

Потенциометрия с ионоселективными электродами

ИСЭ – эл-хим. датчики, позволяющие потенциометрически определять активность некоторых ионов в присутствии других ионов обычно в водном растворе

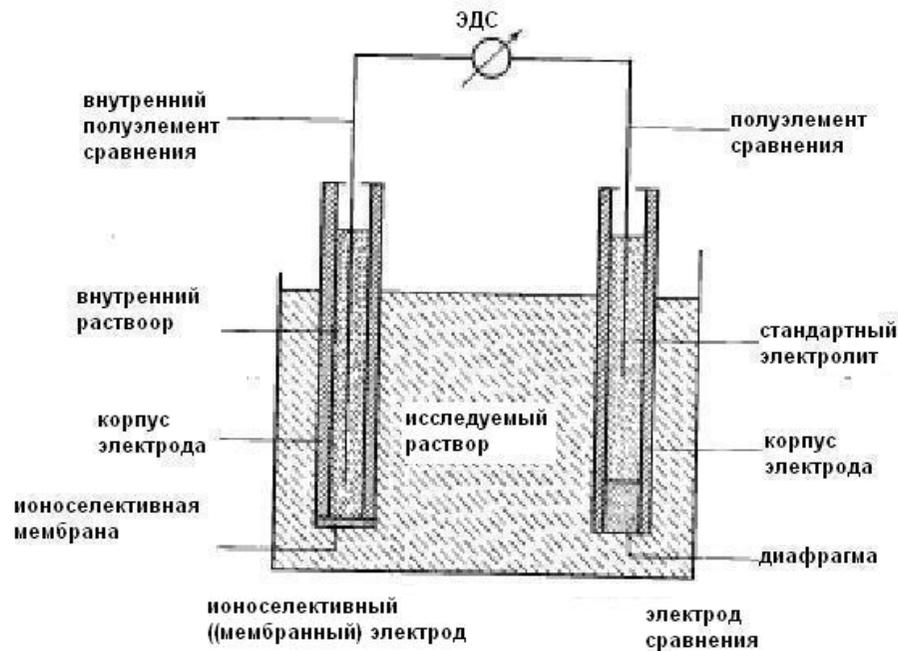
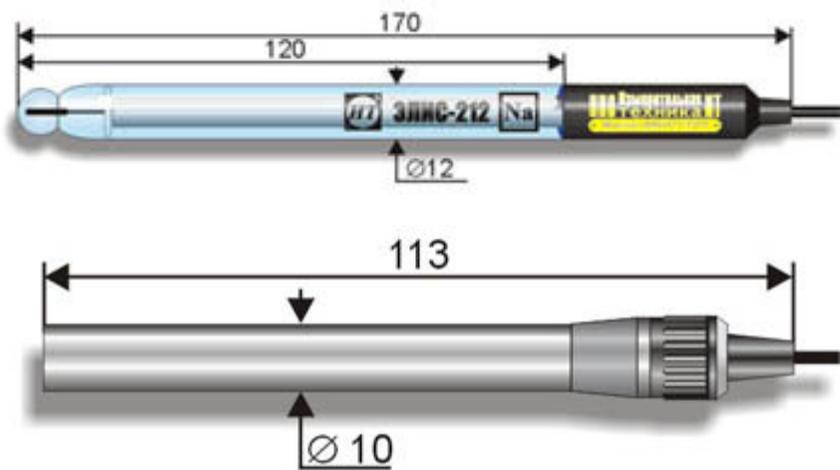


Рис. Схема мембранного электрода в цепи и устройство ячейки

$$E_M = (RT / z_i F) \ln(a'_i / a''_i) \quad E_{cell} = E_i + s \log(a'_i) \quad \text{формула Нернста}$$

Воспроизводимость ЭДС 0.1 мВ → точность a_i 1%

$$E = E_i^0 + s \cdot \log \left[a'_i + \sum_{j \neq i} K_i^j (a'_j)^{z_i / z_j} \right] \quad \text{ур-е Никольского (Эйзенмана)}$$



Ионоселективные электроды: Na^+ -ИСЭ, Cl^- -ИСЭ

1. Электродноактивные материалы и их селективность.

