

УДК 539.196 + 543.422

**ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПО ИК-СПЕКТРАМ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ В СЛУЧАЕ
САМОАССОЦИИ ДОНОРА ПРОТОНА**

Валиев Э.В., Шейх-Заде М.И.

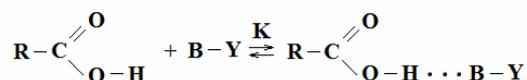
*РВУЗ «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь, Украина
E-mail: envervaliyev@ukr.net*

Теоретически рассмотрена реакция образования комплексов с водородной связью при наличии самоассоциации донора протона. Получены и проанализированы графики зависимостей ϵ_K от γ , K , C_0^d , K_d . Выявлены условия эксперимента, при которых ϵ_K может быть получена со значением меньшим, чем заранее заданная величина ϵ .

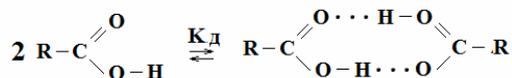
Ключевые слова: водородная связь, донор протона, акцептор протона, константа равновесия, относительная погрешность, самоассоциация.

ВВЕДЕНИЕ

Для определения термодинамических характеристик образования комплексов с водородной связью (ВС) широко применяется ИК-спектроскопия. При этом стремятся работать с разбавленными растворами в инертных средах, чтобы изучаемый процесс образования комплексов с ВС был единственным. Однако, в силу ряда причин, добиться этого на практике удается не всегда и в этих случаях в растворе имеется конкурирующий процесс самоассоциации донора протона. Типичным примером такой ситуации являются системы донор-акцептор протона, в которых в качестве донора протона выступают карбоновые кислоты. В этом случае наряду с исследуемым равновесием



имеет место конкурирующее равновесие



самоассоциации донора протона с образованием циклических димеров.

Задачей данной работы являлось изучение влияния γ на величину ε_K при наличии в растворе конкурирующего равновесия (2) с целью выявления условий эксперимента, при которых ε_K будет меньше заранее заданной величины ε .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК-спектры поглощения снимались на приборах ИКС-22 и SPECORD IR-75. Для калибровки использовались значения волновых чисел основных полос в спектре тонкой пленки полистирола (2924, 1603, 1495, 1154, 1028, 906 и 700 обратных сантиметров). Спектры растворов снимались в кюветах из монокристалльного материала KRS-5 (TlI-TlBr). Температурные измерения спектров поглощения проводили в специальной термостатируемой ячейке с окнами из материала KRS-5.

Изменение энтальпии ΔH и энтропии ΔS процесса (1) можно найти из температурной зависимости константы равновесия K этого процесса. При этом погрешности в значениях ΔH и ΔS будут зависеть от погрешностей в значениях K , полученных из ИК-спектров. Описание ряда факторов, влияющих на точность спектрофотометрического количественного анализа проведено, например, в работах [1,2]. В работе [3] рассмотрено влияние соотношения $\gamma = C_0^b/C_0^a$ между исходными концентрациями донора C_0^a и акцептора C_0^b протона на относительную погрешность ε_K константы равновесия процесса (1) при отсутствии самоассоциации донора протона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Константа равновесия процесса (1) с учетом конкурирующего процесса (2) имеет вид:

$$K = \frac{C_0^a - C^a - 2 \cdot K_d \cdot (C^a)^2}{C^a \cdot [(\gamma - 1) \cdot C_0^a + C^a + 2 \cdot K_d \cdot (C^a)^2]}, \quad (3)$$

где C^a – концентрация свободных молекул донора протона, K_d – константа димеризации донора протона. Выражение для ε_K , полученное из (3), имеет вид:

$$\varepsilon_K = \frac{\gamma \varepsilon_1 + (1 - \alpha - \beta)^2 - \gamma(1 - \beta) \varepsilon_2 + \gamma(1 - \alpha - \beta) \varepsilon_3 + \gamma \beta \varepsilon_4}{(1 - \alpha - \beta) \cdot [\gamma - (1 - \alpha - \beta)]}, \quad (4)$$

где $\alpha = C^a/C_0^a$, $\beta = C_d/C_0^a$, $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ – соответственно относительные погрешности величин C_0^a, C^a, C_0^b, C_d (C_d – концентрация димеров донора протона).

