

УДК 541.135

ПРЕИМУЩЕСТВА СОВМЕСТНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НЕЗАВИСИМЫХ ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

© 2008 В. И. Рубцов¹, Д. Н. Большаков

Рассмотрена возможность совместной обработки совокупности независимых кондуктометрических и потенциометрических данных для определения самосогласованных равновесных свойств растворов электролитов и электрохимических параметров. Показана возможность расчета предельных подвижностей индивидуальных ионов при совместной обработке кондуктометрических измерений для несимметричных электролитов и смесей электролитов различного зарядного типа.

Ценность электрохимических и термодинамических констант процессов в растворах электролитов трудно переоценить. Они являются основой как для расчета технологических процессов, так и источником важной научной информации при выяснении особенностей свойств ионов и межчастичных взаимодействий в растворах.

Увеличение точности современной измерительной аппаратуры, развитие теоретических представлений о свойствах растворов электролитов и внедрение вычислительной техники в процесс исследования дают новые возможности для сопоставления и анализа результатов исследований. Анализ литературных данных показывает, что электрохимические и термодинамические константы процессов в растворах часто существенно различаются, так как рассчитаны с использованием различных методов обработки первичных данных, с рядом допущений и упрощений, а различные методы исследования подчас для одних и тех же по содержанию величин дают значения, отличающиеся в пределах точности измерений. Такие параметры как предельные подвижности ионов, термодинамические константы равновесий, стандартные электродные потенциалы, параметры ионов и т.п. объективно не зависят от способа их оценки и должны быть едины независимо от способа их получения.

В настоящей работе предлагается комплексный подход, заключающийся в совместной обработке неограниченного набора экспериментальных данных независимых электрометрических измерений в растворах электролитов, которые объединены единством равновесных процессов, качественным составом и единой теоретической моделью описания взаимодействий в растворе. Решение, полученное таким способом, дает набор взаимосогласованных наиболее вероятных значений параметров одновременно удовлетворяющих всей совокупности измерений. При таком методе обработки данных выявляются систематические погрешности отдельных измерений, появляется возможность направленного планирования эксперимента для уточнения параметров и получения недостающей информации.

Кондуктометрический и потенциометрический методы изучения свойств растворов электролитов обладают явными преимуществами, заключающихся в высокой точности измерения электропроводности растворов и ЭДС гальванических элементов. Кондуктометрия высокочувствительна к протеканию ассоциативных процессов и к индивидуальным характеристикам сольватированных ионов – их геометрии и эффективному радиусу. Потенциометрический метод характеризуется однозначностью отражения равновесных процессов за счет селективности к отдельному виду ионов и точностью в отражении ион-ионных взаимодействий, так как непосредственно отражает активность потенциалопределяющих ионов. Несомненно, что оба метода отражают с различных сторон одни и те же особенности ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий и не должны противоречить один другому, а только взаимно дополнять друг друга.

Описание, моделирование и расчет равновесия в системах любой сложности реализованы с использованием удобного матричного представления основанного на формализме Бринкли [1], модифицированного для растворов электролитов [2]. Теоретическое описание зависимости электропроводности разбавленных растворов от концентрации представлено уравнениями Ли-Уитона [3,4] для описания электролитов любого типа (симметричных, несимметричных и сме-

¹e-mail: V.Rubtsov@univer.kharkov.ua

сей электролитов) и Петибриджа-Таба [5] для симметричных электролитов. Моделирование потенциометрических измерений для цепей любого типа (с жидкостным соединением и без него) проведено в соответствии с уравнением Нернста для обратимых гальванических элементов. Предусмотрено моделирование коэффициентов активности ионов по различным моделям вида уравнениям Дебая-Хюккеля [6], MSA [7] и др. Для проведения расчетов разработана программа на языке Visual Basic в среде Microsoft Excel, позволяющая проводить как индивидуальную, так и совместную обработку неограниченного количества электрометрических данных, представленных на отдельных листах структуры книги Excel. Расчеты основаны на минимизации взвешенной остаточной суммы квадратов отклонений экспериментальных и рассчитанных на основании выбранных моделей данных. Для минимизации использованы методы нелинейной оптимизации: безградиентный симплекс-метод [8] и метод Ньютона по BFGS схеме [9].

