

Оригинальная статья / Original article

УДК 543.25:544.355-128

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-612-620>

Количественные характеристики взаимодействий в растворах электролитов

© Б.Б. Танганов*, Д.М. Могнонов***

* Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления,
г. Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация

** Байкальский институт природопользования СО РАН,
г. Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация

Резюме: В водных и неводных растворах сильных и слабых электролитов протекают сложные межчастичные и межмолекулярные взаимодействия преимущественно между заряженными частицами, молекулами растворителей, а также между ионами и диполями растворителей. В зависимости от свойств растворителя один и тот же растворенный электролит может проявлять противоположные свойства. Так, например, слабая в воде уксусная кислота при взаимодействии с более протогенным растворителем (жидкий фтористый водород) проявляет свойства основания, акцептируя протон. Это может быть объяснено различием в сродстве к протону. Однако сведений о количественных характеристиках взаимодействий в растворах сильных и слабых электролитов опубликовано недостаточно. Настоящая статья посвящена рассмотрению этих процессов в диметилформамиде (ДМФА). Авторами оценены наиболее востребованные параметры растворов электролитов: сольватные числа некоторых ионов, массы и размеры сольватированных ионов. Показано, что расчетные значения согласуются с литературными. Определены термодинамические константы диссоциации дифеновой кислоты в ДМФА и рассчитаны методом многоуровневого моделирования энергии водородных связей в растворителях, в том числе в дипольных апротонных растворителях, включая ДМФА. Следует отметить, что рассчитанные по модельным уравнениям ММУМ параметры согласуются с известными литературными. Методом многоуровневого моделирования рассчитаны энергетические и размерные характеристики ионов и химических соединений, а также характеристики ионизации, теплоемкости, критические свойства, изотермические изменения термодинамических функций от идеального состояния растворителей. Разработаны методики и построены модели состояния ионов в растворе, а также расчетные методы прогнозирования и уточнения параметров химической, биологической, медицинской и других систем.

Ключевые слова: растворы, электролиты, количественные характеристики растворов, межчастичные и межмолекулярные взаимодействия, органическая кислота, метод многоуровневого моделирования

Информация о статье: Дата поступления 16 мая 2019 г.; дата принятия к печати 25 ноября 2019 г.; дата онлайн-размещения 30 декабря 2019 г.

Для цитирования: Танганов Б.Б., Могнонов Д.М. Количественные характеристики взаимодействий в растворах электролитов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 4. С. 612–620. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-612-620>

Quantitative characteristics of interactions in electrolyte solutions

Boris B. Tanganov*, Dmitrii M. Mogonov***

* East Siberian State University of Technology and Management,
Ulan-Ude, Buryat Republic, Russian Federation

** Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Buryat Republic, Russian Federation

Abstract: In aqueous and non-aqueous solutions of strong and weak electrolytes, complex interparticle and intermolecular interactions occur mainly between charged particles, solvent molecules, as well as between ions and solvent dipoles. Depending on the properties of the solvent, the same dissolved electrolyte may exhibit

opposite properties. So, for example, acetic acid, weak in water, when interacting with a more protogenic solvent (liquid hydrogen fluoride) exhibits the properties of a base by accepting a proton. This behaviour is understood to be determined by the difference in proton affinity. However, insufficient information has been published on the quantitative characteristics of interactions in solutions of strong and weak electrolytes. The present article considers these processes taking place in dimethylformamide (DMF). The most requested electrolyte solution parameters are evaluated: the solvation number of some ions, as well as the masses and sizes of solvated ions. The calculated values are proved to be consistent with those in the literature data. The thermodynamic constants of diphenic acid dissociation in DMF were determined and calculated using the multilevel modelling method for the energy of hydrogen bonds in solvents, thus accounting for dipolar proton solvents (including DMF). Parameters calculated according to the multilevel modelling equations are shown to be consistent with the known literature. The method of multilevel modelling was used to calculate the energy and dimensional characteristics of ions and chemical compounds, as well as the characteristics of ionisation, heat capacity, critical properties and the isothermal differences of thermodynamic functions from the ideal state of solvents. Calculation methods were developed for predicting and refining the parameters of chemical, biological, medical and other systems, supplemented by constructed models concerning state of the ions in solution.

Keywords: solutions, electrolytes, quantitative characteristics of solutions, interparticle and intermolecular interactions, organic acid, multilevel modelling

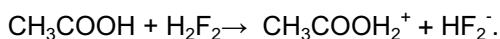
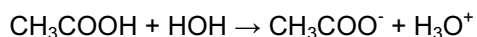
Information about the article: Received May 16, 2019; accepted for publication November 25, 2019; available online December 30, 2019.

For citation: Tanganov BB, Mogonov DM. Quantitative characteristics of interactions in electrolyte solutions. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(4):612–620. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-612-620>

ВВЕДЕНИЕ

Исследования растворов электролитов продолжают оставаться актуальными, поскольку до настоящего времени не разработано единой всеобъемлющей теории, отражающей полную картину процессов, происходящих в растворах (водных и неводных) сильных и слабых электролитов.

