

РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ К МАТЕМАТИЧЕСКОМУ ОПИСАНИЮ РАВНОВЕСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

©2004 А.А. Бугаевский



Бугаевский Александр Анатольевич. Химик, доктор химических наук. Докторская диссертация “Обобщенные буферные свойства и их применение” (1993 год). Родился в 1937 году в г. Харькове. В 1959 году закончил химический факультет Харьковского государственного университета по специальности физическая химия. Закончил аспирантуру при кафедре качественного анализа, потом работал ассистентом, далее – доцентом кафедр качественного анализа, аналитической химии, химической метрологии. Разработал универсальный альтернативный подход к математическому описанию равновесных химических систем с произвольным числом реакций, ряд общих алгоритмов расчета их состава как на компьютерах, так и в ручном счете; понятия обобщенных буферных свойств систем любой сложности и методы расчетной оценки их количественных характеристик; эффективные компьютерные алгоритмы поиска моделей равновесных систем (наборов уравнений реакций и соответствующих констант равновесий). Основные научные интересы: математическое моделирование равновесных химических систем, в частности употребительных в аналитической химии; теория обобщенных буферных свойств; метрология в химии.

Резюме. Обсуждены различные подходы к уравнениям материального баланса – важному разделу теоретического исследования химических равновесий. «Традиционный» подход, основанный на рассмотрении индексов в химических формулах, эклектичен и не приводит к четкому алгоритму составления уравнений. Такой алгоритм естественно формулируется в «альтернативном» подходе, удобном для составления общих алгоритмов компьютерного расчета равновесий в растворах, и который можно успешно ввести в преподавание. Приведена история развития этого подхода в наших работах. «Альтернативный» подход основан на рассмотрении стехиометрических коэффициентов в химических реакциях, записанных в стандартной форме, где продукты реакций получаются из так называемых компонентов (подмножества реагентов, выбор которых ограничен невозможностью получения какого-либо компонента из других компонентов). Соответствующий выбор компонентов и преобразования химических реакций заменяют большую часть преобразований алгебраических уравнений, необходимых для расчетов и теоретического исследования в рамках «традиционного» подхода. В «альтернативном» подходе преобразования реакций, хотя и несколько громоздкие, ясны по структуре и допускают независимую проверку результатов. «Альтернативный» подход продуктивен для систематического исследования многих родственных проблем – создания общих компьютерных алгоритмов, приближенных методов расчета, описания обобщенных буферных свойств, теоретического исследования точности аналитических методов и т.п.



Научная работа приятна, если она творческая, с новыми идеями в постановке задачи или в методах ее разрешения. Удовольствие неполно, если новизну не замечают специалисты. Автор развивал нестандартный подход к математическому описанию равновесных химических систем, основанный на новой формулировке условий материального баланса в химической системе. В отличие от традиционного, новый подход позволяет единообразно формулировать условия баланса для всех типов химических систем, и, кроме того, еще на уровне рассмотрения химических превращений преобразовывать описание проблемы с целью облегчить как приближенное решение проблемы, так и понимание ее связи с приложениями (например, с оценкой погрешностей титрования). Но во многих случаях отличие нового подхода от традиционного представляется не столь уж существенным, и автор более двадцати лет не чувствовал, что за его признание необходимо бороться. Этому признанию мешает консерватизм большинства специалистов, в том числе преподавателей вузов.

Рассмотрим историю проблемы. Надеюсь, что на нашем опыте молодые научные работники смогут научиться необходимости борьбы за новые идеи. Начнем с описания моего пути в химию.

Химическое образование. Я и мой одноклассник, старший по возрасту (частое явление после войны), в конце 6-го класса, не дойдя до химии в школьной программе, заинтересовались экспериментом. Покупали реактивы, оборудование, и дома, без вытяжного шкафа, синтезировали слезоточивые отравляющие вещества. Продукты вынужденно не очищали. Кроме органического синтеза, не всегда по описанным методикам делали бенгальские огни (тогда их не продавали в готовом виде).

С 9-го класса я посещал университет, занимаясь органическим синтезом, практически как студент-кружковец студенческого научного общества. Сомневался, поступать ли на химический факультет – мне еще нравилась математика. Преподаватели убедили меня, что и на химическом факультете много математики. На 1-м курсе на кафедре органической химии приобщился к экспериментальной разработке методов анализа, основанных на титровании кислых водных растворов аминов раствором нитрита натрия.

