

P12-2003-75

Г. Д. Бончев*, Г. А. Божиков, П. И. Иванов,
О. Д. Маслов, М. В. Миланов*, С. Н. Дмитриев

**ПРОГРАММА РАСЧЕТА «EQUILIBRIUM»
ДЛЯ ПОДГОТОВКИ И АНАЛИЗА
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

*ИЯИЯЭ БАН, София

Введение

В экспериментальной исследовательской практике часто работают с растворами довольно сложного состава, когда количество компонентов в растворе велико, а сами компоненты имеют сложную структуру и свойства, например поливалентные кислоты, слабые протолиты, органические реагенты. Точное приготовление таких растворов связано с трудоемкими вычислениями. Однако, имея в виду общие стехиометрические правила, можно составить алгоритм для программы, которая по заданным значениям исходных концентраций реагентов вычисляет аналитические характеристики конечного раствора и, наоборот, по заданным рН и ионной силе находит нужные количества исходных реагентов.

Разработанный программный продукт "Equilibrium" обладает возможностями расчета ряда параметров разбавленных водных растворов. С его помощью становится возможным быстрое вычисление ионной силы и определение рН электролитов по заданной концентрации компонентов раствора, а также расчет необходимого количества для каждого компонента по заданным рН и/или ионной силе. Информация о распределении ионных форм в зависимости от кислотности среды доступна как в численном, так и в графическом виде. Программа работает с произвольно сложными по составу растворами, так как алгоритмы расчета обрабатывают информацию численными методами. С использованием интегрированной в программу базы данных с информацией о константах диссоциации сильных и слабых электролитов, константах стабильности комплексных соединений и константах гидролиза проводятся расчеты по состоянию катионов в растворе в присутствии одного или нескольких лигандов. Созданный программный продукт гибкого типа допускает создание и редактирование базы данных пользователем.

Теория

Раствор можно рассматривать как систему, состоящую из растворителя (H_2O) и некоторого числа компонентов из следующих групп: соль сильных электролитов (MeB), сильная кислота (HA), сильное основание (MOH), слабая p -основная кислота (H_nL), слабое m -валентное основание ($G(OH)_m$). В таблице приведены компоненты раствора и некоторые параметры химического равновесия в водной среде.

Основное уравнение, связывающее количественно все ионные формы в растворе и кислотность среды, является условием электронейтральности:

$$\sum \left[\text{ионная форма}(i) \right] \cdot \text{заряд}(i) = 0, \quad (1)$$

где суммирование проводится по всем (i) ионным формам в системе.

Надо отметить, что для использования уравнения (1) необходимо знать еще равновесные концентрации ионов либо их связь с исходными концентрациями компонентов.

Компоненты раствора

Компонент	Состояние в водном растворе	Количественное описание
Растворитель	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$[H^+][OH^-] = 1.10 \cdot 10^{-14}$
Сильные электролиты	$HA \Rightarrow H^+ + A^-$ $MOH \Rightarrow M^+ + OH^-$ $MeB \Rightarrow Me^+ + B^-$	$[A^-] = C_{HA}$ $[M^+] = C_{MOH}$ $[Me^+] = [B^-] = C_{MeB}$
Слабые кислоты	$H_nL \rightleftharpoons H^+ + H_{n-1}L^-$ $H_{n-1}L^- \rightleftharpoons H^+ + H_{n-2}L^{2-}$ --- $HL^{(n-1)-} \rightleftharpoons H^+ + L^{n-}$	$\beta_1 = [H^+][H_{n-1}L^-]/[H_nL]$ $\beta_2 = [H^+][H_{n-2}L^{2-}]/[H_{n-1}L^-]$ --- $\beta_n = [H^+][L^{n-}]/[HL^{(n-1)-}]$
Слабые основания	$G(OH)_m \rightleftharpoons G(OH)_{m-1}^+ + OH^-$ $G(OH)_{m-1}^+ \rightleftharpoons G(OH)_{m-2}^{2+} + OH^-$ --- $G(OH)^{(m-1)+} \rightleftharpoons G^{m+} + OH^-$	$\alpha_1 = [OH^-][G(OH)_{m-1}^+]/[G(OH)_m]$ $\alpha_2 = [OH^-][G(OH)_{m-2}^{2+}]/[G(OH)_{m-1}^+]$ --- $\alpha_m = [OH^-][G^{m+}]/[G(OH)^{(m-1)+}]$

Такая связь дает условие материального баланса, приложимое для каждого из составляющих:

$$C_n = \sum \left[\text{ионная форма}(n, j) \right], \quad (2)$$

где суммирование проводится по всем (j) ионным формам, полученным из каждого компонента (n) с учетом стехиометрии.

