале, отнесенные к чистому водно-органическому растворителю заданного состава, рассчитывали по уравнению:

$$pK^{\circ}_C = pK^{\circ}_C + \{ A \Delta z^2 I^{1/2} / (1 + B \cdot a^* I^{1/2}) \} \quad (19)$$

где  $I$  — ионная сила, моль/л;  $\Delta z^2$  — стандартная линейная комбинация квадратов зарядов частиц реагентов;  $A$  и  $B$  — канонические параметры уравнения Дебая—Хюккеля, соответствующие диэлектрической проницаемости смешанного растворителя заданного состава (не более 80 % органического растворителя);  $a^*$  — эффективный параметр максимального сближения ионов (во всех случаях был принят равным  $5 \text{ \AA}$ , что для чистой воды при  $25^\circ C$  дает известное значение  $(B \cdot a^*) \approx 1,6$  [6]).

Чтобы расширить круг рассматриваемых органических компонентов смешанных растворителей и ки-

слот, мы включили в анализ и обширный массив литературных данных [53—56].

Вполне очевидно, что для любого водно-органического растворителя при стандартных (в общем случае при произвольно взятых, но фиксированных) температуре и давлении такие параметры, как объемная и массовая доли органического компонента, молярная концентрация и молярная доля воды, плотность, диэлектрическая проницаемость находятся в однозначных соответствиях. Чтобы установить эти соответствия в рамках единого (стандартного) подхода для пяти выбранных нами растворителей, мы воспользовались справочной информацией [57, 58]. Первоначально результаты независимых экспериментальных исследований взаимосвязей плотности  $d$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  с массовой долей органического компонента мы обработали методом раздельного регрессионного (и дисперсионного) анализа. Сравнительная оценка показала, что между массивами данных разных авторов нет статистически значимых различий (выявленные в отдельных случаях аномально высокие отклонения рассматривались как грубые выбросы и исключались из дальнейшей обработки). Таким образом, мы объединили соответствующие массивы данных и осуществили их совместный регрессионный анализ. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Следует обратить внимание на то, что оценки параметра  $A_0$  (сознательно введенного нами в модели регрессии  $\Delta d$  и  $\Delta \epsilon$ ) во всех без исключения случаях оказались так называемыми статистическими нулями [14]. Это дополнительно с другими критериями ( $R$ ,  $\sigma^0$ )

указывает на корректность сделанного нами выбора моделей и на высокий уровень точности заложенных в них базисных оценок  $d^0$  и  $\epsilon^0$ .

На основе данных табл. 1 итерационным методом были рассчитаны все переменные параметры для пяти смешанных растворителей (табл. 2).

Каждый набор констант равновесия кислотной диссоциации из множества отобранных нами на основании работ [45—49, 53—56] мы подвергли стандартной процедуре линейного регрессионного анализа по уравнению:

$$pK^{\circ}_c(0) = pK^{\circ}_c(0) + b(\lg[H_2O]^{\circ}/[H_2O]^0) \quad (20)$$

По смыслу уравнение (20) эквивалентно уравнению (13). Вполне очевидно, что при удовлетворительной линейности влияния величины  $\lg[H_2O]^{\circ}$  (при нашей детализации она строго равна  $\lg C_{H_2O}$ ) на такие наборы констант также линейное влияние должны оказывать величины  $pM[H_2O]^{\circ}$ ,  $1/\epsilon^{\circ}$ . Однако в последних двух случаях, естественно, угловые коэффициенты будут иметь иные значения и без специального пересчета к величине  $b$  (20) они не могут быть использованы для перехода к другим уровням детализации.

Факт удовлетворительной линейности связи  $pK$  равновесия разнообразных процессов с  $1/\epsilon$  в водно-органических растворителях широко известен. Но это не означает, что влияние изменения состава растворителя можно свести лишь к влиянию среды, обусловленному изменением диэлектрической проницаемости.

Таблица 1

Регрессионные зависимости разности плотностей воды и водно-органического растворителя  $\Delta d$  (в г/см<sup>3</sup>) и соответствующей разности диэлектрических проницаемостей  $\Delta \epsilon$  при стандартных условиях от массовой доли второго (органического) компонента растворителя.

