

Запропоновано метод математичної обробки експериментальних кондуктометричних даних в середовищі MS Excel. Запропоновано застосування надбудови Fitter для розрахунку коефіцієнтів рівнянь електропровідності та їх довірчого інтервалу. Досліджено поведінку функції мети в залежності від значень коефіцієнтів рівняння електропровідності. Проаналізовано вплив властивостей електроліту і розчинника на вид функції мети

Ключові слова: електропровідність, рівняння Лі-Уітона, міжіонна відстань, константа асоціації, функція мети

Предложен метод математической обработки экспериментальных кондуктометрических данных в среде MS Excel. Предложено использование надстройки Fitter для расчета коэффициентов уравнений электропроводности и их доверительного интервала. Исследовано поведение функции цели в зависимости от значений коэффициентов уравнения электропроводности. Проанализировано влияние свойств электролита и растворителя на вид функции цели

Ключевые слова: электропроводность, уравнение Ли-Уитона, межмолекулярное расстояние, константа ассоциации, функция цели

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ РІВНЯННЯ ЛІ-УІТОНА ДЛЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ В СЕРЕДОВИЩІ MS EXCEL

В. Л. Чума́к

Доктор хімічних наук, професор*

E-mail: chumak.vl@gmail.com, Chumak@ua.relc.com

М. Р. Макси́мюк

Кандидат хімічних наук, доцент*

E-mail: mrmaksim@bigmir.net

Т. В. Нешта*

E-mail: neshta.t.v@gmail.com

Ю. С. Босак

Аспірант*

E-mail: yuliya.kitchenko.86@mail.ru

*Кафедра хімії і хімічної технології

Національний авіаційний університет

пр. Космонавта Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03680

1. Вступ

Кондуктометричний метод є одним із найбільш простих і точних методів дослідження й аналізу речовин. За допомогою цього методу можна досліджувати розчини в широкому діапазоні температур, концентрацій, тисків і у практично будь-яких розчинниках [1].

Метод дає основу для детального аналізу міжмолекулярних взаємодій між розчинником, розчиненою речовиною й іонами розчиненої речовини [2].

Вивчення транспортних властивостей розчинів електролітів у різних розчинниках має важливе значення для отримання достовірної інформації про поведінку іонів в розчині [3]. Кондуктометричні дослідження розчинів електролітів використовуються для вивчення природи взаємодії розчинник – розчинена речовина [4].

2. Аналіз досліджень і постановка проблеми.

Оскільки кондуктометричні вимірювання проводяться з високою точністю, то до досліджуваних розчинів можна застосовувати більш строгі теорії і модельні уявлення, які дають інформацію про різні властивості і характеристики розчинів.

Для обробки отриманих кондуктометричних даних можна застосовувати різні рівняння (Піттса, Фуосса, Онзагера, Квінта, Вілларда та ін. [1]), що отримані на різних модельних уявленнях про будову розчинів електролітів та враховують міжіонні взаємодії у розчинах електролітів.

Вибір того чи іншого теоретичного рівняння для розрахунку значень кондуктометричних параметрів (граничної молярної електропровідності електроліту (λ_0), константи асоціації (K_a), параметру міжіонної відстані (R) достатньо суб'єктивний. Більшість цих рівнянь дає практично одне і те ж значення λ_0 , в той час як K_a і R узгоджуються тільки по порядку величини. У зв'язку з цим для коректного аналізу залежності кондуктометричних параметрів від температури, фізико-хімічних властивостей розчинника та електроліту всі експериментальні дані повинні бути оброблені з використанням одного і того ж рівняння.