В отличие от водных в неводных растворах сильных и слабых электролитов протекают более сложные процессы [1, 2], так как органические растворители отличаются от воды и друг от друга своими свойствами, характеристиками, параметрами (кислотно-основные свойства, полярность, диэлектрическая проницаемость (ДП), способность к сольватации или, наоборот, к ассоциации, автопротолиз и т.д.). В зависимости от свойств растворителя один и тот же растворенный электролит может проявлять противоположные свойства. Например, слабая в воде уксусная кислота в среде более протогенного растворителя проявляет свойства основания, акцептируя протон:



Основными взаимодействиями в растворах электролитов являются: ион-дипольные (главным образом сольватационные), ион-ионные (катион-анионные) и диполь-дипольные (между молекулами растворителей).

В зависимости от природы растворителя ионы и молекулы электролита вступают во вза-

имодействие с диполями растворителя с образованием молекулярных сольватов (например, в среде неполярного бензола, характеризующегося низкой ДП), сольватированных ионов (в полярном растворителе вода с достаточно высокой ДП) или ассоциированных ионов (димеров, ионных тройников и других более сложных комплексов) в полярных растворителях с заметно низкими ДП (например, в ацетоне). Безусловно, на поведение растворенного вещества в меньшей мере влияют и другие свойства среды.

Отметим влияние на свойства растворенного в растворителе вещества кислотно-основных свойств самого растворителя. Так, слабая в воде уксусная кислота в среде протонного растворителя – жидкого аммиака, проявляет сильные кислотные свойства наряду с минеральными кислотами, а в среде другого растворителя, более протогенного, чем вода, – жидкого фтористого водорода (H_2F_2), обнаруживает несвойственные ей функции и ведет себя как основание, акцептируя протон растворителя. При этом H_2F_2 в безводной хлорной кислоте сам проявляет свойства основания. Данный феномен объясняется различием в протонном сродстве и протонно-донорно-акцепторными свойствами уксусной, фтороводородной и хлорной кислот. Таким образом, природа сольватационных эффектов определяется свойствами растворенных частиц и еще более – свойствами растворителя [1, 2].

Целью настоящего исследования являлось: изучение межмолекулярных и межчастичных

взаимодействий; разработка модельных уравнений, выражающих количественные показатели ион-дипольных, ион-ионных и диполь-дипольных процессов в дипольных апротонных растворителях; оценка концентрации всех равновесных частиц в кислотно-основной системе с помощью логарифмических диаграмм, а также определение констант кислотно-основного взаимодействия.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Количественные характеристики сольватационных (ион-дипольных) процессов в растворах электролитов. Д.И. Менделеев, Н.А. Меншуткин, И.А. Каблуков, М.И. Усанович, Н.А. Измайлов, Ю.Я. Фиалков, Г.А. Крестов, В.В. Александров, К.П. Мищенко, М. Бертло, М. Борн, Л. Онзагер, Д. Кирквуд, К. Бургер, Н. Бьеррум, П. Дебай, Э. Хюккель, Р. Робинсон и Р. Стокс, И. Кольтоф и др. [3–5].

Процессы сольватации ионов были рассмотрены с привлечением физических методов. Числа сольватации находят из данных по плотности, диализу, термодинамическим и электрохимическим свойствам растворов [2, 6]. Однако ни один из методов не является универсальным и не дает полного представления об этом сложном процессе. Как известно из литературы, данные, полученные разными авторами, имеют значительный разброс для одного и того же иона в одном и том же растворителе. Это можно объяснить тем, что практически во всех случаях связь изучаемых свойств с сольватацией рассматривается косвенно, без учета влияния свойств исследуемых систем, иногда делаются произвольные, ничем не оправданные допущения. Например, считали, что все диполи воды участвуют в образовании гидратных комплексов, с чем трудно согласиться, так как при этом невозможно судить об энергии

чистого растворителя [3–5].

В работе [7] была предложена концепция оценок сольватных чисел (n_s), масс (m_s) и радиусов сольватированных ионов ($r_s \cdot 10^{-8}$ см), основанная на электростатических ион-дипольных взаимодействиях в рамках плазموподобной теории состояния ионов и молекул растворенного вещества.

Расчеты проводились по выведенным авторами неэмпирическим уравнениям:

$$n_s = z_i \cdot e \cdot R_s^2 / r_i \cdot p - 5k_B \cdot T \cdot \epsilon \cdot R_s^2 / 2p \cdot e, \quad (1)$$

$$m_s = n_s \cdot M + m_i, \quad (2)$$

$$r_s = (25z_i \cdot p \cdot n_s \cdot h^2 / 3M \cdot R_s \cdot k_B^2 \cdot T^2)^{1/2} \quad (3)$$

где z_i , $r_i \cdot 10^{-8}$ см, m_i – заряд, радиус и молярная масса иона; $R_s \cdot 10^{-8}$ см, ϵ , p , M – радиус молекулы, диэлектрическая проницаемость, дипольный момент и молярная масса растворителя соответственно; e – заряд электрона; h – постоянная Планка; k_B – постоянная Больцмана; T – температура, К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ион-дипольное взаимодействие. Оцененные по неэмпирическим уравнениям (1)–(3) значения чисел сольватации, масс и размеров частиц в воде и органическом (неводном) растворителе – диметилформамиде, совпадали в удовлетворительном согласии с имеющимися литературными данными (табл. 1).

