

$E(\text{com}), pE(M)$ – енергії системи **I** (или аналогічного фрагмента системи **II**) і свободних комплексов M^+ і катіона M^+ , відповідно. Даний тип залежності завжди має мінімум при некоторому проміжному значенні n_{min} . Наявність мінімуму в основному обумовлено візростанням отгалкивання ВС катіонів з візростанням їх числа. Состав системи **I** в точці n_{min} являється найбільш устойчивим. В даному випадку $n_{\text{min}}=4$ для Na і K, найближчий по енергії состав має $n=5$. Максимальне число ВС катіонів, удерживаемое комплексом хрома в системі **I**, равно 6.

На рис. 1, б представлена залежність енергії утворення зовнішнесферної катіонної оболонки E_{ex} для ідентичних фрагментів системи **II**. Незважаючи на те, що друга КС здесь содержит 15 катіонів в Na-системі і 12 катіонів в K-системі, енергетичний мінімум відповідає $n_{\text{min}}=4$ і 5 в Na- і K-системах відповідно. При цьому, для останньої найближчим по енергії до составу, відповідующому мінімуму, являється состав с $n=4$, т.е. радикального зміщення мінімуму при переході від системи **I** до системи **II** не произошло. Это объясняет соответствие (на качественном уровне) расчетных параметров, полученных в системах типа **I**, их экспериментальным аналогам и позволяет рассматривать выводы, основанные на исследовании систем **I**, в качестве обоснованной первичной оценки.

В отличие от систем типа **I** в системах **II** становится возможным прямой расчет энергий взаимодействия зовнішнесферної оболонки з комплексом і остальною частиною системи. Если энергия взаимодействия ВС оболонки з комплексом превышает энергию ее взаимодействия с внешним окружением, можно говорить о наличии в системе такого динамического равновесия, которое обеспечивает существование достаточно стабильных комплексов определенных частиц определенного ВС состава. Необходимые расчетные данные представлены ниже.

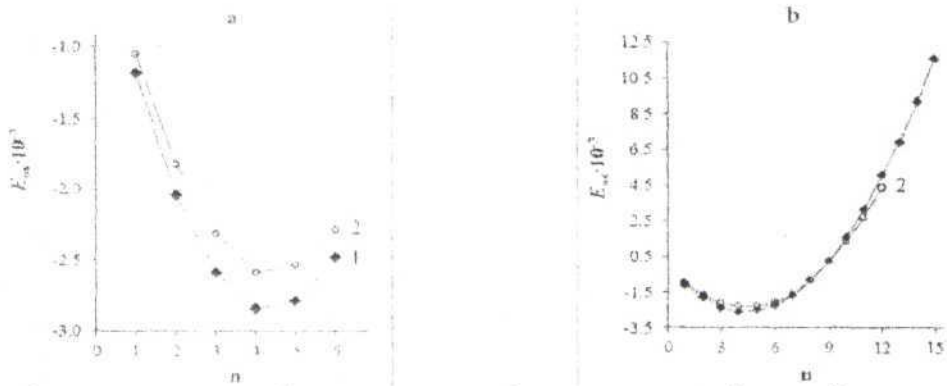


Рисунок 1 – Залежність енергії утворення зовнішнесферної катіонної оболонки E_{ex} комплексу $[CrCl_6]^{3-}$ від числа ВС катіонів n : а – в системі **I**, б – в системі **II**; 1- Na, 2- K (кДж/моль)

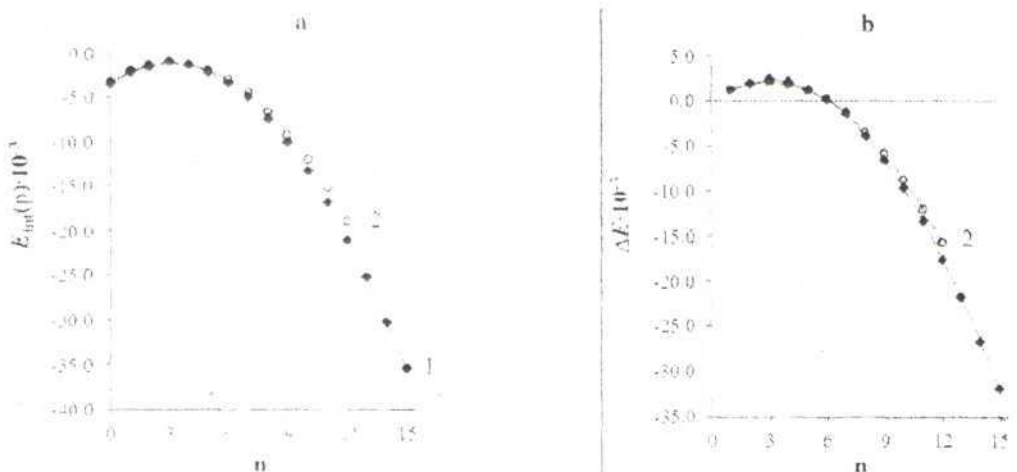


Рисунок 2 – Залежності енергії $E_m(n)$ (а) і ΔE (б) від числа ВС катіонів фрагмента $nM^+[CrCl_6]^{3-}$; 1- Na, 2- K (кДж/моль)

На рис. 2, а показана залежність енергії взаємодії $E_m(n)$ фрагмента $nM^+[CrCl_6]^{3-}$ з зовнішнім середовищем від числа ВС катіонів n (система **II**). Енергія цього взаємодії мінімальна (по модулю) при $n=3$, найближче по величині енергії значення n равно 4. Таким образом, состав указанного фрагмента, при котором взаимодействие с окружением минимально ($n=3, 4$), близок к наиболее устойчивым составам ($n=4, 5$).

Наконец, рассмотрим зависимость величины ΔE , представленную на рис. 2б. Она получена следующим образом. Вначале рассчитаны два типа энергии взаимодействия ВС катіонної оболонки (M_n):

1) энергия взаимодействия с комплексом $E_m(nM^+\text{com})$;

2) энергия взаимодействия с оставшейся частью системы **II** $E_m(nM^+\text{rest})$. Приведенная на рис. 2б величина ΔE равна разности этих энергий.