

I та амід II), добре узгоджуються з отриманими експериментально.

Автори висловлюють подяку В.І. Зарко за надання зразків титано- та алюмокремнезему.

РЕЗЮМЕ. Методом ИК-спектроскопии исследовано влияние природы поверхности высокодисперсных оксидов (кремнезема А-300, титано- и алюмокремнезема) на адсорбцию белка бычьего сывороточного альбумина (БСА) при разных значениях pH раствора (2.5, 4.8, 7.0). По данным анализа ИК-спектров установлено, что при pH 4.8 (изоэлектрическая точка (ИЭТ) БСА) во всех случаях процесс сопровождается образованием сильной водородной связи между свободными силанольными группами поверхности и карбоксильными и аминокруппами адсорбированного белка. Снижение величины предельной адсорбции для белка при pH 2.5 и 7.0 для каждого из оксидов и степени покрытия их поверхности БСА свидетельствует о зависимости процесса от особенностей структуры оксида и pH. На основе анализа полос поглощения амид I и амид II в ИК-спектрах оксидов с адсорбированным альбумином рассмотрены изменения в пространственном размещении белка на поверхности твердой фазы в зависимости от pH.

SUMMARY. The effect of surface structure of ultra-fine silicas (silica A-300, titania/silica and alumina/silica) on adsorption of bovine serum albumin (BSA) was studied at various solution pH values (2.5, 4.8, 7.0). To the IR spectra show that the adsorption at pH 4.8 (isoelectric point (IEP) of BSA) was accompanied by the formation of strong hydrogen bonds between free surface silanol groups and carboxil and amino groups of adsorbed protein molecules. Decrease in the plateau adsorption and surface coverage by BSA at pH 2.5 and 7.0 observed for all oxides confirm dependence of the adsorption upon surface structure and pH value. Changes in protein space location at solid surface depending on pH are discussed on the basis of analysis of such absorption bands as amid I and amid II.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка
НАН України, Київ

Надійшла 24.07.2009

УДК 541.132.4+541.45+541.133

В.В. Стецик

КОНЦЕНТРАЦІЇ ПРАКТИЧНО ГРАНИЧНОГО СТУПЕНЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ КИСЛОТ ТА ОСНОВ У РОЗЧИННИКАХ З АВТОПРОТОЛІЗОМ

Досліджено залежність концентрації, при якій досягаються практично граничні ступені електролітичної дисоціації нейтральних кислот (основ) та сольволізу йонів, від констант дисоціації кислот (основ) та констант

© В.В. Стецик, 2010

1. Галаган Н.П., Настасієнко Н.С., Гриценко І.В. та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. -2004. -2, вип. 2. -С. 597—608.
2. Andrade J.D., Hlady V.L., Van Vagenen R.A. // Pure and Appl. Chem. -1984. -56, № 10. -Р. 1345—1350.
3. Воронін Є.П., Пахлов Є.М., Власова Н.М. та ін. // Фарм. журн. -1999. -№ 4. -С. 61—63.
4. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. -М.: Мир, 1986.
5. Тарасевич Ю.И., Смирнова В.А., Монахова И.Л. // Коллоид. журн. -1979. -XL. -Вып. 6. -С. 1214—1216.
6. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. -М.: Высш. шк., 1973.
7. Кочетов Г.А. Практическое руководство по энзимологии. -М.: Высш. шк., 1980.
8. Пахлов Е.М. // Химия, физика и технология поверхности. -2008. -Вып. 11—12. -С. 271—283.
9. Чуйко А.А., Власова Н.Н., Давиденко Н.К. и др. // Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. -Киев: Наук. думка, 2003. -С. 116—152.
10. Gun'ko V.M., Nychiporuk Y.M., Zarko V.I. et al. // Appl. Surf. Sci. -2007. -253. -Р. 3215—3230.
11. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Voronin E.F. et al. // Langmuir. -2002. -581. -Р. 581—596.
12. Gun'ko V.M., Klyueva A.V., Levchuk Y.N. et al. // Adv. in Colloid and Interface Sci. -2003. -105. -Р. 201—328.
13. Gray J.J. // Current Opinion in Structural Biology. -2004. -14. -Р. 110—115.
14. Соркина Д.А., Залевская И.Н. Структурно-функциональные свойства белков. -Киев: Выща шк., 1989.
15. Чиргадзе Ю.Н. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. -М.: Наука, 1965.
16. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. -М.: Мир, 1969.
17. Клименко Н.Ю., Галаган Н.П., Місчанчук Б.Г. та ін. // Химия, физика и технология поверхности. -2008. -Вып. 14. -С. 456—466.