Одним із рівнянь, які досить добре описують залежність електропровідності від концентрації є рівняння Лі-Уітона в редакції Петібриджа [5]. Автори розробили нову модель розчинів електролітів, зробивши акцент на розміри молекул розчинника і іонів електроліту, а також на полярну природу розчинника. Було введено поняття про іонну асоціацію в початкову модель [6]. Таким чином, автори врахувати ефект діелектричного насичення, і отримали наступне рівняння [7, 8]:

$$\lambda = \alpha \left\{ \lambda_0 \left[1 + C_1 \beta k + C_2 (\beta k)^2 + C_3 (\beta k)^3 \right] - \frac{\rho k}{1+t} \cdot \left[1 + C_4 \beta k + C_5 (\beta k)^2 + \frac{t}{12} \right] \right\}, \quad (1)$$

де

$$C_1 = \frac{\left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \cdot \frac{t}{2}\right]}{3k_0 k_3},$$

$$C_2 = -\frac{1}{24k_0 k_3} \left[\frac{2 \cdot \left[\text{Tr} \cdot \left(2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \cdot t + \frac{1}{2} \right]}{k_0} + \frac{H_1(t)}{k_3} \right],$$

$$H_1(t) = \left\{ -1,91421356 - 1,35355t - 0,198t^2 - 3k_3 \text{Tr} \left[\left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \cdot t \right] + 4k_3 k_2 \text{Tr}(t) - k_1 k_2 \text{Tr} \cdot \frac{t}{\sqrt{2}} \right\},$$

$$C_3 = \frac{\left(3 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \text{Tr} \left[\left(3 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \cdot t \right]}{36k_0 k_3 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)},$$

$$C_4 = -\left\{ \frac{H_2(t)}{2} + \frac{\left[1 + \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) t / 2\right]}{6k_0 k_3 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right)} \right\},$$

$$H_2(t) = \left\{ -\frac{\text{Tr}(t)}{2} + \frac{3 \text{Tr} \left[\left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \cdot t \right]}{4k_3} + 0,436886 - 0,3085t \right\},$$

$$\text{Tr}(x) = e^x \left[-0,577215665 - \ln x - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot x^n}{n \cdot n!} \right],$$

$$k_0 = 1+t, k_1 = 1+t + \frac{t^2}{2},$$

$$k_2 = 1 + \frac{t}{\sqrt{2}},$$

$$k_3 = 1 + \frac{t}{\sqrt{2}} + \frac{t^2}{4},$$

де λ – молярна електропровідність електроліту, [См·см²/моль];

λ_0 – гранична молярна електропровідність, [См·см²/моль];

α – ступінь дисоціації електроліту, інші символи мають їхнє загальноприйняте значення [9].

$$\rho = \frac{F e}{3 \pi \eta_0},$$

де F – число Фарадея; η_0 – в'язкість розчинника; e – заряд електрону, якщо η_0 у пузах, то $\rho = \frac{1,6402139 \cdot 10^{-8}}{\eta_0}$.

$$t = kR,$$

де κ – параметр Дебая;

$$k = \sqrt{\frac{8 \pi N_A e^2}{1000 \epsilon \kappa T} \alpha c} \quad (\text{для 1-1 електролітів})$$

$$k = 50,2901284 \cdot 10^8 \sqrt{\frac{\alpha c}{\epsilon T}}, \quad [\text{M}^{-1}];$$

c – молярна концентрація розчину електроліту.

$\beta = 2q$ (q – критична відстань Б'єррума),

де $q = \frac{[z_+ z_-] e^2}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon \kappa T}$ (в системі СІ) або $q = \frac{[z_+ z_-] e^2}{2 \epsilon \kappa T}$ (в системі

СГСЕ), для 1-1 електролітів $2q = 167101,997 \cdot 10^{-8} / \epsilon T$ [М];

z_+ і z_- – заряд катіону і аніону;

ϵ – відносна діелектрична

проникність середовища;

$\epsilon_0 \approx 8,854187817 \cdot 10^{-12}$ Ф/м –

електрична стала; k – стала

Больцмана; T – абсолютна температура.