Кондуктометрические измерения. В общем случае растворы несимметричных электролитов можно рассматривать как растворы смешанных электролитов, так как вследствие наличия частиц высокого заряда в растворе содержатся ассоциаты заряженного типа. Причем, доля заряженных форм (а также числа переноса) зависят существенно от концентрации электролита. Для разбавленных растворов электролитов использовано уравнение Ли-Уитона (примитивная и новая модели с анализом вклада отдельных термов), учитывающее различные типы ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий с учетом дальнедействующих кулоновских и коротко действующих некулоновских сил. В принятых в оригинале [3,4] обозначениях, полное уравнение с учетом электрофоретического и релаксационного эффектов имеет вид

$$\lambda_j = \lambda_j^0 \left(1 + z_j \sum_{p=2}^s \chi_j^p \sum_{v=1}^s t_v \chi_j^p \left[A_v^p(\beta\kappa) + B_v^p(\beta\kappa)^2 + C_v^p(\beta\kappa)^3 \right] - \frac{|z_j| \kappa e F \xi}{6\pi\eta(1+\kappa R)} \left(1 + V_j^{(1)}(\beta\kappa) + V_j^{(2)}(\beta\kappa)^2 + \frac{\Pi_j^{(5)} \kappa R}{6} \right) \right) \quad (1)$$

Совместная обработка данных показана на примере растворов хлористого натрия [10] и системы NaCl + BaCl₂ [11], в которой авторы отдельно обрабатывали растворы хлорида бария и серии смесей электролитов в соотношениях (0.25, 0.5 и 0.75). В качестве параметров оптимизации выступали предельные подвижности ионов (λ_j^0), логарифмы термодинамических констант образования NaCl и BaCl⁺ (lg K_i) и параметры ионного сближения (R_{ij}), имеющие более обоснованный физический смысл, чем в примитивных моделях.

Для правильного отражения соотношения компонентов и адекватного учета ионного окружения в смешанных растворах для параметра R_{ij} введено среднее взвешенное расстояние, определяемое долей и зарядом противоионов в окружении центрального (i-го) иона. Так, для аниона, как центрального иона, расстояние с j-м катионом определяется в соответствии с уравнением

$$R_{ij}^- = R_i^- + R_j^+ \frac{c_j z_j^2}{\sum_k c_k z_k^2 R_k^+}, \quad (2)$$

где c_j – концентрация данного катиона, n^+ – количество различных катионов.

Согласно уравнению (2), параметр R_{ij} может изменяться в смесях электролитов от характеристик одного индивидуального компонента до другого.

В таблице 1 приведены результаты обработки индивидуальных электролитов и их смесей – параметры электропроводности, константы образования BaCl⁺, параметры R_{ij} и стандартное отклонение аппроксимации данных (s) (для смесей в скобках указано соотношение компонентов). Как и в оригинальной работе, отдельная обработка дает несколько различающиеся параметры. Совокупная обработка с дифференциацией параметра R_{ij} позволила получить самосогласованные параметры ионов адекватно представляющими как чистые электролиты, так и смеси независимо от качественного состава раствора и соотношения компонентов в смеси. Электрохимические и термодинамические параметры определялись минимизацией функции

$$F = \sum_j^m \sum_i^{n_j} \left(\lambda_{i,j}^{\text{эксн}} - \lambda_{i,j}(\lambda, K, R) \right)^2, \quad (3)$$

где m – количество наборов независимых данных, n_j – количество данных в j -ом наборе, λ, K, R – вектора оптимизируемых параметров.

Таблица 1. Параметры равновесий и электропроводности растворов хлоридов натрия и бария и их смесей, λ_0 См·см²·моль⁻¹, R (10⁻¹⁰·м)

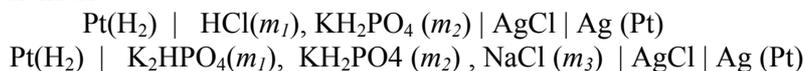
Параметры	NaCl [11]	BaCl ₂	NaCl+BaCl ₂ (0,25)	NaCl+BaCl ₂ (0,5)	NaCl+BaCl ₂ (0,75)	Совокупный расчет
λ_0 (Na ⁺)	50.18	–	50.15	50.20	50.14	50.13
λ_0 (Cl ⁻)	76.40	76.40	76.42	76.35	76.34	76.37
λ_0 (Ba ⁺⁺)	–	63.55	63.57	63.70	63.70	63.50
λ_0 (BaCl ⁺)	–	29.94	30.01	30.07	29.51	30.03
$R_{\text{Na-Cl}}$	4.12	–	4.0	3.49	3.54	3.75
$R_{\text{Ba-Cl}}$	–	4.06	3.23	3.19	3.5	3.48
$\lg K_{\text{NaCl}}$	-0.68	–	-0.58	-0.57	-1.57	-0.76
$\lg K_{\text{BaCl}^+}$	–	1.00	1.003	0.910	0.900	0.980
s	0.008	0.11	0.02	0.016	0.023	0.14