автопротолізу розчинників. Використано уточнене значення граничного ступеня дисоціації кислот (основ), що суттєво відрізняється від розповсюдженого в літературі положення про повну дисоціацію всіх слабких електролітів при безкінечному розведенні.

ВСТУП. В останні десятиліття теорія розчинів електролітів розвивається переважно в напрямі сильних електролітів. У ряді робіт, наприклад [1, 2], шляхом введення нових поправок у теорію Дебая–Гюккеля–Онзагера досягають доброго узгодження між розрахунковими та експериментальними даними з електропровідності в діапазоні від дуже розведених до досить концентрованих розчинів. У той же час стосовно слабких кислот та основ деякі загальноприйняті принципи положення теорії електролітів залишаються неузгодженими між собою на протязі кількох десятиліть. Закони адитивності властивостей і, перш за все, широко застосовуваний закон Кольрауша в сучасній трактовці [3], що спирається на гіпотезу про повну дисоціацію при безкінечному розведенні всіх електролітів, у тому числі слабких кислот і основ, не узгоджуються з законом діючих мас. Вказані протиріччя були розглянуті в роботах [4–6].

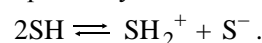
Головною необхідною умовою переходу слабого електроліту при розведенні розчину в стан, що практично відповідає безкінечно розведеному розчину, являється досягнення практично граничного ступеня електролітичної дисоціації. Більшість дослідників дотримуються положення, що узгоджується із законом розведення Оствальда, про повну дисоціацію всіх слабких електролітів при безкінечному розведенні розчину [3, 7]. При цьому не береться до уваги, що при виводі формули Оствальда було прийнято наближення, яке обмежує застосування цієї формули при граничних розведеннях достатньо слабких кислот та основ — у виразі константи електролітичної дисоціації кислоти (основи) враховують тільки йони за рахунок дисоціації самого електроліту і нехтують часткою спільних йонів за рахунок дисоціації протолітичного розчинника.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. У роботах [4–6] обґрунтовано, а в даній роботі використано більш точне значення граничного ступеня електролітичної дисоціації кислот та основ, знайдене з урахуванням йонів за рахунок автопротолізу розчинника:

$$\alpha_0 = \frac{K}{K + \sqrt{K_{SH}}}$$

Концентрацію C' , при якій з розведенням настає практично гранична дисоціація кислот та основ у воді, розраховували раніше в роботах [4, 6],

причому одержані результати суттєво відрізнялись між собою. В даній роботі знаходили концентрації C' практично граничної дисоціації кислот та основ у протолітичних розчинниках, які в помітній мірі проявляють амфотерність, вступаючи в реакцію автопротолізу:



Практично граничний ступінь електролітичної дисоціації кислот або основ у протолітичних розчинниках α' по аналогії з водними розчинами [6] доцільно виразити через константу електролітичної дисоціації електроліту K , константу автопротолізу розчинника K_{SH} та відносне відхилення δ практично граничного ступеня дисоціації від граничного α_0 :

$$\alpha' = (1-\delta)\alpha_0 = \frac{(1-\delta)K}{K + \sqrt{K_{SH}}} \quad (1)$$

Для знаходження концентрації C' треба значення практично граничного ступеня дисоціації α' з формули (1) підставити у вираз:

$$C' = \frac{K(1-\alpha')}{(\alpha')^2} - \frac{K_{SH}}{K(1-\alpha')} \quad (2)$$

При написанні виразу (2) за основу взята аналогічна формула з роботи [4]. У формулах (1) та (2) і далі фігурують концентраційні константи, оскільки вони безпосередньо (без коефіцієнтів активності) пов'язані зі ступенем електролітичної дисоціації [8]. Формулу (2), на відміну від закону розведення Оствальда, можна застосувати при граничних розведеннях слабкої кислоти або основи.