Коефіцієнти $C_1 - C_5$ можна навести у вигляді рядів по t і $\ln t$ з точністю 0,01 % в області $0,005 < t < 0,7$ [5]:

$$C_1 = -0,09753 + 0,08185t - 0,044144t^2 + 0,01114t^3,$$

$$C_2 = 0,11798 - 0,18737t + 0,09052t^2 - 0,02393t^3 + 0,08358 \ln t,$$

$$C_3 = -0,19454 + 0,39764t - 0,37557t^2 + 0,25118t^3 - 0,07843t^4 - 0,10296 \ln t,$$

$$C_4 = -0,04724 + 0,0644t - 0,07419t^2 + 0,01784t^3 + 0,12428 \ln t + 0,09863t \ln t,$$

$$C_5 = 0,84185 - 0,90051t + 0,07809t^2 + 0,05333t^3 + 0,50097 \ln t + 0,45252t \ln t.$$

3. Вирішення проблеми та обговорення наукових результатів

Для отримання надійних значень λ_0 і K_a важливий не тільки обґрунтований вибір теоретичного рівняння, але і математичний підхід до його вирішення. Всі рівняння по залежності молярної електропровідності від концентрації та фізико-хімічних властивостей розчинника та електроліту можна привести до вигляду:

$$\lambda = f(c, \epsilon, \eta, T, \lambda_0, K_a, R), \quad (2)$$

де ϵ, η – діелектрична проникність і в'язкість розчинника при температурі T ; λ_0, K_a і R – невідомі коефіцієнти рівняння. Таким чином, завдання зводиться до того, щоб знайти такі значення λ_0, K_a і R , щоб залежність $\lambda = f(c)$, яка побудована на основі теоретичного рівняння електропровідності найкращим чином співпадала з експериментальними. При цьому потрібно мати на увазі, що обробка експериментальних даних з використанням рівнянь електропровідності проводиться тільки для певного інтервалу концентрацій, а значення, нижньої і верхньої меж концентраційного інтервалу повинні розрізнятися як мінімум на порядок. Звичайно, знаходження значень параметрів λ_0, K_a і R рівняння (2), зводиться до знаходження мінімуму функції мети:

$$F_{\text{meta}} = \sum_{i=1}^n (\lambda_i^{\text{розрах}} - \lambda_{\text{експ}})^2 \quad (3)$$

або

$$F_{\text{meta}} = \sum_{i=1}^n w_i (\lambda_i^{\text{розрах}} - \lambda_{\text{експ}})^2, \quad (4)$$

де $\lambda_{\text{розрах}}$ - розрахункове значення молярної електропровідності за рівнянням (1), $\lambda_{\text{експ}}$ - експериментальне значення молярної електропровідності, n – кількість вимірювань, w_i – ваговий коефіцієнт. Оскільки обґрунтування w_i досить складне [1], то у більшості випадків використовують рівняння (3).

Розрахункове значення молярної електропровідності за рівнянням (1) залежить від ступеня дисоціації електроліту, який визначається з рівняння:

$$K_a = \frac{(1-\alpha) \cdot \gamma_{\pm}}{\alpha^2 \gamma_{\pm}^2}, \quad (5)$$

а середньоіонний коефіцієнт активності (γ_{\pm}) з рівняння:

$$\gamma_{\pm} = \exp\left(-\frac{q\kappa}{1+\kappa R}\right), \quad (6)$$

де $\gamma_{\pm} = 1$ – коефіцієнт активності непродисоційованих частинок.

Знаходження мінімуму функції мети (рівн. 3) і, відповідно, розрахунок коефіцієнтів λ_0 , K_a та R можна здійснювати стандартними засобами, що базуються на використанні методів нелінійного програмування [10], наприклад, використовуючи надбудову “Поиск решения (Solver)” програми Microsoft Office Excel. Але для оцінки достовірності величин коефіцієнтів рівняння Лі – Уїтона, отриманих в результаті знаходження мінімуму функції мети, потрібно визначити і їх довірчий інтервал.