Типы ИСЭ (МЭ)

- А) твердая мембрана
 - - монокристаллы,
 - - материалы, полученные литьем или спеканием,
 - - поликристаллические таблетки (Ag^+ , Cl^- , S^{2-}) ($\text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$)
 - - гетерогенные соединения (осадок в гидрофобном полимерном связующем)
- Б) стеклянный: (H^+ , Ag^+ , Na^+)
 - SiO_2 (72%) , CaO (6%), Na_2O (22%) (1930г)
- В) на основе жидких ионообменников
 - - органич. фаза с подвижными ионными или ионогенными соединениями (гидрофобные кислоты, основания, соли). $K_{\text{экстракции}}$ у липофильных орг. противоионов $> K_{\text{экстракции}}$ меньших по размеру гидратированных противоионов. Противоионы по отношению к ионогенным центрам мембраны
- Г) жидкостной с нейтральным переносчиком: (K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , Li^+)
 - Валиномицин, нонактин, монактин

2. Мембранная модель

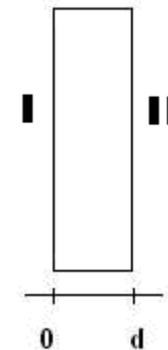
- **Мембрана** в ИСЭ – конечная по размерам фаза , разделяющая 2 других фазы и обладающая специфичным отношением к проникновению различных ионов

Движущая сила транспорта ионов – перепад **C, φ.**

3 области : фаза мембраны и 2 граничные

2.1 Модельные допущения

- I. $(\nabla T, \nabla P) = 0 \quad (\nabla C, \nabla \phi) \neq 0$
- II. Для $x=0, d$ - термодинамическое уравнение
- III. Один растворитель
- IV. $\mu_i^0 = const \quad (0 \leq x \leq d)$
- V. Поток растворителя отсутствует
- VI. $I = 0$
- VII $\frac{\partial u_i}{\partial x} = 0$, где $u_i = \frac{v_i}{f}$, f – сила
- VIII. $\gamma_{M,x} = const$ (**Мак-Иннес**)
- IX. $\gamma_M = const$, $\gamma_X = const$ (**Дебай-Хюккель**)



$$E_M = \phi'' - \phi' =$$

$$(\phi(0) - \phi')_{E_{B_1}} + (\phi'' - \phi(d))_{E_{B_2}} + (\phi(d) - \phi(0))_{E_D}$$

2.2 Граничный потенциал E_B (потенциал Доннана)

$$\mu_i^{\prime 0} + RT \ln(a_i') + z_i F \phi' = \mu_i^0(0) + RT \ln(a_i(0)) + z_i F \phi(0) \quad k_i \equiv \exp\left(\frac{\mu_i^{\prime 0} - \mu_i^0(0)}{RT}\right)$$

$$E_B = \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{k_i a_i'}{a_i(0)}\right) - \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{k_i a_i''}{a_i(d)}\right), \quad k_i = \bar{k}_i / \bar{k}_i$$

$$\mu_i' = \mu_i(0) \quad E_B = \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{a_i' a_i(d)}{a_i'' a_i(0)}\right) \quad E_B = \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{a_i'}{a_i''}\right)$$

Идеальная мембрана: $a_i(0) = a_i(d)$

Для нескольких типов ионов

$$E_B = \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{\sum w_i k_i a_i'}{\sum w_i a_i(0)}\right) - \frac{RT}{z_i F} \ln\left(\frac{\sum w_i k_i a_i''}{\sum w_i a_i(d)}\right)$$

w_i – произвольный весовой множитель

В тверд. мембранах сохр. гомогенность мембр. при релаксации $\rightarrow E \sim E_B$;

в жидких ионообменных $\rightarrow (E \sim E_B, E_D)$

\bar{k}_i, \bar{k}_i – константы скорости переноса

2.3 Диффузионный потенциал

(перепад ϕ поперек мембраны)

Допущение 1: $(\nabla T, \nabla P) = 0$ $(\nabla C, \nabla \phi) \neq 0$

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i(x)) + z_i F \phi(x)$$

$$\nabla \tilde{\mu}_i \neq 0 \quad \vec{J}_i = c_i \bar{v}_i = \frac{a_i}{\gamma_i} (-u_i \nabla \tilde{\mu}_i + \bar{v}) \quad J_i = c_i |\bar{v}_i| = -u_i \frac{a_i}{\gamma_i} \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x}, \quad 0 \leq x \leq d$$

Нернст-Планк

$$J_i = -u_i c_i RT \frac{\partial \ln(a_i)}{\partial x} - z_i u_i c_i F \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