В программе химического факультета математики оказалось мало, и я изучал курсы математических дисциплин для математиков и физиков-теоретиков. Глубокое влияние на меня оказали курсы, которые читали поддержавшие мои устремления профессора Н.И.Ахиезер и А.Я.Повзнер. Чтобы согласовать расписания, деканат даже разрешил мне проходить военные дисциплины вместе с геологами.

Экспериментальную дипломную работу выполнял на кафедре физической химии. Тогда же, прорабатывая журнальную литературу по актуальным проблемам физической химии, мы с аспирантами и однокурсником организовали неофициальный семинар. На кафедре аналитической химии я работал над кандидатской диссертацией (теоретической).

За полученную разнообразную химической подготовку добрым словом вспоминаю моих руководителей - С.В.Цукермана (когда я был в средней школе), Л.М.Литвиненко (на 1-2 курсах), В.В.Александрова (дипломная работа), Н.П.Комаря (аспирантура). Все они впоследствии стали профессорами (Л.М.Литвиненко – академиком).

Научные интересы - теоретическое исследование химических превращений в равновесных системах - навеяны Н.П.Комарем, том числе с использованием компьютеров. В начале моей работы в университете появился компьютер «Урал-1», ламповый, занимавший большую комнату, с программами в машинных кодах и подготовкой данных на перфоленте. В литературе были интересные алгоритмы расчета равновесного состава продуктов сгорания ракетного топлива. Мы развивали приложения к растворам – алгоритмы как для компьютеров, так и для «ручного» счета. Со мной в разные годы над этой тематикой работали мои аспиранты – Т.П.Мухина, Л.Е.Рудная (Никишина), В.О.Круглов, Ю.В.Холин.

Были широкие контакты с научной общественностью СССР. Еще в аспирантуре я познакомился с Ю.А.Барбанелем (Ленинград, Радиевый институт Академии наук СССР), у которого наша кафедра была ведущей организацией при защите диссертации. Контактным способствовали командировки, в том числе длительные – по повышению квалификации. Принимал активное участие в организованной Институтом неорганической химии Сибирского отделения АН СССР (ИОНХ, г. Новосибирск) Всесоюзной школе «Применение математических методов для описания и изучения химических равновесий» (первое заседание - в 1976 г.), актуальной из-за интереса к компь-

ютерным алгоритмам. Неформальному общению научной молодежи. способствовала форма «школы», а не «конференции» (в соответствии с правилами Академии Наук, это увеличило время собраний с 3 до 5 дней). Издавали тезисы докладов и сборники статей.

«Традиционный» подход к материальному балансу Моделируя равновесные химические системы, условия равновесия задают или как требование минимума некоторой термодинамической функции, или как систему уравнений закона действия масс (ЗДМ). Их пополняют уравнениями материального баланса, формулируемыми на довольно противоречивых концепциях («традиционный» подход). Он основан на рассмотрении отдельных химических элементов или – если это удобнее для конкретной системы – групп атомов, фрагментов в составе реагентов. Их количества вещества в исходной системе должны совпадать с таковыми после химических превращений, в частности, после перехода к равновесию. Подсчитывая значения этих величин, количества вещества реагентов умножаем на стехиометрический индекс при атоме (фрагменте) в химической формуле компонента, и эти произведения суммируем. Далее приравниваем эти суммы для количеств вещества - введенных в систему и после реакций. Если объем растворов при реакциях приближенно не меняется, то вместо количеств вещества применяют пропорциональные им молярные концентрации, в одной части уравнения – начальные, в другой - равновесные. Для растворов, насыщенных к некоторой твердой фазе, неизвестную растворимость включают в суммы начальных концентраций. Растворимость входит в несколько уравнений, для каждого из фрагментов твердой фазы.

Такое уравнение для баланса ионов H^+ в кислотно-основных превращениях считают неудобным и заменяют условием электронейтральности, где общий заряд катионов в равновесной системе приравнивают (по абсолютной величине) общему заряду анионов. Тогда вместо индексов при атомах используют заряды ионов - верхние индексы в их формулах. В этом условии учитывают и не реагирующие ионы, такие, как Na^+ или ClO_4^- в водных растворах.

Возможны и другие трудности при составлении баланса. Так, для окислительно-восстановительных превращений вводят уравнение с множителями - изменениями степеней окисления, т.е. числом приобретаемых или теряемых электронов. А если фрагменты превращаются друг в друга, приходится следить за стехиометрическими соотношениями при превращениях.

Традиционный подход, с приемами преодоления трудностей его применения в типичных системах, изложен, например, в книге Дж.Н.Батлера [1].