Определение условий эксперимента, при которых ε_K как функция от γ будет минимальна или меньше заранее заданной величины ε , проводили решением уравнения (4) и построением семейства графиков зависимости ε_K от γ для фиксированных значений C_0^a, K_d и K . Необходимые для этого значения C^a находились из уравнения (3) при заданных значениях C_0^a, γ, K, K_d . Для расчетов необходимо также задать значения ε_i . Как и в работе [3], мы приняли $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 0,01$; $\varepsilon_2 = 0,05$. Обоснование этих оценок приведено в [3]. Для ε_4 мы приняли $\varepsilon_4 = 0,05$, что на практике является нижним пределом.

Полученные таким образом графики зависимостей ε_K от γ для нескольких значений K при фиксированных значениях C_0^a и K_d приведены на рис.1. Аналогичные зависимости получены для значений C_0^a и K_d в интервалах $0,001 \leq C_0^a \leq 0,025$ моль/л ; $150 \leq K_d \leq 6500$ л/моль.

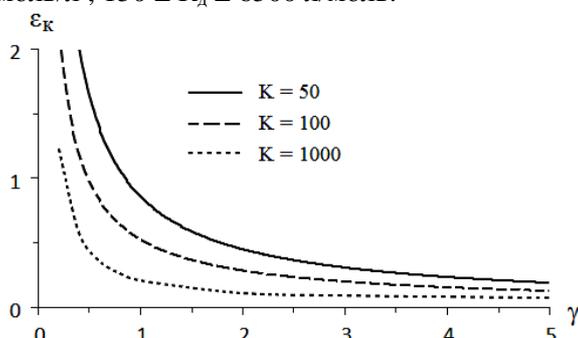


Рис. 1. Графики зависимостей ε_K от γ . $C_0^a = 0,005$ моль/л. $K_d = 500$ л/моль.

Как видно из рис.1, при $\gamma < 1$ величина ε_K резко возрастает для всех значений K ; особенно велики значения ε_K для малых K . Возможные причины такого поведения ε_K рассмотрены в [3]. Сравнение результатов данной работы и работы [3] показывает, что в случае самоассоциации донора протона значения ε_K имеют большее значение (при тех же значениях C_0^a и K). Эта разница весьма существенна при малых K . Только при $K > K_d$ и $\gamma \geq 5$ значения ε_K становятся сопоставимыми для двух случаев ($K_d = 0$ и $K_d > 0$).

Из рис.1 можно видеть, что значения ε_K зависят и от самой величины K . На рис.2 графики таких зависимостей приведены для нескольких значений γ при фиксированных значениях C_0^a и K_d .

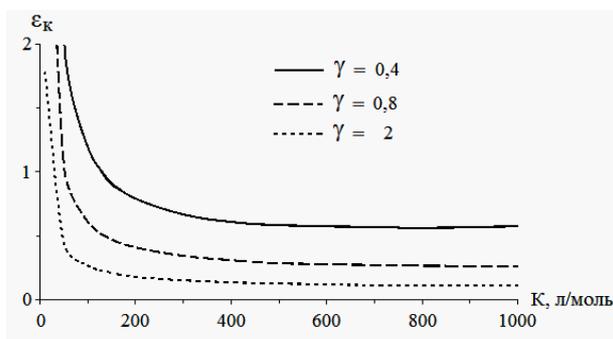


Рис. 2. Графики зависимостей ε_K от K . $C_0^a = 0,005$ моль/л. $K_d = 500$ л/моль.

Рисунки 1 и 2 демонстрируют, что за счет выбора значений γ можно свести величину ε_K до приемлемо малого значения.

Анализ полученных результатов показал, что ε_K зависит также от C_0^a и K_d . Графики зависимостей ε_K от C_0^a приведены на рис.3 для нескольких значений K при фиксированных значениях γ и K_d .

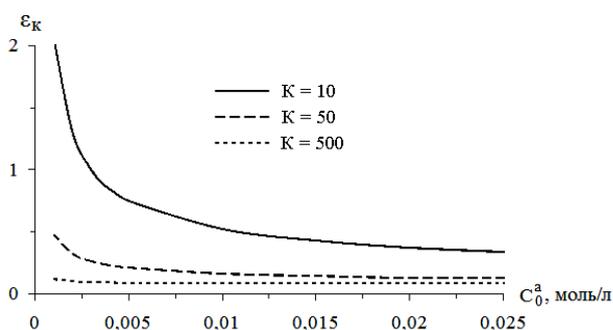


Рис. 3. Графики зависимостей ε_K от C_0^a . $\gamma = 5$, $K_d = 500$ л/моль.