Визначення значень коефіцієнтів рівняння Лі – Уїтона та їх довірчих інтервалів зручно проводити за допомогою надбудови Fitter [11] для програми Microsoft Office Excel, яка є у вільному доступі в Інтернеті [12].

Нами була використана надбудова Fitter для розрахунку коефіцієнтів рівняння електропровідності Лі – Уїтона (значень λ_0 , R , K_a), а отже, і визначення розрахункових величин молярної електропровідності досліджуваних розчинів.

Можливість застосування надбудови Fitter для розрахунку коефіцієнтів рівняння електропровідності Лі – Уїтона було розглянуто на прикладі експериментальних кондуктометричних даних для розчинів бромідної кислоти у суміші пропанолу-2 з водою [13].

Для визначення значень коефіцієнтів рівняння електропровідності Лі – Уїтона (λ_0 , R , K_a) та їх довірчих інтервалів за допомогою надбудови Fitter потрібно скласти у вікні Microsoft Office Excel відповідну програму (рис. 1).

Далі для розрахунку параметрів рівняння Лі-Уїтона достатньо ввести у відповідні комірки таблиці Data експериментальні значення концентрацій та молярних електропровідностей досліджуваних розчинів (у моль/л, та $\text{См}^*\text{см}^2/\text{моль}$), а також величини температури, в'язкості та діелектричної сталості, що наведено на рис. 2.

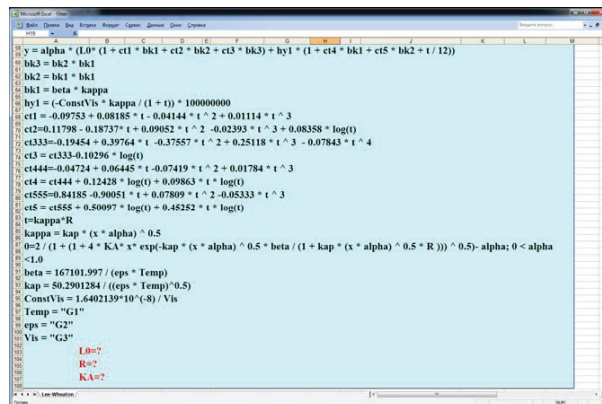


Рис. 1. Програма для визначення коефіцієнтів рівняння Лі-Уїтона та їх довірчих інтервалів за допомогою надбудови Fitter

Як видно з рис. 2, величини концентрації розчину вносяться у стовпчик, який позначений через x (стовпчик A), а величини молярної електропровідності у стовпчик B, позначений через y.

Величини температури, діелектричної сталості та в'язкості потрібно ввести у комірки G1,G2,G3.

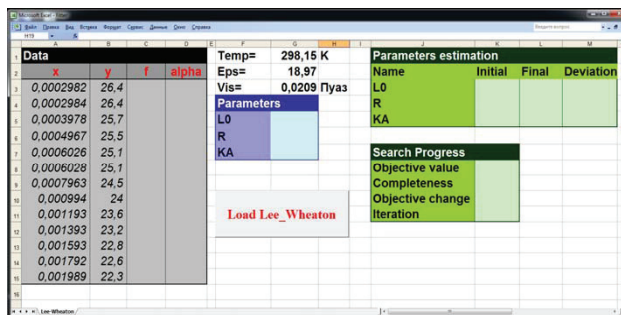


Рис. 2. Введення вихідних даних

Після введення вихідних даних достатньо лише натиснути кнопку Load Lee_Wheaton, після чого буде завантажено макрос і проведені розрахунки у комірках G5, G6, G7 (рис. 3) шуканих величин λ_0 , R , K_a (розмірності λ_0 – $\text{См}^*\text{см}^2/\text{моль}$, R – ангстрем та K_a – л/моль).

