



数值误差对能斯特方程计算结果的影响

邵利民

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

摘要 电势和浓度通过能斯特方程相互计算时,计算结果受对方数值误差的影响。本文通过误差传递和实例研究了这种影响。结果表明,浓度误差对电势计算值的影响小,而电势误差对浓度计算值的影响大;这种现象在电子转移数较多、电势较大时更加显著。浓度为计算目标时需要重视数值误差的影响,所以代入能斯特方程的电势值应该有足够精度,或者避免使用能斯特方程,而是通过平衡常数进行计算。电势为计算目标时,浓度误差的影响较小,因此可以通过近似手段估算浓度,然后代入能斯特方程,既简化计算,又保证精度。

关键词 能斯特方程 误差传递 数值误差

DOI:10.14159/j.cnki.0441-3776.2020.10.014

Effect of Numerical Error on Results of The Nernst Equation

Shao Limin

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

Abstract Using the Nernst equation for calculations between potential and concentration, the results of one quantity are affected by the numerical error of the other. Such effect is investigated with the propagation of error and examples. Results showed that the effect of concentration error on the calculated potential is small, whereas the effect of potential error on the calculated concentration is relatively high. This phenomenon is more significant in the case of high potentials or large number of transferred electrons in the half reaction. When concentrations are the target of calculation, high-precision potentials should be used in the Nernst equation, or the equilibrium constant is used for the calculation instead of the Nernst equation. When potentials are the target of calculation, the effect of concentration error is relatively slight, so approximate concentrations are often sufficient to yield accurate potentials, which makes approximation a convenient and effective means in such calculations.

Keywords Nernst equation, Propagation of error, Universal solution

能斯特方程反映电势与组分浓度之间的关系,是氧化还原平衡定量计算的基本方程。在理工农医师范类的分析化学教材中,能斯特方程都是重要内容^[1-8]。电势和浓度通过能斯特方程相互计算时,计算结果受对方数值误差的影响。本文研究能斯特方程的误差传递,揭示对数和指数运算对数值误差的缩小和放大作用。误差传递的结论通过实例得到验证。基于上述结论,提出计算浓度和计算电势时的注意事项和减小误差的措施。

1 误差分析

通过对称电对 $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ 的能斯特方程进行误差分析:

$$E = E^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

求 E 关于 $[Ox]$ 的微分,得到:

$$dE = \frac{0.059}{n \ln 10} \frac{d[Ox]}{[Ox]}$$

等号两侧同时除以 E , 得到:

邵利民 男,博士,副教授。E-mail: lshao@ustc.edu.cn

安徽省重点教学研究项目(2017jyxm0028)资助

2020-04-29 收稿,2020-05-30 接受

$$\frac{dE}{E} = \frac{0.059}{n \ln 10 E} \frac{d[Ox]}{[Ox]}$$

分别以 $\frac{\Delta[Ox]}{[Ox]}$ 和 $\frac{\Delta E}{E}$ 表示浓度值和电势值的相对误差,那么得到误差传递式:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{0.059}{n \ln 10 E} \frac{\Delta[Ox]}{[Ox]}$$

通常情况下 $\left| \frac{0.059}{n \ln 10 E} \right| < 1$, 所以 $\left| \frac{\Delta E}{E} \right| <$

$\left| \frac{\Delta[Ox]}{[Ox]} \right|$ 。该结果表明,电势和浓度通过能斯特

方程相互计算时,前者的相对误差小于后者。简单地说,对数运算缩小误差,指数运算放大误差。这种现象在电子转移数较多、电势较大时尤为显著。如果上述误差分析过程基于 E 关于 $[Red]$ 的微分,结论相同。

数值误差的一个来源是数值精度,尤其是中间结果的精度。所以使用能斯特方程计算浓度时,电势值应该有足够精度;或者不使用能斯特方程,而是通过平衡常数得出浓度最终表达式,一步完成计算,避免中间结果。使用能斯特方程计算电势时,浓度误差的影响较小,即使浓度值的精度一般,结果通常也比较准确。