В модельных уравнениях (1)–(3) более полно учитываются все параметры растворенного вещества и растворителя, влияющие на взаимодействие ионов электролита с растворителем: заряд, размер и масса иона; размер и масса молекулы, дипольный момент и диэлектрическая проницаемость растворителя.

Таблица 1

Сольватные числа и массы сольватированных ионов в воде и диметилформамиде (ДМФА), оцененные по уравнениям (1)–(3)

Table 1

Solvate numbers and masses of solvated ions in water and dimethyl formamide (DMF), estimated by equations (1)–(3)

Ион	Растворитель								
	H ₂ O					ДМФА			
	n_s (уравн. (1))	n_s (лит)	m_s	r_s	r_s (лит)	n_s (уравн. (1))	m_s	r_s	r_s (лит)
Li ⁺	4,64	7,00	90,4	11,45	–	8,99	664,1	3,08	4,12
Na ⁺	3,34	3,50	83,1	8,82	9,00	6,89	526,7	2,82	3,45
K ⁺	2,05	1,90	75,1	5,30	7,20	4,73	384,8	2,37	–
Rb ⁺	1,30	1,20	11,3	4,68	6,40	4,08	383,8	2,27	–
Cs ⁺	0,98	–	155,9	4,04	5,80	3,56	393,1	2,16	–
NH ₄ ⁺	1,22	–	40,1	4,53	–	3,47	271,7	2,24	–
F [–]	2,01	–	55,1	6,11	–	4,73	364,8	2,49	–
Cl [–]	1,01	–	53,7	4,10	–	3,13	264,3	2,16	1,87
Br [–]	0,75	–	93,4	3,57	–	2,78	283,1	2,08	1,92
J [–]	0,53	–	136,4	3,11	5,10	2,41	303,1	1,98	1,97
NO ₃ [–]	0,52	–	71,3	3,10	–	2,32	231,6	1,96	–
ClO ₄ [–]	0,30	–	104,8	2,64	–	1,96	242,8	1,85	–
SCN [–]	0,60	–	71,0	3,26	–	2,46	237,8	2,00	–

Количественные характеристики ион-ионных взаимодействий (кисотно-основных равновесий) – термодинамические константы диссоциации. Количественные расчеты кислотно-основных равновесий (или ион-ионных взаимодействий) при оценке констант диссоциации и построении кривых кислотно-основного титрования сводятся к вычислению pH раствора. При этом зачастую бывает невозможно оценить или рассчитать равновесные концентрации всех частиц, находящихся в растворе [7–9], и учесть их влияние на ионную силу раствора, коэффициент активности ионов и константу диссоциации [10, 11]. Поэтому предложения по альтернативным способам оценки концентраций указанных частиц в электролитном растворе и констант диссоциации кислот и оснований требуют более пристального внимания и изучения.

Ранее был предложен переработанный вариант расчета и оценок концентраций ионов водорода, гидроксид-ионов, молекул кислот или оснований и их сопряженных оснований или кислот, значительно влияющих на количественную оценку всех равновесных концентраций, на ионную силу раствора, коэффициенты активности компонентов и константу диссоциации рассматриваемых сильных и слабых электролитов [12–14]. Общий метод расчета равновесных концентраций основан на том, что все условия равновесия выражаются в виде n неизвестных, затем решается система из n уравнений. При оценке коэффициентов активности наиболее приемлемым является уравнение Дэвиса:

$$-lgf_i = [A \cdot Z_i^2 \cdot I^{0.5} / (1 + I^{0.5})] - 0,1 \cdot I,$$

где I – ионная сила раствора, так как метод Дебая требует введения a – расстояний наибольшего сближения частиц, которые, строго говоря, являются неопределенными и обычно принимаемыми не более $5 \cdot 10^{-8}$ см.

Поскольку в растворе, как было отмечено выше, все частицы (даже нейтральные молекулы) находятся в сольватированном состоянии (молекулярные сольваты, сольватированные ионы, ассоциированные сольватированные ионы и т.д.), то даже простая сумма радиусов сольватированных ионов (в первом приближении) не дает полной информации о расстояниях наименьшего сближения ионов и вряд ли будет постоянной для одних и тех же сольватированных катиона и аниона (особенно для сольваторазделенных) в любом растворителе и равной $5 \cdot 10^{-8}$ см.

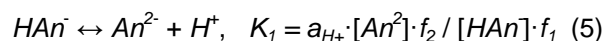
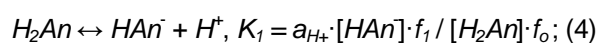
Коэффициент A определяется следующим соотношением:

$$A = (2\pi \cdot N_A / 1000)^{1/2} \cdot (e^3 / 2,303 \cdot k_B^{3/2}) \cdot (1 / \epsilon^{3/2} \cdot T^{3/2}),$$

где N_A – число Авогадро; k_B – постоянная Больцмана; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; T – температура, К.

