

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

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{OH}^-$ ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ CuSO_4 НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ОСТАТОЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ, ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ И ИЗМЕРЕНИЯ pH ГИДРОЛИЗА (Сообщение 1)

Ключевые слова: равновесия, водные растворы, осадки соединений меди(II), рентгенофлуоресцентный анализ, сульфат меди.

Предложен алгоритм расчета констант равновесий в системах, содержащих много осадков. Для расчета областей образования осадков применены четыре условия насыщенности раствора: 1. Правило произведения растворимости; 2. Правило молекулярной растворимости; 3. Правило растворимости по интермедиату; 4. Условие выделения приоритетного осадка. Данная методика использована для построения математической модели равновесий в системе $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ от pH раствора и концентрации Cu(II) . Математическая модель системы создана для оптимизации синтеза целевых соединений.

Keywords: equilibrium, aqueous solutions, precipitation of Cu(II) compounds, X-ray fluorescence analysis, copper sulfate.

The algorithm for the calculation of equilibrium constants in systems containing a lot of precipitations was suggested. For the calculation of the formation of precipitation areas used four conditions saturation of the solution: 1. Rule of solubility 2. Rule molecular solubility 3. Rule solubility intermediates, 4. The condition of the sedimentation priority. This methodology is used to construct a mathematical model of the equilibrium in the system $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ as the function of pH and the concentration Sn(II) . A mathematical model of the system is designed to optimize the synthesis of desired compounds.

Введение

Математическая модель системы $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ позволяет прогнозировать условия синтеза состава соединений меди(II) [1-3]. Для достижения этого необходимо знать значения констант равновесий, которые могут быть найдены по данным эксперимента и при наличии необходимых программных продуктов.

Эксперимент

Оборудование и реактивы: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, чда; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ч; NaOH, хч; Фиксанал HCl; индикатор метиловый оранжевый; дистиллированная вода; аналитические весы OHAUS Adventurer Pro AV264; мерные колбы следующих объемов (в мл): 25,0; 100; 200; 500; 1000; пипетки: 1,00; 2,00; 5,00; 10,0; 20,0; 25,0 мл; бюретка объемом 25,0 мл; магнитная мешалка MM-3; потенциометры pH-410, pH-673.M.

По навеске $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ готовится раствор CuSO_4 0,5 моль/л в мерной колбе на 500 мл в дистиллированной воде. Далее раствор стандартизуется раствором ЭДТА. Рабочий раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ концентрации 1,0 моль/л готовится по навеске реактива $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в бидистиллированной воде в мерной колбе на 500 мл. Далее с помощью пипетки отбирается по 10,0 мл CuSO_4 и 4,0 мл $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в мерную колбу на 100 мл и разбавляется дистиллированной водой до метки.

Раствор титранта готовится по навеске NaOH в мерной колбе на 1000 мл в дистиллированной воде, после чего аликвота этого раствора титруется стандартным раствором HCl с концентрацией 0,100 моль/л с использованием индикатора метилового оранжевого. Концентрация NaOH рассчитывается по формуле:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$$

Берется аликвота раствора $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ объемом 25,0 мл, после чего проводится потенциометрическое титрование. Пример зависимости pH растворов от объема титранта представлен в табл. 1.

Таблица 1 - Зависимость значения pH растворов $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от объема титранта

	Объем титранта NaOH 0,1032 моль/л, мл	pH
1	0,00	4,05
2	0,53	4,92
3	0,79	4,72
4	1,97	4,78
5	3,37	4,85
6	5,62	4,99
7	6,20	4,95
8	6,30	4,98
9	9,78	5,25
10	9,88	5,00
11	10,20	5,03
12	11,30	5,29
13	11,80	5,23
14	11,90	5,09
15	12,00	5,05
16	13,10	5,36
17	13,40	5,39
18	13,50	5,25
19	13,70	5,15
20	16,70	5,94
21	17,80	6,13
22	19,50	7,32
23	19,60	7,47
24	20,20	8,09
25	20,70	8,36
26	22,95	8,97

По данным экспериментов построен график в координатах $p=f(pH)$, показывающий зависимости значений pH раствора от функции образования по OH^- (рис.1):

$$p = \frac{C_{NaOH} * V_{NaOH}}{C_{Cu(II)} * V_{Cu(II)}},$$

где V_{NaOH} —объем NaOH, добавляемый в раствор; C_{NaOH} — исходная концентрация NaOH, равная 0,1032 моль/л; $V_{Cu(II)}$ —объем исходного раствора Cu(II), равный 25мл; $C_{Cu(II)}$ —концентрация исходного раствора Cu(II), равная 0,05 моль/л.