数值误差的另一个来源是近似手段,所以计算浓度时应该避免估算电势;而计算电势时通常可以估算浓度,这样既简化计算,又能保证结果精度。

2 计算示例

下面是一些氧化还原平衡计算实例,每个实例都提供两种解法作对比,以揭示数值误差对能斯特方程计算结果的影响。

例 1: 纯铜片置于 0.10mol/L $AgNO_3$ 溶液,计算平衡时的电势和 $[Ag^+]$ 。(电对 Ag^+/Ag 和 Cu^{2+}/Cu 的标准电势 E_1^\ominus 和 E_2^\ominus 分别为 0.7996V 和 0.3419V)

解法一 E_1^\ominus 和 E_2^\ominus 相差很大,而且 Cu 又过量太多,所以反应比较完全,可以认为平衡时 $[Cu^{2+}] = 0.050mol/L$, 将之代入电对 Cu^{2+}/Cu 的能斯特方程:

$$E = E_2^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg [Cu^{2+}]$$

计算出 $E = 0.304V$; 将该值代入电对 Ag^+/Ag 的能斯特方程:

$$E = E_1^\ominus + 0.059 \lg [Ag^+]$$

计算出 $[Ag^+] = 4.0 \times 10^{-9} mol/L$ 。

解法二 反应方程式为 $2 Ag^+ + Cu \rightleftharpoons 2Ag + Cu^{2+}$, 平衡常数如下:

$$\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = 10^{\frac{E_1^\ominus - E_2^\ominus}{0.059}}$$

代入 $[Cu^{2+}] = 0.050mol/L$, 计算出 $[Ag^+] = 3.9 \times 10^{-9} mol/L$; 将该值代入电对 Ag^+/Ag 的能斯特方程,计算出 $E = 0.303V$ 。

解法一的 E 值比较准确(E 更精确的值为 0.30352V), 误差 0.16%, 原因是电势计算值受浓度误差的影响小。做个数字实验,将 $[Cu^{2+}]$ 设为 0.047mol/L(误差高达 -6%), 代入到能斯特方程计算出 $E = 0.303V$, 误差也只有 -0.17%。

解法一的 $[Ag^+]$ 值不太准确($[Ag^+]$ 更精确的值为 $3.907 \times 10^{-9} mol/L$), 误差 2.4%, 原因是浓度计算值受电势误差的影响大, 尽管电势误差只有 0.16%。将 E 值精度提高为 0.3035V, 代入到能斯特方程计算出 $[Ag^+] = 3.9 \times 10^{-9} mol/L$, 误差降为 -0.18%。

解法二通过平衡常数推导出 $[Ag^+]$ 的直接计算式,一步计算即得结果。然后再计算 E , 虽然是分步计算,然而不必多虑浓度误差对 E 的影响。

例 2: 在 1mol/L $HClO_4$ 介质中,以 $KMnO_4$ 溶液滴定 Fe^{2+} 溶液。计算 $\frac{[Fe^{3+}]_{sp}}{[Fe^{2+}]_{sp}}$ 。(电对 $KMnO_4/Mn^{2+}$ 和 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的条件电势 $E_1^{\ominus'}$ 和 $E_2^{\ominus'}$ 分别为 1.45V 和 0.767V)

解法一: 通过能斯特方程计算 $\frac{[Fe^{3+}]_{sp}}{[Fe^{2+}]_{sp}}$, 关键

在于 E_{sp} 。使用条件电势时, MnO_4^-/Mn^{2+} 可视为对称电对; 当反应物均为对称电对时, E_{sp} 计算公式如下:

$$E_{sp} = \frac{5E_1^{\ominus'} + E_2^{\ominus'}}{6}$$

代入相关数值,计算出 $E_{sp} = 1.34V$ 。然后将 $E_{sp} = 1.34V$ 代入电对 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的能斯特方程,计算出 $\frac{[Fe^{3+}]_{sp}}{[Fe^{2+}]_{sp}} = 5.15 \times 10^9$ 。

解法二: 将 $E_{sp} = \frac{5E_1^{\ominus'} + E_2^{\ominus'}}{6}$ 代入电对 $Fe^{3+}/$

Fe^{2+} 的能斯特方程,整理后得到:

$$\frac{5E_1^{\ominus'} - 5E_2^{\ominus'}}{6} = 0.059 \lg \frac{[Fe^{3+}]_{sp}}{[Fe^{2+}]_{sp}}$$

代入相关数值,计算出 $\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{sp}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{sp}}} = 4.4310^9$ 。