Для ДМФА получена величина A , равная 1,6363.

Обычные интегральные кривые титрования, которые могут быть построены при расчетах pH в каждый момент титрования, не дают полного представления о равновесных концентрациях всех частиц, находящихся в титруемом растворе. Но для оценки кислотно-основного равновесия необходимо знать именно эти величины. Такую возможность дают логарифмические pH-диаграммы. Для их построения на оси абсцисс откладывают значения pH ($-lg a_{\text{иония}}$), а на оси ординат – значения десятичных логарифмов концентраций [2]:



В качестве примера оценки ионных сил, применимости коэффициентов активности по Дэвису и определения термодинамических констант диссоциации ароматической двухосновной кислоты в табл. 2 приведены необходимые данные, включающие все фрагменты в буферных областях от 25 до 75 % нейтрализации дифеновой кислоты гуанидином в ДМФА: потенциал электродной системы в зависимости от объема добавленного титранта, логарифмы концентраций всех равновесных частиц, образующихся при диссоциации дикислоты, полный учет которых дает возможность объективно оценить ионные силы, коэффициенты активности по Дэвису и соответствующие величины показателей термодинамических констант диссоциации, определяемых по уравнениям (4) и (5).

На рис. 1 представлена кривая потенциометрического титрования дифеновой кислоты раствором гуанидина в среде ДМФА, характеризующаяся совместной нейтрализацией обеих карбоксильных групп.

На рис. 2 нанесены упомянутые выше логарифмические диаграммы « $lgC - lga$ ($-lga_{\text{иония}}$)», позволяющие оценить равновесные концентрации всех заряженных и незаряженных частиц (сольватированных нейтральных молекул и ионов), образующихся при диссоциации кислоты и при титровании ее сильным основанием (табл. 2).

Ион-ионное взаимодействие. Статистическая обработка термодинамических констант диссоциации ароматической дикарбоновой кислоты в среде ДМФА, определенных экспериментально, при числе точек 30 приводит к доверительному интервалу, в котором с вероятностью 0,95 находятся экспериментальные величины: $pK_1 = 10,03 \pm 0,40$; $pK_2 = 12,22 \pm 0,78$.

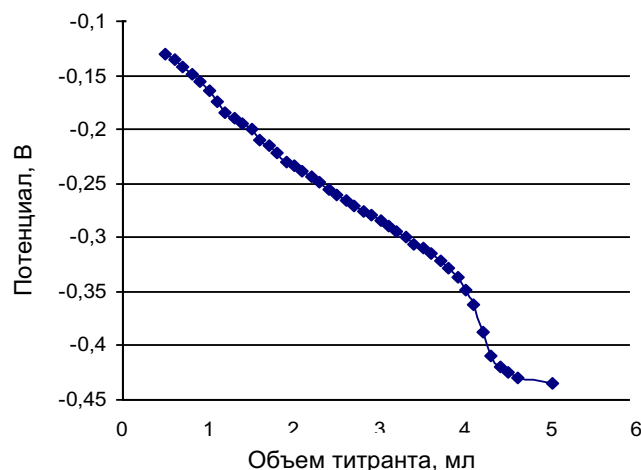


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования $4,215 \cdot 10^{-3}$ М раствора дифеновой кислоты $5,0178 \cdot 10^{-2}$ М раствором гуанидина в ДМФА

Fig. 1. Potentiometric titration curve of $4.215 \cdot 10^{-3}$ M diphenic acid solution with $5.0178 \cdot 10^{-2}$ M solution of guanidine in DMF

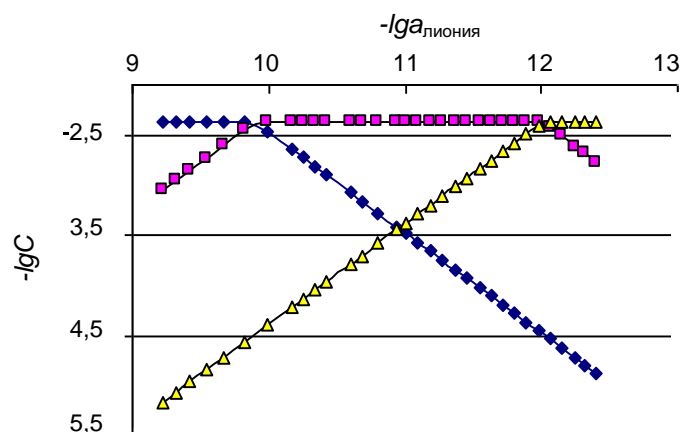


Рис. 2. Логарифмическая диаграмма оценки равновесных концентраций при взаимодействии дифеновой кислоты с гуанидином в среде ДМФА (♦ – концентрация кислоты H_2An ; ■ – иона HAn^- ; ▲ – иона An^{2-})

Fig. 2. Assessment logarithmic diagram of equilibrium concentrations in the interaction of diphenic acid with guanidine in DMF (♦ – H_2An acid concentration; ■ – HAn^- ion; ▲ – An^{2-} ion)