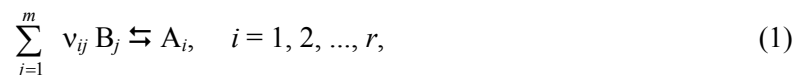
«Альтернативный» подход к материальному балансу. Появлению «традиционного» подхода способствовала наглядность химических формул, с их индексами и возможностью выделять скобками интересующие фрагменты. Это оказало «медвежью услугу», скрывая в «традиционном» подходе определяющую роль химических реакций в изменении состава. На стехиометрических коэффициентах реакций мы и построили «альтернативный» подход. В уравнениях баланса следим за тем, сколько выбранного нами реагента – «компонента» - приняло участие в реакциях.

Естественность и удобство «альтернативного» подхода у многих участников Всесоюзной школы не вызывала возражений, им пользовались и его развивали. Из-за этого я тогда не почувствовал его революционности, и не популяризировал его в среде химиков, не имеющих повышенной математической подготовки. Были и участники Школы, не поддерживающие этот подход, но не вступающие в открытую полемику. По-видимому, неофициальная агитация против нашего подхода помешала моей попытке (1985 г.) защитить в Новосибирске, в совете ИОНХ докторскую диссертацию. «Альтернативный» подход изложен в сборнике трудов Школы [2, 3], а еще раньше – в Киевском сборнике «Физика молекул» [4].

Для знакомых с важным разделом математики – линейной алгебры - особенности проблемы легко описать в его терминах. Внимание на это обратила работа Круиза [5] (можно отметить 40-летний юбилей ее публикации). В ней химические реакции преобразовывались для ускорения сходимости алгоритма. Видно, что количества вещества реагентов - элементы линейного (векторного) пространства, а реакции - линейные операторы, не меняющие проекции векторов состава химической системы на подпространство компонентов. Стехиометрические коэффициенты реакций - элементы «стехиометрической матрицы», преобразуемые как компоненты векторов при переходе к другой системе координат.

Объясним «альтернативный» подход широкому кругу химиков, применяя лишь самые необходимые понятия. Введем компоненты, $B_j, j = 1, 2, \dots, m$, - подмножество реагентов, удовлетворяющее следующим требованиям (аналогичным требованиям к выбору координатных векторов):

1. *Полноты*: любой реагент A_i можно получить из компонентов B_j по реакции в канонической форме (термин, введенный по совету коллег – участников упомянутой выше Всесоюзной школы),



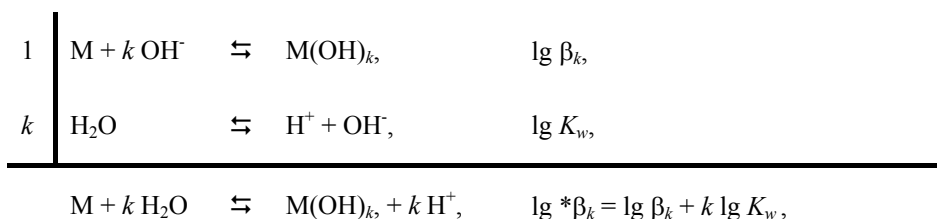
где v_{ij} - стехиометрические коэффициенты при компонентах (не обязательно целые положительные, могут быть и дробные, отрицательные); при продуктах реакций, A_i , коэффициенты равны 1; j, i - номера компонентов и продуктов.

2. *Независимости*: нет реакций, в которых какой-либо компонент получается из других компонентов.

Если есть продукт, для которого нельзя составить реакцию (1), то множество компонентов пополняем, вводя в него подходящий реагент. Если же нарушена независимость, то число компонентов сокращаем, исключая лишний из левых частей реакций (1). Например, для системы с комплексами иона металла M и лиганда L (заряды опущены) находим справочные данные по константам устойчивости комплексов ML_n и продуктов присоединения иона H^+ к L и иона OH^- к M . Но нельзя использовать компоненты H^+ , OH^- и H_2O , связанные реакцией