При потенциометрии Допущение V: $j = F \sum z_i J_i = 0$

$$E_D = \int_0^d \frac{\partial \phi}{\partial x} dx = -\frac{RT}{F} \int_0^d \frac{\sum z_i u_i c_i \frac{\partial \ln(a_i)}{\partial x}}{\sum z_i^2 u_i c_i} dx$$

$$\text{Для } t_i = \frac{z_i^2 u_i c_i}{\sum z_i^2 u_i c_i}, \quad \sum t_i = 1$$

$$E_D = -\frac{RT}{F} \int_0^d \sum \frac{t_i d \ln(a_i)}{z_i}$$

A) Допущения VII, VIII $u_i = \text{const}$,

$$\gamma_i(x) = \gamma_{\pm}(x), \quad \forall i$$

B) Допущение VII, IX $u_i = \text{const}$,

$$\gamma_M(x) = \gamma_+(x), \quad \forall \text{ катиона}$$

$$\gamma_X(x) = \gamma_-(x), \quad \forall \text{ аниона}$$

2.4 Частные случаи E_D

одинаковы (аналогично анионы)

а) Один класс ионов (например, катионы одного заряда) (A или B)

$$\sum t_m = 1 \quad \sum t_x = 0$$

$$E_D = \frac{RT}{z_m F} \ln \frac{\sum u_m a_m(0)}{\sum u_m a_m(d)}$$

б) Два класса ионов (оба р-ра одной соли разбавленные) (B) Допущения: - $z_m, \gamma_m, u_m \quad \forall "m", "x"$

$$E_D = \frac{u_m}{|z_m| u_m + |z_x| u_x} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum a_m(0)}{\sum a_m(d)} - \frac{u_x}{|z_m| u_m + |z_x| u_x} \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum a_x(0)}{\sum a_x(d)}$$

- электронейтральность

в) приближение Гендерсона (линейность "а_i" по "х") (A)

$$\frac{\partial a_i}{\partial x} \approx \frac{a_i(d) - a_i(0)}{d} = \frac{\Delta a_i}{d}$$

$$E_D \approx \frac{\sum |z_m| u_m \Delta a_m - \sum |z_x| u_x \Delta a_x}{\sum z_m^2 u_m \Delta a_m + \sum z_x^2 u_x \Delta a_x} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum z_m^2 u_m a_m(0) + \sum z_x^2 u_x a_x(0)}{\sum z_m^2 u_m a_m(d) + \sum z_x^2 u_x a_x(d)}$$

Пример: потенциал жидкостного соединения

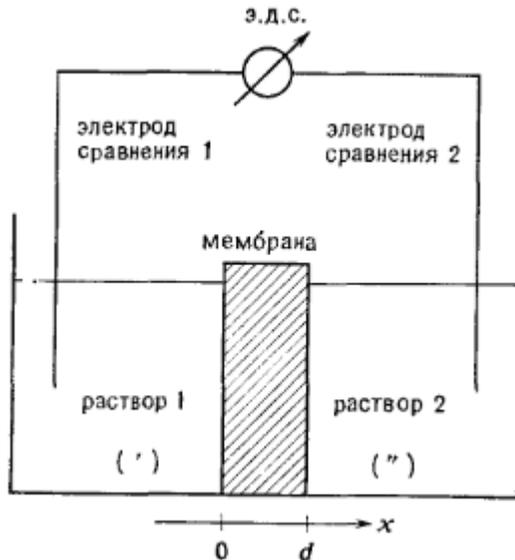
$\text{Hg, HgCl}_2 \mid \text{KCl (насыщ)} \mid \text{солевой мостик} \mid \text{образец} \mid \text{мембрана} \mid \text{внутренний р-р} \mid \text{AgCl, Ag}$

(Система электрода сравнения)

(ионоселективный мембранный электрод)
индикаторный электрод

На солевом мостике $E_J, E_J = E_D$

3. Мембранный потенциал



$$E_M \equiv \varphi'' - \varphi' = E_B + E_D$$

-Идеальная мембрана $c_i(0) = c_i(d) \rightarrow E_D=0$

$$- (i=1) \quad E_D = -\frac{RT}{F} \int_0^d \sum \frac{t_i d \ln(a_i)}{z_i} = \frac{RT}{z_m F} \ln \frac{a_m(0)}{a_m(d)} \quad E_B = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a'_i a_i(d)}{a''_i a_i(0)} \right)$$

$$E_M = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a'_i}{a''_i} \right)$$

4. Твердые мембранные электроды

1921г , Ag | AgI | Требования к мембранам

- 1) нерастворимость в ионогенных растворителях
- 2) ионообменный процесс на поверхности мембраны должен быть быстрым

В Ag_2X и LaF_3 – перенос заряда только за счет образования дефектов в материале мембраны/
 $R = 10^6 - 10^8 \text{ Ом}$. $R_{\text{вх}} = 10^{12} - 10^{14} \text{ Ом}$

