

З. Т. Динь, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЙ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКОВ В СИСТЕМЕ Sn(II) – H₂O – OH⁻

Ключевые слова: равновесие, олово, водный раствор.

Предложен алгоритм расчета констант равновесий в различных областях pH в системе Sn(II) – H₂O – OH⁻.

Keywords: equilibrium, tin, water solution.

It has been suggested an algorithm of calculation of the equilibrium constants in the Sn(II) – H₂O – OH⁻ system.

Введение

Расчет констант равновесий в системе Sn(II)–H₂O–OH⁻ в широком диапазоне значений pH раствора предполагает оптимизацию его алгоритма. В данном случае необходимо делить весь диапазон значений pH раствора на более мелкие диапазоны и рассчитывать константы равновесий тех соединений, которые отвечают за данный диапазон. Такой подход позволяет снизить время расчетов.

Для удобства проф. Юсуповым Р.А. введены обозначения констант равновесий, приведенные в табл.1.

Таблица 1 - Обозначения констант устойчивости и растворимости и их выражения

$K_1 = [\text{SnOH}^+]/([\text{Sn}^{2+}] * [\text{OH}^-])$
$K_2 = [\text{Sn(OH)}_2]/([\text{SnOH}^+] * [\text{OH}^-])$
$K_3 = [\text{Sn(OH)}_3]/([\text{Sn(OH)}_2] * [\text{OH}^-])$
$K_4 = [\text{Sn(OH)}_4]/([\text{Sn(OH)}_3] * [\text{OH}^-])$
$K_5 = [\text{Sn(OH)}_5]/([\text{Sn(OH)}_4] * [\text{OH}^-])$
$K_6 = [\text{Sn(OH)}_6]/([\text{Sn(OH)}_5] * [\text{OH}^-])$
$K_{\text{P4B0}} = [\text{Sn}_4^{8+}]/[\text{Sn}^{2+}]^4$
$K_{\text{PB1XB1}} = [\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}]/[\text{Sn(OH)}^+]^2$
$K_{\text{PB1XB1S}} = [\text{Sn}_2(\text{OH})_2^{2+}] * [\text{SO}_4^{2-}]$
$K_{2\text{S}} = [\text{Sn(OH)}_2]$
$K_{\text{P2B1X2B2}} = [\text{Sn}_4(\text{OH})_6^{2+}]/([\text{SnOH}^+]^2 * [\text{Sn(OH)}_2]^2)$
$K_{\text{P2B1X2B2S}} = [\text{Sn}_4(\text{OH})_6^{2+}] * [\text{SO}_4^{2-}]$
$K_{\text{PB1X3B2}} = [\text{Sn}_4(\text{OH})_7^+]/([\text{Sn(OH)}^+] * [\text{Sn(OH)}_2]^3)$
$K_{\text{PB1X3B2S}} = [\text{Sn}_8(\text{OH})_{14}^{2+}] * [\text{SO}_4^{2-}]$
$K_{\text{OB2DW}} = [\text{SnO}]/[\text{Sn(OH)}_2]$
$K_{\text{OB3DW}} = [\text{SnO(OH)}]/[\text{Sn(OH)}^3]$
$K_{\text{OB3DWS}} = [\text{Sn(OH)}^3]$
$K_{\text{OB4DW}} = [\text{SnO(OH)}_2^{2-}]/[\text{Sn(OH)}_4^{2-}]$
$K_{\text{OB4DWS}} = [\text{Sn(OH)}_4^{2-}]$
$K_{\text{HSO}_4^-} = [\text{SO}_4^{2-}] * [\text{H}^+]/[\text{HSO}_4^-]$

Порядок расчета и оценки значений констант равновесий по разделенным зонам представлен в табл.2. Также в табл.2 введены следующие сокращения: ОК – эксперимент по остаточной концентрации; ПТ – эксперимент по потенциометрическому титрованию [1].

