

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ РЕАКЦИИ ИЗ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ.  
ВТОРОЙ ЗАКОН ИЛИ ТРЕТИЙ?

Е.В. Рудный

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Москва

Высокотемпературная масс-спектрометрия (сочетание эффузионной камеры Кнудсона с масс-спектрометром) развивается уже более тридцати лет и поставляет ценную информацию о давлении насыщенного пара, константах равновесия, энтальпиях образования веществ. На настоящий момент сложился набор требований, предъявляемых к проведению эксперимента, обработке данных и представлению результатов. Назовем это традиционной обработкой в высокотемпературной масс-спектрометрии. Целью настоящей работы является критический анализ положений традиционной обработки.

Сформулируем основные принципы традиционной обработки.

1) Константа равновесия определяется (рассчитывается из ионных токов) при 10-20 разных температурах, равномерно распределенных внутри рабочего интервала. Обычно константа равновесия измеряется при одной температуре один раз. В статье приводится набор значений  $\{T_i, K_i\}, i=1, \dots, N$ .

2) Обработка по II закону. В координатах  $\ln K - 1/T$  через полученные точки методом наименьших квадратов проводится прямая линия и определяются  $\Delta H_r^\circ(II)$  и  $\Delta S_r^\circ(II)$ . Результат приводится в виде  $R \ln K = - [\Delta H_r^\circ(II) \pm \Delta(\Delta H_r^\circ)]/T + \Delta S_r^\circ(II) \pm \Delta(\Delta S_r^\circ)$

Надежность результатов контролируется по малости доверительного интервала  $\Delta H_r^\circ(II)$  и визуального наблюдения за разбросом точек на графике.

3) Обработка по III закону. При каждой температуре рассчитывается  $\Delta H_r^\circ$  (функция  $\Delta \Phi_r^\circ$  считается заданной априори) и получен-

ные значения усредняются. Приводится  $\Delta H^\circ(\text{III}) \pm \Delta(\Delta H^\circ)$ , причем при построении доверительного интервала учитывается случайная погрешность и погрешность функции  $\Delta F_T^\circ$ .

4) Сопоставление двух способов расчета энтальпий по II и III закону. Производится пересчет  $\Delta H_T^\circ(\text{II})$  к нулевой температуре при использовании термодинамических функций, сравниваются величины  $\Delta H_T^\circ(\text{II})$  и  $\Delta H_T^\circ(\text{III})$  и перекрывание их доверительных интервалов.

Конечно, перечисленные положения несколько упрощают реальную ситуацию, у каждого автора есть свои особенности. Однако, на наш взгляд, приведенная картина отражает традиционную обработку в высокотемпературной масс-спектрометрии в целом.

Перечислим те гипотезы, которые принимаются при использовании математической статистики в традиционной обработке (чаще всего негласно). На этих же гипотезах будет основан и последующий анализ.

1)  $\ln I$  ( $I$  - ионный ток) распределен по нормальному закону. При этом  $\ln K$  также будет распределен по нормальному закону. Отметим, что альтернативная гипотеза:  $I$  - распределен по нормальному закону не подходит хотя бы потому, что в этом случае константы равновесия типа  $K = I_1/I_2$  не будут иметь даже математического ожидания.

2)  $\ln K_i$  - независимые случайные величины

3) дисперсии  $\ln K_i$  при всех температурах одинаковы ( $\delta_i$  - корень квадратный из генеральной дисперсии или предельное стандартное отклонение отдельного измерения).