Таблица Электроактивные компоненты твердых электродов

| | |
|---|------------------------|
| Галогениды | Ag, Pb, Hg, Tl |
| Халькогениды | Ag, Cu, Pb, Hg, Cd, Zn |
| Тиоцианат, цианид, азид, хромат, фосфат | Ag |
| Фториды | РЗЭ, щелочные |

4.1 Теория электродов с твердыми мембранами (Ag_zX)

$$E = E_{Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a'_{Ag}) \quad \text{или}$$

$$E = E_X^0 - \frac{RT}{zF} \ln(a'_X)$$

$$a_{Ag} (p - p) \neq a'_{Ag} \quad (\text{приповерхностный } p - p)$$

Причины: 1) растворение Ag_zX
2) вымывание Ag⁺

$$a'_{Ag} - a_{Ag} = z(a'_X - a_X) + \alpha$$

а) $z=1, L_{Ag_zX} = a_{Ag}^z \cdot a'_X \gg \alpha^2$ $E = E_{Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag} + \sqrt{a_{Ag}^2 + 4L_{AgX}}}{2}$ Нернст только при $a_{Ag} \gg \sqrt{L_{AgX}}$

Предел обнаружения (ПО) ($a_{Ag}=0$) при

ПО = 0, если смешанный электролит общим анионом $X \gg \sqrt{L_{AgX}}$ $a'_{Ag, \min} = \sqrt{L_{AgX}}$

б) $\alpha^{z+1} \gg L_{Ag_zX} = a_{Ag}^z \cdot a'_X$ ($\log(L_{Ag_2S}) = -48.54$) $E = E_{Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{Ag} + \alpha)$ ПО: $a'_{Ag, \min} = \alpha$

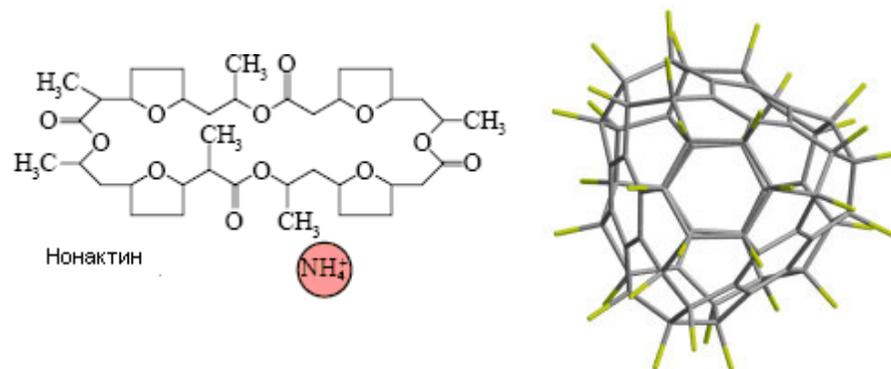
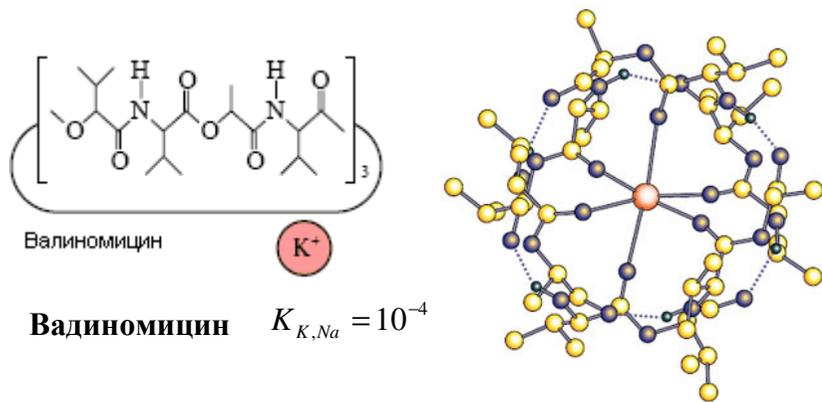
5. Жидкостные мембранные электроды (ЖМЭ)

