

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С 45

19/III-74

P12 - 12059

M-69

М.Х.Михайлов, И.Х.Чобанова, В.Ц.Михайлова

978 / 2-79

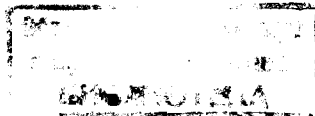
СТОХАСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД
К ОПИСАНИЮ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ
МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
В РАСТВОРЕ

1978

P12 - 12059

М.Х.Михайлов, И.Х.Чобанова, В.Ш.Михайлова

СТОХАСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД
К ОПИСАНИЮ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ
МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ
В РАСТВОРЕ



Михайлов М.Х., Чобанова И.Х., Михайлова В.П.

P12 - 12059

Стохастический подход к описанию процесса образования моноядерных комплексов металлов в растворе

Развит новый подход для описания процесса образования моноядерных комплексов металлов в растворе, при котором комплексообразование рассматривается как стохастический процесс марковского типа.

На основе этого подхода выведено уравнение для вероятности существования комплекса ML_n в растворе (M - ион металла-комплексообразователя; L - лиганд; n - число лигандов в данном комплексе; $n = 1, 2, \dots, N$; N - координационное число металла M).

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1978

Mihailov M.H., Chobanova I.H., Mihailova V.Ts.

P12 - 12059

Stochastic Approach to the Description of Mononuclear Complexes Formation in Solution

A new approach to the mathematical description of mononuclear complexes formation in solution has been developed. It regards the complex formation in solution as Markovian stochastic process. On the basis of the above approach an equation for the probability that the ML_n complex exists in the solution has been derived. (M - complex-forming metal ion; L - ligand; n - number of ligands in the given complex; $n = 1, 2, \dots, N$; N - coordination number of metal ion M).

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1978

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы стохастический подход находит все большее применение для математического описания поведения ряда химических систем ^{/1/}. Этот подход является основой стохастического моделирования временных химических процессов, для которых детерминистический подход, основанный на применении скоростных дифференциальных уравнений, не всегда позволяет получить адекватные результаты ^{/2-4/}.

В настоящем сообщении дается новый метод математического описания процесса образования моноядерных комплексов металлов в растворе. Этот метод рассматривает реакцию комплексообразования как стохастический процесс, который может быть описан с помощью формализма марковских цепей.

ТЕОРИЯ

Будем рассматривать систему, которая состоит из ионов металла-комплексообразователя M с полной концентрацией C_M , и лигандов L с полной концентрацией C_L , в среде растворителя S при постоянной ионной силе раствора и постоянной температуре.

Общепринятое описание системы

Согласно представлениям Бьеррума ^{/5/}, ставшим уже общепринятыми, образование моноядерных комплексов в такой системе выражается следующими уравнениями:



где: n - число лигандов в данном комплексе ML_n ($n = 1, 2, \dots, N$)
 N - координационное число иона металла M . Здесь и в дальнейшем заряды опущены.

Константы устойчивости комплексов, образовавшихся в

реакции (1 - 3), даются уравнениями:

$$K_n = \frac{(ML_n)}{(ML_{n-1})(L)} \quad (n = 1, 2, \dots, N) \quad (4)$$

и

$$\beta_n = \frac{(ML_n)}{(M)(L)^n} \quad (n = 1, 2, \dots, N), \quad (5)$$

где: K_n - ступенчатая константа устойчивости комплекса ML_n , а β_n - его общая константа устойчивости. Здесь и далее в тексте (M) , (L) и (ML_n) означают равновесные концентрации свободного иона металла M , свободного лиганда L и комплекса ML_n соответственно.

Из уравнений (4) и (5) следует:

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \quad (n = 1, 2, \dots, N). \quad (6)$$

По определению, $\beta_0 = K_0 = 1$.