Таблица 2 - Алгоритм расчета констант равновесий

Этапы	Константы	Операции	Значения pH
1	K ₁ ; K ₂ ; K ₃ ; ПР; K _{HSO4-}	Принимаются значения констант из справочника [2]	1÷13
2	K _{2S}	K _{2S} = K ₁ ·K ₂ ·ПР. Принимается значение из работы [3]	4÷10
3	K _{OB2DW}	По данным ОК концентрация Sn(II) в растворе на два порядка превышает расчетную концентрацию Sn(II) (в случае использования только K _{2S}). Для согласования расчетных и экспериментальных данных вводится в материальный баланс системы соединение [SnO].	4,5÷9,5
4	K _{PB1X3B2} ; K _{PB1X3B2S}	По данным ОК и ПТ из ОК вычисляются приближенные значения констант. По величине ОК вычисляются однозначные значения K _{PB1X3B2} и K _{PB1X3B2S}	3,0÷4,5
5	K _{P2B1X2B2} ; K _{P2B1X2B2S}	По данным ОК и ПТ из ОК вычисляются приближенные значения констант. По величине ОК вычисляются однозначные значения K _{P2B1X2B2} и K _{P2B1X2B2S}	2,0÷3,0
6	K _{PB1X1B2} ; K _{PB1X1B2S}	По данным ОК и ПТ из ОК вычисляются приближенные значения констант. По величине ОК вычисляются однозначные значения K _{PB1X1B2} и K _{PB1X1B2S}	1,5÷2,0
7		За счет итераций проводится уточнение значений констант соответствующих этапам 4 – 6	1,5÷4,5
8	K _{P4B0}	По данным ОК и ПТ из ОК по крутизне экспериментальной кривой вычисляется значение константы	1,5÷2,0
9	K ₄ ; K ₅ ; K ₆ ; K _{OB3DW} ; K _{OB3DWS} ; K _{OB4DW} ; K _{OB4DWS}	По данным ОК и ПТ из ОК вычисляются приближенные значения констант. По величине ОК вычисляются однозначные значения K _{OB3DW} и K _{OB3DWS} , а также K ₄ , K _{OB4DW} и K _{OB4DWS} . Значения K ₅ , K ₆ вычисляются по крутизне экспериментальных кривых при pH = 10,5 ÷ 12,0. За счет итераций проводится уточнение значений констант	10÷12

Обсуждение

В табл.2 представлены рассчитанные значения констант равновесий в зависимости от эксперимента.

Как видно из табл.2 значения констант равновесий некоторых соединений зависят от времени выдерживания растворов для установления равновесия. Такими соединениями являются $\text{Sn}(\text{OH})^+$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_6^{4-}$ и в меньшей степени $\text{Sn}_4(\text{SO}_4)_3^{2+}$, $\text{Sn}_2(\text{OH})_2^+$.

Таблица 2 - Значения констант равновесий по данным [2] (индекс (1)), ОК со временем выдерживания растворов 60 суток (индекс (2)) и 18 суток (индекс (3)) и ПТ (индекс (4))

$K_1=11,6\pm0,1_{(1)(2)}; 10,4\pm0,1_{(3)}; 9,4\pm0,1_{(4)}$
$K_2=9,3\pm0,1_{(1)(2)(3)}; 8,8\pm0,1_{(4)}$
$K_3=4,5\pm0,1_{(1)(2)(3)(4)}$
$K_4=3,9\pm0,1_{(2)(3)(4)}$
$K_5=3,7\pm0,1_{(2)(3)(4)}$
$K_6=3,3\pm0,4_{(2)(3)}; 1,7\pm0,1_{(4)}$
$K_{P4B0}=6,5\pm0,4_{(2)(3)}; 2,0\pm0,1_{(4)}$
$K_{PB1XB1}=4,0\pm0,2_{(2)(3)}; 2,9\pm0,1_{(4)}$
$K_{PB1XB1S}=-6,2\pm0,3_{(2)(3)(4)}$
$K_{2S}=-5,3_{(1)}; -5,5\pm0,1_{(2)(3)(4)}$
$K_{P2B1X2B2}=16,0\pm0,3_{(2)(3)(4)}$
$K_{P2B1X2B2S}=-5,9\pm0,5_{(2)(3)(4)}$
$K_{PB1X3B2}=17,2\pm0,3_{(2)(3)(4)}$
$K_{PB1X3B2S}=-10,3\pm0,1_{(2)(3)(4)}$
$K_{OB2DW}=1,8\pm0,1_{(2)(3)(4)}$
$K_{OB3DW}=2,3\pm0,1_{(2)(3)(4)}$
$K_{OB3DWS}=-2,3\pm0,1_{(2)(3)(4)}$
$K_{OB4DW}=1,5\pm0,1_{(2)(3)(4)}$
$K_{OB4DWS}=-3,0\pm0,1_{(2)(3)(4)}$
$K_{\text{HSO}_4^-}=-1,94_{(1)(2)(3)(4)}$