на основе жидких ионообменников

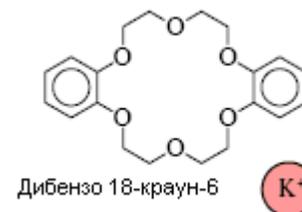
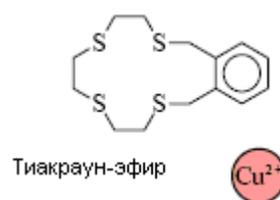
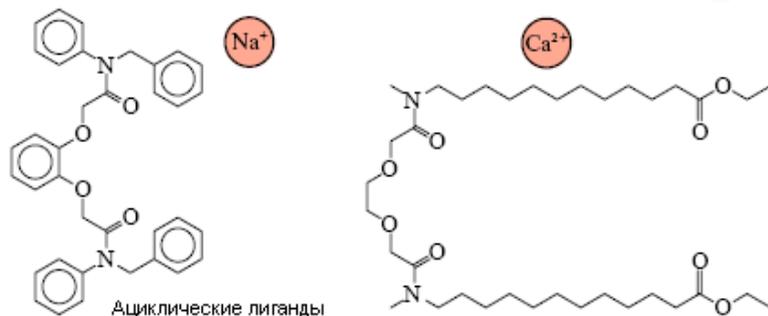
ЖМЭ ЖИ – гидрофобные органич.жидкости, содержащие гидрофобные кислоты, основания или соли: соль олеиновой кислоты в нитробензоле. Экстракция акцепторными центрами противоионов и перемещение их с переносчиками.

6. Жидкостные мембранные электроды (ЖМЭ) на основе нейтральных переносчиков

Электронейтральные (природные и синтетические) переносчики == Здесь АК (активный компонент мембраны) – макроцикл.(ациклический) лиганд.



Валиномицин и нонактин - липофильные св-ва.



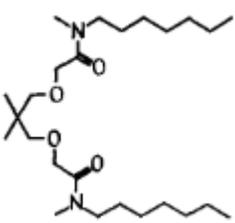
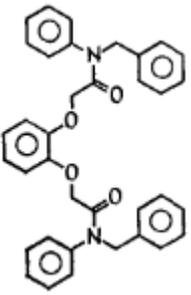
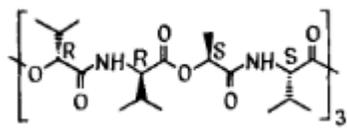
Комплексы со щелочн. и щелочнозем. ионами. Перенос катионов,

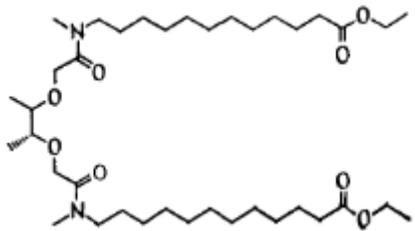
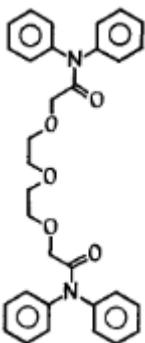
Они явл липофильными соединениями, ктр обр комплексы со щелочн и щелочнозем ионами, те как бы растворяют ионы в орг фазе мембраны

Краун-эфир, синтезированные Педерсоном

Состав: лиганд (переносчик), органический растворитель (пластификатор), матрица

Таблица. ЖМЭ на основе нейтральных переносчиков

| Ион | Мат-л мембр. | Лиганд |
|-----------------------|--------------|--|
| Li⁺ | ПВХ, ТЭГФ |  |
| Na⁺ | ПВХ, ДБС |  |
| K⁺ | ПВХ, ДНФ |  |

| Ион | Мат-л мембр. | Лиганд |
|------------------------|--------------|---|
| Ca²⁺ | ПВХ, НФОЭ |  |
| Ba²⁺ | ПВХ, НФОЭ |  |
| NH⁴⁺ | ПВХ, ТЭГФ | монактин / нонактин . |

Примеч.: ТЭГФ - три(2-этилгексил), ДБС - дибутилсебацат, ДНФ –динонилфталат, о-НФОЭ – нитрофенилоктиловый эфир,

Требования к переносчикам катионов А (группа 1-А , 2-А)

- 1) наличие полярных (вокруг полости) и неполярн. (липофильных) группировок (вокруг корд. сферы) . ЭДТА-нет
- 2) Число координирующих центров (O_2) <12
- 3) Жесткое / Гибкое . кольцо из координирующих центров
- 4) Подвижность лиганда (размер)

Все ПВХ –твердоконтактные , у них отсутствует раствор сравнения внутри корпуса ИСЭ.

Пример селективности для пары **Валиномицин / K^+**

| | | | | | | | | | | |
|----------------|--------|-------|--------|-----------|----------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| J | Na^+ | K^+ | Rb^+ | Cs^{2+} | NH_4^+ | H^+ | Ca^{2+} | Mg^{2+} | Ba^{2+} | Sr^{2+} |
| $Lg(K_K^+, J)$ | -5.5 | 0 | 0.5 | -0.4 | -1.8 | -5.0 | -4.6 | -5.3 | -3.4 | -3.3 |

7. Стекланные электроды

Мак-Иннес и Дол (1930г): Na_2O (22%) , SiO_2 (72%) , CaO (6%)

R_i^- -центры: $(SiO_{3/2}) O^-$, (AlO_2)