Растворитель, H_2O , выгоден как компонент, т.к. его активность в разбавленных растворах принимают равной 1 и не включают в ЗДМ. Материальным балансом растворителя, находящегося в большом избытке, также не интересуемся, упрощая уравнения. Даже не включаем H_2O в число m , уменьшая число уравнений и неизвестных. Исключая из компонентов OH^- , составляем линейные комбинации реакций. Последний термин (взяв из преобразований векторов в линейной алгебре) точнее традиционного, «суммарная реакция», т.к. в тут не только суммируем объекты, но и множим их на скалярные множители. Преобразование реакций – громоздкая операция, но в конкретных случаях легче сформулировать его цель, а возможные ошибки легко контролировать принятой у химиков проверкой соотношений между стехиометрическими коэффициентами в итоговой реакции. Мы широко используем «алгебру химических реакций» – составление их «линейных комбинаций», переход к которой в примере с гидроксокомплексами оформим так:



где слева, за вертикальной чертой - числовые коэффициенты в линейной комбинации, подобранные так, чтобы исключаемый ион OH^- «сократился» (коэффициент при нем стал равным 0). Справа - обозначения (или численные значения) логарифмов констант ЗДМ, преобразуемые так же, как и реакции. Под горизонтальной чертой - сама линейная комбинация. Осталось переписать реакцию в форме (1), перенеся H^+ в левую часть,



где M - также компонент.

Из-за условия независимости компоненты (как химические элементы) не превращаются друг в друга, реакции (1) лишь перераспределяют их между продуктами. Множителями при количествах вещества (или при молярных концентрациях) в уравнениях баланса являются стехиомет-

рические коэффициенты реакций (1). Учитываем процессы, реализующиеся в системе, а не заторможенные реакции (протекающие с пренебрежимо малой скоростью), числа уравнений баланса и элементов могут не совпадать. В уравнении баланса для компонента B_k приравниваем его общие концентрации, выраженные через начальные и равновесные величины,

$$t(B_k) = c(B_k) + \sum_{i=1}^r v_{ik} c(A_i) = [B_k] + \sum_{i=1}^r v_{ik} [A_i], \quad k = 1, 2, \dots, m, \quad (2)$$

где $c(B_k)$ и $[B_k]$ умножены на v_{ik} , стехиометрический коэффициент при B_k в реакции (1) для A_i . Иначе говоря, общие концентрации результат сдвига реакций (1) до превращения в 0 всех $c(A_i)$ или $[A_i]$.

ЗДМ для реакций (1) –

$$[A_i] = \beta_i \prod_{j=1}^m b_j^{v_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, s, \quad (3)$$

где β_i - концентрационные константы равновесия реакций (1), а

$$b_j = [B_j]. \quad (4)$$

Подставляя (3) в (2), приходим к системе m уравнений

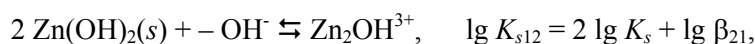
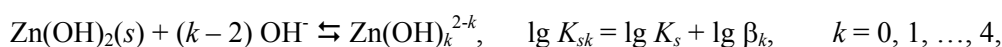
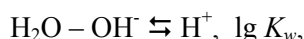
$$t(B_k) = b_k + \sum_{i=1}^r v_{ik} \beta_i \prod_{j=1}^m b_j^{v_{ij}}, \quad k = 1, 2, \dots, m. \quad (5)$$

Стехиометрическая матрица $\|v_{ij}\|$ задает как коэффициенты в уравнениях баланса, так и показатели степени в ЗДМ. Выраженные из ЗДМ равновесные концентрации продуктов подставляем в уравнения баланса. При «ручном счете» за правильностью уравнений следим по совпадению коэффициентов при слагаемых и показателей степени при неизвестных. А компьютерные программы требуют лишь одного массива чисел.

Удобство приближенных решений в «альтернативном» подходе. В уравнениях (5) степени при b_k могут быть высокими. Впрочем, это справедливо и в «традиционном» подходе, где уравнения электронейтральности не являются исключением. Не всегда возможно преобразовать системы уравнений к одному уравнению с одним неизвестным (которое еще нужно решать!). В алгоритмах для компьютеров таких преобразований избегают, применяя те или иные методы итераций (последовательных приближений). В «ручном» счете приближенно пренебрегают теми слагаемыми в уравнениях (5), которые на несколько порядков меньше, чем оставляемые слагаемые. Многие учебники и преподаватели не предупреждают о необходимости проверять условия пренебрежения после расчета (пересматривая их при неудаче), и что похожие по типу химических реакций системы (но с разными концентрациями и константами) могут требовать различных приближений. Навык сознательного ввода приближений в «ручном счете» полезен и при распространении компьютеров – иначе придется, подбирая условия для практических проблем, испытывать много вариантов решения, в том числе заведомо глупых с точки зрения человека с опытом приближений. Равновесные химические системы – удобный материал для воспитания такого подхода у студентов. Ведь физики не всегда сообщают химикам особенности аналогичных проблем (например, в падении тел в поле тяжести для теннисного мяча пренебрегают сопротивлением воздуха, а для пушинки сопротивление воздуха считают уравновешенным силой тяжести).