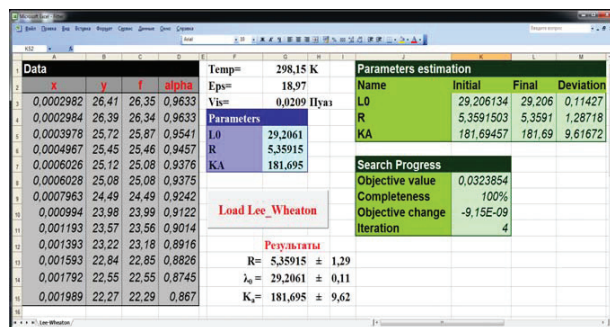


Рис. 3. Результати розрахунку величин λ_0 , R , K_a

Як видно на рис. 3, розраховуються також значення електропровідності за рівнянням Лі-Уїтона (стовпчик f), значення ступеня дисоціації електроліту (стовпчик D), що наведені у таблиці Data, значення мінімуму функції

мети (комірка K8), довірчі інтервали значень R , λ_0 , K_a (комірки I13, I14, I15).

Таким чином, маємо експериментальні та розрахункові значення електропровідності даного розчину для різних концентрацій. На основі цих даних можна побудувати 2 залежності, що наведені на рис. 4. Цей графік наочно показує наскільки коректним є теоретичний опис даної залежності.

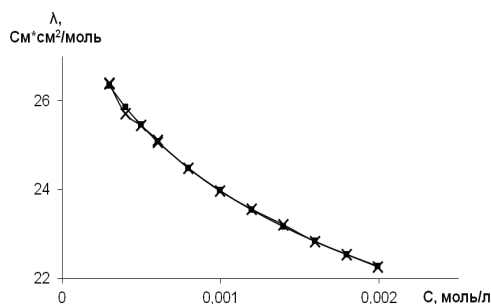


Рис. 4. Графік залежності експериментальних (x) і розрахункових (■) значень електропровідності λ від концентрації C розчинів бромідної кислоти в суміші пропанолу-2 з водою

Обробка даних за рівнянням Лі-Уїтона дає можливість визначати величини R , λ_0 , K_a , але багато авторів проводять розрахунки при сталому значенні R [14].

Наприклад, у роботі [10] параметр R береться таким, що дорівнює Б'єрумівському радіусу, тобто критичній відстані, нижче за яку іони утворюють іонні пари.

Такий підхід не є обґрунтованим і може мати суб'єктивний характер.

Аналіз отриманих нами результатів розрахунків, які проведені без задання величини R , показують велику похибку визначення даної величини (рис. 3). Так довірчий інтервал значення R дорівнює $\pm 1,29$ ангстрем. Велика похибка величини R може свідчити про незначний вплив цієї величини на значення функції мети у області мінімуму.

Для підтвердження цієї гіпотези було проведено сканування [15] поверхні функції мети шляхом зміни параметрів K_a і R в області глобального мінімуму за умови мінімуму похідної функції мети по величині λ_0 . Результати таких розрахунків наведені на рис. 5.

Як видно із наведеного графіку, функція має вигляд яру, а значення функції мети на дні відрізняються незначно. Це свідчить про те, що значення параметру R в області глобального мінімуму незначно впливають на розрахункові значення молярної електропровідності.

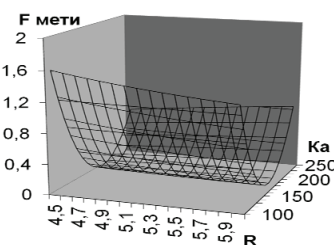


Рис. 5. Залежність функції мети $F_{\text{мети}}$ від значень константи асоціації K_a та міжіонної відстані R .

4. Висновки

Розроблена програма для визначення і аналізу значень коефіцієнтів рівняння Лі – Уїтона допомогою надбудови Fitter для програми Microsoft Office Excel є зручною для користувачів.