Для математического описания процесса комплексообразования в данной металл-лигандной системе введены следующие функции^{5,6/}: функция образования \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{C_L - (L)}{C_M} = \frac{\sum_{n=0}^{n=N} n \beta_n (L)^n}{\sum_{n=0}^{n=N} \beta_n (L)^n} \quad (n = 0, 1, 2, \dots, N), \quad (7)$$

молярная доля α_n :

$$\alpha_n = \frac{(ML_n)}{C_M} = \frac{\beta_n (L)^n}{\sum_{n=0}^{n=N} \beta_n (L)^n} \quad (n = 0, 1, 2, \dots, N), \quad (8)$$

функция закомплексованности F :

$$F = \frac{C_M}{(M)} = \sum_{n=0}^{n=N} \beta_n (L)^n \quad (n = 0, 1, 2, \dots, N). \quad (9)$$

Из уравнений (7 - 9) следует:

$$\sum_{n=0}^{n=N} \alpha_n = 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots, N) \quad (10)$$

и

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{n=N} n \alpha_n \quad (n = 0, 1, 2, \dots, N). \quad (11)$$

Стохастическое описание системы

Будем рассматривать эту комплексообразующую металл-лигандную систему, допуская, что она удовлетворяет следующим требованиям:

1. Макроскопически система является гомогенной.
2. Полные концентрации иона металла M , лиганда L и растворителя S удовлетворяют неравенству $C_M \ll C_L \ll C_S$.
3. Молекулы растворителя рассматриваются как среда, независимо от того, что все ионы в растворе сольватированы.
4. Энергии всех ионов и молекул системы имеют распределение Больцмана.
5. Концентрация ионов металла M в растворе достаточно низка, чтобы считать ионы металла практически не взаимодействующими друг с другом.
6. Реакции комплексообразования (1 - 3) являются результатом подходящих соударений (подходящая энергия и ориентация соударяющихся частиц). Мы будем называть соударения, приводящие к элементарному акту взаимодействия между M и L , реактивными соударениями. Все остальные соударения, происходящие в системе, будем называть нереактивными соударениями. По аналогии с работой^{4/} будем считать, что число нереактивных соударений в объеме раствора за единицу времени на много порядков превосходит число реактивных соударений.
7. Вокруг каждого иона металла M существует определенный объем ΔV , который будем называть объемом соударений. В этот объем лиганды входят как поток с пуассоновским распределением во времени:

$$P(k, \lambda t) = \frac{(\lambda t)^k}{k!} e^{-\lambda t}, \quad (12)$$

где: $P(k, \lambda t)$ - вероятность того, что во временном интервале t в объем ΔV попадут k лиганды. $\lambda > 0$ - физический параметр, который не зависит от t и по определению^{7/} является мерой интенсивности потока.

Отсюда следует, что λ связан с концентрацией свободного лиганда в растворе согласно следующему уравнению:

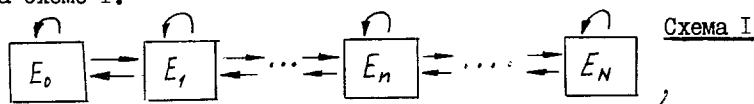
$$\lambda = \ell(L), \quad (13)$$

где: $\ell > 0$ - физический параметр, определяющий интенсивность потока входящих лигандов при $(L) = 1$.

Естественно, при $(L) = const$; $\ell = const$.

Допущения 1 - 5 являются общепринятыми и в явной или неявной форме присутствуют почти во всех работах, связанных с определениями констант устойчивости моноядерных комплексов. Допущение 6 аналогично допущениям, сделанным в работе /4/. Правомерность допущения 7 для описания поведения химических систем, как в равновесных, так и в неравновесных условиях, обоснована в работе /3/.

Теперь будем рассматривать временные изменения этой системы при фиксированной концентрации свободного лиганда в растворе. Для простоты рассмотрим поведение одного определенного иона металла M . Допустим, что этот ион металла с вероятностями P_0, P_1, \dots, P_N может находиться в состояниях, которые обозначим как E_0, E_1, \dots, E_N соответственно. Для наглядности это дано на схеме I.



