

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.04

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЬЮТЕРНЫХ ПРОГРАММ ДЛЯ РАСЧЁТА КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ

С.С. Рясенский, М.А. Феофанова, А.А. Крылов

Тверской государственной университет, Тверь

Дан обзор компьютерных программ для расчёта констант химических равновесий в водных растворах: Autoescuil, Clinp, PHMETR, New DALSFЕК. Тестирование проводилось с использованием модельной системы кислотно-основных равновесий в растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты. Показано, что наиболее устойчиво работают программы: Clinp, New DALSFЕК.

Ключевые слова: *Autoescuil, Clinp, PHMETR, New DALSFЕК, константы химических равновесий.*

DOI 10.26456/vtchem2019.1.23

В настоящее время авторы ряда работ, связанных с изучением процесса комплексообразования, используют большой ассортимент программных продуктов для расчёта констант равновесий. В качестве исходных данных при этом используются результаты различных физико-химических методов исследования: ионометрических, спектрофотометрических и т.д. На наш взгляд интересно было бы оценить эффективность применения различных компьютерных программ для подобных расчётов.

В качестве программ для оценки эффективности расчётов были выбраны описанные в отечественной литературе следующие программы: Autoescuil [1], Clinp [2,3], ChemEqui [4,5], PHMETR [6], New DALSFЕК [7]. Критериями эффективности служили: достоверность рассчитанных значений констант равновесий, возможность получения правильных результатов при различных начальных приближениях искомых констант равновесий, удобство в работе. В основном работа всех имеющихся в нашем распоряжении программ основана на решении системы нелинейных уравнений вида:

$$C(B_k) = \sum_{i=1}^M \nu_{ik} \cdot K_i \cdot \prod_{j=1}^N [B_j]^{v_{ij}}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, N \quad 1)$$

где $C(B_k)$ - общая (аналитическая) концентрация базисной частицы,

v_{ij} – стехиометрический коэффициент,
 K_i – константа равновесия,
 B_j – базисная частица,
 $i=1, 2, 3, \dots, M$, M – число равновесий в растворе,
 $j=1, 2, 3, \dots, N$, N – число базисных частиц.

В данном случае известными величинами являются $C(B_k)$ и некоторые B_j . Решение сводится к нахождению K_i . Это так называемое решение обратной задачи.

В качестве модельной системы для проверки эффективности указанных выше программ была выбрана хорошо изученная система равновесий в водном растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA). Исходные значения констант равновесий для этой системы были взяты из [8], для $t = 25$ °C и $I = 0,1$ (KNO_3).

Для моделирования рН-потенциометрического эксперимента решали систему (1) в режиме прямой задачи, т.е. находили равновесную концентрацию H^+ при известных значениях концентраций базисных частиц и констант равновесий. Для этого использовали программу RSS [9], основанную на известном алгоритме RSSU [10].

При этом система равновесий в классической форме представлена ниже:

Таблица. 1

Матричная форма записи

H	L	lg(K)	Продукты
1	0	0	H
0	1	0	L
1	1	10,17	HL
2	1	10,28	H ₂ L
3	1	18,95	H ₃ L
4	1	20,95	H ₄ L
-1	0	-14	OH

Заряды опущены, L⁻ полностью ионизированная форма EDTA

В результате решения прямой задачи была построена кривая рН-потенциометрического титрования EDTA, которая представлена ниже (рис. 1)

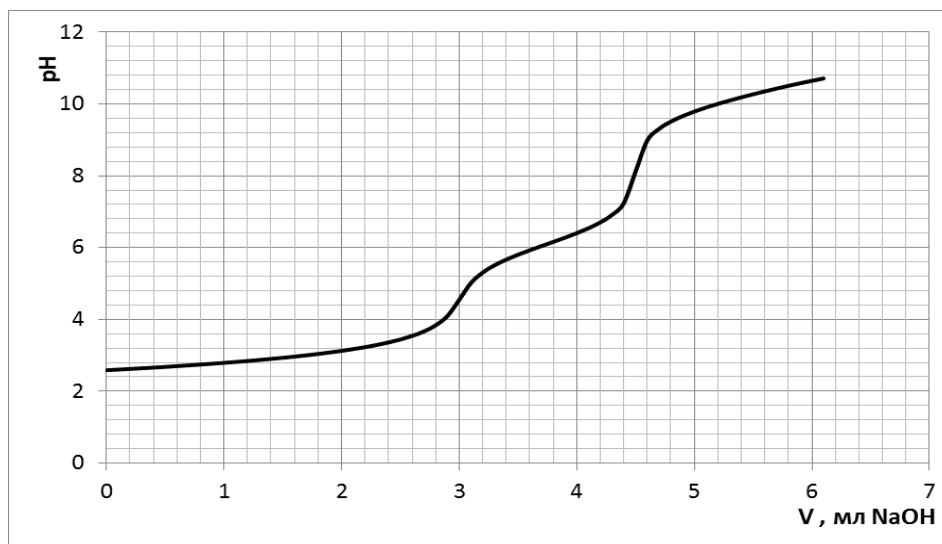


Рис. 1 Кривая потенциметрического титрования EDTA. $C(\text{EDTA})=0,00200 \text{ M}$, $V=75 \text{ мл}$, $t=25^\circ\text{C}$, $I=0,1 (\text{KNO}_3)$, $C(\text{NaOH})=0,100 \text{ M}$

Полученные значения pH для каждой точки титрования использовались в качестве исходных данных для тестирования программ для расчёта констант равновесий. Осуществлялся поиск всех 4-х констант кислотно-основных равновесий EDTA.

