

Расчет равновесий в системах металл - лиганд

Гулевич А.Л., Трофименко Е.Е., Рахманько Е.М.
Белорусский государственный университет, г.Минск
E-mail: a.l.gulevich@mail.ru

В водных растворах металл – лиганд, в зависимости от химической природы металла и лиганда возможно образование до 6 комплексов, а в некоторых случаях и до 8. Вследствие большого количества комплексов расчет полных и ступенчатых констант равновесий является сложной задачей. Для этих целей чаще всего используются спектрофотометрия и потенциометрические методы. Во всех этих методах выбираются такие условия, при которых в растворе преобладают один или два комплекса, что позволяет упростить расчеты. Но при этом страдает достоверность результатов и полученные значения констант устойчивости различаются в зависимости от метода исследования, иногда значительно.

Идеальным является учет всех комплексных частиц в растворе, но в этом случае, как правило, нельзя выделить такую концентрационную область по лиганду, в которой бы в заметных количествах присутствовали все возможные комплексы. Это предопределяет необходимость исследования комплексообразования в широком концентрационном диапазоне по лиганду, что многократно усложняет расчеты.

Мощность современных персональных компьютеров позволяет в значительной степени снять проблему сложности расчетов, а разработанные алгоритмы решения систем нелинейных уравнений в системе компьютерной алгебры Mathematica позволяют надеяться на их численное решение в осязаемый промежуток времени (не более нескольких часов). Кроме того, в БГУ имеется дополнительная возможность использования в такого рода расчетах суперкомпьютера СКИФ.

Нами разработан алгоритм расчета ступенчатых констант устойчивости и молярных коэффициентов экстинкции тиоцианатных комплексов кобальта (II). В основе предлагаемого метода лежит анализ спектров поглощения кобальт-тиоцианатных растворов в широком концентрационном диапазоне тиоцианат-анионов.

С помощью закона Бугера-Ламберта-Бера была получена система нелинейных уравнений вида для описания данной системы:

$$\begin{aligned} A_1 &= CoMe * (\epsilon_0 * \alpha_{01} + \epsilon_1 * \alpha_{11} + \epsilon_2 * \alpha_{21} + \epsilon_3 * \alpha_{31}), \quad \alpha_{01} * (1 + \beta_1 * L_1 + \beta_2 * L_1^2 + \beta_3 * L_1^3) = 1, \\ \beta_1 * L_1 &= \alpha_{11} * (1 + \beta_1 * L_1 + \beta_2 * L_1^2 + \beta_3 * L_1^3), \quad \beta_2 * L_1^2 = \alpha_{21} * (1 + \beta_1 * L_1 + \beta_2 * L_1^2 + \beta_3 * L_1^3), \\ \beta_3 * L_1^3 &= \alpha_{31} * (1 + \beta_1 * L_1 + \beta_2 * L_1^2 + \beta_3 * L_1^3), \quad CoL_1 = L_1 + CoMe * (\alpha_{11} + 2 * \alpha_{21} + 3 * \alpha_{31}), \\ A_2 &= CoMe * (\epsilon_0 * \alpha_{02} + \epsilon_1 * \alpha_{12} + \epsilon_2 * \alpha_{22} + \epsilon_3 * \alpha_{32}), \quad \alpha_{02} * (1 + \beta_1 * L_2 + \beta_2 * L_2^2 + \beta_3 * L_2^3) = 1, \\ \beta_1 * L_2 &= \alpha_{12} * (1 + \beta_1 * L_2 + \beta_2 * L_2^2 + \beta_3 * L_2^3), \quad \beta_2 * L_2^2 = \alpha_{22} * (1 + \beta_1 * L_2 + \beta_2 * L_2^2 + \beta_3 * L_2^3), \\ \beta_3 * L_2^3 &= \alpha_{32} * (1 + \beta_1 * L_2 + \beta_2 * L_2^2 + \beta_3 * L_2^3), \\ CoL_2 &= L_2 + CoMe * (\alpha_{12} + 2 * \alpha_{22} + 3 * \alpha_{32}) \end{aligned}$$

Данная система уравнений решена методами нелинейной оптимизации в системе Mathematica 9.0 и получены значения ступенчатых констант устойчивости β_i и значения молярных коэффициентов экстинкции ϵ_i .