Показано, що надбудова Fitter дає можливість розраховувати значення коефіцієнтів складних рівнянь, та визначати їх довірчий інтервал для сильно нелінійних моделей.

З використанням надбудови Fitter показана можливість проведення сканування поверхні функції мети. Як видно з графіку сканування (рис. 5), використання фіксованого значення параметру R обумовлено його незначним впливом на значення функції мети.

Література

1. Сафонова, Л.П. Кондуктометрия растворов электролитов [Текст] / Л.П. Сафонова, А.М. Колкер // Успехи химии. – 1992. – Т.61, № 9. – С. 1748-1775.
2. Bernard, R. Conductivity Studies of Tetrabutylammonium Salts in 1-propoxy-2-propanol: Ion-association in Dilute Solutions [Текст] / R. Bernard, M. M. Meier, R. Neueder, W. Kunz // Acta Chim. Slov. – 2009, № 56. – P. 30-39.
3. Sarkar, B.K. Conductance studies on some alkali metal acetates in aqueous glycerol solutions [Текст] / B.K. Sarkar, M.N. Roy, B. Sinha // Indian Journal of Chemistry. – 2009, № 48A. – P. 63-68.
4. El-Hammamy N.H. Conductance and ion association studies of unsymmetrical electrolytes of complexes bromopentamine cobalt (III) halides and perchlorate in water at different temperatures [Текст] / N.H. El-Hammamy, M.M. El-Kholy, A.I. Kawana, A. Ibrahim // J. Chem. Pharm. Res. – 2010, №2. – P. 1112-1134.
5. Pethybridge, A. D. Precise Conductometric Studies on Aqueous Solutions of 2:2 Electrolytes [Текст] / A. D. Pethybridge, S. S. Taba // J.C.S. Faraday I. – 1980, №76. – P. 368-376.
6. Lee, W. H. Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes [Текст] / W. H. Lee, R. J. Wheaton // Journal of The Chemical Society Faraday Transactions Part II. – 1979, №8. – P. 1128-1145.
7. Lee, W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1.—Relaxation terms [Текст] / W. H. Lee, R. J. Wheaton // Journal of The Chemical Society Faraday Transactions Part II. – 1978, №74. – P. 743-766.
8. Lee, W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2.—Hydrodynamic terms and complete conductance equation [Текст] / W. H. Lee, R. J. Wheaton // Journal of The Chemical Society Faraday Transactions Part II. – 1978, №74. – P. 1456-1482.

9. Sokol, V. Ion-Association Reaction of Rb^+ and Br^- in 2-Methylpropan-2-ol + Water Mixtures [Текст] / V. Sokol, R. Tomas, P. Boscovic // Acta Chimica Slovenica – 2012, № 59. – P. 920-926.
10. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование [Текст]: пер. с англ. – М. : Мир; М.: Мир, 1975. – 536 с.
11. Померанцев, А.Л. Методы нелинейного регрессионного анализа для моделирования кинетики химических и физических процессов [Текст] : дис. ... доктора физ.-мат. наук / А.Л. Померанцев. – М., 2003. – 304 с.
12. <http://polycert.chph.ras.ru/fitter.html>.
13. Tominic, I. Conductometric Study of Hydrobromic Acid in 2-Propanol + Water Mixtures [Текст] / I. Tominic, R. Tomas, M. Visic, V. Sokol // Croatica Chemica Acta. – 2004, № 77(3). – P. 537-543.
14. Лукинова, Е.В. Электропроводность растворов Vn_4NBg в ацетонитриле в широком интервале концентраций [Текст] / Е.В. Лукинова, О. Н. Калугин // Вісник Харківського національного університету. №870. Хімія. – 2009, № 17(40). – P. 178-184.
15. Fuoss, R.M. Conductance-concentration function for associated symmetrical electrolytes [Текст] / R.M. Fuoss // The Journal of Physical Chemistry. – 1975, Vol. 79, № 5. – P. 525-540.