Установлено, что при определении параметров электропроводности в случае совместной обработки данных индивидуальных электролитов и растворов с их смесями различного соотношения компонентов возможно количественное определение *всех* индивидуальных подвижностей ионов без фиксации подвижности хотя бы одной частицы. Это является следствием нелинейности уравнений Ли-Уитона относительно параметров в растворах смешанных электролитов по причине индивидуальности распределения ионов вокруг любого центрального, зависящего как от равновесного состава, так и от соотношения начальных концентраций компонентов. Решение стабильно сходится к единственному минимуму остаточной суммы квадратов и дает единственное решение из любого начального приближения параметров, взятого в области значений, соответствующих их физическому смыслу. Поскольку вклад в общую проводимость ионного ассоциата BaCl⁺ ничтожно мал, то его определение с достаточной точностью не возможно, подвижность в расчетах принята как в [11] и практически не меняется в результате оптимизации. Тем не менее, необходимо отметить принципиальную возможность определения и подвижностей ассоциатов такого типа при увеличении их чисел переноса, что, очевидно, будет проявляться при более высоких концентрациях. При использовании теорий, позволяющих адекватно описывать концентрационную зависимость при высоких концентрациях эта проблема решается количественно.

Потенциометрические данные. Измерение разности равновесных потенциалов дает ценную информацию о термодинамических свойствах растворов – коэффициентах активности ионов, константах равновесных процессов, термодинамических функциях электродных реакций, сольватации ионов, растворимости и т.д. При правильно проведенных измерениях выбор теоретической функции – уравнения Нернста – не вызывает сомнений. Правильность полученных параметров зависит только от адекватности представлений о равновесных процессах и описания концентрационной зависимости коэффициентов активности частиц в выбранной области концентраций электролита. Поскольку увеличение концентрации электролита уменьшает равновесную активность ионов как вследствие изменения коэффициентов активности ионов, так и вследствие их возможной ассоциации, разделить эти явления часто однозначно не представляется возможным. Особенно это характерно при слабом проявлении ассоциации в разбавленных растворах и сложности описания коэффициентов активности в смешанных растворах, свойствами которых обладают растворы несимметричных электролитов. Особенно явно эта проблема проявляется в неводных и смешанных растворителях со средней диэлектрической проницаемостью.

Получение самосогласованных значений параметров равновесий и стандартных ЭДС элементов возможно путем совместной обработки независимых экспериментальных данных. Пре-

имущества такого подхода наиболее ярко проявляются при определении констант равновесий многоосновных кислот. Обычно в каждом из поставленных экспериментов существенное влияние на измеряемое свойство (ЭДС) оказывает соответствующее цели эксперимента определенное равновесие. Считается ничтожно малым влияние других равновесий, которые, однако, влияют на равновесные активности всех частиц, на ионную силу раствора, а, следовательно, адекватность расчета коэффициентов активности ионов. Показательным примером является задача определения констант диссоциации фосфорной кислоты, как правило, определяемых в отдельном эксперименте только по одной из ступеней диссоциации [12,13] в соответствующих гальванических элементах



Мы воспользовались данными [12,13], проведя полный совместный расчет с учетом всех равновесий в водных растворах фосфорной кислоты и ее различных солей. В таблице 2 приведены результаты раздельного расчета параметров равновесий а) с полным учетом возможных равновесий, б) с учетом равновесий согласно литературному подходу и в) совокупного расчета независимых данных с полным учетом всех возможных процессов.

Как видно из таблицы, неполное рассмотрение равновесных явлений при адекватной аппроксимации данных дает различные параметры равновесий. Только совместная обработка с учетом всех возможных равновесий позволяет получить значения констант равновесий, согласующиеся с литературными данными [14].

Таблица 2. Параметры равновесий в водных растворах солей фосфорной кислоты (K_1, K_2, K_3 – константы образования $\text{HPO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{PO}_4^-$ и H_3PO_4 из H^+ и PO_4^{3-}) и параметры расширенного уравнения Дебая-Хюккеля (a°, b)

Параметры равновесий	Цепь (1)		Цепь (2)		Совместный расчет	
	а	б	а	б	в	[14]
$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0$ (мВ)	222.37	222.37	222.38	222.34	222.37	222.37
$\lg K_1$	11.893	–	11.809	9.32	11.893	11.893
$\lg K_2$	19.08	19.301	19.09	16.54	19.082	19.095
$\lg K_3$	21.21	21.44	21.23	–	21.227	21.227
$a^\circ \cdot (10^{10} \text{M})$	3.51	2.71	4.139	3.54	3.298	
b	0.302	0.252	0.11	0.03	0.0396	
s	0.01	0.100	0.11	0,08	0.12	