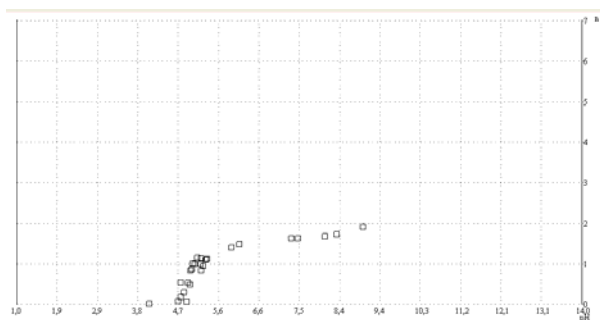


Рис. 1 - Экспериментальные кривые потенциометрического титрования системы $CuSO_4 - H_2O - (NH_4)_2SO_4 - NaOH$ при концентрации NH_4^+ 0,04 моль/л и при концентрации Cu(II) 0,051 моль/л

С помощью программы EQ рассчитаны константы равновесий системы $CuSO_4 - H_2O - OH^-$ (табл.2), на основе которых можно описать экспериментальные данные (рис.2) и прогнозировать соединения, которые могут образовываться в зависимости от кислотности среды (рис. 3).

Таблица 2 - Константы равновесий системы Cu(II) – $H_2O - OH^-$ и их рассчитываемые значения

Константы	Вид рассчитывания	Рассчитываемые значения	Вид соединения
K1	lg	6,1	
K2	lg	4,7	
K2S	-lg	5,5	
K3	lg	3,5	
K4	lg	3,3	
K5	lg	3,2	
K6	lg	2,9	
KT	- lg	4,75	
KD	- lg	1,94	
КТВ0ХТ	lg	4	
КТВ0Х6Т	lg	3,33	
КТВ0Х3Т	lg	2,73	
КТВ0Х4Т	lg	1,97	
КТВ0Х5Т	lg	1,4	
КТВ0Х6Т	- lg	2,53	
КТВ1ХТ	lg	6	
КТВ2ХТ	lg	7,1	
КТВ4ХТ	lg	10	

КТВ5ХТ	lg	9	
КТВ6ХТ	lg	9	
КРТ2В1Х2В2Х1 2ТХ10Л	lg	5,5	
КРВ1ХВ1	lg	5,1	
КРВ1ХВ1S	-lg	4,2	
КОВ3ДВ	lg	1	
КОВ4ДВ	-lg	3,2	
КТВ3ХТ	lg	11,4	
КР2В1Х2В2Х6Т	lg	24	
КРВ1Х3В2Х6Т	lg	26	
КОВ3ДВС	-lg	4,6	
КОВ4ДВС	-lg	4,9	
КР2В0ХВ1	-lg	6	
КРВ0ХВ1	-lg	3	
КРВ1Х3В2	lg	22	
КР2В1Х2В2	lg	23	
КР2В0ХВ1S	-lg	9,3	
КРВ0ХВ1S	lg	5	
КРВ1Х3В2S	-lg	10,9	
КР2В1Х2В2S	-lg	5,3	

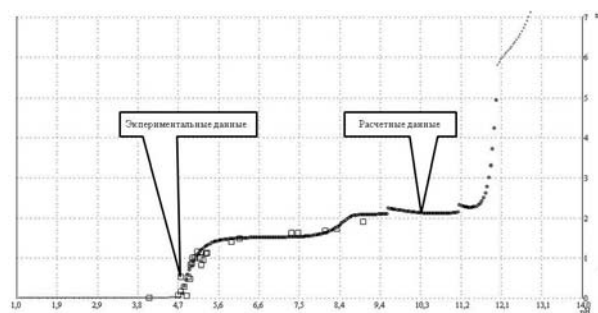
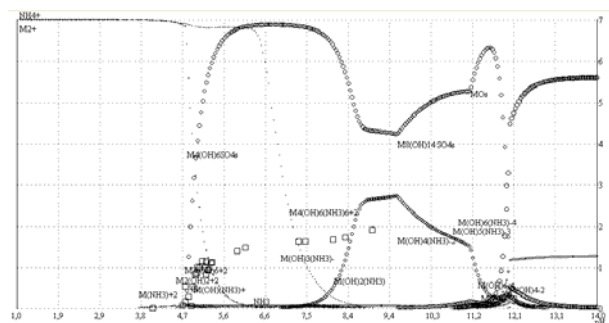


Рис. 2 - Экспериментальные и расчетные кривые потенциометрического титрования системы $CuSO_4 - H_2O - (NH_4)_2SO_4 - KOH, NaOH$ при концентрации NH_4^+ 0,04 моль/л и при концентрации Cu(II) 0,051 моль/л



Заключение

Рассчитаны константы равновесий на основе данных эксперимента по потенциометрическому титрованию. Создана математическая модель равновесий в системе $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ при малой концентрации CuSO_4 0,05 моль/л, предназначенная для планирования эксперимента и синтеза соединений Cu(II) .

Литература

1. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. Расчет областей выделения твердых фаз в системах ион металла – вода – комплексообразующий агент // Журн. физ. химии. 2009. Т.83. №12. С.2395-2397.
2. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А., Смердова С.Г. Расчет областей существования осадков в системах ион металла – H_2O – комплексообразующий агент с учетом растворимости интермедиатов // Журн. физ. химии. 2010. Т.84. №7. С.1391-1393.
3. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А., Гатиятуллин И.Р. Методика выполнения измерений концентрации серебра в технологических водах предприятий // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. №6.

© **З. Т. Динь** – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ КНИТУ, gnudktvn@gmail.com;
С. А. Бахтеев – канд. хим. наук, асс. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, saidbah@yandex.ru; **Р. А. Юсупов** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, yusupovraf@yandex.ru.