解法二直接计算,一步得到结果,没有近似;解法一分步计算,中间值 E_{sp} 的精度会影响最终结果。解法一结果的误差为 16.3%,原因是中间结果 $E_{\text{sp}} = 1.34\text{V}$ 的精度不够。 E_{sp} 更精确的值为 1.33616V,如果在解法一使用该值,那么得到 $\frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{sp}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{sp}}} = 4.43 \times 10^9$,与精确结果相同。

解法一中, $E_{\text{sp}} = 1.34\text{V}$ 的相对误差为 0.29%,而最终结果的误差高达 16.3%,增大了 50 多倍。对于例 1 解法一,浓度误差(2.4%)相比于电势误差(0.16%),增大了 15 倍,原因是例 1 中的电势值较小。由前面的误差分析可知:从电势计算浓度时,如果电子转移数相同,那么电势越大,浓度计算值的误差就越大。

例 3: 在 0.100mol/L KBrO_3 溶液中, $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ 。向该溶液加入过量 KBr ,平衡时 $[\text{Br}^-] = 1.00\text{mol/L}$ 。 KBrO_3 和 KBr 在中性条件下不反应,计算平衡体系的电势和 $[\text{Br}_2]$ 。(电对 $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$ 和 Br_2/Br^- 的标准电势 E_1^\ominus 和 E_2^\ominus 分别为 1.482V 和 1.0873V)

解法一: 列出两个能斯特方程:

$$E = E_1^\ominus + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]^6}{\sqrt{[\text{Br}_2]}} \quad (1)$$

$$E = E_2^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} \quad (2)$$

(1) $\times 5 +$ (2) 以消去 $[\text{Br}_2]$, 得到:

$$6E = 5E_1^\ominus + E_2^\ominus + 0.059 \lg \frac{[\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]^6}{[\text{Br}^-]}$$

KBrO_3 和 KBr 在中性条件下不反应,所以 $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7}\text{mol/L}$, $[\text{BrO}_3^-] = 0.100\text{mol/L}$, 代入上式后计算出 $E = 0.993\text{V}$ 。

将 $E = 0.993\text{V}$ 分别代入 (1)、(2) 两式,计算出 $[\text{Br}_2] = 7.61 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 和 $[\text{Br}_2] = 6.36 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 。两个计算值相差太大,原因是 $E = 0.993\text{V}$ 精度不够。 E 更精确的数值为 0.9933833,使用该数值,通过两个能斯特方程都能够得到 $[\text{Br}_2] = 6.55 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 。

为了进一步研究数值误差的影响,将精度不同的电势值 E 分别代入 (1)、(2) 两式,计算出 $[\text{Br}_2]$ 并计算相应的误差,结果见表 1。从表中数据可以看出, $[\text{Br}_2]$ 的误差比 E 的误差高 2~3

个数量级,即相对误差不大的电势值会导致较大的浓度误差,而不太准确的浓度值则可以得出较为准确的电势值。此外,式(1)计算出的 $[\text{Br}_2]$ 的误差大于式(2),这是因为式(1)中的电子转移数更大。

表 1 精度不同的电势值和从两个能斯特方程计算出的 $[\text{Br}_2]$, 括号中的数值是相对误差

Tab.1 Different accuracy values of potential and corresponding $[\text{Br}_2]$ calculated with two Nernst equations respectively.

Relative errors of the calculated $[\text{Br}_2]$ are parenthesized		
电势值 E/V	式(1)计算出的 $[\text{Br}_2]$ / (mol/L)	式(2)计算出的 $[\text{Br}_2]$ / (mol/L)
0.993 (-0.039%)	7.61×10^{-4} (16.1%)	6.36×10^{-4} (-2.9%)
0.9934 (0.0017%)	6.51×10^{-4} (-0.64%)	6.56×10^{-4} (0.12%)
0.99338 (-0.00034%)	6.56×10^{-4} (0.12%)	6.55×10^{-4} (-0.033%)
0.993383 (-0.00034%)	6.55×10^{-4} (-0.033%)	6.55×10^{-4} (-0.033%)

解法二: 反应方程式为 $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, 平衡常数如下:

$$\frac{[\text{Br}_2]^3}{[\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-]^5 [\text{H}^+]^6} = 10^{5 \frac{E_1^\ominus - E_2^\ominus}{0.059}}$$