Удобнее простой вид наибольших слагаемых в уравнениях (5), зависящий от выбора неизвестных. Иначе усложняются алгебраические преобразования и растут возможности ошибок в них. Проста структура слагаемых, оставляемых при приближениях, если выбрать преобладающие компоненты B_j , с равновесными концентрациями, превышающими равновесные концентрации продуктов A_i при $v_{ij} \neq 0$. Правда, приходится преобразовывать к преобладающим компонентам сами реакции (1), составляя линейные комбинации, возможно даже несколько более громоздкие, чем преобразования уравнений (5). Но линейную комбинацию можно проверить независимо, по известным еще школьникам равенствам числа химических элементов (или фрагментов) в левой и правой частях итоговой реакции.

И в других случаях выбор компонентов избавляет от трудно контролируемых алгебраических преобразований уравнений. Так, в «традиционном» подходе [1] для растворов, насыщенных по отношению к трудно растворимой соли, неизвестную растворимость включают в относящуюся к начальным концентрациям часть уравнений баланса (2) или (5) для всех ионов, составляющих эту соль, дополнительно рассматривая уравнение ЗДМ - произведение растворимости соли. В «альтернативном» подходе твердую фазу (с равной 1 активностью) выбираем как компонент, составляем и решаем систему уравнений (5) для компонентов с неизвестными равновесными концентрациями, и лишь затем вычисляем неизвестную растворимость соли, подставляя найденные равновесные концентрации в уравнение баланса для соли как для компонента. В качестве примера рассмотрим расчет растворимости гидроксида $Zn(OH)_2(s)$ в щелочи с заданной начальной концентрацией $c(NaOH)$. Выбираем компоненты H_2O , $Zn(OH)_2(s)$, и ион реагента, OH^- , равновесная концентрация которого в щелочном растворе относительно велика. Из реакций, константы ЗДМ которых приведены в справочной литературе, составляем реакции (1) - линейные комбинации



где β_{21} - константа устойчивости дудерного комплекса Zn_2OH^{3+} .

Для OH^- , единственного компонента с неизвестной равновесной концентрацией, уравнение (5) -

$$t(OH^-) = c(NaOH) = g - K_w g^{-1} + \sum (k-2) (K_s \beta_k) g^{k-2} - (K_s \beta_{21}) g^{-1}.$$

где $g = [OH^-]$. Пренебрегая относительно малыми слагаемыми, связанными с $[H^+] = K_w g^{-1}$, $[Zn^{2+}]$, и с концентрациями $[ZnOH^+]$, $[Zn(OH)_2]$ и $[Zn_2OH^{3+}]$ - катионных и незаряженных комплексов, получаем приближенное квадратное уравнение

$$c(NaOH) \approx g + K_s \beta_3 g + 2 K_s \beta_4 g^2.$$

Решив его, вычисляем растворимость компонента $Zn(OH)_2(s)$ из его материального баланса:

$$\begin{aligned} t(Zn(OH)_2(s)) &= S(Zn(OH)_2(s)) = \\ &= K_s g^{-2} + K_s \beta_1 g^{-1} + K_s \beta_2 + K_s \beta_3 g + K_s \beta_4 g^2 + 2 (K_s \beta_{21}) g^{-1} \approx \\ &\approx K_s \beta_3 g + K_s \beta_4 g^2. \end{aligned}$$

Как видим, после выбора преобладающего компонента и записи реакций (1) трудностей в решении не возникает.

Связь «альтернативного» подхода с другими методами и проблемами. В отличие от «традиционного», «альтернативный» подход единообразен для всех соотношений баланса. Свобода выбора компонентов связывает этот подход с другими методами расчета и решения родственных проблем. За недостатком места мы не можем здесь подробно обсудить эти проблемы, отсылая заинтересованного читателя к нашим книгам [6-10].

