

УДК 541.8

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АССОЦИИИ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Кричмар С.И., Херсонский национальный технический университет

УДК 541.8

**THERMODYNAMIC THEORY OF ASSOCIATION
IN THE WATER SOLUTIONS**

Krichmar S.I., Kherson State Technical University

В биологических жидкостях неизбежно образуются ассоциаты, состоящие из крупных органических молекул. Показано, что термодинамические расчёты, полученные для цепочечной ассоциации в разбавленных растворах, когда константа равновесия реакции присоединения мономера к ассоциату не превышает 250 моль^{-1} , в приближении пригодны для любого типа ассоциации. В этом случае в расчетах вкладом реакции образования ассоциатов, начиная с димера, можно пренебречь. Агрегационное число равно отношению концентрации в пересчёте на мономер к концентрации равновесного раствора.

Ключевые слова: уточнённая термодинамическая модель, произвольные ассоциаты

In the biological liquids the associate's are inevitably produced, and associates consist of the large organic molecules. It is shown that the thermodynamic calculations obtained for the chain association in the dilute solutions, at the time when the equilibrium constant of a reaction of monomer addition to the associate is no more than 250 mole^{-1} , so the thermodynamic calculations in the approximation are suitable for any type of association. In this case, in the calculations we can neglect the forming associates reaction contribution starting from the dimer. Aggregation number is equal to the ratio of the monomer concentration to the concentration of the equilibrium solution.

Keywords: the refined thermodynamic model, arbitrary associates

В биосистемах, включающих биологические жидкости неизбежно образование ассоциатов, состоящих из крупных органических молекул в воде. В работах [1, 2, 3] приведена термодинамическая модель цепочечной ассоциации однотипных молекул. Идея состоит в том, что ассоциат увеличивается за счёт присоединения мономера к концу цепочечной молекулы. Согласно этой теории средняя концентрация ассоциированных молекул в разбавленном растворе \bar{N} (мольные доли) равна

$$\bar{N} = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_m, \quad (1)$$

где нижние индексы у N – число молекул в ассоциате. Отметим, что отношение концентрации мономера в отсутствии ассоциации к концентрации в растворе с ассоциатами есть агрегационное число a ,

$$a = \frac{1}{\bar{N}}. \quad (2)$$

Задача исследования – показать, что с достаточной точностью можно считать расчёты по этой теории пригодными для произвольного типа ассоциирования.

Умножив концентрацию мономера в растворе на агрегационное число получим значение исходной начальной концентрации N

$$N = aN_1. \quad (3)$$

Между ассоциатом M_m и мономером M_1 ассоциирование происходит по реакции:



Константа равновесия этой реакции равна

$$k = \frac{N_m}{N_1 \cdot N_{m-1}} \quad (5)$$

Например, при образовании димера:

$$k = \frac{N_2}{N_1^2} \quad (6)$$

Для произвольной реакции

$$K_n = k^n = \frac{N_n}{N_1^n}, \quad (7)$$

где n целое число. Или

$$k^{A-1} = \frac{\bar{N}}{N_1^A}, \quad (8)$$

С учетом сказанного формула (1) может быть представлена в виде:

$$\bar{N} = N_1 + kN_1^2 + k^2N_1^3 + \dots + k^{m-1}N_1^m \quad (9)$$

Умножим (9) на k и прибавим к левой и правой части 1. Тогда, так как ряд есть геометрическая прогрессия, имеем

$$k \cdot \bar{N} + 1 = 1 + kN_1 + k^2N_1^2 + \dots + k^mN_1^m = \frac{(k \cdot N_1)^m - 1}{k \cdot N_1 - 1}, \quad (10)$$

Здесь m число молекул мономера, составляющее наибольший ассоциат.

При $kN_1 < 1$, $N_1 < 1$ и $m \rightarrow \infty$, получим

$$k\bar{N} + 1 \approx \frac{1}{1 - kN_1}, \quad (11)$$

С учётом 2

$$k = a \quad (12)$$

При $kN_1 = 1 + \Delta$ $\Delta \rightarrow 0$, представив $kN_1 = 1 - \Delta$. $(kN_1)^m \approx 1 + m\Delta$,

получим

$$k\bar{N} + 1 \approx m_{\checkmark}. \quad (13)$$

В этом случае максимальное значение $m \approx 2$.