Для сильных электролитов исходные и равновесные концентрации равны, поскольку процесс диссоциации у них протекает полностью. Для слабых электролитов и многоступенчатых процессов надо учитывать соответствующие гидролизные константы. Для слабых кислот и слабых оснований вид материального баланса представлен уравнениями (3) и (4) соответственно [1]:

$$C_{H_nL} = \sum_{i=0}^n [H_i L^{(n-i)-}] = [H_n L] \left(1 + \frac{\beta_1}{[H^+]} + \frac{\beta_1 \beta_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n}{[H^+]^n} \right), \quad (3)$$

$$C_{G(OH)_m} = \sum_{i=0}^m [G(OH)_i^{(m-i)+}] = [G(OH)_m] \left(1 + \frac{\alpha_1}{[OH^-]} + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{[OH^-]^2} + \dots + \frac{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_m}{[OH^-]^m} \right). \quad (4)$$

Таким образом, окончательный вид условия электронейтральности раствора, дающего связь между исходными концентрациями веществ и рН, можно представить:

$$\begin{aligned}
 [H^+] + C_{MOH} + \sum_{i=0}^{m-1} (m-i) \frac{C_{G(OH)_m} \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{m-i}}{[OH^-]^{m-i} \left(1 + \frac{\alpha_1}{[OH^-]} + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{[OH^-]^2} + \dots + \frac{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_m}{[OH^-]^m} \right)} = \\
 = [OH^-] + C_{HA} + \sum_{j=0}^{n-1} (n-j) \frac{C_{H_nL} \beta_1 \beta_2 \dots \beta_{n-j}}{[H^+]^{n-j} \left(1 + \frac{\beta_1}{[H^+]} + \frac{\beta_1 \beta_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n}{[H^+]^n} \right)}. \quad (5)
 \end{aligned}$$

В таком виде выражение (5) используется для решения прямой или обратной задачи по составлению растворов, так как в уравнение входят только исходные концентрации компонентов и кислотность среды.

Ионную силу сложных растворов, содержащих по одному компоненту из каждой группы, можно найти по следующей формуле:

$$\begin{aligned}
 I = \frac{1}{2} [H^+] + \frac{1}{2} [OH^-] + \frac{1}{2} C_{MOH} + \frac{1}{2} C_{HA} + C_{MeB} + \\
 + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{m-1} (m-i)^2 \frac{C_{G(OH)_m} \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{m-i}}{[OH^-]^{m-i} \left(1 + \frac{\alpha_1}{[OH^-]} + \frac{\alpha_1 \alpha_2}{[OH^-]^2} + \dots + \frac{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_m}{[OH^-]^m} \right)} + \\
 + \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{n-1} (n-j)^2 \frac{C_{H_nL} \beta_1 \beta_2 \dots \beta_{n-j}}{[H^+]^{n-j} \left(1 + \frac{\beta_1}{[H^+]} + \frac{\beta_1 \beta_2}{[H^+]^2} + \dots + \frac{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_n}{[H^+]^n} \right)}. \quad (6)
 \end{aligned}$$

Уравнение (6) можно использовать в обобщенном виде и для растворов, содержащих более одного компонента.

Программа "Equilibrium"

Программа реализована на Delphi 5 [2]. Основная панель программы представлена на рис. 1. Базовой концепцией программы является аналогия с реальной химической лабораторией. Из списка с реагентами выбираются необходимые вещества и добавляются в раствор. В зависимости от того, какова конечная цель, вещества можно добавлять для достижения заданной концентрации, рН или ионной силы. Все неизвестные параметры вычисляются автоматически. Настройка работы программы включает возможность задавать точность результатов (0.1 – 0.001 рН), диапазон кислотности (0- 14, -2- 16) и режим вывода данных (концентрация компонентов либо концентрация ионных форм).