где: E_0 - это состояние системы, при котором ион металла M существует в форме свободного иона, не связанного с каким-либо лигандом L . E_1 - состояние системы, при котором ион металла M связан с одним лигандом L и существует в форме комплекса ML ; E_n - состояние системы, при котором ион металла M связан с n лигандами и существует в форме комплекса ML_n и т.д. Прямыми стрелками обозначены переходы системы от данного состояния в соседнее, как результат присоединения или отщепления одного лиганда L . Дугообразными стрелками обозначены процессы, при которых сохраняется конкретное состояние системы. Система изменяется, переходя от данного состояния в соседнее (из E_n в E_{n+1} или E_{n-1} при $n > 0$; из состояния E_0 возможен переход только в состояние E_1 , а из состояния E_N - только в состояние E_{N-1}).

Система с таким поведением удовлетворяет определению конечной марковской цепи /9/. Это считается достаточным основанием для использования вышеупомянутого формализма в данном случае.

Из уравнения (12) следует вероятность попадания в объем соударения ΔV иона металла M за время t одного, двух и т.д. лигандов, которая определяется уравнением:

$$R(t) = 1 - e^{-\lambda_n t}, \quad (14)$$

где λ_n зависит от числа уже связанных с металлом M лигандов. Другими словами, мы допускаем, что поток лигандов, входящих в объем соударений ΔV , зависит от состояний E_n системы.

Например, поток лигандов, попадающих в ΔV вокруг иона металла M , будет определяться уравнением (14) с константой λ_0 , если этот ион не связан с каким-либо лигандом L , т.е. когда система находится в состоянии E_0 . Если ион металла M связан с одним лигандом L и существует в форме комплекса ML (состояние E_1 системы), то поток лигандов, входящих в объем ΔV вокруг ML , будет описываться также уравнением (14), но с константой λ_1 и т.д.

Резонно допустить и существование потока лигандов, выходящих из ΔV . Интенсивность этого потока будет определяться "длиной жизни" данного комплекса, т.е. интервалом времени, в котором лиганд L связан с металлом M . Допустим, что этот интервал времени является также случайной величиной с экспоненциальным распределением вероятности $F(t)$, т.е.:

$$F(t) = 1 - e^{-\gamma_n t}, \quad (15)$$

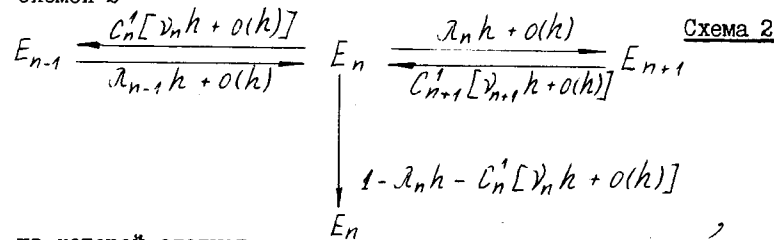
где $\gamma_n > 0$ - физический параметр, который зависит от E_n и не зависит от t .

Если в некоторый момент t система находится в состоянии E_n , то вероятность того, что за время $(t, t+h)$ осуществится переход $E_n \rightarrow E_{n+1}$, равна $\lambda_n h + o(h)$, а вероятность перехода $E_n \rightarrow E_{n-1}$ (при $n \geq 1$) равна $C_n^1 [\gamma_n h + o(h)]$. Коэффициент C_n^1 определяет число комбинаций из n элементов первого класса. Он учитывает тот факт, что для осуществления перехода $E_n \rightarrow E_{n-1}$ в результате отщепления одного лиганда L от комплекса ML_n существуют n независимых путей.

Вероятность осуществления за время $(t, t+h)$ двух или более переходов считается бесконечно малой величиной высшего порядка по сравнению с h .

Теперь мы выведем дифференциальные уравнения для вероятности $P_n(t)$ того, что в момент t система находится в состоянии E_n .