Раніше [6] для водних розчинів було встановлено характер залежності C' від константи дисоціації кислоти або основи: із зменшенням константи K концентрація C' спочатку зменшується, досягає мінімального значення при $K = \sqrt{K_w}$ і далі збільшується. Розглянемо цю задачу в загальному вигляді для достатньо амфотерних протолітичних розчинників і знайдемо координати мінімуму в функціональній залежності $C'=f(K)$.

Для знаходження координат екстремуму треба знайти похідну і прирівняти її до нуля. З виразів (1) та (2) одержимо:

$$\frac{dC'}{dK} = \frac{\alpha' - (\alpha')^2 - 2K \frac{d\alpha'}{dK} + K\alpha' \frac{d\alpha'}{dK}}{(\alpha')^3} +$$

$$+ \frac{K_{SH} (1 - \alpha' - K \frac{d\alpha'}{dK})}{K^2(1 - \alpha')^2},$$

$$\text{де } \frac{d\alpha'}{dK} = \frac{(1 - \delta)\sqrt{K_{SH}}}{(K + \sqrt{K_{SH}})^2}.$$

Приведена функція $\frac{dC'}{dK} = \varphi(K)$ має дійсний позитивний корінь $K = \sqrt{K_{SH}}$. В цьому можна переко-
натись, прийнявши, що $(1 - \delta) \approx 1$. Підставимо значення α' та $\frac{d\alpha'}{dK}$ при $K = \sqrt{K_{SH}}$ у вираз похідної $\frac{dC'}{dK}$, яка при цьому приймає значення ноль.

Легко переконатись, що функція $C' = f(K)$ падає при $K < \sqrt{K_{SH}}$ і зростає при $K > \sqrt{K_{SH}}$, що підтверджується і даними таблиці.

Отже, в конкретному протолітичному розчиннику мінімум C' спостерігається, коли константа дисоціації кислоти або основи приймає наближено значення $\sqrt{K_{SH}}$. З ходу виводу видно, що це твердження виконується тим точніше, чим менше відхилення δ .

Концентрація C' залежить також від прийнятого відносного відхилення: із зменшенням δ на порядок концентрація C' також знижується на по-

Практично граничний ступінь електролітичної дисоціації α' кислот та основ і концентрація C' (моль/дм³), при якій він досягається, в трьох розчинниках у залежності від pK електроліту

pK	α'			C'		
	HNO ₃	NH ₂ C ₂ H ₄ OH	CH ₃ OH	HNO ₃	NH ₂ C ₂ H ₄ OH	CH ₃ OH
0	0.94	0.99	0.99	0.0210	0.011	0.010
1	0.66	0.98	0.99	0.0045	0.0017	0.0010
2.6/2	0.99/2	—	—	0.0040	—	—
2	0.17	0.87	0.99	0.0073	2.6·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴
2.6	0.047	—	—	0.0220	—	—
5.7/2	—	0.99/2	—	—	1.1·10 ⁻⁴	—
4	0.0020	0.065	0.99	0.51	4.7·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁶
5.7	—	0.0014	—	—	0.020	—
7	—	7.0·10 ⁻⁵	0.96	—	0.41	1.9·10 ⁻⁹
8	—	—	0.75	—	—	3.5·10 ⁻¹⁰
17/2	—	—	0.99/2	—	—	2.6·10 ⁻¹⁰
9	—	—	0.24	—	—	3.5·10 ⁻¹⁰
13	—	—	3.1·10 ⁻⁵	—	—	2.0·10 ⁻⁶
17	—	—	3.1·10 ⁻⁹	—	—	0.020
18	—	—	3.1·10 ⁻¹⁰	—	—	0.20

рядок. При обчисленні концентрації C' у типових ситуаціях відхилення δ може мати такі ж чисельні значення, які взагалі приймають допустимі похибки в розрахунку йонних рівноваг. У цій роботі ми використаємо наближення $\delta = 0.01$, що відповідає допустимій похибці досить точних розрахунків йонних рівноваг.