Значения  $d^0$  и  $\epsilon^0$  (для чистой воды) приняты равными 0,9971 г/см<sup>3</sup> [57] и 78,41 [58]

Второй компонент растворителя	Функция	Параметры регрессии*				
		$A_0$	$A_1$	$A_2$	$R$	$\sigma^0$ (v)
Этанол	$\Delta d$	$(4,8 \pm 4,5) \cdot 10^{-4}$	$(1,35 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(7,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	0,9999	0,001(18)
	$\Delta \epsilon$	$-0,3 \pm 0,3$	$0,63 \pm 0,02$	$(-7,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-4}$	0,9996	0,6(11)
Диоксан (0—79% масс.)	$\Delta d$	$(1,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	$(-8,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(-2,8 \pm 5,8) \cdot 10^{-7}$	0,9999	0,0002 (14)
	$\Delta \epsilon$	$0,7 \pm 0,5$	$0,96 \pm 0,02$	$(-1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	0,9993	1,0(21)
Ацетон	$\Delta d$	$(0,1 \pm 8,8) \cdot 10^{-4}$	$(8,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(1,29 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$	0,9995	0,003(19)
	$\Delta \epsilon$	$0,2 \pm 0,3$	$0,585 \pm 0,005$	—	0,9989	0,9(28)
ДМФА	$\Delta d$ (0—50% масс.)	$(3 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	$(4,4 \pm 8,8) \cdot 10^{-6}$	—	0,18	0,0005(8)
	$\Delta d$ (55—100% масс.)	$0,9523 \pm 0,0069$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(-1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	0,9997	0,0005(4)
	$\Delta \epsilon$	$-0,2 \pm 0,2$	$-0,12 \pm 0,01$	$(-3,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	0,9999	0,5(21)
ДМСО	$\Delta d$	$(-2,4 \pm 2,2) \cdot 10^{-4}$	$(-11,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(-16,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$	0,9999	0,0007 (55)
	$\Delta \epsilon$	$-0,06 \pm 0,14$	$0,171 \pm 0,002$	$(-6,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	0,9997	0,3 (10)

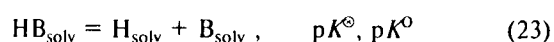
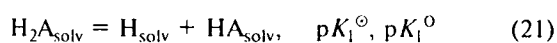
\*  $A_i$  — параметры полиномиальной регрессии (оценка методом наименьших квадратов),  $R$  — коэффициент корреляции,  $\sigma^0$  — стандартное отклонение регрессии,  $v$  — число степеней свободы.

**Расчетные значения параметров водно-органических растворителей  
как функций объемной доли второго компонента растворителя**

$W$  — массовая доля второго компонента,  $d$  — плотность растворителя,  $\lg[H_2O]$  — логарифм молярной концентрации воды,  $pN[H_2O]$  — отрицательный показатель мольной доли воды,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя

Второй компонент растворителя	Параметр	Объемная доля второго компонента $V$ , %							
		10	20	30	40	50	60	70	80
Этанол	$W$ , %	7,97	16,14	24,6	33,3	42,4	52,0	62,2	73,3
	$d$ , г/см <sup>3</sup>	0,986	0,973	0,959	0,943	0,926	0,907	0,883	0,856
	$\lg[H_2O]$	1,702	1,656	1,604	1,543	1,471	1,382	1,267	1,103
	$pN[H_2O]$	0,014	0,030	0,052	0,077	0,110	0,153	0,216	0,317
	$1/\epsilon \cdot 10^{-2}$	1,36	1,46	1,57	1,71	1,88	2,09	2,36	2,73
Диоксан	$W$ , %	10,19	20,23	30,1	39,9	49,7	59,4	69,2	79,1
	$d$ , г/см <sup>3</sup>	1,005	1,014	1,021	1,027	1,032	1,036	1,037	1,037
	$\lg[H_2O]$	1,700	1,652	1,598	1,535	1,460	1,368	1,249	1,080
	$pN[H_2O]$	0,010	0,022	0,037	0,055	0,080	0,114	0,164	0,249
	$1/\epsilon \cdot 10^2$	1,44	1,65	1,93	2,29	2,78	3,52	4,73	7,08
Ацетон	$W$ , %	7,93	16,00	24,3	32,8	41,6	51,0	60,9	71,8
	$d$ , г/см <sup>3</sup>	0,990	0,982	0,971	0,958	0,943	0,925	0,902	0,874
	$\lg[H_2O]$	1,704	1,661	1,611	1,554	1,485	1,401	1,292	1,136
	$pN[H_2O]$	0,011	0,025	0,041	0,061	0,087	0,121	0,171	0,253
	$1/\epsilon \cdot 10^{-2}$	1,35	1,44	1,55	1,68	1,85	2,05	2,32	2,72
ДМФА	$W$ , %	9,48	18,95	28,4	37,9	47,3	57,0	66,8	77,1
	$d$ , г/см <sup>3</sup>	0,996	0,997	0,997	0,997	0,998	0,994	0,989	0,980
	$\lg[H_2O]$	1,699	1,652	1,598	1,536	1,465	1,376	1,260	1,095
	$pN[H_2O]$	0,011	0,024	0,043	0,061	0,087	0,123	0,175	0,263
	$1/\epsilon \cdot 10^{-2}$	1,30	1,34	1,38	1,44	1,52	1,62	1,75	1,94
ДМСО	$W$ , %	10,85	21,4	31,6	41,5	51,2	60,8	70,3	79,9
	$d$ , г/см <sup>3</sup>	1,010	1,025	1,041	1,056	1,070	1,082	1,092	1,098
	$\lg[H_2O]$	1,699	1,651	1,597	1,535	1,462	1,373	1,256	1,088
	$pN[H_2O]$	0,012	0,026	0,044	0,066	0,094	0,133	0,189	0,282
	$1/\epsilon \cdot 10^{-2}$	1,30	1,30	1,30	1,31	1,33	1,37	1,42	1,56