Как видно из этих графиков, значения ε_K растут с уменьшением C_0^a , особенно при малых K . Поэтому для получения приемлемых значений ε_K нужно использовать возможно большие значения C_0^a , которые, однако, могут быть ограничены сверху, например, растворимостью донора протона при данной температуре, значением оптической плотности в максимуме аналитической полосы, применимостью положений теории разбавленных растворов или другими причинами.

На рис.4 приведены зависимости ε_K от K_d для нескольких значений γ при заданных значениях C_0^a и K .

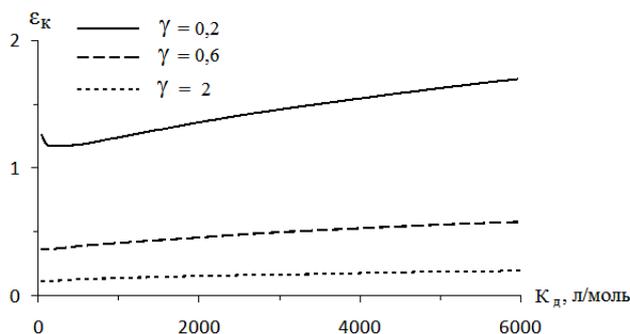


Рис. 4. Графики зависимостей ε_K от K_d . $C_0^a = 0,005$ моль/л. $K = 500$ л/моль.

Из рис.4 можно видеть, что: 1 – для всех γ ε_K растет при увеличении K_d ; 2 – ε_K неприемлемо велики для всех значений K_d при $\gamma < 3$.

Полученные результаты позволяют построить графики зависимостей ε_K от γ , K , C_0^a , K_d для каждого конкретного случая и выявить условия эксперимента, при которых величина ε_K может быть сведена до практически достижимого минимума для заданной пары донор-акцептор протона. В частности, при $K > K_d$ для получения значений $\varepsilon_K \approx 8 \div 10$ % необходимо использовать значения $\gamma > 5$. Аналогичные

результаты можно получить для любого донора протона с учетом соответствующего выражения для K_d .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты дают возможность выбрать условия эксперимента, при которых величину ϵ_K можно свести до заранее заданного приемлемо малого значения в случае сомоассоциации донора протона.

Список литературы

1. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1976. – 376 с.
3. Валиев Э.В., Шейх-Заде М.И. О минимизации относительной погрешности спектрофотометрического определения константы равновесия образования комплексов с водородной связью/ Э.В. Валиев, М.И. Шейх-Заде // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия» – 2012. – т.25(64). – №2. – С.224–227.

Валієв Е.В. Про відносну похибку визначення по ІЧ-спектрах константи рівноваги утворення комплексів з водневим зв'язком у випадку самоасоціації донора протона / Е.В. Валієв, М.І. Шейх-Заде // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 2. – С. 211-215.

Теоретично розглянута реакція утворення комплексів з водневим зв'язком за наявності самоасоціації донора протона. Отримані і проаналізовані графіки залежностей ϵ_K від γ , K , C_0^a , K_d . Виявлено умови експерименту, при яких ϵ_K може бути отримана зі значенням меншим, ніж заздалегідь задана величина ϵ .

Ключові слова: водневий зв'язок, донор протона, акцептор протона, константа рівноваги, відносна похибка, самоасоціація.

Valiev E.V. The relative error in the IR spectra determination of the equilibrium constant of complexes formation with a hydrogen bond in the case of proton donor self-association / E.V. Valiev, M.I. Sheikh-Zade // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No. 2. – P. 211-215.

Theoretically considered reaction of hydrogen-bonded complexes in the presence of self-association of the proton donor. Obtained and analyzed graphs of ϵ_K versus γ , K , C_0^a , K_d . Identify conditions of the experiment in which ϵ_K can be obtained with a value less than the predetermined value.

Keywords: hydrogen bond, proton donor, proton acceptor, the equilibrium constant, the relative error, self-association.

Поступила в редакцію 19.05.2013 г