Данные для определения термодинамических констант диссоциации $4,215 \cdot 10^{-3}$ М раствора дифеновой кислоты титрованием $5,0178 \cdot 10^{-2}$ М раствором гуанидина в ДМФА

Таблица 2

Table 2

Data for determining the thermodynamic dissociation constants of $4.215 \cdot 10^{-3}$ M diphenic acid solution by titration with $5.0178 \cdot 10^{-2}$ M solution of guanidine in DMF

V_i	E, B	$-lg\alpha(SH^+)$	$lg[H_2An]$	$lg[HAn^-]$	$lg[An^{2-}]$	$I^{0,5}$	f_1	f_2	pK_1	pK_2
0,5	-0,130	9,21	-2,37	-3,05	-5,16	0,0212	0,9247	0,7309	9,93	11,43
1,0	-0,165	9,82	-2,37	-2,45	-4,56	0,0425	0,8578	0,5407	9,96	12,13
1,5	-0,200	10,42	-2,89	-2,37	-3,96	0,0482	0,8412	0,5000	9,97	12,23
2,0	-0,234	11,01	-3,48	-2,37	-3,37	0,0543	0,8241	0,4602	9,98	12,26
2,5	-0,260	11,45	-3,93	-2,37	-2,92	0,0669	0,7903	0,3890	10,00	12,31
3,0	-0,285	11,89	-4,36	-2,37	-2,49	0,0922	0,7290	0,2807	10,03	12,42
3,5	-0,310	12,32	-4,79	-2,68	-2,37	0,0973	0,7176	0,2634	10,35	12,44

Примечание. Таблица представлена неполностью, всего титруемых точек 30.

Как видно, константы близки: $\Delta pK = pK_2 - pK_1 = 12,22 - 10,03 = 2,19 (< 3,00)$. Поскольку разность меньше 3, то дифференцированное титрование дифеновой кислоты в среде ДМФА, рассматриваемой как смесь двух кислот, не может быть осуществлено.

Таким образом, приведенные на рис. 1 и 2 диаграммы дают возможность экспериментатору оценить значения показателей термодинамических констант диссоциации при нивелированном титровании любого электролита кислотной или основной форм.

Количественные показатели диполь-дипольных (межмолекулярных) взаимодействий в растворителях. В связи с интенсивным развитием теории и практики растворов электролитов моделированием сложных многочастичных коллективных (ион-ионных, ион-дипольных и диполь-дипольных) взаимодействий в растворах большую актуальность приобретает проблема оптимизации количественных характеристик всевозможных систем.

Метод многоуровневого моделирования (ММУМ) является одним из способов количественной оценки межмолекулярных (диполь-дипольных) взаимодействий – например, водородных связей в различных растворителях.

Теоретически модулируя процессы измерений, то есть взаимодействия системы с прибором, нужно учитывать все ситуации, рассмотренные в [15]. Данная идея положена в основу оценки энергий межмолекулярных взаимодействий во множестве чистых растворителей, ΔH , с коэффициентом многоуровневого

моделирования – $K_{\text{ММУМ}} = 0,9889$ (табл. 3):

$$\Delta H = 0,5672X_1 + 0,06800X_2 + 0,00376X_3 + 0,4913X_4 + 0,4902X_5 + 0,1332X_6 - 0,00531X_7 + 0,0212X_8 - 0,2096 \text{ (ккал/моль)} \quad (6)$$

Диполь-дипольное взаимодействие. Таким образом, использование в качестве базисных параметров термодинамических (температура кипения, молярная теплота парообразования и др.), кинетических (вязкость и др.), электрических (дипольный момент и др.) свойств и молекулярных характеристик (сумма длин химических связей в молекуле растворителя др.), по существу легко определяемых справочных величин, дает соответствие оцененных методом многоуровневого моделирования величин с реальными экспериментальными значениями независимо от природы и класса веществ с высоким значением $K_{\text{ММУМ}} = 0,9889$. Коэффициент ММУМ выражает корреляционную зависимость энергий водородной связи $\Delta H_{\text{лит}}$ и $\Delta H_{\text{расч}}(\Delta H_{\text{ММУМ}})$. Метод многоуровневого (многомерного) моделирования позволяет решать многочисленные задачи при отсутствии важных характеристик помимо химической науки и технологий в отраслях, не связанных в чистом виде с химией.

Добавим, что ММУМ применен при выборе растворителя для поликонденсации [16], при разработке технологии получения дубящих дисперсных систем [17, 18], а также с его помощью разработана математическая модель нарушения мицеллообразования в печени [19] и др.