Добавка Al_2O_3 , B_2O_3 : H^+ , Na^+

| Определяемый ион | Состав стекла | Селективность (К-г) |
|------------------|---|---------------------|
| H^+ | Li_2O , Cs_2O , La_2O_3 , SiO_2 , CaO , BaO | 10^{-13} (H, Na) |
| Na^+ | 11% Na_2O , 18% Al_2O_3 , 71% SiO_2 | 10^{-3} (Na, K) |
| K^+ | 27% Na_2O , 5% Al_2O_3 , 68% SiO_2 | 10^{-1} (K, Na) |

Примечание: Речниц, 1967

Предполагая регулярный раствор H^+ , M^+ в стекле: $a_H = \alpha_H (N_H)^{n_H}$ $n = f(E_{\text{обмена}}, \text{коорд. число})$

$$E = E_H^0 + \frac{RT}{F} \ln(a'_H + K_{H,M}^{nom} a'_M) \quad E = E_H^0 + \frac{nRT}{F} \ln(a'_H^{1/n} + (K_{H,M}^{nom} a'_M)^{1/n})$$

Примеры

1) $NaCl + H_2O$

2) $NaCl + H_2O + \text{спирт}$

3) $HNO_3(m_1) \parallel HNO_3(m_2)$

Пример 1. (1) Ag , (2) $AgCl$ | (3) $NaCl + solv$ | (4) Na^+ – ISE

Направление воображаемого тока \rightarrow

($Ag | AgCl \equiv Cl$ – ИСЭ)

| № | Граница фаз | Р-ция |
|---|-------------|---|
| 1 | 1/2 | $Ag(1) \rightarrow e^-(1) + Ag^+(2)$ |
| 2 | 2/3 | $AgCl(2) \rightarrow Ag^+(3) + Cl^-(2)$ |
| 3 | 3/4 | $Na^+(3) + R^-(4) \rightarrow NaR(4)$ |

$\left\{ \begin{array}{l} Ag(1) + AgCl(2) + Na^+(3) + R^-(4) \rightarrow e^-(1) + Ag^+(2) + Ag^+(3) + Cl^-(2) + NaR(4) \\ (-) \\ AgCl(2) \leftrightarrow Ag^+(3) + Cl^-(3) \end{array} \right.$

 $Ag(1) + Na^+(3) + R^-(4) + Cl^-(3) \rightarrow e^-(1) + Ag^+(2) + Cl^-(2) + NaR(4)$

$$\mu_i = \mu_i^0 + z_i \cdot F \cdot \varphi$$

$$\mu_{Ag}^0(1) + \mu_{Na^+}(3) + \underline{\varphi_3 F} + \mu_{R^-}(4) - \varphi_4 F + \mu_{Cl^-}(3) - \underline{\varphi_3 F} = \mu_{e^-}(1) - \varphi_1 F + \mu_{Ag^+}(2) + \underline{\varphi_2 F} + \mu_{Cl^-}(2) - \underline{\varphi_2 F} + \mu_{NaR}^0(4)$$

$$E \equiv \varphi_4 - \varphi_1 = \frac{\mu_{Ag}^0 - \mu_{AgCl}^0 - \mu_{NaR}^0 + \mu_{R^-}^0}{F} + \frac{\mu_{Na^+}(3) + \mu_{Cl^-}(3)}{F}$$

$$E = E_0 + \frac{2RT}{F} \ln(\gamma_{\pm}^{(c)} c)$$

Пример 2. $Cl^- - ISE \mid MgCl_2 + solv \mid Mg^{2+} - ISE$

$$E = E^0 + \frac{3RT}{2F} \ln(\gamma_{\pm} m)$$

Пример 3.



| | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 2(x = 0) | 3(x = d) | 4 |
| E_{B_1} | E_{B_2} | E_{B_3} | E_{B_4} |

$$E = \sum_{i=1}^4 E_{B_i} + E_D^{(2-3)}$$

$$E_B = \sum_{i=1}^4 E_{B_i} = \frac{RT}{F} \left\{ \ln\left(\frac{a_+^{g_L}}{a_+^{\prime}}\right) + \ln\left(\frac{a_+^{\prime}}{a_+(0)}\right) + \ln\left(\frac{a_+(d)}{a_+^{\prime\prime}}\right) + \ln\left(\frac{a_+^{\prime\prime}}{a_+^{g_R}}\right) \right\}$$

$$E_{B_i} = \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_+^{L_i}}{a_+^{R_i}}\right) \quad \text{- общая формула}$$