Совместная обработка кондуктометрических и потенциометрических данных. При правильном описании равновесных процессов и моделировании межчастичных взаимодействий электрохимические константы и константы равновесий не должны зависеть от метода их получения. Нами обработаны потенциометрические данные изучения равновесий в водных растворах фосфорной кислоты [12-13] совместно с кондуктометрическими исследованиями растворов фосфорной кислоты [15]. Результаты минимизации остаточной суммы квадратов отклонений всей совокупности электрометрических данных сведены в таблице 3

Таблица 3. Результаты совместной обработки кондуктометрических и потенциометрических измерений в растворах фосфорной кислоты и ее кислых солей

Кондуктометрические параметры		Общие параметры		Потенциометрические параметры	
$\lambda^\circ(\text{H}^+)$	349.83	$\lg K_1$	11.888	E° (мВ)	222.37
$\frac{1}{2} \lambda^\circ(\text{HPO}_4^{2-})$	58.69	$\lg K_2$	19.09		
$\lambda^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$	27.81	$\lg K_3$	21.228		
$R_{\text{H}^+ - \text{HPO}_4^{2-}}$	4.1	a°	3.41		
$R_{\text{H}^+ - \text{H}_2\text{PO}_4^-}$	20.1	b	0.0979		

Как следует из приведенных результатов совместного расчета, кондуктометрические и потенциометрические измерения дают устойчивое единство констант равновесий практически не различающиеся от рассчитанных раздельно, параметры ионов несколько смещены в результате

взаимного согласования описания концентрационных изменений. Расчет подвижностей индивидуальных ионов в этом случае наиболее устойчив к начальному приближению параметров ($\lambda_j^o, \lg K_i, R_k, E^o$)

Таким образом, на ряде примеров показано преимущество совместной обработки электрометрических данных в различной их комбинации. Совместная обработка наборов кондуктометрических данных из смесей симметричных и несимметричных электролитов в широком диапазоне их соотношений и индивидуальных электролитов, приводит к значительным вариациям чисел переноса ионов и позволяет вследствие нелинейности уравнений электропроводности определять индивидуальные подвижности ионов. Включение в совокупный расчет индивидуальных электролитов стабилизирует сходимость итерационного процесса оптимизации. Совместная обработка потенциметрических измерений с различным составом растворов позволяет однозначно количественно оценить все возможные равновесные процессы, а включение кондуктометрических измерений повышает устойчивость в определении всей совокупности параметров отдельных ионов. Использование предложенного подхода позволит получить самосогласованные электрохимические и термодинамические параметры, объективно отражающие свойства растворов независимо от метода их исследования.

Литература

1. Brinkley S.R. Jr. // J. Chem. Phys., 1947. v. 15, N 2, p.107–110.
2. Рубцов В.И., Александров В.В. // Журн. физич. химии. 1977, т. 51, № 4, 972–974.
3. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday II. 1978, v. 82, p.743–766;
4. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday II. 1978, v. 82, p.1456–1482.
5. Pethybridge A.D., Taba S.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1980, v.76, p.368–376.
6. Abbas Z., Ahlberg E., Nordholm S. // Fluids Phase Equilibria. 2007, v.250, p.233–247.
7. Barthel J., Krienke H., Kunz W. Physical Chemistry of Electrolyte Solutions: Modern Aspects. 2002. –407 p.
8. Press W.H., Teukolsky S.A. Vetterling W.T. et al. Numerical Recipes in C, 2-nd ed., Cambridge U. Press, New York. 1992. –995 p.
9. Byrd R.H., Lu P., Nocedal J. // SIAM. 1995, v. 16, p.1190–1208
10. Chiu Ying-Chech, Fuoss R.M. // J. Phys. Chem. 1968, v.78, N 12, p.4123–4129.
11. Bianchi H., Corti H.C., Fernandez-Prini R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987, v. 83, N 9, p. 3027–3037.
12. Nims L.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1934, v. 56, N 5, p.1110–1112.
13. Nims L.F. // J. Amer. Chem. Soc., 1933. v. 55, N 5, p.1946–1951.
14. Краткий справочник физико-химических величин. /Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. –Л.: Химия. 1967. –184 с.
15. Tsurko E.N., Neueder R., Barthel J., Apelblat A. // J. Solut. Chem. 1999, v. 28, N 8, p. 973–999.

Поступила в редакцию 25 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Rubtsov V. I., Bolshakov D. N. Advantages of the joint calculation of independent electrometrical measurements.

We consider the possibility of joint calculations of complex independent electrical conductance and potentiometric data for the determination of self-consisted equilibrium properties of electrolytes and electrochemical parameters. The possibility is shown to calculate the limiting molar electrical conductance of individual ions in the joint calculation of conductance measurements for unsymmetrical electrolytes and electrolyte mixtures of different charge type.