Таблица 3

К расчету энергий водородной связи ΔH , ккал/моль, в растворителях ММУМ-8

Table 3

To the calculation of the hydrogen bond energies ΔH , kcal / mol, in solvents with MMUM-8

Растворитель	$X_1=R_s$	$X_2=\Sigma L$	$X_3=T_{\text{кип}}$	$X_4=\rho$	$X_5=\eta$	$X_6=p$	$X_7=pK_s$	$X_8=pK_{\text{HCl}}$	$Y=\Delta H_{\text{лит}}$	$\Delta H_{\text{расч}}$ (уравн. (6))
Ацетон	2,30	5,27	329,4	0,7920	0,316	2,88	32,50	4,00	3,327	3,531
МЭК	2,65	6,81	352,8	0,8054	0,428	2,79	31,00	4,45	4,070	3,989
МПК	2,81	8,35	375,7	0,8089	0,500	2,48	25,62	4,41	–	4,294
МБК	2,93	9,89	400,7	0,8304	0,542	2,16	25,30	4,35	–	4,550
ДМФА	2,53	5,12	425,7	0,9445	0,796	3,82	31,60	3,40	4,050	4,441
ДМАА	2,68	6,66	438,7	0,9366	0,919	3,79	31,20	3,30	4,055	4,732
ГМФТА	3,31	6,09	508,2	1,0253	3,340	5,37	20,56	3,56	6,800	6,815
ДМСО	2,37	5,82	462,2	1,1014	1,960	4,30	32,30	3,06	5,421	5,236
ТМС	2,70	5,94	558,2	1,2618	10,130	4,69	25,45	3,25	9,736	9,968
N-МП	2,71	6,66	475,2	1,0327	1,830	4,09	24,15	2,80	5,135	5,447
АН	2,05	3,79	353,3	0,7856	0,345	3,84	32,20	8,10	3,332	3,606
ПК	2,75	6,70	514,9	1,0257	2,510	4,94	29,10	1,15	6,260	6,004

Примечание. R_s – радиус молекулы растворителя, см·10⁸; ΣL – сумма длин связей в молекуле растворителя, см·10⁸; $T_{\text{кип}}$ – температура кипения растворителя, К; ρ – плотность растворителя, г/см³; η – вязкость растворителя, сПз; p – дипольный момент молекулы растворителя, Д; pK_s – показатель константы автопротолиза растворителя; pK_{HCl} – показатель константы диссоциации HCl в растворителях: ацетон, метилэтилкетон (МЭК), метилпропилкетон (МПК), метилбутилкетон (МБК), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), гексаметилфосфотриамид (ГМФТА), диметилсульфоксид (ДМСО), тетраметилсульфон (ТМС), N-метил-2-пирролидон (N-МП), ацетонитрил (АН), пропиленкарбонат (ПК).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в представленной работе рассмотрены и оценены основные виды взаимодействий:

– ион-дипольные, приводящие, в зависимости от природы и свойств растворителя, к образованию молекулярных сольватов, сольватированных или ионных ассоциатов. Оценены или уточнены количественные показатели процессов сольватации: сольватные числа, массы и размеры (радиусы) сольватированных ионов. Показано, что расчетные значения согласуются с имеющимися литературными;

– ион-ионные равновесия, протекающие в растворе наряду с ион-дипольными, сводящиеся преимущественно к взаимодействию между ионами (катион-анион) и количественно харак-

теризующиеся константами диссоциации. Представлен новый подход к определению термодинамических констант по логарифмическим диаграммам « $\lg C - \lg a (SH^+)$ ». Осуществлена оценка всех равновесных частиц в рассматриваемой системе;