Оскільки функціональна залежність C' від K досить складна, ми представили її у вигляді таблиці, щоб мати надійні кількісні характеристики, особливо в деяких вузлових точках. Приведені дані характеризують залежність C' та α' від pK нейтральних кислоти або основи в трьох розчинниках різного кислотного-основного характеру і з суттєво відмінними чисельними значеннями констант автопротолізу. З урахуванням результатів [9—11] та деяких інших робіт у розрахунках прийняті значення показників констант автопротолізу: метанол — 17.0, азотна кислота — 2.6, етаноламін — 5.7.

Приведені в таблиці дані дають чисельну ілюстрацію встановленого нами в загальному вигляді характеру функціональної залежності $C' = f(K)$, яка для протолітичних розчинників проходить через мінімум при значеннях константи дисоціації кислоти (основи) $K = \sqrt{K_{SH}}$ (при цьому $\alpha' \approx 0.5$). Для кислот та основ, що наближаються до сильних, значення C' у різних розчинниках зближуються між собою і знаходяться вже в діапазоні робочих концентрацій.

Відмітимо, що в запропонованій у роботі [4] залежності для кислот (основ) при pK від 5 до 3 концентрація C' залишається постійною і виражається досить малою величиною ($1 \cdot 10^{-7}$ М). Вважаємо цю тенденцію нереальною. Це стане очевидним, якщо вказану залежність продовжити в напрямі більш сильних електролітів.

Для дуже слабких кислот (основ) концентрація C' виходить у діапазон доступних робочих концентрацій, точніше, при $pK \geq pK_{SH}$ виконується наближене співвідношення $C' \geq 2\delta$.

Залежність мінімальної для даного розчинника концентрації C' від константи автопротолізу розчинника виражається формулою:

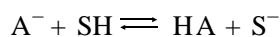
$$C'_{\min} = 0.08082\sqrt{K_{SH}}, \quad (3)$$

одержаною підстановкою $K=\sqrt{K_{SH}}$ та $\delta=0.01$ у формули (1) та (2). Для реальних розчинників, для яких K_{SH} відомо досить приблизно, зручно використовувати наближений вираз в логарифмічній формі:

$$pC'_{\min} \approx 1.1 + \frac{1}{2} pK_{SH}.$$

Останні співвідношення дають можливість зробити важливий практичний висновок: у розчинниках з великими константами автопротолізу концентрація C' , при якій досягається практично гранична дисоціація розчиненої кислоти (основи), знаходиться в діапазоні доступних робочих концентрацій незалежно від чисельного значення константи дисоціації кислоти (основи). Наприклад, для розчинника HNO_3 виконується співвідношення: $C' \geq 0.004 M$.

Вказані вище співвідношення стосуються як процесів електролітичної дисоціації нейтральних кислот і основ, так і процесів сольволізу йонів, тобто взаємодії з протолітичним розчинником заряджених кислот та основ з точки зору теорії Бренстеда–Лоурі. Але треба враховувати деяку відмінність цих двох типів процесів. Наприклад, у випадку аніонної основи



відомій константі сольволізу $K_{\text{сольв}} = K_{SH}/K_{HA}$ у приведеній вище таблиці відповідають певне значення практично граничного ступеня сольволізу α' та концентрації C' , при якій він досягається із зменшенням концентрації розчину.