Для более общего случая агрегации введём коэффициенты активности для реакций, в которых не участвует мономер типа

$$M_2 + M_3 = M_5 \quad (14)$$

В общем виде

$$M_m + M_m = M_{n+m} \quad (15)$$

Теперь (1) предстанет таким образом:

$$k \cdot \bar{N} + 1 = \frac{(k \cdot N_1)^m - 1}{k \cdot N_1 - 1} + \gamma \left[(kN_1)^4 + (kN_1)^5 \right] + \lambda \left[(kN_1)^6 + (kN_1)^7 + (kN_1)^8 \right] + \dots, \quad (16)$$

где γ коэффициент активности для реакций с димером

$$M_2 + M_n = M_{n+2}. \quad (17)$$

а λ – с тримером

$$M_3 + M_n = M_{n+3}. \quad (18)$$

Для $kN_1 < 1$ ряд 16 сходится. При $kN_1 \geq 1$ – расходится. Однако, если $kN_1 = 1 + \Delta$ сумма обрывается на $k\bar{N} + 1 \approx m_{\wedge}$.

Если $k \cdot N_1 < 0,5$, а значения γ и $\lambda \leq 1$, то членами со степенями выше второй в 16 можно пренебречь и 16 упрощается до

$$k \cdot \bar{N} + 1 \approx \frac{1}{1 - kN_1} \quad \bar{N} - k\bar{N}N_1 - N_1 = 0, \quad k = \frac{N_1 - \bar{N}}{N_1} \quad (19)$$

$$k = \frac{N - 2\bar{N}}{N(N - \bar{N})} = \frac{1 - 2\bar{N}/N}{(N - \bar{N})} \quad (20)$$

Молекулярная масса большинства красителей составляет порядка $(4-7) \times 10^2$ г/моль. Если концентрация водного раствора 1 г/л, то для $kN_1 \approx 0,5$, $k \approx 250$. По-видимому, реальные значения её не превосходят, а заметно меньше. Поэтому (19) достаточно точная формула и реакции 17 и 18 можно не учитывать. Тогда в приближении

$$\bar{N} \approx N_1, \quad a = \frac{N}{N}. \quad (21)$$

Вывод. Таким образом, показано, что термодинамические расчёты, полученные для цепочечной ассоциации в разбавленных растворах в приближении пригодны для любого типа ассоциации. В заключении отметим, что для эксперимента с изучением ассоциации красители подходят особенно потому, что оптическая плотность, пропорциональна концентрации. Измерение оптической плотности легко доступно для измерений. В максимуме поглощения она в основном зависит от концентрации мономера [4].

Литература

1. Пригожин, И. Химическая термодинамика. / И. Пригожин, Р. Дефэй. – М. : Изд-во БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 533 с.
2. Кричмар, С.И. Термодинамическая модель ассоциации красителей в жидких растворах / С.И. Кричмар // Журн. физической химии. – № 1. – 1981. – С. 2669–2670.
3. Кричмар, Спектрофотометрический метод определения цепочечной ассоциации красителей в растворах / Кричмар С.И., Каблова М.С., Луняка К.В. // Вопросы химии и химической технологии. – 1984. – Вып. 74. – С. 20–23.
4. Кричмар, С.И. Определение размеров ассоциатов молекул красителей по оптической плотности разбавленных жидких растворов / С.И. Кричмар // Вестник ХНТУ. – 2002. – №3(16). – С.171–173.

Сведения об авторах

Кричмар Савва Иосифович, профессор кафедры энергетике, электротехники и физики, доктор химических наук, профессор, Херсонский национальный технический университет, Херсон, Бериславское шоссе 24, тел. (0552)51-35-13, savakrichmar@gmail.com. Научные интересы: физическая химия, электрохимия, инструментальные методы химического анализа.