Итак, уже само по себе уравнение (20) показывает, что анализ массива данных мы проводили в рамках нулевого уровня детализации. Соответствующие нулевому уровню детализации уравнения реакций для всей совокупности наших объектов исследования можно обобщенно записать следующим образом:

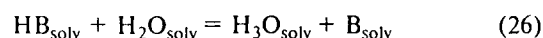
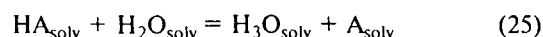
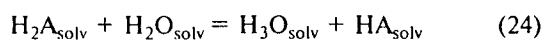


(Здесь ради простоты в обозначении констант опущены индексы, указывающие на выбор стандартной концентрации и уровня детализации, см. уравнение 20).

Определив параметры регрессии, соответствующие нулевому уровню детализации, нетрудно осуществить переход к параметрам любых других уровней. В частности, в основу первого уровня детализации рационально положить хорошо известный факт о том, что протон химически связан по меньшей мере с одной молекулой воды в широкой области концентраций второго компонента [59]. Согласно масс-спектрометрической, ЯМР- и ИК-спектроскопической информации [60] в чистой воде присутствуют и фрагменты со стехиометрией  $H_3O_2^+$ ,  $H_7O_3^+$ ,  $H_9O_4^+$ , в составе которых имеется частица  $H_3O^+$ . Однако количественные данные о долевом распределении  $H_3O^+$  по указанным стехиометрически более сложным фрагментам отсутствуют и для чистой воды, и тем более для водно-органических сред. По этой причине детализацию



состояний протона в отношении его реального взаимодействия с молекулами воды и органического компонента в области составов «со стороны  $H_2O$ » вряд ли стоит выводить за уровень  $H_3O^+$ , на котором упомянутые взаимодействия учитываются в совокупности с эффектами сольватации. При интерпретации же эффектов сольватации, безусловно, нужно считаться и с приведенной выше информацией. Таким образом, в рамках уровня детализации (1) те же самые процессы, которые на нулевом уровне представлены уравнениями (21)–(23), могут быть записаны следующим образом:



Соответственно, если в обработку заложить параметры первого уровня детализации (1), то все значения параметров  $b_i$  получаются строго большими на единицу.

В табл. 3 приведены результаты регрессионного анализа по уравнению (20) наборов значений  $pK$  равновесий диссоциации ряда оксимов, различающихся числом и расположением оксимных групп.

Циклогексан-1,2-диондиоксим — двухосновная кислота. Нами была определена  $pH$ -метрически лишь одна константа диссоциации ( $pK_1$ ) (отщепление протона по второй ступени происходит в сильнощелочной области). Салицилальдоксим и 3-нитросалицилальдоксим содержат оксимную и гидроксильную группы, отщепление протона от гидроксильной группы ( $pK_1$ ) идет значительно легче, чем от оксимной.

3-Оксимино-2-амино-2-метилбутан (НА), содержащий оксимную и аминную группы, способен даже в нейтральной среде присоединять протон от молекулы  $H_2O$  к аминогруппе, переходя в катионокислотную форму ( $H_2A^+$ ). К сожалению, для катионокислоты константу диссоциации по второй ступени нам не удалось определить.