Мы уже упоминали, что свобода выбора компонентов (с компьютерным алгоритмом их замены на преобладающие!) свойственна алгоритму Круиза [5], в котором вместо материального баланса компонентов использован *материальный баланс реакций*. Алгоритмы «ручного» счета, родственные подходу Круиза, в 50-е годы прошлого столетия широко применял Н.П.Комарь [11], по-видимому, под влиянием учебника Смита [12]. Материальный баланс реакций - в том, что изменения количества вещества (при постоянном объеме - молярных концентраций) под воздействием реакции пропорциональны стехиометрическим коэффициентам при реагентах, с коэффициентом пропорциональности - числом пробегов реакции (переменной де-Донде). Его вычисляют из уравнения, получаемого подстановкой выражений измененных концентраций в ЗДМ. Используем столько неизвестных чисел пробегов, сколько в системе линейно независимых реакций (не являющихся линейными комбинациями остальных рассматриваемых реак-

ций). Удобный метод численного решения системы уравнений даже не требует ее явной записи: уравнения рассматриваем по очереди, по одному, уточняя в каждом из них только одно число пробегов, соответствующее этой реакции. Состав находим методом последовательных приближений, который быстрее сходится к решению при преобразовании реакций (1) к преобладающим компонентам [5]. В этом – общность выбора оптимального пути приближенного решения балансом реакций и «альтернативным» балансом компонентов. Развитию алгоритмов «ручного» счета по балансу реакций в приложении к различным проблемам я посвятил книгу [6], а компьютерным алгоритмам – главы из книги [7]. Опытный специалист по проблемам равновесий использует различные методы, выбирая тот, который в конкретном случае нагляднее и удобнее.

Для конкретной системы преобладающие компоненты проще выбрать, используя как подсказку информацию из графиков зависимостей между равновесными концентрациями реагентов в двойных логарифмических координатах, *концентрационно-логарифмических диаграмм*, предложенных скандинавской школой. Они подкупают простотой и наглядностью алгоритмов построения. Мы обобщили и упростили эти алгоритмы, развили применение диаграмм в сочетании с другими приемами [8-10, 13], в частности, в учебном процессе.

Выбор в «альтернативном» подходе продуктов титрования в качестве преобладающих компонентов облегчает сопоставление *погрешности титрования* с оценками равновесных концентраций, значения которых следуют за значениями концентраций продуктов титрования, оценить эту погрешность и обсудить *возможность титрования*. Вместо трудоемкого построения кривых титрования используем эскизы концентрационно-логарифмических диаграмм, даже не со всеми графиками и без сопряжений отрезков ломаных. Положение характерных точек на диаграммах зависит от констант равновесий и общих концентраций компонентов, облегчая понимание влияния этих факторов на погрешность и возможность титрования [8-10, 14].

Свобода выбора компонентов позволила более широко и неформально подойти и к обсуждению модных в настоящее время *условных констант равновесий*. Чтобы их ввести, традиционно используют реакции между простыми по составу компонентами (такими как комплексообразователи, лиганды, ион H^+) и доли этих компонентов. Мы заметили, что условные константы приближенно равны «обычным» константам равновесия реакций с участием преобладающих компонентов, и разработали простые алгоритмы построения графиков зависимостей логарифмов условных констант от «главной переменной», близкие к алгоритмам построения концентрационно-логарифмических диаграмм [8-10].

Обобщенная буферная емкость. Кроме буферной емкости кислотно-основных систем, были рассмотрены аналогичные понятия и по отношению к другим компонентам. Укажем на наши работы [15-19]. Набор обобщенных буферных характеристик связан с коэффициентами чувствительности, частными производными

$$\lg [A_i] / \partial c(A_h) \quad (6)$$

для любых A_i и A_h . Обобщенной буферной емкостью считаем величины, обратные производным (6) при $h = i$.

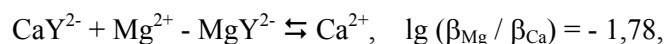
Величины (6) играют существенную роль во многих алгоритмах расчета равновесного состава, а также констант равновесий по экспериментальным данным. Их получаем дифференцированием выражений (5) и (3) - неявных функций нескольких переменных. Для простой оценки значений величин (6) применяем приближенные формулы, связанные с преобладающими компонентами. Пренебрегая малыми слагаемыми, как приближение к (6) получаем

$$\frac{\partial \lg [A_i]}{\partial c(A_h)} \approx \left\{ \sum_{j=1}^m (v_{ij}^* v_{kj}^*) / [B_j^*] \right\} / 2,3, \quad (7)$$

где звездочкой отмечены величины, относящиеся к преобладающим компонентам. При $h = i$ получаем оценку буферной емкости,

$$\left\{ \frac{\partial \lg [A_i]}{\partial c(A_i)} \right\}^{-1} \approx 2,3 \left\{ \sum_{j=1}^m (v_{ij}^*)^2 / [B_j^*] \right\}^{-1}. \quad (8)$$

Например, для Ca^{2+} - буферной системы используют реакцию



где Y^{4-} - анион этилендиаминтетрауксусной кислоты. Систему создают, вводя в раствор соли Ca^{2+} , Mg^{2+} и $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ при $c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$, превосходящей $c(\text{Ca}^{2+})$, но меньшей суммы $c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+})$.