Для этого нужно учесть следующие условия, сформулированные Беллером [17]: "Для вычисления $P_n(t+h)$ заметим, что система может находиться в состоянии E_n в момент $t+h$ тогда и только тогда, когда выполнено одно из следующих условий: 1) В момент t система находится в E_n и за время $(t, t+h)$ не происходит никаких изменений. 2) В момент t система находится в E_{n-1} и затем переходит в E_n . 3) В момент t система находится в E_{n+1} и затем переходит в E_n . 4) За время $(t, t+h)$ осуществляются два и более перехода. По предположению, вероятность последней ситуации стремится к нулю быстрее, чем h . Первые три возможности взаимно исключаются, так что их вероятности складываются." Для наглядности воспользуемся схемой 2



из которой следует:

$$P_n(t+h) = P_n(t)[1 - \lambda_n h - C'_n \gamma_n h] + P_{n-1}(t) \lambda_{n-1} h + P_{n+1}(t) C'_{n+1} \gamma_{n+1} h + o(h). \quad (I6)$$

Элементарные преобразования равенства (I6) приводят к:

$$P'_n(t) = \frac{P_n(t+h) - P_n(t)}{h} = -[\lambda_n + n \gamma_n] P_n(t) + \lambda_{n-1} P_{n-1}(t) + (n+1) \gamma_{n+1} P_{n+1}(t). \quad (I7)$$

Уравнения (I6) и (I7) выполняются при $0 < n < N$.

При $n = 0$ имеем:

$$P'_0(t+h) = P_0(t)[1 - \lambda_0 h] + P_1(t) \gamma_1 h + o(h) \quad (I8)$$

$$P'_0(t) = \frac{P_0(t+h) - P_0(t)}{h} = \lambda_0 P_0(t) + \gamma_1 P_1(t), \quad (I9)$$

а при $n = N$ имеем:

$$P'_N(t+h) = P_N(t)[1 - C'_N \gamma_N h] + P_{N-1}(t) \lambda_{N-1} h + o(h) \quad (20)$$

$$P'_N(t) = \frac{P_N(t+h) - P_N(t)}{h} = -N \gamma_N P_N(t) + \lambda_{N-1} P_{N-1}(t). \quad (21)$$

Уравнения (I7), (I9) и (21) образуют линейную систему $N+1$ дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами в силу сделанных допущений о независимости λ_{i-1} и γ_i от времени ($i = 1, 2, \dots, N$). Решением этой системы дифференциальных уравнений будет функция:

$$P_n(t) = B_0 + B_1 e^{-\sigma_1 t} + B_2 e^{-\sigma_2 t} + \dots + B_{N-1} e^{-\sigma_{N-1} t} \quad (22)$$

где: $B_0, B_1, B_2, \dots, B_{N-1}$ зависят от λ_{i-1} и γ_i , а $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_{N-1}$ являются корнями характеристических уравнений системы дифференциальных уравнений.

Условием стационарности системы (равновесное состояние) является:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P'_n(t) = 0. \quad (23)$$

Чтобы найти пределы вероятностей P_0, P_1, \dots, P_N , положим

$P'_n(t) = 0$ в уравнениях (I7), (I9), и (21). Тогда получаем систему алгебраических уравнений:

$$-\lambda_0 P_0(t) + \gamma_1 P_1(t) = 0, \quad (24)$$

$$-[\lambda_n + n \gamma_n] P_n(t) + \lambda_{n-1} P_{n-1}(t) + (n+1) \gamma_{n+1} P_{n+1}(t) = 0 \quad (n = 1, 2, \dots, N-1) \quad (25)$$

и

$$-N \gamma_N P_N(t) + \lambda_{N-1} P_{N-1}(t) = 0. \quad (26)$$

К уравнениям (24 - 26) мы должны добавить и условие нормировки, которое следует из определения вероятности:

$$\sum_{n=0}^{n=N} P_n = 1 \quad (n = 0, 1, 2, \dots, N). \quad (27)$$

Решая систему уравнений (24 - 26), получаем:

$$P_n = \prod_{i=1}^n \frac{\lambda_{i-1}}{i! \gamma_i} P_0, \quad (28)$$

где из уравнения (27) следует:

$$P_0 = \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \prod_{i=1}^n \frac{\lambda_{i-1}}{i! \gamma_i}}$$