将相应数值代入上式即可计算出 $[\text{Br}_2] = 6.55 \times 10^{-4}\text{mol/L}$; 将此数值代入式(1)或者式(2), 均可得到 $E = 0.993\text{V}$ 。

3 结论

能斯特方程涉及对数和指数运算,这两种运算对数值误差的放大作用不同。对数运算——由浓度计算电势——缩小误差,因此电势计算值通常比较准确;指数运算——由电势计算浓度——放大误差,因此浓度计算值易受影响。这种现象在电子转移数较多、电势较大时尤为显著。计算浓度时,为使结果准确,(1)电势值应该有足够精度;(2)不使用能斯特方程,而是通过平衡常数得出最终表达式,一步完成计算,也可以仍然使用能斯特方程分步计算,但是不要修约中间结果,保持精度;(3)计算过程中避免近似手段。计算电势时,浓度误差影响较小,电子转移数较大时更是如此,那么为了简化计算可以采用近似手段。

计算软件,如 Matlab,通常使用双精度,所以用于能斯特方程相关计算时不必考虑数值误差的影响。科学计算器的精度也很高,计算时只要记录足够精确的中间结果,那么也不必考虑数值误差的影响。

参 考 文 献

- [1] 王运,胡先文 主编. 无机及分析化学(第四版). 北京: 科学出版社,2016.
- [2] 李娜, Hefferren J J, 李克安. Quantitative Chemical Analysis. 北京: 北京大学出版社,2009.
- [3] 胡育筑主编. 分析化学(第四版). 北京: 科学出版社,2015.
- [4] 华中师范大学等 6 校合编. 分析化学(第四版). 北京: 高等教育出版社,2011.
- [5] 王玉枝,张正奇 主编. 分析化学(第三版). 北京: 科学出版社,2016.
- [6] 李龙泉,朱玉瑞,金谷,等. 定量化学分析(第二版). 合肥: 中国科学技术大学出版社,2005.
- [7] 武汉大学. 分析化学(第五版). 北京: 高等教育出版社,2006.
- [8] 邵利民. 分析化学. 北京: 科学出版社,2016.

《化学通报》征集英文稿件启事

为促进国内外的学术交流 经国家新闻出版广电总局新出审字[2013]449号文件批复,同意本刊的文种由汉文变更为中英文。现向国内外广大作者征集英文稿件。

1 自 2013 年下半年起,本刊将在“进展评述”、“研究论文”和“研究简报”3 个栏目中陆续开始增加刊登以英文撰写的论文。

2 “进展评述”的英文论文应以对作者本人及所在课题组的工作的总结和评述为主,而不接收文献总结性质的论文。“研究论文”和“研究简报”栏目的要求与本刊中文稿件相同。

3 来稿请特别注意英文文字质量,语法、用词特别是专用名词要准确、文字要通顺。

4 “进展评述”和“研究论文”栏目的稿件的篇幅一般在 8 印刷页(以本刊的稿件模板计,下同)以内,“研究简报”则应在 4 印刷页以内。

5 英文稿件应按以下顺序撰写:英文题目、英文作者及单位、英文摘要与关键词、中文题目、中文作者及单位、中文摘要与关键词、英文正文、参考文献。在首页页脚列出第 1 作者和联系人的简介(姓名、性别、年龄、职称、从事研究内容、E-mail)和资助情况(应使用资助单位规定的标准写法)。在文尾附上第 1 作者和联系人的标准照片(需 600 点以上)。文中的图表要求同中文稿件,但图题和表题只需英文。

6 本刊的英文稿件的审稿标准除英文文字质量之外,均与中文稿件相同。在同等质量的情况下,编辑部将优先安排英文稿件的刊出。

7 来稿方式与中文稿件相同。请在仔细阅读“征稿简则”(详见本刊网站首页)之后,登录本刊稿件系统并按提示上传电子稿件。本刊不接收纸质来稿。

热烈欢迎广大作者来稿,感谢各位对本刊的厚爱和支持。刊登英文稿件,无论从人员素质还是编辑水平来说,对编辑部都是机遇与挑战并存。我们一定尽力,做好为大家的服务工作。

让我们大家一起为使有悠久历史的《化学通报》更上一层楼而共同努力!

《化学通报》编辑部