В начале, в качестве начальных приближений, были установлены величины K_i , отличающиеся менее чем на порядок от исходных. Результат расчёта представлен в табл. 1

Таблица 2

Результаты расчета

Программа	Результаты расчета			
	lg K(HL)	lg K(H ₂ L)	lg K(H ₃ L)	lg K(H ₄ L)
AUTOEQUIL**	-	16,279	18,950	20,950
Clinp	10,170	16,280	18,950	20,950
ChemEqui *	10,192	16,269	18,762	21,090
PHMETR	10,172	16,128	18,906	21,133
New DALSF EK	10,170	16,280	18,950	20,963
	Начальные приближения			
	lg K(HL)	lg K(H ₂ L)	lg K(H ₃ L)	lg K(H ₄ L)
	10	16	19	21

* Настройки программы (Fitting method: Monte Carlo)

** Осуществлялся расчет только lg K(H₂L), lg K(H₃L), lg K(H₄L), величина lg K(HL) задана как фиксированная

Как видно из табл. 1 все тестируемые программы успешно справились с этим заданием, кроме Autoequil. У этой программы поиск сразу четырех констант равновесий не дал адекватных значений. Поэтому одна константа равновесий была зафиксирована как известная

и поиск осуществлялся для трех остальных констант кислотно-основных равновесий.

После этого были заданы начальные приближения K_i , отличающиеся от исходных значений на ± 1 порядок, результаты представлены в табл. 2,3

Таблица 3

Результаты расчета

Программа	Результаты расчета			
	lg K(HL)	lg K(H ₂ L)	lg K(H ₃ L)	lg K(H ₄ L)
AUTOEQUIL **	-	16,279	18,950	20,952
Clinp	10,170	16,280	18,950	20,950
ChemEqui *	10,193	16,271	18,918	19,993
PHMETR	10,180	16,289	19,031	20,070
New DALSFЕК	10,170	16,280	18,950	20,963
	Начальные приближения			
	lg K(HL)	lg K(H ₂ L)	lg K(H ₃ L)	lg K(H ₄ L)
	12	18	21	23

* Настройки программы (Fitting metod: Monte Carlo)

** Осуществлялся расчет только lg K(H₂L), lg K(H₃L), lg K(H₄L), величина lg K(HL) задана как фиксированная

Таблица 4

Результаты расчета

Программа	Результаты расчета			
	lg K(HL)	lg K(H ₂ L)	lg K(H ₃ L)	lg K(H ₄ L)
AUTOEQUIL **	-	16,279	18,950	20,952
Clinp	10,170	10,280	18,950	20,950
ChemEqui *	10,179	16,255	15,889	21,500
PHMETR	10,172	16,281	18,898	21,164
New DALSFЕК	10,170	16,280	18,950	20,963
	Начальные приближения			
	lg K(HL)	lg K(H ₂ L)	lg K(H ₃ L)	lg K(H ₄ L)
	9	15	16	20

Как видно из табл. 2, 3 наиболее близкие к расчётным значениям получены при помощи программ: AUTOEQUIL, Clinp, ChemEqui, New DALSFЕК.

Очень часто экспериментатор не знает даже приблизительные значения констант равновесий. Поэтому было интересно оценить работу тестируемых программ в режимах, когда начальные приближения

отличаются на много порядков от истинных. Результаты таких расчётов представлены в табл. 4, 5.

Таблица 5

Результаты расчета				
Программа	Результаты расчета			
	lg K(HL)	lg K(H ₂ L)	lg K(H ₃ L)	lg K(H ₄ L)
AUTOEQUIL**	-	16,279	18,950	20,952
Clinp	13,998	-2,047	2,033	4,214
ChemEqui*	-	-	-	-
PHMETR	24,406	30,500	1,078	1,000
New DALSFЕК	10,170	16,280	18,950	20,963
	Начальные приближения			
	lg K(HL)	lg K(H ₂ L)	lg K(H ₃ L)	lg K(H ₄ L)
	1	1	1	1

* Настройки программы (Fitting method: Monte Carlo), расчет не удался (остановка по ошибке)