Формулу (8) несложно запомнить: мне она напоминает некоторые формулы физики, например, для расчета сопротивления параллельного соединения резисторов, равного обратному значению суммы обратных значений исходных сопротивлений. В сумме, связанной с обратными значениями, наибольшую роль играет слагаемое для наименьшей из равновесных концентраций компонентов, участвующим в реакции (т.е. с $v_{ij}^* \neq 0$). Для высокой буферной емкости необходимы большие $[B_j^*]$ для всех таких компонентов.

Поскольку на приближенную оценку буферной емкости заметно влияет наименьшая из концентраций преобладающих компонентов, мы связали построение графиков логарифмов буферной емкости с эскизами концентрационно-логарифмических диаграмм. При этом учли различия в стехиометрических коэффициентах для разных вариантов буферных систем.

По-видимому, методы поиска точки стехиометричности при титровании (например, по методу Грана) можно связать с применением концентрационно-логарифмических диаграмм при оценке погрешностей титрования и при оценке буферных свойств, с учетом взаимного разбавления растворов и различий в стехиометрии. Решение этой проблемы, на первый взгляд простой, пока остается в числе добрых намерений.

Построение моделей равновесных систем по экспериментальным данным. Современный расчет констант равновесий по экспериментальным данным основан на компьютерных алгоритмах, учитывающих представления математической статистики. Полезно включать в эти алгоритмы расчет производных, основанный на подходах, близких к упомянутой выше оценке обобщенных буферных свойств. Важной задачей является выбор состава продукта, пополнение модели которым может улучшить ее согласие с экспериментом как раз в тех областях значений начальных концентраций, где это согласие неудовлетворительно. В модель добавляем частицу такого состава, чтобы знак приближенных оценок производной измеряемого свойства по логарифму константы устойчивости этой частицы соответствовал желаемому направлению компенсации. Приближенные формулы необходимых производных сходны с формулой (7) и получены по той же идеологии [20].

«Альтернативный» подход нужно популяризировать. Удобства «альтернативного» подхода (в комплексе с другими проблемами и приемами их решения), бесспорные для нас, к сожалению, с трудом воспринимаются людьми, воспитанными на «традиционном» подходе. Если они знакомятся со специальными приемами решения таких проблем, как буферные свойства и построение моделей, то исходные уравнения «альтернативного» подхода кажутся им искусственными, составленными специально под рассматриваемую частную проблему, и отпугивают, блокируя овладение универсальными и продуктивными методами.

Обобщающие идеи подхода опубликованы в сравнительно редких изданиях [1-3, 6-10], а в известном международном журнале [20] сразу была рассмотрена одна из наиболее сложных задач – построение модели равновесной системы по экспериментальным данным. Наиболее полно «альтернативный» изложен в вышедших сравнительно недавно наших книгах [8], а также в соответствующих разделах учебного пособия [10]. К сожалению, при ограниченных объемах публикаций в журналах, нелегко подготовить и опубликовать статью, агитирующую за «альтернативный» подход. Популяризируя его на конференциях, куда теперь изредка удается попасть, всегда слышу вопрос скептиков – понимают ли этот подход студенты. А ведь невосприятие студентов исходит от привыкшего к традиции преподавателя!

Мы надеемся убедить специалистов по аналитической химии и химии комплексных соединений в преимуществах «альтернативного» подхода, несмотря на предубеждение консерваторов.