– диполь-дипольные (межмолекулярные) взаимодействия в растворителях, определяемые главным образом энергиями водородных связей, величины которых оценивались методом многоуровневого моделирования. Следует отметить, что рассчитанные по модельным уравнениям ММУМ параметры согласуются с известными литературными. ММУМ позволяет уточнить, воспроизвести отсутствующие параметры, прогнозировать выход конечного продукта и т.д.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Крешков А.П. Аналитическая химия неводных растворов. М.: Химия. 1982. 180 с.
2. Робинсон Р.А., Стокс Р.Г. Растворы электролитов / пер. с англ.; под ред. А.Н. Фрумкина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
3. Rockwood A.L. Meaning and Measurability of Single-Ion Activities, the Thermodynamic Foundations of pH, and the Gibbs Free Energy for the Transfer of Ions between Dissimilar Materials // Chem. Phys. Chem. 2015. Vol. 16. Issue 9. P. 1978–1991. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500044>
4. Holguín A.R., Delgado D.R., Martínez F., Marcus Y. Solution thermodynamics and preferential solvation of meloxicam in propylene glycol + water mixtures // Journal of Solution Chemistry. 2011. Vol. 40. Issue 12. P. 1987–1999. <https://doi.org/10.1007/s10953-011-9769-0>
5. Krishnamoorthy A.N., Zeman J., Holm Ch., Smiatek J. Preferential solvation and ion association properties in aqueous dimethyl sulfoxide solutions // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. Vol. 18. P. 31312–31322. <https://doi.org/10.1039/C6CP05909K>
6. Tanganov B.B. Modelling of ions mobility in plasmalike concept and transfer processes in electrolyte solutions // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2013. Vol. 7. Issue 8. P. 711–724.
7. Lysova S.S., Skripnikova T.A., Zevatskii Yu.E. Algorithm for calculating the dissociation constants of weak electrolytes and ampholites in water solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91. Issue 12. P. 2366–2369. <https://doi.org/10.1134/S0036024417110139>
8. Roda G., Dallanocce C., Grazioso G., Liberti V., De Amici M. Determination of Acid Dissociation Constants of Compounds Active at Neuronal Nicotinic Acetylcholine Receptors by Means of Electrophoretic and Potentiometric Techniques // Analytical Sciences. 2010. Vol. 26. Issue 1. P. 51–54. <https://doi.org/10.2116/analsci.26.51>
9. Levanov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V. Dissociation constant of nitric acid // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. T. 91. N 7. P. 1221–1228. <https://doi.org/10.1134/S0036024417070196>
10. Meychik N.R., Stepanov S.I., Nikolaeva Yu.I. Calculating the Ionization Constant of Functional Groups of Carboxyl Ion Exchangers // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018. Vol. 92. N 2. P. 265–270. <https://doi.org/10.1134/S0036024418010156>
11. Леванов А.В., Курбанова У.Д., Исайкина О.Я., Лунин В.В. Константы диссоциации галогенводородных кислот HCl, HBr и HI в водном растворе // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 1. С. 86–94. <https://doi.org/10.1134/S0044453719010187>
12. Танганов Б.Б. Исследование равновесий в неводных растворах поликислот (модель и эксперимент). II. Термодинамические константы диссоциации поликислот // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2011. N 6. С. 55–57.
13. Tanganov B.B., Alexeeva I.A. Model for Calculating the Activity Coefficients of Electrolytes in the 0 to 16 mol/L Range of Concentrations // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. Vol. 90. Issue 4. P. 792–795. <https://doi.org/10.1134/S0036024416040300>
14. Tanganov B.B., Alekseeva I.A. A Method for Calculating the Acid-Base Equilibria in Aqueous and Nonaqueous Electrolyte Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 91. Issue 6. P. 1149–1151. <https://doi.org/10.1134/S0036024417060243>
15. Танганов Б.Б. Метод многоуровневого моделирования в оценке физико-химических параметров растворителей. IV. Изотермические изменения термодинамических функций от идеального состояния // Международный журнал экспериментального образования. 2015. Вып. 11 (ч. 3). С. 433–436.
16. Танганов Б.Б., Могнонов Д.М. Применимость ММУ в оценке и выборе растворителя в полимерной химии // Актуальные проблемы сов-

ременной науки. Естественные науки: труды 3-го Международного форума молодых ученых (8-й Международной конференции) (Самара, 20–23 ноября 2007 г.). Ч. 7. Физическая химия. Самара: Изд-во Самарского гос. техн. ун-та, 2007. С. 46–49.

17. Крупенникова В.Е., Раднаева В.Д., Танганов Б.Б. Метод многоуровневого моделирования при разработке технологии получения дубящих дисперсных систем // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.

18. Krupennikova VE, Radnaeva VD, Tanga-

nov BB. The Study of the Dependence of Tanning Disperse System's Properties on its Components' Physical-Chemical Properties by Applying the Mathematical Simulation Methods // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. Vol. 383. Issue 1. P. 86–89. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.02.008>

19. Цыренжапов А.В., Танганов Б.Б., Николаев С.М. Моделирование нарушения поверхностно-активных свойств желчи // Вестник КазНУ. Серия математика, механика, информатика. 2005. № 3 (42). С. 238–243.

REFERENCES

1. Kreshkov AP. *Analytical chemistry of non-aqueous solutions*. Moscow: Chemistry; 1982. 180 p. (In Russian)

2. Robinson RA, Stokes RH. *Electrolyte solutions. The measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes*. 2nd ed. London, Butterworths Scientific Publication; 1959. (Russ. ed.: Robinson R, Stokes R. *Rastvory elektrolitov*. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1963. 646 p.)

3. Rockwood AL. Meaning and Measurability of Single-Ion Activities, the Thermodynamic Foundations of pH, and the Gibbs Free Energy for the Transfer of Ions between Dissimilar Materials. *Chem. Phys. Chem.* 2015;16(9):1978–1991. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500044>

4. Holguín AR, Delgado DR, Martínez F, Marcus Y. Solution thermodynamics and preferential solvation of meloxicam in propylene glycol + water mixtures. *Journal of Solution Chemistry*. 2011; 40(12): 1987–1999. <https://doi.org/10.1007/s10953-011-9769-0>

5. Krishnamoorthy AN, Zeman J, Holm Ch, Smiatek J. Preferential solvation and ion association properties in aqueous dimethyl sulfoxide solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016;18: 31312–31322. <https://doi.org/10.1039/C6CP05909K>

6. Tanganov BB. Modelling of ions mobility in plasmalike concept and transfer processes in electrolyte solutions. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2013;7(8):711–724.