или

$$P_n = \frac{\prod_{i=1}^n \frac{\alpha_{i-1}}{i! \nu_i}}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \prod_{i=1}^n \frac{\alpha_{i-1}}{i! \nu_i}} \quad (29)$$

Математическое ожидание $\mu(n)$, случайной величины n (число лигандов связанных с одним ионом металла M) дается:

$$\mu(n) \equiv \sum_{n=0}^{n=N} n P_n \quad (30)$$

Теперь напомним, что в большинстве случаев определение констант устойчивости мооядерных комплексов, образовавшихся в данной металло-лигандной системе, осуществляется после того, как система достигнет равновесия. При этом экспериментально определяемые свойства системы измеряются как функции равновесной концентрации свободного лиганда в растворе. При таких условиях вероятности P_n определяются уравнением (29). Если на основе уравнения (13) сделаем предположение о том, что:

$$\alpha_n = \ell_n(L), \quad (31)$$

где $\ell_n > 0$ константа, то из уравнений (31), (29) и (30) получим:

$$P_n = \frac{\prod_{i=1}^n \frac{\ell_{i-1}(L)}{i! \nu_i}}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \prod_{i=1}^n \frac{\ell_{i-1}(L)}{i! \nu_i}} \quad (32)$$

и

$$\bar{n} \equiv \mu(n) = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} \prod_{i=1}^n \frac{\ell_{i-1}(L)}{i! \nu_i}}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \prod_{i=1}^n \frac{\ell_{i-1}(L)}{i! \nu_i}} \quad (33)$$

Полагая в равенствах (32) и (33)

$$\beta_1 \equiv K_1 = \frac{\ell_0}{\nu_1}$$

$$\beta_2 \equiv K_1 \cdot K_2 = \frac{\ell_0 \cdot \ell_1}{\nu_1 \cdot 2\nu_2} \quad (34)$$

$$\beta_n \equiv K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n = \frac{\ell_0 \ell_1 \dots \ell_{n-1}}{\nu_1 \cdot 2\nu_2 \cdot \dots \cdot n\nu_n}$$

что равносильно

$$K_1 = \frac{\ell_0}{\nu_1}; \quad K_2 = \frac{\ell_1}{2\nu_2}; \quad \dots \quad K_n = \frac{\ell_{n-1}}{n\nu_n}$$

уравнения (32) и (33) можно представить в следующей форме:

$$P_n = \frac{\beta_n(L)^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n(L)^n} \quad (35)$$

и

$$\mu(n) = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n \beta_n(L)^n}{1 + \sum_{n=1}^{n=N} \beta_n(L)^n} \quad (36)$$

Очевидно, правая часть уравнения (35) равна правой части уравнения (8), а правая часть уравнения (36) равна правой части уравнения (7). Таким образом мы доказали, что мольная доля, α_n , равна вероятности P_n при $t \rightarrow \infty$, а функция образования, \bar{n} , равна математическому ожиданию величины $\mu(n)$. Этот результат служит подтверждением правильности нашего подхода, поскольку само определение математического ожидания связано с понятием о среднем значении, а функция образования, \bar{n} , — не что иное как среднее значение величины n . Тогда, в соответствии с уравнением (34), значения констант устойчивости β_n и K_n определяются отношениями параметров ℓ_{i-1} и ν_i ($i = 1, 2, \dots, N$).

Таким образом, применяемый здесь вероятностный подход позволил вывести независимым путем уравнения (8) и (7), которые являются общепринятыми в координационной химии.

Очевидно, что когда каждая стадия общего процесса комплексообразования сопровождается изменением структуры сольватной оболочки, координационного числа или каких-либо других характеристик иона металла M^{IO} , то в соответствии с уравнениями (34 – 36) для описания поведения системы, состоящей из n комплексов: ML , ML_2 , ..., ML_n , необходимы n параметров $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$, чьи значения независимы друг от друга.