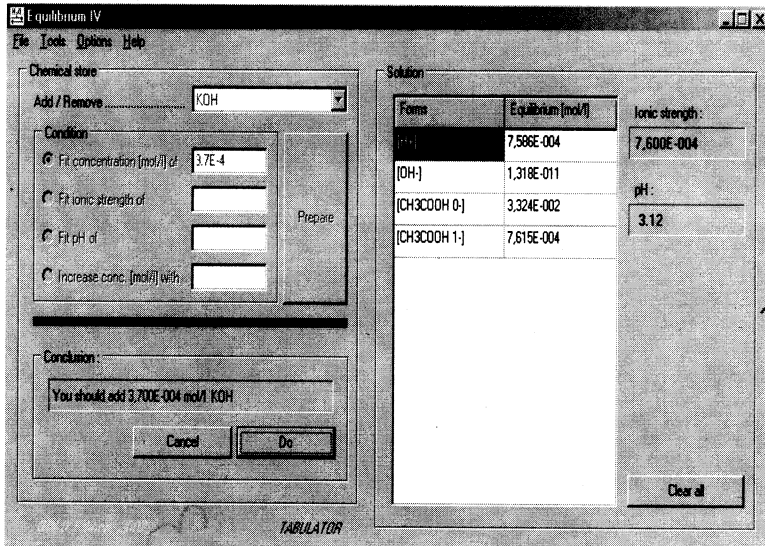


Рис. 1. Основная панель программы "Equilibrium"

В программу встроены следующие вспомогательные модули:

- модуль для приготовления простых химических растворов "Simple solution assistant";
- модуль лабораторного протокола "Lab constructor"- рис. 2;
- модуль для работы с библиотекой готовых растворов "Ready solutions";
- модуль для редактирования базы данных "Database editor";
- графический модуль "Forms grapher"- рис. 3.

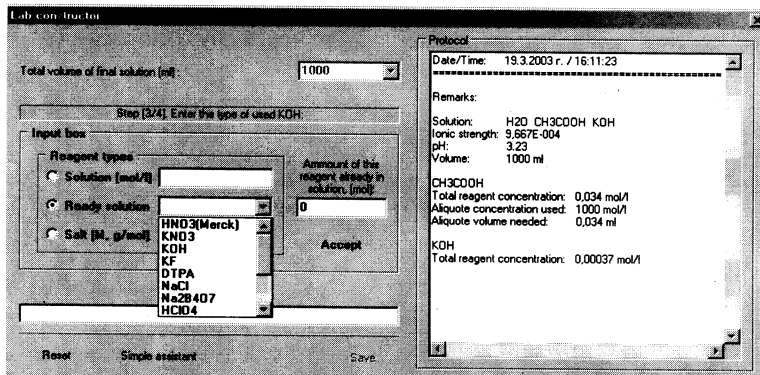


Рис. 2. Модуль лабораторного протокола "Lab constructor"

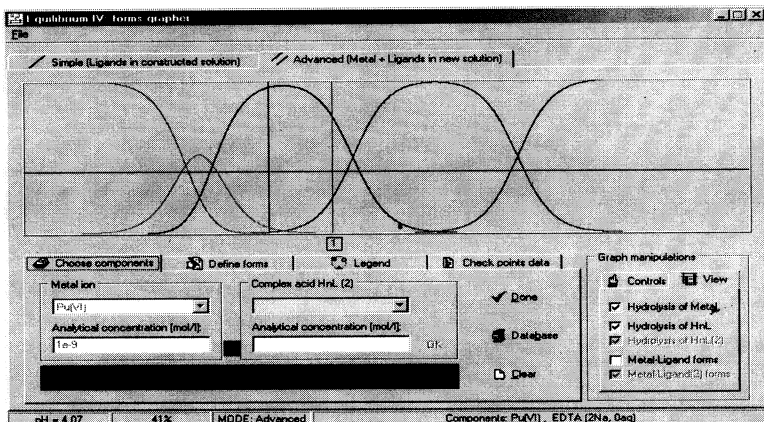


Рис. 3. Графический модуль “Forms grapher” программы “Equilibrium”