Во всей области pH растворов наблюдается образование большого числа осадков различного состава. Для описания экспериментальных данных необходимо рассчитывать теоретические кривые, описывающие эксперимент, с учетом последовательного образования осадков друг за другом по шкале pH. Применение правила произведения растворимости возможно в случае наличия в составе осадка катиона и аниона, а также наличия их аналогов в растворе. Применение правила молекулярной растворимости возможно, когда в растворе существует в значимых молярных долях аналог состава осадка, например, гидроксид олова(II) существует как в виде осадка $\text{Sn}(\text{OH})_{2S}$, так и в растворе $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Концентрация $\text{Sn}(\text{OH})_2$ при наличии осадка имеет предельное значение $1,0 \cdot 10^{-5,5}$ моль/л. При этом, уравнения для расчета области образования осадка более простые, чем при применении правила произведения растворимости [3]. Если осадок не имеет в растворе аналога

катиона или аниона, например, в случае выделения в осадок SnO_2 в растворе отсутствует анион O^- , его область образования можно рассчитать по правилу растворимости по интермедиату [4]. Тем более, применением других правил нельзя рассчитать последовательное выделение осадков оксидов металлов последовательно образующихся друг за другом по шкале pH раствора. При расчете областей образования нескольких осадков в одной системе также возникает проблема определения образования приоритетного осадка, поскольку при определенных значениях pH раствора возможно наличие пересыщенности раствора по нескольким осадкам. Алгоритм выбора приоритетного осадка представлен в работе [3]. С применением вышеуказанных правил возможен расчет кривых остаточных концентраций и потенциометрического титрования, а также pH гидролиза солей металлов при наличии в растворе осадков.

Заключение

Таким образом, при наличии системного подхода, возможно получение достоверных значений большого набора констант равновесий, позволяющих создать математическую модель системы и удовлетворительно описывать широкий набор экспериментальных данных, планировать эксперименты и оптимизировать синтез целевых соединений. Кроме вышеуказанного необходимо учитывать, что в системе весьма вероятно наличие кинетических ограничений при установлении равновесных процессов, а также существование соединений в виде золей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ПНИЛ 96.12.

Литература

1. Динь З.Т., Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. Оптимизация синтеза целевых соединений и тонких пленок оксида олова в системе $\text{Sn(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$ // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №15. – С.49–52.
2. Lurie, Y.Y. Handbook of Analytical Chemistry / Y.Y. Lurie. – 6th ed., Rev. – M.: Khimiya. – 1989. – 480 p.
3. Yusupov R.A., Bakhteev S.A. Calculation of the Regions of Solid Phase Precipitations in the Metal Ion–Water–Complexing Agent Systems// Russ. J. of Phys. Chem. A. 2009. vol.83. №12. P.2188-2190.
4. Yusupov R.A., Bakhteev S.A., Smerdova S.G. Calculation of Sediment Existence Regions in Metal Ion– H_2O –Complex Forming Agent Systems Taking Intermediate Solubilities into Account // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2010. Vol.84. №7. P.1263-1265.