Существует, однако, ряд металло-лигандных систем, для которых доказано, что вышеупомянутые изменения происходят не на всех стадиях процесса комплексообразования, а лишь на одной или двух $^{IO-13}$. В этом случае, если эти стадии известны, то полученные здесь уравнения (32 – 34) позволяют получить корреляционные зависимости $\beta_n = f(n)$, которые связывают значения констант устойчивости комплексов металлов в данной металло-лигандной системе. Переведем некоторые из возможных корреляционных зависимостей.

I случай

Предположим, что процесс комплексообразования идет по такому механизму, при котором ступенчатое замещение молекул растворителя S в первой координационной оболочке иона металла M на лиганды L не сопровождается ни резким изменением структуры сольватной оболочки, ни изменением координационного числа или каких-либо других характеристик металла M . Это равносильно допущению, что: $l_0 = l_1 = l_2 = \dots = l_{N-1} = l$ и $\nu_1 = \nu_2 = \dots = \nu_N = \nu$.

Тогда: $l_i/\nu_i = l/\nu = a = const$ и константы устойчивости, согласно уравнению (34), получаются из рекуррентных зависимостей:

$$K_n = \frac{a}{n} \quad \text{и} \quad \beta_n = \frac{a^n}{n!} \quad (n = 1, 2, \dots, N). \quad (I)$$

Очевидно, что в данном случае имеем $\beta_n = f(a)$ и $K_n = f(a)$, т.е. константы устойчивости всех комплексов являются функцией одного параметра. В этом случае мольная доля комплекса, согласно уравнению (32), будет:

$$\alpha_n = P_n = \frac{\frac{a^n (L)^n}{n!}}{1 + \sum_{n=1}^N \frac{a^n (L)^n}{n!}}. \quad (I')$$

Легко видеть, что при $(L) = 1$ уравнение (I') превращается в хорошо известную в теории массового обслуживания формулу Эрланга [7].

II случай

Если допустим, что процесс комплексообразования протекает по такому механизму, что в одной и только одной i -той стадии процесса происходят резкие изменения структуры сольватной оболочки, либо изменение координационного числа или других характеристик иона металла M , то в терминах применяемого здесь формализма это означает, что параметры l_{i-1} и ν_i этой стадии будут отличны от параметров остальных стадий процесса. В зависимости от того, будет ли эта стадия первой, второй, третьей и т.д., можем выделить следующие частные случаи:

II-а случай

Изменения происходят на первой стадии процесса. Тогда l_0 и ν_1 первой стадии отличны от l_n и ν_n всех остальных стадий, или: $l_1 = l_2 = \dots = l_{N-1} = l$ и $\nu_2 = \nu_3 = \dots = \nu_N = \nu$, а $l_0 \neq l$ и $\nu_1 \neq \nu$. Положим $l/\nu = a = const$ и $l_0/\nu_1 = A \cdot a = const$. Тогда из уравнения (34) можем получить значения констант устойчивости $\beta_n = f(A, a)$ и

$K_n = f(A, a)$ всех комплексов как функцию двух параметров A и a .

II-б случай

Изменения происходят на второй стадии процесса. Тогда l_1 и ν_2 стадии отличны от l_n и ν_n всех остальных стадий, или: $l_0 = l_2 = l_3 = \dots = l_{N-1} = l$ и $\nu_1 = \nu_3 = \nu_4 = \dots = \nu_N = \nu$, а $l_1 \neq l$ и $\nu_2 \neq \nu$. Положим: $l/\nu = a = const$ и $l_1/\nu_2 = A \cdot a = const$. Тогда из уравнения (34) можем получить значения констант устойчивости $\beta_n = f(A, a)$ и $K_n = f(A, a)$ всех комплексов как функцию двух параметров A и a .