$$E_B = \frac{RT}{F} \left\{ \ln\left(\frac{a_+^{g_L}}{a_+^{g_R}}\right) + \ln\left(\frac{a_+(d)}{a_+(0)}\right) \right\}$$

$$E_D^{(2-3)} = -\frac{RT}{F} \int_{(0)}^{(d)} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln(a_i) = -\frac{RT}{F} \int_{(0)}^{(d)} \left(\frac{t_+}{|z_+|} d \ln(a_+) - \frac{t_-}{|z_-|} d \ln(a_-) \right)$$

$$E_D^{(2-3)} = -\frac{RT}{F} \int_{(0)}^{(d)} \left((1-t_-) d \ln(a_+) - t_- d \ln(a_-) \right)$$

$$\sum t_i = 1$$

$$E_D^{(2-3)} = -\frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_+(d)}{a_+(0)}\right) + \frac{RT}{F} (t_- \ln(a_+ a_-)) \Big|_0^d - \frac{RT}{F} \int_{(0)}^{(d)} \ln(a_+ a_-) dt_- \quad \int u d(v) = u \cdot v \Big| - \int v d(u)$$

Учтем $a_+ a_- = a_{\text{HNO}_3}(d) = a_{\text{HNO}_3}^{\prime\prime}$ и $a_{\text{HNO}_3}(0) = a_{\text{HNO}_3}^{\prime}$

$$E = E_B + E_D^{(2-3)} = \ln\left(\frac{a_+^{g_L}}{a_+^{g_R}}\right) + \frac{RT}{F} (t_- \ln(a_{\text{HNO}_3})) \Big|_{m_1}^{m_2} - \frac{RT}{F} \int_{(0)}^{(d)} \ln(a_{\text{HNO}_3}) dt_-$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} (t_- \ln(a_{\text{HNO}_3})) \Big|_{m_1}^{m_2} - \frac{RT}{F} \int_{(0)}^{(d)} \ln(a_{\text{HNO}_3}) \frac{\partial t_-}{\partial m} dm$$

8. Коэффициенты селективности ионоселективных мембран

- Формула Никольского – Эйзенмана

$$E = E_0 + \frac{RT}{Z_A F} \ln(m_A \gamma_A + K_{A,B} (m_B \gamma_B)^{z_A/z_B})$$

- Формула Бака

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln((m_A \gamma_A)^{1/z_A} + K_{A,B} (m_B \gamma_B)^{1/z_B})$$

- Формула Нагеле

$$1 = (\exp(-E/s)) * \sum_{i1} K_{i1} a_{i1}(aq) + (\exp(-2E/s)) * \sum_{i2} K_{i2} a_{i2}(aq) + (\exp(-3E/s)) * \sum_{i3} K_{i3} a_{i3}(aq) + \dots$$

$$K_i = z_i k_i / \gamma_i R_T \quad R_T = \sum_i z_i c_i(org) \quad - \text{конц. всех необмениваемых ионов в мембране}$$

$$k_i = \exp(\mu_i^0(aq) - \mu_i^0(org)) / RT \quad - \text{к-т распределения иона}$$

$$K_{I,j}^{pot} = \frac{(K_j)^{z_I/z_j}}{K_I} \quad s=RT/F$$

Для смеси одновалент. и двухвалент. ионов $E = E_0 + (RT/F) * \ln[0.5 \sum K_{i1} a_{i1} + \sqrt{(0.5 \sum K_{i1} a_{i1})^2 + \sum K_{i2} a_{i2}}]$

$$E = E_0 + (RT/F) * \ln[0.5 \sum (K_{I,i1}^{pot})^{1/z_I} a_{i1} + \sqrt{(0.5 \sum (K_{I,i1}^{pot})^{1/z_I} a_{i1})^2 + \sum_{i2} (K_{I,i2}^{pot})^{2/z_I} a_{i2}}]$$

9. Обработка результатов эксперимента в потенциометрии

Модель Питцера

$$\ln(\gamma_{\pm}^{(m)}) = |z_M z_X| f^{\gamma} + m \frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} B_{MX}^{\gamma} + m^2 \frac{2(\nu_M \nu_X)^{\frac{3}{2}}}{\nu} C_{MX}^{\gamma}$$