ВИСНОВКИ. Проведений нами аналіз конкретизує умови досягнення стану практично безкінечно розведеного розчину стосовно тих властивостей і в тих умовах, коли лімітуючим фактором являється ступінь електролітичної дисоціації. З використанням уточнених значень граничних ступенів дисоціації нейтральних кислот або основ та сольволізу йонів можна уточнити формулювання деяких закономірностей адитивності властивостей електролітів при безкінечному розведенні в тій частині, в якій вони експериментально не підтверджені і в той же час не узгоджуються з законом діючих мас. Для адитивності електропровідності в водних розчинах це вже виконано в роботах [5, 6], аналогічні співвідношення будуть справедливими й для інших протолітичних розчинників.

Одержані в даній роботі співвідношення ґрунтуються на типовому кислотно-основному механізмі

змі взаємодії електроліту з протолітичним розчинником, який має місце при граничних розведеннях. Тому в станах, де змінюється цей механізм, до якого, очевидно, відноситься стан з аномальною електропровідністю, одержані нами співвідношення не діють. Аномальна залежність мольної електропровідності електроліту від його концентрації, тобто залежність з мінімумом, супроводжується асоціацією йонів з утворенням не тільки йонних пар, а й більш складних агрегатів [12, 13]. Коли обчислена по формулі (2) концентрація C' наближається або перевищує концентрацію, при якій спостерігається мінімум електропровідності в даній системі, наша формула (2) не діє. В цьому випадку необхідною умовою досягнення стану, що практично відповідає безкінечному розведенню, являється повний вихід із зони аномальної електропровідності в напрямку менших концентрацій. Вказане обмеження більшою мірою стосується протолітичних розчинників з низькою діелектричною проникністю, оскільки в них мінімум електропровідності спостерігається при малих концентраціях [12, 13].

РЕЗЮМЕ. С учетом автопротолиза растворителя показано, что зависимость концентрации C' , при которой с разбавлением достигается практически предельная степень электролитической диссоциации нейтральных кислот (оснований), степень сольволиза ионов, от константы диссоциации кислоты (основания) или константы сольволиза проходит через минимум при $K=\sqrt{K_{SH}}$, а при очень малых ($K \leq K_{SH}$) и достаточно больших значениях констант C' выходит на уровень обычных рабочих концентраций. С уменьшением константы автопротолиза растворителя K_{SH} концентрация C' также снижается, но при достаточно больших значениях констант диссоциации кислот (оснований) или констант сольволиза зависимость C' от растворителя практически исчезает.

SUMMARY. With account of autoprotoliz of solvent it is shown that dependency of concentration C' , under which with dilution is reached practically limiting degree of electrolytic dissociation of neutral acids and basements, degree of sol'valiz ion from constant of acidity or basement gets through minimum under $K=\sqrt{K_{SH}}$, but under very small ($K \leq K_{SH}$) and it is enough greater importance of the constants value with C' leaves on level usual worker concentration. With reduction of the constant of autoprotoliz solvent K_{SH} concentration of C' also decreases, but under it is enough greater importance of the constants to acidity (basement) dependency C' from solvent practically disappears.

-
1. *Клугман И.Ю.* // Электрохимия. -1999. -**35**, № 1. -С. 85—92.
 2. *Клугман И.Ю.* // Там же. -1999. -**35**, № 1. -С. 93—103.
 3. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. -М.: Высш. шк., 2006.
 4. *Коренман И.М.* Аналитическая химия малых концентраций. -М.: Химия, 1967.
 5. *Стецик В.В.* // Теорет. и эксперим. химия. -1980. -**16**, № 1. -С. 41—45.
 6. *Стецик В.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1980. -**23**, № 9. -С. 1091—1095.
 7. *Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р.* Электрохимия. -М.: Техносфера, 2008.
 8. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* Электрохимия. -М.: Химия, 2006.
 9. *Алимарин И.П., Ушаков Н.Н.* Справочное пособие по аналитической химии. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977.
 10. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. -М.: Мир, 1991.
 11. *Добош Д.* Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. -М.: Мир, 1980.
 12. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. -М.: Химия, 1966.
 13. *Лебідь В.І.* Фізична хімія. -Харків: Фоліо, 2005.

Донецький національний університет

Надійшла 26.08.2009