### Определение констант равновесия

То, что константа равновесия измеряется при одной температуре один раз, представляет существенный недостаток традиционной обработки, поскольку при этом нельзя получить оценку  $\delta_i$  без проведения аппроксимирующего уравнения. Можно предложить следующий вариант - уменьшить число разных температур до 4-7 (не уменьшая ширины температурного интервала) и измерять константу равновесия несколько раз при одной температуре. Рассчитываются  $S_i$ , оценки  $\delta_i$  из повторных измерений  $|I|$ .

$$s_i = \left[ \frac{\sum_j (\ln K_{ij} - \langle \ln K_i \rangle)^2}{n_i - 1} \right]^{1/2}$$

где  
Луч

Пер  
по

тур

С  
С  
прок

кото  
веси  
 $S_i^2$

не я  
масс-  
мой с

а  $\delta_i$   
отнош  
описа

го на  
точки

В  
закону  
решнос

$\Delta S_i^\circ(\text{II})$   
нельзя  
 $\sum_i n_i$

где  $\langle \ln K_i \rangle = \sum_i \ln K_{ij} / n_i$ ,  $n_i$  - число измерений при температуре  $T_i$ .  
Лучшей оценкой будет объединенное стандартное отклонение  $/I/$ .

$$s_p = \left[ \frac{\sum_i s_i^2 (n_i - 1)}{\sum_i n_i - N} \right]^{1/2}$$

Перед объединением следует проверять однородность  $s_i$ ,  $i=1, \dots, N$  по какому-либо критерию.

В статьях следует приводить набор величин  $\{T_i, \langle \ln K_i \rangle, s_i, n_i\}$   $i=1, \dots, N$ , где  $N$  - число температур /2,3/.

Отметим, что чем больше измерений проведено на краях температурного интервала, тем более точным будет значение  $\Delta H_i^{\circ}(II)$ .

#### Обработка по II закону

Особый интерес представляет собой стандартное отклонение аппроксимирующего уравнения по II закону

$$s_f^{\text{II}} = \left[ \frac{\sum_i (\ln K_{i,calc}^{\text{II}} - \langle \ln K_i \rangle)^2 / n_i}{N-2} \right]^{1/2}$$

которое характеризует средний разброс логарифмов констант равновесия относительно аппроксимирующего уравнения. В общем случае

$s_f^{\text{II}}$  будет смещенной оценкой  $s_f$ , поскольку функция  $\ln K(1/T)$  не является прямой линией. Однако в случае высокотемпературной масс-спектрометрии этим можно пренебречь, так как отличие от прямой составляет 0.01-0.04 (в шкале  $\ln K$ ,  $T=1000$  К,  $T_{max}=T_{min}=200$ К)

а  $s_f$  - это величина порядка 0.2-0.3. Поэтому можно использовать отношение  $s_f^{\text{II}}/s_p$  (критерий Фишера) для проверки адекватности описания экспериментальных данных. Таким образом вместо визуального наблюдения за тем, как уравнение описывает экспериментальные точки по графику, можно ввести более объективный критерий /4/.

В традиционной обработке неудачно приводятся результаты по II закону, поскольку по приводимым данным невозможно рассчитать погрешность аппроксимирующего уравнения. Погрешности  $\Delta H_i^{\circ}(II)$  и  $\Delta S_i^{\circ}(II)$  коррелированы и использовать закон распространения ошибок нельзя. В статьях следует приводить следующий набор данных  $\langle T^{\circ} \rangle$ ,  $\sum_i n_i$ ,  $\Delta H_i^{\circ}(II)$ ,  $\Delta S_i^{\circ}(II)$ ,  $s_f^{\text{II}}$ ,  $\sum_i (T_i^{\circ} - \langle T^{\circ} \rangle)^2 / n_i$  /2,3/.

Обработка по III закону

Для нахождения  $\Delta H_0^{\circ}(\text{III})$  необходимо использовать метод наименьших квадратов, аналогично случаю обработки по II закону. Это приводит к результирующей формуле /5/, которая несколько отличается

$$\Delta H_0^{\circ}(\text{III}) = \frac{\sum_i (\Delta \Phi_T^{\circ} - R \langle \ln K_i \rangle) n_i T_i^{-1}}{\sum_i n_i T_i^{-2}}$$

от используемой в традиционной обработке.