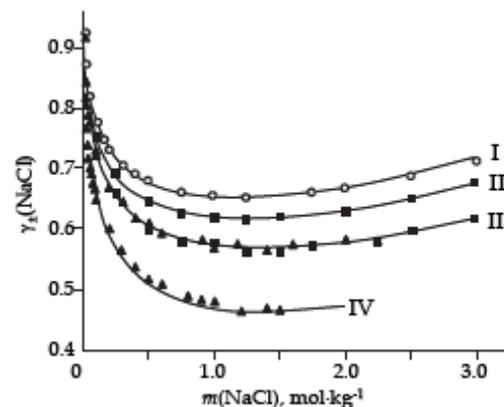
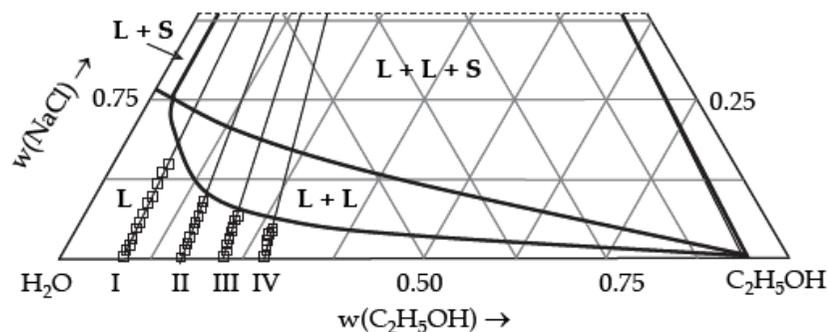
$$B_{MX}^{\gamma} = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - e^{-\alpha I^{1/2}} (1 + \alpha I^{1/2} - (1/2)\alpha^2 I) \right] \quad C_{MX}^{\gamma} = const = (3/2)C_{MX}^{\phi}$$

$$f^{\gamma} = -A^{\phi} \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2 \cdot \sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2 \sqrt{I}) \right]$$

$$A^{\phi} = \frac{1}{3} (2\pi N_A \rho_s)^{1/2} \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon k_B T} \right)^{3/2} \quad (\text{в системе СИ})$$

Cl^{-} – ИСЭ | $NaCl$ + р - тель | Na^{+} – ИСЭ

$$E_i^{вычисл} = E_0 + \frac{2RT}{F} \ln(\gamma_{\pm}^{(m)} m) \quad F_{min} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (E_i^{эксп} - E_i^{вычисл})^2}{(N-1)}}$$



Смешанный электролит: MX+NX

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_{MX}^{\pm}) = & |z_M z_X| f^{\gamma} + \frac{2}{\nu_{MX}} (\nu_M m_X + \nu_{1X} m_M) (B_{MX} + m_X z_X C_{MX}) + \frac{2\nu_{1X}}{\nu_{MX}} m_N (B_{NX} + m_X z_X C_{NX} + \frac{\nu_M}{\nu_{1X}} \theta_{MN}) + \\ & + m_M m_X (z_M z_X B'_{MX} + \frac{2}{\nu_{MX}} \nu_M z_M C_{MX}) + m_N m_X (z_M z_X B'_{NX} + \frac{\nu_M}{\nu_{MX}} (2z_M C_{NX} + \Psi_{MNX})) + \\ & + m_M m_N (\frac{\nu_{1X}}{\nu_{MX}} \Psi_{MNX} + z_M z_X \theta'_{MN}) \end{aligned}$$

Модель Питцера-Симонсона (MX+H₂O)

$$\mathbf{x}_1 \equiv \mathbf{x}_{H_2O}, \quad \mathbf{X}_1 = \mathbf{x}_m + \mathbf{x}_x, \quad \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_m + \mathbf{x}_x = 1$$

$$(\ln \gamma_{\pm}^{\infty})^{DH} = -z_j^2 A_x \left[\frac{2}{\rho} \ln \frac{1 + \rho I_x^{1/2}}{1 + \rho (I_x^0)^{1/2}} + \frac{I_x^{1/2} (1 - 2I_x / z_j^2)}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] \quad I_x = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 x_i z_i^2 \quad \rho=13$$

$$(\ln \gamma_{\pm}^{MX0})^S = x_1 (1 - x_I) W_{1MX} + 2x_1 x_I (1 - x_I) U_{1MX} \quad (\ln \gamma_{\pm}^{MX0})^S \Big|_{x_I=0} = W_{1MX}$$

$$\ln \gamma_{\pm}^{\infty} = (\ln \gamma_{\pm}^{\infty})^{DH} + (\ln \gamma_{\pm}^{MX0})^S - (\ln \gamma_{\pm}^{MX0})^S \Big|_{x_I=0}$$

$$\ln \gamma_{\pm}^{\infty} = (\ln \gamma_{\pm}^{\infty})^{DH} + [x_1 (1 - x_I) - 1] W_{1MX} + 2x_1 x_I (1 - x_I) U_{1MX}$$

$$E_i^{вычисл} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln((\gamma_{\pm}^{\infty})^2 x_m x_x)$$