

УДК 539.196:543.422

О МИНИМИЗАЦИИ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПОГРЕШНОСТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

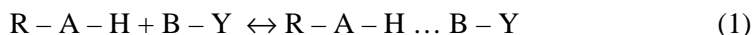
Валиев Э.В., Шейх-Заде М.И.

*РВУЗ «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь, Украина
E-mail: envervaliev@rambler.ru*

Рассмотрена реакция образования комплексов с водородной связью при отсутствии самоассоциации донора протона. Получены и проанализированы графики зависимостей ϵ_K от $\gamma = C_0^B/C_0^A$, K , C_0^A . 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.

ИК спектрофотометрия широко применяется при исследовании спектроскопических и термодинамических характеристик молекулярных систем с водородной связью (ВС). Обычно при исследовании таких систем стремятся работать с разбавленными растворами в инертных растворителях, чтобы изучаемое равновесие



было единственным.

Изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS процесса (1) находятся из температурной зависимости константы равновесия K этого процесса. Поэтому погрешности (ошибки) в найденных таким образом значениях ΔH и ΔS будут зависеть от погрешностей в определении значений K . Анализ ряда факторов, влияющих на точность спектрофотометрического измерения величины K , проведен, например, в [1-3].

Задачей данной работы являлось изучение влияния 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) с целью минимизации этой погрешности.

Константа равновесия процесса (1), с учетом уравнений баланса для донора и акцептора протона, определяется выражением:

$$K = (C_0^A - C^A) / \{C^A \cdot [(\gamma - 1) \cdot C_0^A + C^A]\}, \quad (2)$$

где C^A – концентрация свободных молекул донора протона. Выражение для ϵ_K , полученное из (2), имеет вид:

$$\varepsilon_K = [\gamma \cdot \varepsilon_1 + |(1 - \alpha)^2 - \gamma| \cdot \varepsilon_2 + |\gamma \cdot (1 - \alpha)| \cdot \varepsilon_3] / [(1 - \alpha) \cdot (\gamma - 1 + \alpha)], \quad (3)$$

где $\alpha = C^a / C_0^a$, ε_1 , ε_2 , ε_3 – соответственно относительные погрешности величин C_0^a , C^a , C_0^b .

С точки зрения математики минимизация ε_K сводится к нахождению с применением методов дифференциального исчисления условий минимума функции (3) в зависимости от γ . Однако, может оказаться, что найденные таким образом значения γ , будет невозможно реализовать в реальном эксперименте по тем или иным причинам. Поэтому найдем оптимальные условия для измерения K другим путем. Зададим исходные значения ε_i и найдем условия, при которых ε_K будет минимальна или меньше заранее заданной величины ε . Для этого можно численными методами решить уравнение (3) и построить семейство кривых, выражающих зависимость ε_K от γ для заданных значений C_0^a и K . Необходимые для этого значения C^a можно найти из решения уравнения (2) при тех же значениях C_0^a и K . Для расчетов необходимо задать также значения ε_i . Произведем оценки этих величин. ε_1 и ε_3 характеризуют относительную погрешность составления C_0^a и C_0^b соответственно и зависят от чистоты веществ и растворителя, от погрешности методики приготовления раствора. Практически нетрудно получить значения $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 0,01$. Величина ε_2 характеризует относительную погрешность спектрофотометрического измерения C^a и зависит от многих факторов [1–3] и, в лучшем случае, может иметь значение примерно 0,05. Эти оценки для ε_i и были использованы для расчетов.

На рис.1 приведены полученные графики зависимостей ε_K от γ для нескольких значений K .

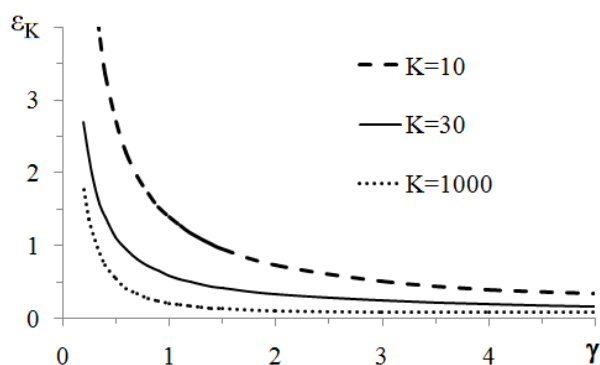


Рис. 1. Графики зависимостей ε_K от γ . $C_0^a = 0,005$ моль/л.

Из рис.1 можно видеть, что при $\gamma < 1$ величина ε_K резко возрастает для всех значений K ; особенно велики значения ε_K для малых K . Большие значения ε_K при $\gamma < 1$ могут быть обусловлены (при прочих равных условиях) тем, что в этих случаях концентрации комплексов с ВС будут малы и ошибки измерения этих концентраций будут давать большой вклад в ε_K , а также и тем, что в этих случаях

возможно образование комплексов с ВС иного состава, чем 1:1 и равновесие (1) уже не будет единственным. В [4] при исследовании состава комплексов с ВС пентахлорфенола с триэтиламинем в растворе CCl_4 показано, что при $\gamma \geq 1$ имеются только комплексы состава 1:1, при $0,55 < \gamma < 1$ имеются также комплексы состава 2:1, при $\gamma < 0,55$ образуются и комплексы состава 3:1. Таким образом, использование значений $\gamma > 1$ позволяет реализовать в растворе только комплексы с ВС состава 1:1, а также уменьшить значение ϵ_K до приемлемо малой величины.