Результаты табл. 3 отчетливо демонстрируют возможность получения корректных оценок величин  $pK_i^0$  путем экстраполяции величин  $pK_i^{\otimes}$  из области составов смешанных растворителей, существенно отличающихся от  $V(\%) \rightarrow 0$ . Кроме того, показана принципиальная возможность совместной регрессионной обработки данных для разных растворителей как с учетом лишь необходимого равенства параметра  $pK_i^0$ , так и с учетом возможного приближенного равенства параметра  $b_i$  (см. систему 4(a+b) в табл. 3). Очевидна

Таблица 3

Параметры линейной регрессии (20) для циклогексан-1,2-диондиоксима (1), салицилальдоксима (2), 3-нитросалицилальдоксима (3), 3-оксимино-2-амино-2-метилбутана (4) в смесях вода-этанол (а) и вода-диоксан (б) при 25 °С [45–47]

Система	Степень диссоциации	$pK_i^0$	$b_i$	$V, \%$	$\sigma_i^0 (\Delta_i)$
1а	1	10,84±0,03	-3,1+0,1	18, 35, 44, 53	0,02 (0,02)
	2	Не опред.	—		—
2а	1	9,33±0,10	-5,0+0,5	18, 35,44, 53	0,08 (0,10)
	2	11,67±0,12	-3,7±0,6		0,09 (0,11)
3а	1	6,19±0,04	-5,6±0,2	18, 27, 35	0,02 (0,02)
	2	11,44±0,06	-6,5±0,5		0,03 (0,03)
4 <sup>+</sup> а	1	9,08±0,05	1,3±0,2	0, 35, 53, 70	0,06 (0,04)
	1	8,99±0,04	1,0±0,1	35, 53,70	0,03 (0,02)
	2	Не опред.	—	—	—
4 <sup>+</sup> б	1	9,04±0,06	1,4±0,2	0, 27, 36, 45, 54, 63, 72	0,09 (0,16)
	1	9,10±0,03	1,6±0,1	0, 36, 45, 54, 63, 72	0,03 (0,05)
	1	9,08±0,05	1,5±0,1	36, 45, 54, 63, 72	0,04 (0,04)
	2	Не опред.	—	—	—
4 <sup>+</sup> а	} 1	9,09±0,02	1,3±0,1	0, 35, 53, 70(a)	0,04 (0,04)
4 <sup>+</sup> б			1,5±0,1	0,36,45, 54, 63, 72(b)	
4 <sup>+</sup> а	} 1	9,04±0,04	1,2±0,1	35, 53, 70(a)	0,04 (0,05)
4 <sup>+</sup> б			1,4±0,1	36,45,54.63, 72(b)	
4 <sup>+</sup> (a+b)	1	9,09±0,03	1,5±0,1	0, 35, 53, 70(a) 0, 36, 45, 54,63, 72(b)	0,04 (0,04)

Примечание. Здесь и в табл. 4 знак «+» у номера реагента указывает на его катионокислотную форму.

и хорошая адекватность принятой модели (20) для всех охарактеризованных в табл. 3 наборов данных (см. стандартные  $\sigma_i^0$  и максимальные  $\Delta_i$  отклонения для единичных измерений).

В табл. 4 приведены результаты анализа 8-оксихинолина и ряда его производных. Картина в целом аналогична той, что представлена в табл. 3. Анализ, выполненный для ряда замещенных оксифенилпиримидинов, производных нафтола и резорцина в смесях вода-этанол, -диоксан, -диметилсульфоксид, -диметилформамид [45, 48, 49, 53, 54], в целом показал качественно аналогичную картину.

На наш взгляд, из ряда моделей, привлекавшихся для интерпретации закономерностей влияния эффектов среды на константы равновесий диссоциации кислот, непротиворечивой является лишь широко известная модель Бренстеда [59]. Оценки эффектов сольватации в рамках этой модели проводятся на первом уровне детализации (24)–(26), что является несомненным ее достоинством. Однако довольно сложную в общем случае совокупность взаимодействий, которую следовало бы сопоставить с конкретными сольватированными состояниями реагентов на данного уровня детализации и затем интегрально учесть в рамках адекватной модели, Бренстед свел к эффектам, обусловленным влиянием диэлектрической проницаемости по Борну. Этим он осознанно загрузил результат, но достиг возможности получать стандартные количественные оценки и сопоставлять их с экспериментальными данными. В частности, для процесса (24) в водно-органических растворителях в области

составов, где еще можно пренебречь вкладом химической формы  $HS_{\text{sol}}^+$  (протон химически взаимодействует по меньшей мере с одной молекулой органического компонента, но не проявляет непосредственного химического взаимодействия с молекулами воды), по Бренстеду получаем:

$$pK^{\epsilon}_C = pK_C^{\epsilon \rightarrow \infty} + [e^2 N / 4,6RT \epsilon (1/r (H_3O^+) - 1/r (H_2A^+))] \quad (27)$$

где  $r_i$  — эффективные радиусы заряженных частиц.

