

М.Н. ВОЛОБУЕВ, канд. хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
Р.П. МИГУЩЕНКО, д-р техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
А.Л. СИНЧЕСКУЛ, канд. техн. наук, асс., НТУ «ХПИ»,
А.В. КРАМАРЕНКО, ст. преп., НТУ «ХПИ»

КОМПЬЮТЕРНЫЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАСТВОРА

Для компьютерных расчетов состава многокомпонентных систем, в частности, электролитных растворов, предложена авторская программа. Незначительные ограничения относительно характера взаимодействий в системе позволяют существенно упростить алгоритм поиска решения, по сравнению с методом Бринкли, без потери точности. Простота программной реализации позволяет использовать программу не только для решения технологических задач, но и для работы со студентами, а также как основу для написания более обобщенной программы.

Ключевые слова: компьютерный расчет, программная реализация, алгоритм решения, электролитный раствор, равновесный состав, многокомпонентная система.

Введение. Интенсивное использование в технологических процессах растворов сложного состава требует получения хотя бы приблизительной оценки для равновесной концентрации частиц в такой системе. Используя начальные концентрации исходных компонентов желательно получить равновесные концентрации частиц с погрешностью не более 5 %. Решение подобной задачи с помощью стандартных средств доступных математических пакетов (MathCad, Maple и т. п.) не всегда позволяет получить результат приемлемой точности [1]. Поэтому целесообразным оказывается написание собственной специализированной программы для расчета равновесного состава системы. Такая программа может быть также использована в образовательных целях на практических занятиях со студентами. Среди доступных свободных программ подобного типа можно указать, например RRSU [2].

Постановка задачи. В простейшем случае будем рассматривать только такие растворы (системы), характер взаимодействия в которых можно описать равновесием вида:



Примером такого равновесия может быть диссоциация одной исходной

© М.Н. Волобуев, Р.П. Мигущенко, А.Л. Синческул, А.В. Крамаренко, 2015

частицы на две конечные (или обратный процесс – ассоциация):



В таком случае раствор можно описать системой n уравнений, в которой каждому уравнению соответствует определенная константа равновесия K_i . Для процесса (2) константа равновесия будет иметь вид

$$K = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]. \quad (3)$$

Очевидно, что количество уравнений в системе будет меньше количества неизвестных и это не позволяет получить аналитическое решение в виде набора равновесных концентраций всех частиц. Ситуацию улучшает учет материального баланса. Так, для уравнения (2) можно записать, что

$$c_0(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-], \quad (4)$$

$$2c_0(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}^+] + [\text{HPO}_4^{2-}] \quad (5)$$

Здесь уравнение (4) соответствует балансу по атомам фосфора, а уравнение (5) – по атомам водорода. Тем не менее, в общем случае количество уравнений может быть меньшим количества неизвестных концентраций.

Таким образом, задача нахождения равновесного состава может быть сформулирована в следующем виде. Исходя из набора начальных концентраций всех частиц конечного раствора $c_{0,i}$ (некоторые из них равны нулю) требуется получить набор таких равновесных концентраций $[]_i$, чтобы для них при заданных уравнениях связи между частицами и соответствующими константами равновесий выполнялись условия типа (3), (4) и (5).

Введенное ограничение (1) позволяет существенно упростить задачу поиска равновесных концентраций, а также отказаться от использования обобщенного метода Бринкли с присущими ему особенностями.

Алгоритм программы. Алгоритм решения поставленной задачи фактически представляет собой итерационный процесс поиска корней квадратных уравнений, число которых в пределах каждой итерации равно числу заданных равновесий в системе. Благодаря математической простоте процедуры при небольшом числе равновесий количество итераций невелико и результат достигается практически мгновенно. Ситуация существенно осложняется при увеличении количества равновесий до 10 и более, а также участием одной и

той же частицы в нескольких равновесиях. Кроме того, на сходимость метода оказывает влияние соотношение констант равновесий, хотя детально этот вопрос не рассматривался. В общем виде алгоритм работы программы можно представить так.

1. Получение входных данных: перечень частиц с их исходными концентрациями, задание порога точности δ , а также описание трехчастичных равновесий $A + B = C$ с помощью соответствующих констант равновесия K .

2. Нахождение новых значений концентрации частиц, исходя из решения уравнения $c(C) + x / [(c(A) - x) \cdot (c(B) - x)] = K$ относительно x .

