

Аналитический подход к моделированию. Физико-химическое моделирование

Термодинамический подход при моделировании гомогенных химических реакций, протекающих в растворах по ионному механизму.

В химической кинетике ***реакции, протекающие в растворах***, в которых отсутствуют изменения ковалентных связей, характеризуются как ***очень быстрые реакции***. Скорость протекания такого типа реакций зависит главным образом от подвода реагирующих веществ друг к другу – перемешивания, конвекции, диффузии. Таким образом, для таких реакций ***наиболее целесообразно использовать термодинамический подход***:

Примеры таких реакций:



Пример 1. Рассчитать ионно-молекулярный состав системы в присутствии цианида калия KCN, растворённого в количестве $C_0 = 10^{-5}$ моль/л



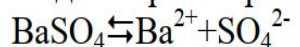
Методика моделирования равновесного состава в растворе

1. Записать уравнения предполагаемых химических реакций;
2. Записать константы равновесия для протекающих химических реакций;
3. Записать уравнения материального баланса для веществ, находящихся в различных химических формах;
4. Записать уравнение электронейтральности;

Методика моделирования равновесного состава в растворе

5. Сопоставить количество неизвестных и уравнений (должно быть равное количество).
6. Привести систему нелинейных уравнений к многочлену, например, от концентрации $[H^+]$; / (Решить численно систему нелинейных уравнений);
7. Решить многочлен несколькими численными методами;
8. Рассчитать концентрации ионов, участвующих в термодинамическом равновесии.

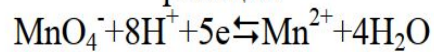
Произведение растворимости



$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{BaSO}_4]}$$

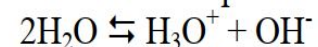
$$PP = K[\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Константа равновесия RedOx
реакций



$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}$$

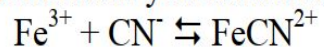
Константа автопротолиза



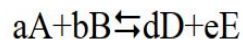
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$K_w = K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Константа устойчивости

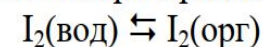


$$K = \frac{[\text{FeCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]}$$



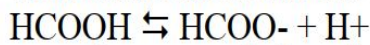
$$K = \frac{[\text{E}]^e [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Константа распределения



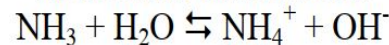
$$K = \frac{[\text{I}_2(\text{орг})]}{[\text{I}_2(\text{вод})]}$$

Константа кислотности



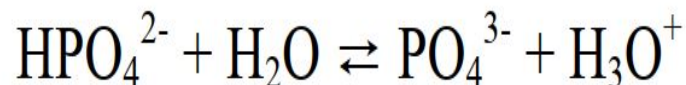
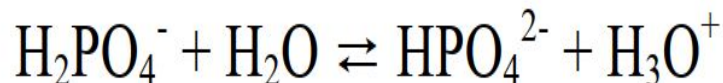
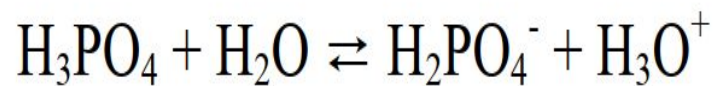
$$K = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]}$$

Константа основности



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Под условием материального баланса понимают неизменность содержания определенного вида атомов (или групп атомов) в процессе химического превращения веществ в изолированной системе. Например, в растворе фосфорной кислоты за счет ее диссоциации водород может находиться как в виде гидратированных ионов H_3O^+ , так и входить в состав электронейтральных молекул H_3PO_4 и в состав ионов $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} :



Условие материального баланса будет выражаться уравнением:

$$C_H = [H_3O^+] + [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] = [H_3O^+] + \sum_{n=1}^3 [H_nPO_4^{m-}]$$

Принцип электронейтральности заключается в том, что раствор, содержащий различные ионы, всегда должен оставаться электронейтральным. При этом должен быть учтен каждый ион в растворе, в том числе и не принимающий непосредственного участия в рассматриваемом равновесии. Условие электронейтральности можно описать выражением:

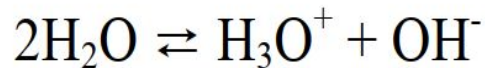
$$\sum C_i z_i = 0,$$

где C_i и z_i – концентрация и заряд i -го иона, содержащегося в растворе. Например, в 0,1 М водном растворе KCl будут существовать следующие равновесия:



С₀ 0,1

[] 0,1 0,1



[] $1 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-7}$

Уравнение электронейтральности примет вид

$$\sum C_i z_i = C_{\text{K}^+} z_{\text{K}^+} + C_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-} + C_{\text{H}_3\text{O}^+} z_{\text{H}_3\text{O}^+} + C_{\text{OH}^-} z_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 0,1 - 1 \cdot 0,1 + 1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-7} = 0$$

Пример 2. Рассчитать ионно-молекулярный состав раствора в присутствии растворённой углекислоты воздуха.

Сумма углеродсодержащих компонентов в воде, находящегося в контакте с воздухом C_0 , за счёт растворения углекислого газа, равна 10^{-5} моль / л.



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] * [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (3) \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] * [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (4)$$

$$C_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (5)$$

Пример 3. Рассчитать концентрацию ионов CO_3^{2-} в растворе, значение pH которого регулируется изменением концентрации соды.

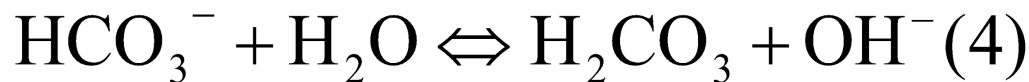
Автопротолиз воды:



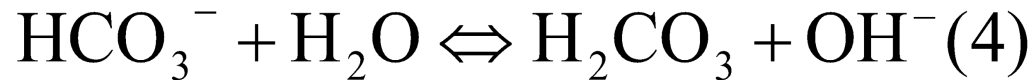
Диссоциация соды:



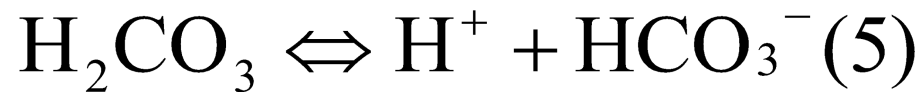
Гидролиз:



Пример 3. Рассчитать концентрацию ионов CO_3^{2-} в растворе, значение pH которого регулируется изменением концентрации соды.
Гидролиз:



Уравнения (3) и (4), которые можно свести к уравнениям (1), (2) из предыдущего примера:



Пример 3. Рассчитать концентрацию ионов CO_3^{2-} в растворе, значение pH которого регулируется изменением концентрации соды.

Материальный баланс:

$$\frac{1}{2}[\text{Na}^+] + C_0 \Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (7)$$

Уравнение электронейтральности:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] \Leftrightarrow 2 * [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (8)$$

Пример 3. Рассчитать концентрацию ионов CO_3^{2-} в растворе, значение pH которого регулируется изменением концентрации соды.

$$C_0 - 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = f(K_5, K_6, [\text{H}^+], C_0, K_W)$$