Здесь в качестве стандартной выбрана гипотетическая среда с  $\epsilon \rightarrow \infty$ . Этот прием не ограничивает информативность модели (что, однако, не согласуется с мнением Измайлова [59]). Так, в уравнениях Бренстеда все величины типа  $pK_C^{\epsilon \rightarrow \infty}$  можно заменить на характеристики процесса в физическом вакууме ( $\epsilon = 1$ ) или в растворителе, выбранном за стандартный (с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon^{\text{CT}}$ ). Результаты любого сравнительного анализа от этого не изменятся. Однако при этом ряд вопросов — возможно ли в принципе при некотором специфическом способе определения границ для частиц соответствующих детальных компонентов учитывать остальные взаимодействия по Борну, как независимо аргументировать выбор таких границ, учитывать ли каким-то особым способом эффекты среды для частиц нейтральных детальных компонентов или, как у Бренстеда, при сделанном выборе границ ими можно пренебречь — естественно, остается открытым.

Таблица 4

Параметры линейной регрессии (20) для 8-оксихинолина (5), 5-бром-8-оксихинолина (6), 6-нитро-8-оксихинолина (7) в смесях вода-этанол (а), вода-диоксан (б), вода-ДМСО (с), вода-ДМФА (д) при 25 °С [45, 48, 53, 54]

Система	Степень диссоциации	$pK_i^0$	$b_i$	V, %	$\sigma_i^0(\Delta_i)$
5 <sup>+</sup> а	1	5,05±0,04	4,6±0,2	0, 18, 35, 44, 53	0,05(0,05)
	2	9,82±0,06	-4,0±0,4		0,08(0,09)
5 <sup>+</sup> б[45, 48]	1	5,00±0,07	2,5±0,3	0, 18, 37, 46, 56	0,09(0,10)
	2	9,80±0,04	-4,1±0,2		0,04(0,05)
5 <sup>+</sup> б[54]	1	4,82±0,03	2,9±0,1	0, 5, 10, 20, 30, 40, 50	0,07(0,10)
	2	9,63±0,06	-4,0±0,3		0,12(0,18)
5 <sup>+</sup> с	1	4,79±0,03	3,5±0,3	0, 5, 10, 20, 30, 40	0,07(0,13)
	2	9,41±0,06	-2,5±0,2		0,12(0,23)
5 <sup>+</sup> д	1	4,53±0,15	0,2±0,5	0, 5, 10, 20, 30, 40, 50	0,31(0,55)
	1	4,75±0,05	1,9±0,3	0, 5, 10, 20, 30	0,10(0,17)
	2	9,45±0,06	-0,6±0,2		0,12(0,25)
6 <sup>+</sup> а	1	5,19±0,03	2,2±0,1	18, 35, 53, 70	0,03(0,04)
	2	9,56±0,09	-2,6±0,3		0,09(0,10)
7 <sup>+</sup> б	1	3,04±0,12	0,6±0,4	18, 37, 56, 74	0,14(0,14)
	2	8,88±0,24	-4,7±0,8	18, 37, 74	0,28(0,34)
	2	8,74±0,02	-4,8±0,1		0,02(0,02)

Попытку преодолеть эти ограничения в свое время предпринял Измайлов [59]. Но модельный учет стехиометрически определенного ион-дипольного взаимодействия фактически требовал перехода на новый уровень детализации и включения соответствующего числа молекул воды в стехиометрию реакции. Вместо этого Измайлов искусственно вводит диэлектрическую проницаемость, т.е. подменяет его следующим слагаемым:

$$A_{\text{сольв}} = nze\mu N/(r^2\epsilon) \quad (28)$$

В итоге модель становится более гибкой (еще один подгоночный параметр), но термодинамический цикл, лежащий в ее основе, остается незамкнутым.