Аналогично следует рассчитывать стандартное отклонение аппрок-

$$s_{\Delta H_0^{\circ}}^{\text{III}} = \left[ \frac{\sum_i (\ln K_{\text{calc}}^{\text{III}} - \langle \ln K_i \rangle)^2 n_i}{N-1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

симирующего уравнения по III закону, которое показывает средний разброс логарифмов констант равновесий относительно уравнения по III закону.  $s_{\Delta H_0^{\circ}}^{\text{III}}$  тоже будет оценкой  $\delta_i$ , однако это будет смещенная оценка, так как в ее величину вошла погрешность аппроксимирующего уравнения из-за погрешности использованной функции  $\Delta \Phi_T^{\circ}$ .

Приведем уравнение для расчета погрешности аппроксимирующего уравнения по III закону, как функции от температуры

$$s(\ln K_{\text{calc}}^{\text{III}}) = \left\{ \frac{\delta_i^2}{\sum_i n_i T_i^2} \cdot \frac{1}{T^2} + \frac{s(\Delta \Phi_T^{\circ})^2}{R^2} \cdot \left( \frac{\sum_i n_i T_i^{-1}}{\sum_i n_i T_i^{-2}} \cdot \frac{1}{T} - 1 \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Сопоставление двух способов расчета энтальпий

В традиционной обработке можно отметить следующий недостаток. При построении доверительных интервалов  $\Delta H_0^{\circ}(\text{II})$  и  $\Delta H_0^{\circ}(\text{III})$  используются разные оценки  $\delta_i$ , хотя в первую очередь нужно решить какая именно оценка будет использоваться и применять ее последовательно во всех случаях.

Тот факт, что  $s_p$ ,  $s_{\Delta H_0^{\circ}}^{\text{II}}$  и  $s_{\Delta H_0^{\circ}}^{\text{III}}$  являются независимыми оценками  $\delta_i$ , позволяют дать другую, эквивалентную формулировку процедуре сравнения. Вместо сопоставления энтальпий реакций по II и III закону можно сравнивать насколько хорошо эти уравнения описывают экспериментальные данные. При этом применяется более простой критерий - проверка однородности дисперсий вместо перекрывания доверительных интервалов.

Рандомом возможные случаи.

1)  $s_f^{\text{II}} \approx s_f^{\text{III}}$  - обработки по II и III закону дают практически одинаковые результаты.

1а)  $s_f \approx s_f^{\text{II}} \approx s_f^{\text{III}}$  - наилучший случай, можно говорить на данном этапе об отсутствии систематических погрешностей (погрешности третьего типа /I/) при измерении константы равновесия. В качестве оценки  $\delta$ : можно взять объединенную оценку  $s_f$  и  $s_f^{\text{II}}$ .

1б)  $s_f < s_f^{\text{II}} \approx s_f^{\text{III}}$  - в измерениях константы равновесия присутствуют систематические погрешности третьего типа /I/ на величину  $s_f^{\text{II}}$ . В качестве оценки  $\delta$ : можно взять  $s_f^{\text{II}}$ .

2)  $s_f^{\text{II}} < s_f^{\text{III}}$  - обработки по II и III закону не согласуются. Надо делать выбор между двумя альтернативами

А) функция  $\Delta Q_f^0$  неправильна и ее необходимо менять

Б) существует систематический ход в константах равновесия с температурой на величину порядка  $s_f^{\text{III}}$ .

2а)  $s_f \approx s_f^{\text{II}} < s_f^{\text{III}}$  - есть предпосылки на данный момент обработки для выбора альтернативы А.

2б)  $s_f < s_f^{\text{II}} < s_f^{\text{III}}$  - выбор альтернативы А, на наш взгляд, не оправдан, поскольку если в константах равновесия присутствуют систематические погрешности третьего типа на величину порядка  $s_f^{\text{III}}$ , то нет гарантий, что действительная погрешность не достигает величины порядка  $s_f^{\text{III}}$ .

Литература: /1/ Журн. физ. хим., 1983, т.57, №9, с.2368-2381.  
/2/ Журн. физ. хим., 1972, т.46, №1, с.2975-2979. /3/ Корнилов А.Н. - Журн. физ. хим., 1967, т.41, №12, с.3096-3101. /4/ Фиммельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. - М.,: Мир, 1973. /5/ Freeman R.D. - Bull. Chem. Thermod., 1974, v. 1, p.503-506.