II-в случай

Изменения происходят на третьей стадии процесса. Это равносильно допущению: $l_0 = l_1 = l_2 = \dots = l_{N-1} = l$ и $\nu_1 = \nu_2 = \nu_4 = \dots = \nu_N = \nu$, а параметры третьей стадии l_2 и ν_3 связаны с l и ν неравенствами: $l_2 \neq l$ и $\nu_3 \neq \nu$. Положим $l/\nu = a = const$ и $l_2/\nu_3 = A \cdot a = const$. Тогда из уравнения (34) можем найти значения констант устойчивости $\beta_n = f(A, a)$ и $K_n = f(A, a)$ для всех комплексов в системе.

В табл. I представлены значения констант устойчивости K_n и β_n соответственно, полученные по уравнению (34) для всех вышеперечисленных случаев, а также для случая, когда изменения происходят на последней, N -той стадии процесса. При всех этих случаях функция образования (7), мольная доля (8) и функция закомплексованности (9) будут описываться двумя параметрами A и a соответственно, независимо от числа комплексов в растворе. Легко видеть, что зависимость (II-а) идентична недавно выведенному Михайловым уравнению, чья применимость доказана на экспериментальных данных для ряда металл-лигандных систем [14 - 20]. Очевидно, это уравнение является частным случаем семейства двухпараметрических зависимостей, представленных в табл. I.

III случай

Допустим, что параметры l_n всех стадий процесса равны, т.е.: $l_0 = l_1 = \dots = l_{N-1} = l$, а параметры ν_n меняются по следующему закону:

$$\nu_1 = \nu; \quad \nu_2 = \frac{\nu^2}{2}; \quad \dots; \quad \nu_n = \frac{\nu^n}{n}.$$

Тогда из уравнения (34) получаем:

$$K_1 = \frac{l_0}{\nu_1} = \frac{l}{\nu}; \quad \beta_1 = \frac{l}{\nu} = K_1$$

$$K_2 = \frac{l_1}{2\nu_2} = \frac{l}{\nu^2} = \frac{K_1}{\nu}; \quad \beta_2 = \frac{l^2}{\nu^3} = \frac{K_1}{\nu} \quad (III)$$

ТАБЛИЦА I

Значения констант устойчивости K_n и β_n , рассчитанные по уравнению (34) как функции характеристических параметров A и a данной металло-лигандной системы, для случая, когда изменение основных характеристик иона металла-комплексобразователя происходит на одной i -той стадии процесса

| Случай | Стадия | ступенчатые константы устойчивости | | | | | полные константы устойчивости | | | | |
|--------|--------|------------------------------------|-------|-------|-------|---------|-------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| | | K_1 | K_2 | K_3 | K_4 | K_N | β_1 | β_2 | β_3 | β_4 | β_n |
| II-a | I | Aa | a/2 | a/3 | a/4 | a/N | Aa | Aa ² /2! | Aa ³ /3! | Aa ⁴ /4!... | Aa ^N /N! |
| II-б | 2 | a | Aa/2 | a/3 | a/4 | a/N | a | Aa ² /2! | Aa ³ /3! | Aa ⁴ /4!... | Aa ^N /N! |
| II-в | 3 | a | a/2 | Aa/3 | a/4 | a/N | a | a ² /2! | Aa ³ /3! | Aa ⁴ /4!... | Aa ^N /N! |
| ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... | ... |
| II-N | N | a | a/2 | a/3 | a/4 | ...Aa/N | a | a ² /2! | a ³ /3! | a ⁴ /4! | Aa ^N /N! |

$$\text{и } K_n = \frac{\ell^{n-1}}{n \gamma^n} = \frac{\ell}{\gamma^n} = \frac{K_1}{\gamma^{n-1}}; \quad \beta_n = \frac{\ell^n}{\gamma^{\frac{n(n+1)}{2}}} = \frac{K_1^n}{\gamma^{\frac{n+1}{2}}}$$

Если положим $\gamma = 10^R$, где R - константа, то из выражения (III) для логарифма отношения K_n/K_{n+1} получим:

$$\log \frac{K_n}{K_{n+1}} = R, \quad \text{(III-a)}$$

а если положим $\gamma = 10^{2\sigma}$, где σ - константа, то для логарифма K_n получим:

$$\log K_n = \log K_1 - 2\sigma(n-1). \quad \text{(III-б)}$$

Легко видеть, что уравнение (III-a) является хорошо известной двухпараметрической формулой Дирсена и Силлена /21/, а уравнение (III-б) - двухпараметрической формулой, найденной Ван Панталеоном ван Эком /22/.