Кроме построения распределения лигандных ионных форм, графический модуль программы “Equilibrium” обладает более мощными возможностями. С его помощью можно определять состояние ионов металлов в зависимости как от кислотности среды, так и от концентрации присутствующих хелатных агентов. Так, можно получить сведения о степени гидролиза металла и наличии комплексов в растворе с заданными параметрами. На рис. 4. приведен график распределения гидролизных форм цинка как функция рН раствора. Величины гидролизных констант иона $Zn(II)$ взяты из литературы [3].

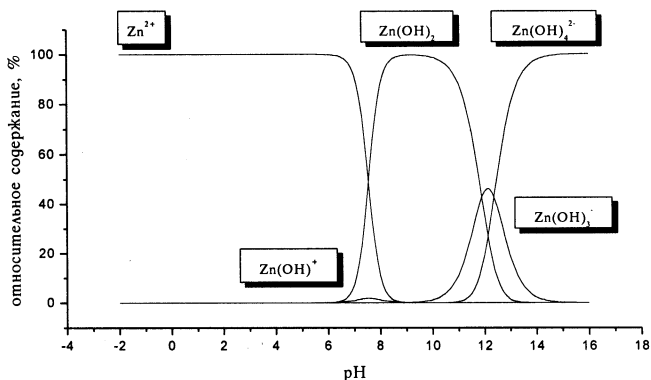


Рис. 4. Распределение форм цинка ($1 \cdot 10^{-6}$ М) в зависимости от кислотности среды

Заключение

Разработан алгоритм для количественной оценки состояния ионных форм в водных растворах. С помощью этого алгоритма создан программный продукт, решающий ряд задач из лабораторной практики при планировке и подготовке эксперимента. Программа состоит из 5 модулей и позволяет определить аналитические параметры раствора, такие как ионная сила и pH по заданному составу среды, и наоборот. Программа обладает возможностями расчета распределения катионов по ионным формам с учетом гидролиза и комплексообразования с несколькими хелатными агентами одновременно. Информация о распределении ионных форм доступна в графическом и численном виде.

Литература

1. Глинка Н.Л. *Общая химия*, Л.: "Химия", 1988 г.
2. Гофман В., Хомоненко А., *Delphi 5*, СПб., "БХВ- Санкт-Петербург", 1999 г.
3. Лидин Р.А., Молочко В.А. *Справочник по неорганической химии*, М.: "Химия", 1987 г.

Получено 18 апреля 2003 г.

Бончев Г. Д. и др.
Программа расчета «Equilibrium» для подготовки
и анализа водных растворов

P12-2003-75

Разработан алгоритм для количественной оценки состояния ионных форм в водных растворах. С помощью этого алгоритма создан программный продукт, решающий ряд задач из лабораторной практики при планировке и подготовке эксперимента. Программа позволяет определить аналитические параметры раствора, такие как ионная сила и рН по заданному составу среды, и наоборот. Информация о распределении ионных форм в зависимости от кислотности среды и от концентрации присутствующих хелатных агентов доступна в графическом и численном виде.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ и в ИЯИЯЭ БАН, София.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2003

Перевод авторов

Bontchev G. D. et al.
Software Product «Equilibrium» for Preparation
and Analysis of Aquatic Solutions

P12-2003-75

Software product «Equilibrium» for preparation and analysis of aquatic solutions is developed. The program allows determining analytical parameters of a solution, such as ionic force and pH. «Equilibrium» is able to calculate the ratio of existing ion forms in the solution, with respect to the hydrolysis and complexation in the presence of one or more ligands.

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR, and at INRNE, BAS, Sofia.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2003

Редактор *М. И. Зарубина*
Макет *Н. А. Киселевой*

Подписано в печать 21.05.2003.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,37. Уч.-изд. л. 0,72. Тираж 200 экз. Заказ № 53903.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru

www.jinr.ru/publish/