7. Lysova SS, Skripnikova TA, Zevatskii YuE. Algorithm for calculating the dissociation constants of weak electrolytes and amphotites in water solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(12):2366–2369. <https://doi.org/10.1134/S036024417110139>

8. Roda G, Dallanocce C, Grazioso G, Liberti V, De Amici M. Determination of Acid Dissociation Constants of Compounds Active at Neuronal Nicotinic Acetylcholine Receptors by Means of Electrophoretic and Potentiometric Techniques. *Analytical Sciences*. 2010;26(1):51–54. <https://doi.org/10.2116/analsci.26.51>

9. Levanov AV, Isaikina OY, Lunin VV. Dissociation constant of nitric acid. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(7):1221–1228. <https://doi.org/10.1134/S0036024417070196>

10. Meychik NR, Stepanov SI, Nikolaeva Yul. Calculating the Ionization Constant of Functional Groups of Carboxyl Ion Exchangers. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018;92(2):265–270. <https://doi.org/10.1134/S0036024418010156>

11. Levanov AV, Kurbanova UD, Isaikina OYa, Lunin VV. Dissociation Constants of Hydrohalic Acids HCl, HBr and HI in Aqueous Solutions. *Zhurnal fizicheskoi khimii* = Journal of Physical Chemistry. 2019;93(1):86–94. (In Russian) <https://doi.org/10.1134/S0044453719010187>

12. Tanganov BB. Investigation of equilibria in non-aqueous solutions of polyacids (model and experiment). II. Thermodynamic dissociation constants of polyacids. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*. = International journal of applied and fundamental research. 2011;6:55–57. (In Russian)

13. Tanganov BB, Alexeeva IA. Model for Calculating the Activity Coefficients of Electrolytes in the 0 to 16 mol/L Range of Concentrations. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016;90(4):792–795. <https://doi.org/10.1134/S0036024416040300>

14. Tanganov BB, Alekseeva IA. A Method for Calculating the Acid-Base Equilibria in Aqueous and Nonaqueous Electrolyte Solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2017;91(6):1149–1151. <https://doi.org/10.1134/S0036024417060243>

15. Tanganov BB. The method of multilevel modeling in assessing the physicochemical parameters of solvents. IV. Isothermal changes in thermodynamic functions from an ideal state. *Mezhdunarodnyi zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya* = International journal of experimental education. 2015;11(3):433–436. (In Russian)

16. Tanganov BB, Mogonov DM. The applicability of MMP in the evaluation and choice of solvent in polymer chemistry. In: *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki. Estestvennye nauki: trudy 3-go Mezhdunarodnogo foruma molodykh uchenykh (8-i Mezhdunarodnoi konferentsii)* = Actual problems of modern science. Natural sciences: Proceedings of the 3rd International Forum of Young Scientists (8th International Conference). 20–23 November 2007, Samara. Part 7. Fizicheskaya khimiya. Samara Samara State Technical University, 2007, p. 46–49. (In Russian)

17. Krupennikova VE, Radnaeva VD, Tanganov BB. The method of multi-level modeling in the development of technology for tanning disperse systems. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* = International journal of applied and fundamental research. 2010;2: 43–47. (In Russian)

18. Krupennikova VE, Radnaeva VD, Tanganov BB. The Study of the Dependence of Tanning Disperse System's Properties on its Components' Physical-Chemical Properties by Applying the Ma-

thematical Simulation Methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;383(1):86–89. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.02.008>

19. Tsyrenzhapov AV, Tanganov BB, Nikolaev SM. Modeling the violation of the surface-active properties of bile. *Vestnik Kazakhskogo natsional'nogo universiteta. Seriya matematika, mekhanika, informatika* = Journal of Mathematics, Mechanics and Computer Science Sciences. 2005;3: 238–243. (In Russian)

Критерии авторства

Танганов Б.Б., Могнонов Д.М. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Танганов Б.Б., Могнонов Д.М. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Танганов Борис Бадмаевич,
д.х.н., профессор,
ведущий научный сотрудник
отдела организации научных исследований,
Восточно-Сибирский государственный
университет технологий и управления,
670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40а,
Республика Бурятия, Российская Федерация,
e-mail: tanganov@rambler.ru

Могнонов Дмитрий Маркович,
д.х.н., профессор,
Восточно-Сибирский государственный
университет технологий и управления,
670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 40а,
Республика Бурятия, Российская Федерация;
главный научный сотрудник,
Байкальский институт
природопользования СО РАН,
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьянова, 6,
Республика Бурятия, Российская Федерация,
e-mail: dmog@binm.ru

Contribution

Boris B. Tanganov, Dmitrii M. Mogonov carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Boris B. Tanganov, Dmitrii M. Mogonov have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

AUTHORS' INDEX

Boris B. Tanganov,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
East Siberian State University of Technology
and Management,
40a, Kluchevskaya St., Ulan-Ude 670013,
Republic of Buryatia, Russian Federation,
e-mail: tanganov@rambler.ru

Dmitrii M. Mogonov,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
East Siberian State University
of Technology and Management,
40a, Kluchevskaya St, Ulan-Ude 670013,
Republic of Buryatia, Russian Federation;
Chief Researcher,
Baikal Institute of Nature Management SB RAS,
6, Sah'yanova St., Ulan-Ude 670047,
Republic of Buryatia, Russian Federation
e-mail: dmog@binm.ru