3. Если выполняется условие $x_{\max} < \delta$, работа программы заканчивается и полученные на текущем шаге концентрации считаются равновесными. В противном случае повторяется п. 2.

Результаты и их обсуждение. Проверка работы программы осуществлялась несколькими способами. Во-первых, результаты программы можно сравнить с точным расчетом для простейших систем. Так, исходя из заданной начальной концентрации H_3PO_4 0,1 моль/дм³, а также трех ступенчатых констант диссоциации этой кислоты можно аналитически вычислить равновесные концентрации всех частиц при наперед заданном значении рН или, фактически, $[H^+]$. Такой расчет нужно провести для того значения рН, которое даст программа в качестве результата расчета равновесного состава для указанного выше раствора H_3PO_4 . Сравнение результатов точного и программного расчета приведено в табл. 1.

Таблица 1 – Сравнение результатов расчетов для модельной системы

Частица	Равновесная концентрация, моль/дм ³	
	точный расчет	программный расчет
H_3PO_4	$7,6646 \cdot 10^{-2}$	$7,6698 \cdot 10^{-2}$
$H_2PO_4^-$	$2,3353 \cdot 10^{-2}$	$2,3330 \cdot 10^{-2}$
HPO_4^{2-}	$6,2136 \cdot 10^{-7}$	$6,1656 \cdot 10^{-7}$
HPO_4^{3-}	$1,3332 \cdot 10^{-18}$	$1,3383 \cdot 10^{-17}$
H^+	$2,3302 \cdot 10^{-2}$	$2,3302 \cdot 10^{-2}$

Очевидно, что соответствие является очень хорошим для практически значимых значений концентрации.

Вторым методом проверки служило сопоставление данных расчета с экспериментальным значением рН буферного раствора (табл. 2). Особенностью такой проверки является то, что значение рН бралось из справочника

для результатов непосредственных измерений, в то время как данные по равновесным концентрациям остальных частиц были недоступны.

Таблица 2 – Сравнение результатов расчета рН со справочными данными [3] для буферной системы $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

справочные данные	программный расчет	относительная погрешность ε , %
5,00	5,04	0,8
5,50	5,56	1,1
6,00	6,06	1,0
6,50	6,55	0,8
7,00	7,05	0,7
7,50	7,58	1,1

По результатам сравнения можно заключить, что программа позволяет получить концентрации с приемлемой для большинства технологических задач точностью и может быть использована для этих целей. Простота алгоритма и программной реализации позволяет использовать ее для работы со студентами, в частности как основу для написания более общей программы. Программа успешно использована для расчета равновесного состава сложной многокомпонентной системы [4], где было получено хорошее соответствие с экспериментальными данными

Список литературы: 1. *Smith W.R.* Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. / *W.R. Smith, R.W. Missen.* – New York: John Wiley Publisher, 1983. – 364 p. 2. *Васильев В.П.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах / *В.П. Васильев, В.А. Бородин, Е.В. Козловский.* – М.: Высшая школа, 1993. – 110 с. 3. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии / *Ю.Ю. Лурье.* – М.: Химия, 1989. – 448 с. 4. *Бутенко А.М.* Математичний опис процесу співосадження сполук феруму, купрум та хрому при одержанні каталізатора СТК / [*А.М. Бутенко, О.Л. Сінчеськул, М.М. Волобуєв та ін.*] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2011. – № 2. – С. 105 – 109.

References: 1. *Smith W.R.* Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. / *W.R. Smith, R.W. Missen.* – New York: John Wiley Publisher, 1982. – 364 p. 2. *Vasiljev V.P.* Primenenie AVM v khimiko-analiticheskikh raschetakh (Applying PC in physicochemical calculations) / *V.P. Vasiljev, V.A. Borodin, E.V. Kozlovskij.* – Moscow: Vyshaja shkola, 1993. – 110 p. (in Russian) 3. *Lur'e J.J.* Spravochnik po analiticheskoy khimii (Analytical chemistry handbook) / *J.J. Lur'e.* – Moscow: Himija, 1989. – 448 p. (in Russian). 4. *Butenko A.N.* Matematychnyy opys protcesu spivosadzhennya ferumu, kuprumu ta khromu pry oderzhanni katalizatora STK (Mathematical description of Iron, Copper and Chromium coprecipitation in HTS catalyst production) / [*A.N. Butenko, A.L. Sincheskul, M.N. Volobuyev et all.*] // *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii.* – 2011. – № 2. – С. 105 – 109 (in Ukrainian)

Поступила (Received) 29.05.15