Во всех проанализированных нами случаях для катионных кислот имеет место монотонное уменьшение величин  $pK^{\circ}_C(0)$ , следовательно, и  $pK^{\circ}_C(1)$  с ростом объемной доли второго компонента. И хотя интервал регрессионных оценок параметра  $b_i$  (20) оказался довольно широким, большинство из них можно округлить до единицы или двух (при переходе к первому уровню детализации это соответствует угловому коэффициенту, равному двум или трем). Вместе с тем, из модели Бренстеда, принимая вслед за Измайловым  $r(\text{H}_3\text{O}^+) \approx r(\text{H}_2\text{A}^+)$ , получаем вывод о независимости величин  $pK^{\circ}_C$  от  $1/\epsilon^{\circ}$ , следовательно, и от  $\lg[\text{H}_2\text{O}]^{\circ}$  (см. табл. 2).

Дополнение в модель (не вполне корректно введенное Измайловым (28)) открывает формальную возможность оправдания значимых влияний  $\epsilon$  и при условии  $r(\text{H}_3\text{O}^+) \approx r(\text{H}_2\text{A}^+)$ . Но все же и в этом случае не удастся объяснить, почему для кислот  $\text{H}_2\text{A}^+$  при переходе от спирта к диоксану величины  $b_1$  остаются почти без изменений (см. в табл. 2 влияние замены спирта на диоксан на соотношения между величинами  $\Delta \lg[\text{H}_2\text{O}]^{\circ}$  и  $\Delta 1/\epsilon^{\circ}$ ). Действуя чисто формально, полученные факты можно было бы списать за счет включения в стехиометрию реагентов того или иного числа молекул воды. Но это не соответствует логике развиваемого подхода. В целом даже гипотетический переход к иным уровням детализации требует информации, которая на сегодня отсутствует.

### Заключение

На наш взгляд, познание химических явлений на уровне взаимопревращений фаз и межфазных распределений независимых (исходных) компонентов прогрессивно смещается к их познанию на уровне *химических форм* (и сопоставляемых им *детальных компонентов*). Именно на основе представлений о химической форме как о *макроансамбле* сольватированных стехиометрически определенных частиц — *микрофрагментов* вещества *внутри фазы* мы развиваем подход к термодинамическому описанию химических реакций, протекающих в сложных растворах. Такой подход, во-первых, резко повышает эффективность приложения химических знаний в смежных областях (геохимия, гидрохимия, экологическая химия и т.п.) и в технологической практике (гидрометаллургия и т.п.), во-вторых, он становится магистральной линией развития и самой химии. Однако соответствующее продвижение фундаментальных аспектов физической химии (химической термодинамики и кинетики) пока отстает от запросов практики. Попытки преодолеть это мы предпринимали давно [13—15, 19—24, 29].

Сделанный в нашем обзоре экскурс в разработанную ранее систему ключевых понятий позволяет компактно представить главный результат в целенаправленном совершенствовании основ химической термодинамики. Он состоит в том, что с фундаментальным уравнением Гиббса для гомогенных систем (фактически данным им лишь в терминах массовых количеств исходных компонентов [61, с. 69])

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{k^*} (\mu_i^* \cdot dn_i^*) \quad (29)$$

целесообразно соотнести еще две сопряженные формы:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^l (\mu_i \cdot dn_i) \quad (30)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k (\mu_i \cdot dn_i^*) + \sum_{j=1}^{l-k} (A_j dc_j) \quad (31)$$

где  $n_i^*$ ,  $n_i$ ,  $n_i^*$  — соответственно молярные количества исходных компонентов ( $i = 1-k^*$ ), детальных компонентов ( $i = 1-l$ ;  $l \geq k^*$ ), базисных компонентов в качестве исходных ( $i = 1-k$ ;  $k \geq k^*$ ,  $k \leq l$ ),  $A_j$  — сродство  $j$ -го базисного превращения,  $c_j$  — координаты базисных превращений ( $j = 1-(l-k)$ ) [19, 24, 29, 62, 63].

От (29)—(31) нетрудно перейти как к другим возможным выборам пары «физических» переменных ( $S, p$ ;  $T, V$ ;  $T, p$ ) и сопоставляемых им термодинамических потенциалов ( $H$ ,  $F$ ,  $G$ ), так и к потенциалам Коржинского. В терминах представленных выше трех форм фундаментального уравнения более полно отображаются и первоначально рассмотренные Гиббсом две формы критериев равновесия «любой изолированной системы» [62, с. 62] и все остальные критерии «внутреннего равновесия» [15, 19—24, 29, 63]. Оказывается, что при последовательном развитии подхода Гиббса отчасти теряет смысл распространенное ныне соотношение критериев равновесия с изознтропийно-изохорными, изобарно-изотермическими и другими процессами и/или системами. Наоборот, внимание акцентируется на многообразии критериев рассматриваемого внутреннего равновесия произвольно взятой системы и на их взаимосвязях (причем с учетом парного принципа локальности и частичности любых равновесий).