Литература

1. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия (математическое описание). Пер. с английского. Ленинград, Химия, 1973.
2. Бугаевский А.А. Линейно-алгебраическое описание стехиометрии равновесных систем. // Математические методы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1982.- с. 3-10.
3. Бугаевский А.А. Два подхода к аксиоматике стехиометрии равновесных систем. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. - с.4-9.
4. Бугаевский А.А. Основы математического описания и расчет состава равновесных химических систем // Физика молекул, вып. 10. Киев: Наукова думка, 1981, с. 97 -134.
5. Cruise D.R. Notes on the rapid computation of chemical equilibria. J. Phys. Chem. 1964, 68, 3797.
6. Бугаевский А.А. Расчет химических равновесий в растворе. Харьков: Изд-во Харьковск. ун-та, 1980. - 135 с.
7. Математические вопросы исследования химических равновесий. / Э.С.Щербакова, А.А.Бугаевский, И.К.Карпов, В.Н.Кумок, Б.М.Марьянов, Л.Е.Никишина. Томск, изд-во Томского университета, 1978, 232 с.
8. Бугаевский А.А. Приближенные оценки равновесного состава растворов. Часть I. Харьков. Милосердие. 1996. 224 С. Часть II. Харьков. Фолио. 1998. 228 с.
9. Бугаевський О.А., Дрозд А.В., Логінова Л.П., Решетняк О.О., Юрченко О.І. Теоретичні основи та способи розв'язання задач з аналітичної хімії. Харків: ХНУ, 2001. — 272 с.
10. Теоретичні основи та способи розв'язання задач з аналітичної хімії: Навчальний посібник. / О.А.Бугаевський, А.В.Дрозд, Л.П.Логінова, О.О.Решетняк, О.І.Юрченко. Заг. ред. О.А.Бугаевський – Харків, ХНУ, 2003. – 320 с.
11. Комарь Н.П. Основы качественного химического анализа. I. Ионные равновесия. Харьков, Изд-во Харьк. ун-та, 1955, 448 с.
12. Smith T.V. Analytical processes. A physico-chemical interpretation. 2-nd ed, London, Edward Arnold, 1940, 470 p.
13. Бугаевський О.А. Застосування концентраційно - логарифмічних діаграм при описі розчинності. // Доповіді АН УРСР. Сер. Б. 1982, №12. - С. 34-35.
14. Бугаевский А.А., Логинова Л.П. Исследование погрешностей несимметричных титрований посредством концентрационно-логарифмических диаграмм. // Журн. аналит. хим. 1987. -Т.42. - С. 1610-1615.
15. Бугаевский А.А. Аналоги буферной емкости в протонных равновесиях. // Журн. физ. хим., 1969.- Т. 43, вып. 7.- С. 1859-1861.
16. Мухина Т.П., Рудная Л.Е., Бугаевский А.А. Расчет равновесий в сложных системах. 4. Оценка буферных свойств системы. // Журн. аналит. хим. 1970- Т. 25, вып. 4. - С. 642-645.
17. Бугаевский А.А., Преждо В.В., Хименко Н.Л., Логинова Л.П. Выбор состава металлобуферных систем. // Журн. аналит. хим. 1985.- Т.40, вып.8.- с. 1381-1386.
18. Бугаевский А.А. Буферные свойства растворов. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985 - с. 42-49.
19. Логинова Л.П., Каневская С.А., Кравченко В.А., Бугаевский А.А. Металлобуферные системы на основе НТА и ЭДТА. // Комплексоны и комплексоны. Калинин: 1988.- с.17-22.
20. Bugaevsky A.A., Kholin Yu.V. Computer-aided determination of the composition and stability of complex compounds in solutions with complicated equilibria. // Analytica Chimica Acta. 1991. - Vol. 249.- P.353-365.

Поступила в редакцию 5 апреля 2004 г.

Kharkov University Bulletin. 2004. №626. Chemical Series. Issue 11(34). Bugaevsky A.A. Different approaches to mathematical description of equilibrium chemical systems.

Different approaches to drawing mass balance equations are discussed as an important section of theoretical investigation of chemical equilibria. The "traditional" approach, based on the use of indices in chemical formulae, is eclectic and does not provide unambiguous algorithms for drawing equations. Much more advantageous in this respect is an "alternative" approach, which has been proven to be efficient for formulating general algorithms for computer computations of solution equilibria. Also, it can be successfully implemented in teaching. The history of this approach, suggested by the author, is followed. The "alternative" approach is based on the use of

stoichiometric coefficients of chemical reactions written in a standard form, which means that reaction products are obtained from the so-called components (a subset of reagents, the choice of which is restricted by the impossibility to obtain any component from other components). The proper choice of components and transformations of chemical reactions within the "alternative" approach substitute most of the algebraic operations needed for computations and theoretical analysis within the "traditional" approach. Within the "alternative" approach the transformations of reactions, though somewhat cumbersome, have the clear meaning and admit the independent checking of results. The "alternative" approach is efficient in the systematic treatment of many related problems, among which are the elaboration of general computer algorithms and approximate numerical methods, the description of generalized buffer characteristics, theoretical investigation of the precision of analytical methods.