Как видно из рис.1, значения ϵ_K зависят и от самой величины K . В более удобном для анализа виде графики зависимостей ϵ_K от K приведены на рис.2 для нескольких значений γ .

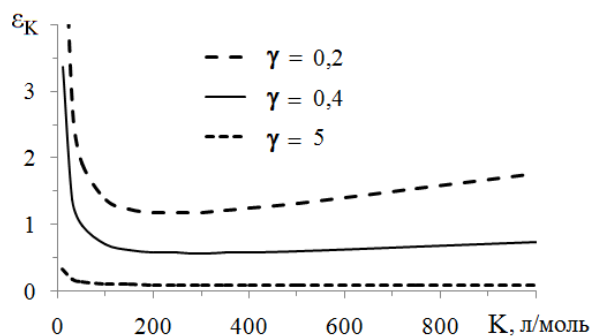


Рис. 2. Графики зависимостей ϵ_K от K . $C_0^a = 0,005$ моль/л.

Из рисунков 1 и 2 можно получить условия, при которых величину K можно определить с заранее заданным значением ϵ_K . Например, для значений K в интервале 100-1000 л/моль (что соответствует широкому набору доноров и акцепторов протона) для получения $\epsilon_K \approx 8 - 10$ % необходимо использовать значение $\gamma \approx 5$.

Значения ϵ_K могут зависеть еще и от C_0^a . На рис.3 приведены графики зависимостей ϵ_K от C_0^a для нескольких значений K при значении $\gamma = 5$.

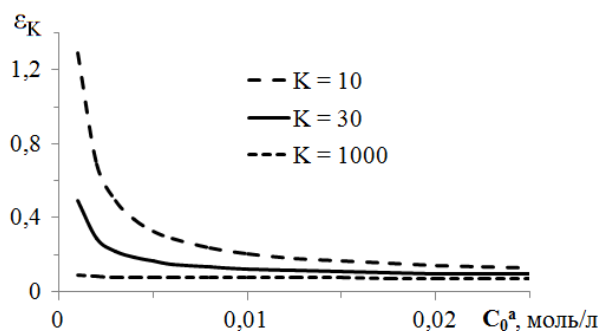


Рис. 3. Графики зависимостей ϵ_K от C_0^a . $\gamma = 5$ для всех K .

Как видно из этих графиков, с уменьшением C_0^a значение ϵ_K растет, особенно при малых K . Поэтому для получения малых значений ϵ_K нужно использовать возможно большие значения C_0^a , при которых, однако, еще нет самоассоциации донора протона.

ВЫВОД

На основании проведенного анализа зависимостей ϵ_K от γ , K , C_0^a выявлены условия эксперимента, при которых величину ϵ_K можно свести до заранее заданного приемлемо малого значения.

Список литературы

1. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Смит А. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
2. Булатов М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1976. – 376 с.
3. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе / Кесслер И. – М.: Мир, 1964. – 287 с.
4. Gramstad T. Studies of hydrogen bonding. Path III. Intermolecular hydrogen bond association between nitrogen compounds and methanol, phenol, α -naphthol and pentachlorophenol / T. Gramstad // Acta Chem. Scand. – 1962. – Vol.16, № 4. – P. 807.

Валієв Е.В. Про мінімізацію відносної похибки спектрофотометричного визначення константи рівноваги утворення комплексів з водневим зв'язком / Е.В. Валієв, М.І. Шейх-Заде // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2012. – Т. 25 (64), № 2. – С. 224-227.

Розглянуто реакція утворення комплексів з водневим зв'язком при відсутності самоасоціації донора протона. Отримано та проаналізовано графіки залежностей ϵ_K від $\gamma = C_0^b/C_0^a$, K , C_0^a . Виявлені умови експерименту, при яких ϵ_K може бути отримана із значенням менше, ніж заздалегідь задана величина ϵ .
Ключові слова: воднева зв'язок, донор протона, акцептор протона, константа рівноваги, відносна похибка.

Valiev E.V. The minimization of the relative error of the spectrophotometric definition of the equilibrium constant of formation of complexes with hydrogen bond / E.V. Valiev, M.I. Sheikh-Zade // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2012. – Vol. 25 (64), No. 2. – P. 224-227.

We consider the reaction of hydrogen-bonded complexes in the absence of proton donor self-association. Obtained and analyzed from the plots of the ϵ_K $\gamma = C_0^b/C_0^a$, K , C_0^a . Determined experimental conditions under which ϵ_K can be obtained with a value less than the predetermined value ϵ .

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

Поступила в редакцію 12.05.2012 г.