В целом комплекс рассмотренных идей фактически является обобщением громадного опыта, накопленного к настоящему времени в области химико-термодинамического моделирования состояния вещества в водных и водно-органических растворах. Однако он вполне применим для соответствующих химико-термодинамических «структурирований» и других многокомпонентных жидких фаз, фаз-твердых растворов, фаз-индивидуальных веществ (т.е. составленных из вещества одного исходного компонента), а также гетерогенных систем.

Более подробно перспективы развития нашего подхода к термодинамическому описанию химических реакций представлены в [64].

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 97-05-64250).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белеванцев В.И.* Понятие о химической форме и стандартизация при определении характеристик процессов в растворе. Новосибирск, 1985, 34 с.; деп. ВИНТИ 18.09.85, № 6718-В-85.
2. *Льюис Дж., Уилкинс Р.* Современная химия координационных соединений. М.: Издательство, 1963, 446 с.
3. *Шлефер Г.Л.* Комплексообразование в растворах. М.: Химия, 1964, 380 с.
4. *Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965, 564 с.
5. *Кумок В.Н.* Закономерности в устойчивости координационных соединений в растворах. Томск: изд. Томского ун-та, 1977, 230 с.
6. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982, 320 с.
7. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983, 360 с.
8. *Бек М., Надьял И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989, 411 с.
9. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. Казань: изд. Казанского ун-та, 1989, 289 с.
10. *Крестов Г. А., Виноградов В. И., Кесслер Ю. М. и др.* Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986, 262 с.
11. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. и др.* Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука, 1989, 256 с.
12. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987, 336 с.
13. *Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И.* Исследование сложных равновесий в растворах. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1978, 256 с.
14. *Белеванцев В.И.* Постановка и описание исследований сложных равновесий в растворах. Учеб. пособие. Новосибирск: изд. Новосиб. ун-та, 1987, 80 с.
15. *Белеванцев В.И.* Система определений основных понятий термодинамики. Новосибирск, 1988, 59-а. (Препринт/СО АН СССР. Ин-т неорг. химии, 88-03).
16. *Белеванцев В.И., Федоров В.А.* Коорд. химия, 1977, т. 3, вып. 5, с. 638—642.
17. *Белеванцев В.И.* В сб.: Методологические и философские вопросы химии. Ред. Г.К. Боресков. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1981, с. 238—246.
18. *Белеванцев В.И.* Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1990, вып. 5, с. 18—26.
19. *Белеванцев В.И.* В сб.: Неформальные математические модели в химической термодинамике. Ред. В.А. Титов, И. И. Яковлев. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991, с. 15.
20. *Белеванцев В.И.* Сиб. хим. ж., 1991, вып. 2, с. 113—117.
21. *Белеванцев В.И.* Там же, с. 118—129.
22. *Белеванцев В.И.* Докл. АН СССР, 1991, т. 320, № 5, с. 1147—1151.
23. *Белеванцев В.И.* Сиб. хим. ж., 1991, вып. 4, с. 5—16.
24. *Белеванцев В.И.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорг. химии СО РАН, 1992, 55 с.
25. *Gittery R.* Ionic Processes in Solution. N. Y.: Mc.Graw. Hill, 1953.
26. *Миронов В.Е., Исаев И.Д.* Введение в химию внешнесферных комплексных соединений в растворах, Красноярск: изд. Красноярского ун-та, 1988, 312 с.
27. *Li G., Rabitz H.* Chem. Eng. Sci., 1990, v. 45, p. 977.
28. *Лебедева С.Л., Островский Н.М., Спивак С.И.* Кинетика и катализ, 1993, № 34, с. 171.
29. *Белеванцев В.И.* Ж. структ. химии, 1998, т. 39, № 2, с. 275—281.