Следовательно, корреляционные зависимости Дирсена и Силлена /21/, Ван Панталеона ван Эка /22/, а также зависимость Михайлова /14 - 20/ являются частными решениями уравнения (34).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитый в настоящей работе стохастический подход для описания процесса комплексообразования в растворе дает возможность получить выражения для функции образования, мольной доли и функции закомплексованности, идентичные выражениям, полученным на основе закона действующих масс.

Получено в явном виде общее уравнение для вероятностей существования последовательных комплексов металлов в растворе как функции концентрации свободного лиганда.

Показано, что известные корреляционные зависимости Дирсена - Силлена, Ван Панталеона ван Эка, а также зависимость Михайлова являются частными решениями этого уравнения. Кроме того, вышеупомянутое уравнение дает возможность установить новые, до сих пор не известные корреляционные зависимости, связывающие значения констант устойчивости комплексов в данной металло-лигандной системе.

Мы считаем, что формализм марковских цепей, аппарат которого развит до совершенства, и применение которого оказалось весьма плодотворным в разных областях науки, открывает исключительно большие возможности для применения в области химии комплексов металлов. Здесь мы показали весьма ограниченное число примеров, подтверждающее правоту наших предположений.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. A. McQuarrie, "Stochastic Approach to Chemical Kinetics"
Vol. 8 of Suppl. Rev. Ser. in Appl. Probability, London, 1967
2. D. T. Gillespie, J. Comput. Phys., 22, 403 (1976)
3. J. S. Turner, J. Phys. Chem., 81, 2379 (1977)
4. D. T. Gillespie, J. Phys. Chem., 81, 2340 (1977)
5. J. Bjerrum, "Metal Amine Formation in Aqueous Solution",
P. Haas, Copenhagen, 1941
6. S. Froneous, Thesis, Lund, 1948
7. W. Feller, "An Introduction to Probability Theory and its
Applications", J. Willey & Sons Inc., N. Y., London, 1966
8. G. Nicolis and I. Prigogine, "Self-Organization in Non-
Equilibrium Systems", Willey Interscience, New York, 1977
9. J. G. Kemeny and J. L. Snell, "Finite Markov Chains"
D. van Nostrand Co. Inc., London, New York, 1960
10. S. Ahrland, Struct. Bonding (Berlin), 15, 167 (1973)
11. N. O. Björk, Thesis, Lund, 1975
12. S. Ahrland and N. O. Björk, Coord. Chem. Rev., 16, 115 (1975)
13. S. Ahrland and N. O. Björk, Acta Chem. Scand., 30, 265 (1976)
14. M. H. Mihailov, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 107 (1974)
15. M. H. Mihailov, V. Ts. Mihailova and V. A. Khalkin,
J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 115 (1974)
16. M. H. Mihailov, V. Ts. Mihailova and V. A. Khalkin,
J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 121 (1974)
17. M. H. Mihailov, V. Ts. Mihailova and V. A. Khalkin,
J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 127 (1974)
18. M. H. Mihailov, V. Ts. Mihailova and V. A. Khalkin,
J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 133 (1974)
19. M. H. Mihailov, V. Ts. Mihailova and V. A. Khalkin,
J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 141 (1974)
20. M. H. Mihailov, V. Ts. Mihailova and V. A. Khalkin,
J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 144 (1974)
21. D. Dyresen and L. G. Sillen, Acta Chim. Scand., 7, 663 (1953)
22. C. L. Van Panthaleon van Eck, Rec. trav. chim. Pays-Bas.,
72, 529 (1953)

Рукопись поступила в издательский отдел
4 декабря 1978 года.