

## МОДЕЛИ СОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

*Пономарёв А. И., Бондарев Н. В.*

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

*Entey5@yandex.ru*

Сочетание термодинамических и модельных подходов позволяет выявить не только вклады энтальпийных и энтропийных факторов сольватации реагентов в изменение силы электролита или устойчивости комплексов, но и дает информацию о причинах (механизмах) влияния растворителя на термодинамику химических реакций. Поэтому развитие моделей сольватации является актуальной задачей термодинамики химических равновесий.

Модели сольватации реагентов: электростатическая, учитывающая диэлектрические свойства растворителя; химические (донорно-акцепторные) на основе параметров Димрота-Райхардта и Камлета-Тафта; модель Гильдебранда на основе параметров растворимости (плотности энергии когезии) реализованы в анализе термодинамики равновесий диссоциации карбоновых кислот и устойчивости коронатов калия (18-краун-6K<sup>+</sup>) в водно-органических растворителях.

Показано, что проблема выбора адекватной модели тесно связана с вопросами отбора, унификации и обработки экспериментальных данных. Поэтому для выявления закономерностей влияния диэлектрических, донорно-акцепторных свойств и плотности энергии когезии растворителя на термодинамику равновесий диссоциации и комплексообразования использованы аквамолярные термодинамические параметры – унифицированные константы химических равновесий, что позволило исключить влияние вклада упаковочного члена.

Показано, что проблема критериев адекватности моделей сольватации является одной из основных, так как при отсутствии строгой теории растворов выбор оптимальной модели из совокупности физически допустимых представляет довольно сложную задачу. Поэтому корреляционно-регрессионный анализ содержал такие основные этапы: 1) построение системы дескрипторов (свойств растворителей), которые существенно влияют на энергию Гиббса диссоциации или комплексообразования; 2) разработка моделей сольватации реагентов, отображающих общее содержание взаимосвязей между свойствами растворителя и термодинамикой химического равновесия; 3) количественная оценка параметров модели; 4) проведение достаточно обоснованной дискриминации моделей сольватации. Для дискриминации моделей сольватации использованы статистические критерии проверки гипотез с помощью современного пакета статистического анализа данных STATISTICA 6.0.

Регрессионный анализ зависимости энергии Гиббса ( $\Delta_r G^\circ(C_{sm})$ , кДж/моль) диссоциации карбоновых кислот и энергии Гиббса устойчивости короната калия от донорно-акцепторных ( $E_T^N$  – нормализованный параметр Димрота-

Райхардта,  $B_{KT}$  – нормализованный параметр Камлета-Тафта), диэлектрических ( $1/\epsilon_N$ ,  $\epsilon_N$  – нормализованная диэлектрическая проницаемость) свойств и плотности энергии когезии ( $\delta_N^2$ ) водно-органических растворителей состоял в проверке коллинеарности дескрипторов; оценке параметров регрессионной зависимости; оценке стандартной ошибки  $s$  коэффициентов регрессии; проверке нулевой гипотезы о значимости уравнения регрессии по  $F$ -критерию (критерий Фишера); проверке нулевой гипотезы о значимости коэффициентов регрессии по  $t$ -критерию (критерий Стьюдента); оценке адекватности регрессионной модели на основе анализа остатков.

Оценка коэффициентов уравнений регрессии проведена методом наименьших квадратов (МНК). Факторные признаки (дескрипторы) для построения моделей взаимосвязи отбирались шаговым регрессионным анализом. Наличие мультиколлинеарности и наиболее значимые дескрипторы выявлены построением корреляционной матрицы. Численная проверка независимости остатков проведена с помощью Durbin – Watson теста. Адекватность построенной модели подтверждена анализом расстояний Махаланобиса и Кука.

В качестве примера на рисунке показано, что наиболее значимыми факторами, определяющими зависимость энергии Гиббса диссоциации уксусной кислоты от состава смешанных растворителей, являются диэлектрическая проницаемость и плотность энергии когезии.

$$\Delta_r G_d^{\circ}(\text{HAc}) = (37,3 \pm 2,8) + (3,62 \pm 0,51) \cdot \epsilon_N^{-1} - (13,2 \pm 2,7) \cdot \delta_N^2$$

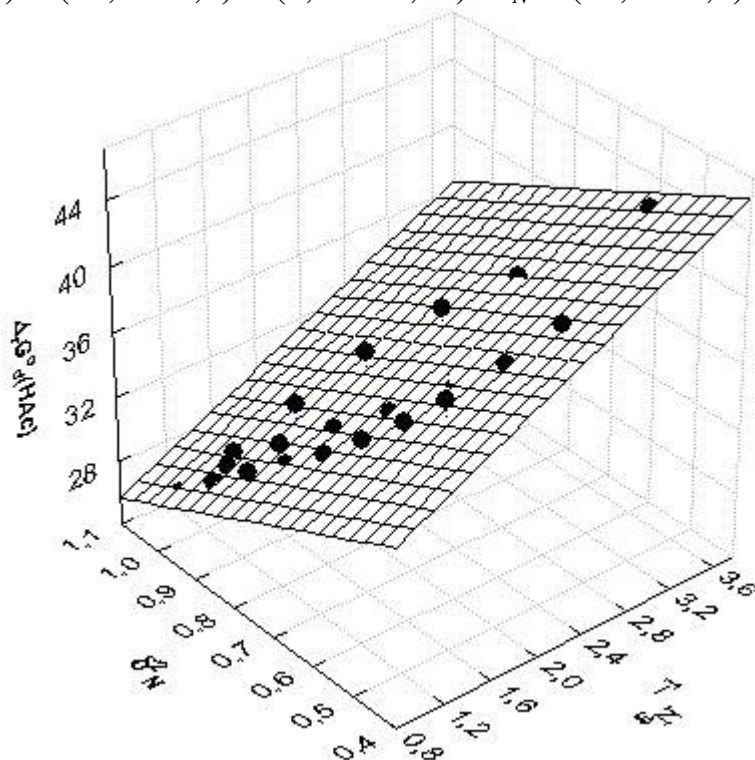


Рисунок. Зависимость энергии Гиббса диссоциации уксусной кислоты  $\Delta_r G_d^{\circ}(\text{HAc})$  от свойств водно-органических (вода-метанол, вода-этанол, вода-пропан-2-ол) растворителей  $\epsilon_N^{-1}$  и  $\delta_N^2$