** Осуществлялся расчет только lg K(H₂L), lg K(H₃L), lg K(H₄L), величина lg K(HL) задана как фиксированная

Таблица 6

Результаты расчета				
Программа	Результаты расчета			
	lg K(HL)	lg K(H ₂ L)	lg K(H ₃ L)	lg K(H ₄ L)
AUTOEQUIL**	-	16,279	18,950	20,952
Clinp	10,170	16,280	18,950	20,950
ChemEqui*	-	-	-	-
PHMETR	16,398	22,477	25,164	20,000
New DALSFЕК	10,170	16,280	18,950	20,963
	Начальные приближения			
	lg K(HL)	lg K(H ₂ L)	lg K(H ₃ L)	lg K(H ₄ L)
	20	20	20	20

* Настройки программы (Fitting method: Monte Carlo), расчет не удался (остановка по ошибке)

** Осуществлялся расчет только lg K(H₂L), lg K(H₃L), lg K(H₄L), величина lg K(HL) задана как фиксированная

Как видно из табл. 4, 5 адекватные результаты показали: Clinp, New DALSFЕК. При помощи Autoequil получены аналогичные значения, но эта программа, как и в других случаях устойчиво работала при поиске 3-х из 4-х констант равновесий, а при расчёте 4-х констант выдавала не адекватные результаты. Таким образом по устойчивости работы и получении адекватных результатов для используемой в данной работе модельной системы равновесий, следует отдать предпочтение двум программам: Clinp и New DALSFЕК.

Удобство работы, важная характеристика программ. К сожалению, программы: New DALSFЕК, AUTOEQUIL, PHMETR предназначены для работы в среде DOS. Эта среда в настоящее время не поддерживается современными версиями Windows, что ограничивает использование этих программ. Кроме того, ввод исходных данных для указанных выше программ представляет значительные трудности, так как эти программы не оснащены соответствующим интерфейсом. Программа Clinp и ChemEqui сделаны под Windows, это значительно упрощает работу с ними. Для этих программ исходными данными могут быть не только данные рН-потенциометрического эксперимента, но и результаты другие физико-химических методов анализа. Наиболее широк ассортимент возможных физико-химических методов представлен в программе ChemEqui. Следует отметить, что поиск адекватной модели, описывающей равновесия в системе у этой программы возможен в 3-х вариантах, что является, на наш взгляд, большим достоинством. Программа имеет хороший справочный файл, что упрощает ее освоение.

Программа Clinp реализована в среде Excel, что значительно облегчает ввод исходных данных и упрощает всю процедуру расчёта. Справочный материал по программе оформлен в виде электронной книги, это позволяет легко освоить данную программу.

Исходя из изложенного выше можно заключить, что для данной модельной системы наиболее устойчивые результаты получены с помощью New DALSFЕК, менее устойчивая в работе, но более удобная - программа Clinp.

Авторы выражают благодарность разработчикам тестированных программ и особенно профессору Соловьёву В.П. за помощь в освоении ChemEqui.

Список литературы

1. Кирьянов Ю.А., Николаева Л.С., Евсеев А.М. Автоматизированная система математического моделирования химических равновесий с учетом кинетики баланса масс (AUTUEQUIL). – В кн. Математическое моделирование химических равновесий. М.:Изд-во МГУ, 1988, с.146-186.
2. Холин Ю.В., Коняев Д.С. Программа «CLINP» // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т.48, № 5. – С. 918.
3. <http://chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
4. <http://vpsolovev.ru/programs/chemequi/>
5. V. P. Solov'ev and A. Yu. Tsivadze. Supramolecular Complexes: Determination of Stability Constants on the Basis of Various Experimental Methods / V. P. Solov'ev and A. Yu. Tsivadze // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2015. – Vol. 51, No. 1, P. 1–35.

6. Е.В. Козловский Е.В. Применение компьютерного моделирования при изучении равновесий в растворах (Методические указания) Часть I Иваново, ИХТИ, 1998. – 30 с.
7. <http://sinisha.chat.ru/nonie/products/newdalsfek/>
8. Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. // Комплексоны и комплексоны металлов / М.: Химия. 1988. 544 с.
9. Рясенский С.С. Математическое моделирование гомогенных химических равновесий Тверь, ТвГУ, 2011. – С.116
10. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа, 1993. - С.112

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF COMPUTER PROGRAMS FOR CALCULATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS IN SOLUTIONS

S.S. Ryasenskii, M.A. Feofanova, A.A. Krylov
Tver State University, Tver

A review of computer programs for the calculation of chemical equilibrium constants in aqueous solutions is given: Autoecuil, Clinp, PHMETR, New DALSF EK. Testing was carried out using the model system of acid-base equilibria in ethylenediaminetetraacetic acid solution. It is shown that the most stable programs work: Clinp, New DALSF EK.

Key words: *Autoecuil, Clinp, PHMETR, New DALSF EK, chemical equilibrium constants*

Об авторах:

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: p000199@mail.ru

ФЕОФАНОВА Мариана Александровна – кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой неорганической и аналитической химии ТвГУ, e-mail: m000371@mail.ru

КРЫЛОВ Анатолий Анатольевич - аспирант химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: tolya21@yandex.ru

Поступила в редакцию 11 февраля 2019 года