30. *Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н. и др.* Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы. М.: Наука, 1997, 351 с.
31. *Абросимов В.К., Крестов А.Г., Альпер Г.А. и др.* Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты. М.: Наука, 1998, 247 с.
32. *Миронов В.Е., Федоров В.А., Исаев И.Д.* Успехи химии, 1991, т. 60, вып. 6, с. 1128—1154.
33. *Шишин Л.П.* Ж. физ. химии, 1989, т. 63, вып. 9, с. 2372—2377, с. 2378—2384.
34. *Девятов Ф.В., Сафина В.Ф., Лазарева Л.Г., Сальников Ю.И.* Ж. неорган. химии, 1993, т. 38, № 6, с. 1085—1088.
35. *Девятов Ф.В., Сафина В.Ф., Вульфсон С.Г., Сальников Ю.И.* Коорд. химия, 1995, т. 21, № 6, с. 505—509.
36. *Агафонов А.В., Кутепов А.М.* Докл. АН, 1998, т. 363, № 2, с. 195—197.
37. *Федоров В.А., Головнев Н.Н., Самсонова Н.О.* Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, вып. 3, с. 635—638.
38. *Федоров В.А., Исаев И.Д., Эйке М.Ю.* Коорд. химия, 1989, т. 15, вып. 9, с. 1162—1167.
39. *Федоров В.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: Ин-т химии неводных растворов АН СССР, 1990, 46 с.
40. *Marshall W.L. Quist A.S.* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1967, v. 58, p. 901.
41. *Quist A.S., Marshall W.L.* J. Phys. Chem., 1968, v. 72, № 5, p. 1536—1544.
42. *Quist A.S., Marshall W.L.* Ibid., № 9, p. 3122—3128.
43. *Marshall W.L.* Ibid., 1970, v. 74, № 2, p. 346—355.
44. *Marshall W.L.* Ibid., 1972, v. 76, № 5, p. 720—731.
45. *Асеева В.Н.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорг. химии СО РАН, 1992, 24 с.
46. *Асеева В.Н., Пещевицкий Б.И., Музыкантова З.А., Малкова В.И.* Сиб. хим. ж., 1992, вып. 2, с. 39—45.
47. *Пещевицкий Б. И., Николаева Н. М., Музыкантова З. А., Асеева В. Н.* Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, № 9, с. 2285.
48. *Музыкантова З.А., Асеева В.Н.* Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1986, № 2, вып. 1, с. 29—36.
49. *Николаева Н.М., Музыкантова З.А., Асеева В.Н., Кривопапов В.П.* Там же, 1985, № 5, вып. 2, с. 52—57.
50. *Irwing H.M., Rossotti H.S.* J. Chem. Soc., 1954, v. 8, p. 2904—2910.
51. *Van Uitert L.G., Haas G.G., Fernelius W.S., Doutlas B.E.* J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 14, p. 455—457.
52. *Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И., Удачин К.А.* Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук, 1979, № 2, вып. 1, с. 23—31.
53. *Васильев В.П., Зайцева Г.А., Проворова Н.В. и др.* Ж. общей химии, 1983, т. 53, вып. 6, с. 1208—1210.
54. *Васильев В.П., Зайцева Г.А., Проворова Н.В.* Там же, 1985, т. 55, вып. 3, с. 643—648.
55. *Иванов В.М., Бусев А.И., Ершова Н.С.* Ж. аналит. химии, 1973, т. 28, № 2, с. 214—221.
56. *Иванов В.М., Бусев А.И., Фигуровская В.Н., Рудометкина Т.Ф.* Там же, 1974, т. 29, № 6, с. 988—992.
57. *Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосохраняющие системы: Справочник АН СССР. Институт химии неводных растворов, Иваново, 1988, ч. 1, 215 с., ч. 2, 412 с.
58. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства бинарных растворов: Справочник. М.: Наука, 1977, 400 с.
59. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. Харьков: изд. Харьковского ун-та, 1959, 958 с.
60. *Бокрис Дж., Конуэй Б.* Современные аспекты электрохимии. М.: Мир, 1967, с. 56—139.
61. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. М.: Наука, 1982, 584 с.
62. *Белеванцев В.И., Аблесимов Н.Е.* Сб. науч. тр. Межд. симп. Принципы и процессы создания неорган. материалов. Хабаровск: Дальнаука, 1998, с. 6—7.
63. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, СО АН, 1966, 509 с.
64. *Белеванцев В.И., Асеева В.Н.* Стандартизация констант равновесий диссоциации (образования) комплексов и кислот и влияние на них состава смешанных растворителей. Новосибирск, 1999, 42 с., препринт РАН. Сиб. отд. Институт неорганической химии, 99-01.