

СИСТЕМНЫЙ КЛАСТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

© Е.К. Оше, А.И. Оше

Oshe E.K., Oshe A.I. System clusters analysis in electrochemistry. The article considers system clusters analysis and its application to standard potentials of electrochemical systems $Me = Me^{n+} + ne^-$ in a water solution. It points out their discrete values with a constant step 0,148 V between them. The increase of ion charges (n) leads to displacement of these quantised volt equivalents by the equation $(0,12-0,06 n^2)$ V. It is also assumed in the article that the number of hydrated ions equals the square of their charges. The importance of both quantisation of electrochemical potentials and number of hydrated cations is discussed.

В последние годы активизируется поиск обобщённых параметров, которые могли бы «навести мосты» между разными областями естественных наук и послужить основой для дальнейшего совместного их развития (см., например, [1–5]). Необходимым условием устойчивого функционирования любой природной системы¹ является самоорганизация её энергетики [5–9]. Поскольку электроны, с которыми связаны процессы в химических, физических и биологических системах, являются квантами энергии, можно ожидать аналогичного квантования энергетических характеристик этих процессов. Выявить это теоретически, решая, например, уравнение Шрёдингера, в случаях, существенно более сложных, чем атом водорода, не удастся, возможно, из-за статистического характера этого уравнения и приближений, загромождающих расчёт. В такой ситуации возрастает интерес к прямому анализу экспериментальных данных. Тем более, что некоторые из них получены с хорошей точностью и обнаруживают в ряде случаев квантование. Примером тому служит ряд закономерностей и правил, известных в химии. Таких, например, как квантование тепловых эффектов ряда реакций [10], дискретность и аддитивность парахора, молекулярной рефракции, электроотрицательности и т. д. [11]. Квантование проявляют и наиболее точные из химических данных – потенциалы электродных реакций, в частности, систем серебра и галоидов [12, 13]. Однако, несмотря на высокую точность этих данных, общих закономерностей их квантования выявить пока не удавалось. Можно предполагать, что причина этого не столько в ошибках измерения, сколько в недостатках самого методического подхода к обнаружению квантования. Эта проблема изучается в настоящей работе.

СИСТЕМНЫЙ КЛАСТЕРНЫЙ АНАЛИЗ

Кластерный анализ предполагает выявление регулярного расположения каких-либо дискретных величин

на общей для них линейной шкале. Требуется знать постоянное расстояние («шаг») между ними и положение общих для всей совокупности «опорных» величин. Шаг и опорная величина однозначно характеризуют любую совокупность квантованных данных, позволяя количественно сравнивать их друг с другом. Из-за разброса экспериментальных данных исследовать приходится квантование их кластеров (кучностей). Математически строго выявлять квантование у экспериментальных данных трудно, если вообще возможно. Помимо разброса, этому может мешать смещение в одной совокупности нескольких групп данных с разными параметрами квантования. Эмпирически все же удается разделить эти группы и определить параметры их квантования, если опереться при этом на возможности системной экспертизы и контроль статистической надежности квантования. Эти приемы рассмотрим здесь на примере электрохимических потенциалов реакции ионизации.

Статистическая надежность (доверительная вероятность) – это доля тех точек кривой распределения, которые попадают в пределы одной среднеквадратичной ошибки вокруг наиболее вероятного значения. Она определяется соотношением шага и среднеквадратичной ошибки [14, 15]. Такая зависимость для нормальной кривой распределения дана на рис. 1. В нашем случае тип кривой распределения не столь важен, т. к. нам надежность нужна лишь для сравнения данных, подчиняющихся одинаковому закону распределения. Легко показать, что о квантовании исследуемых величин уверенно свидетельствует надежность, превышающая 95 %, тогда как надежность ниже 85 % указывает на равномерное распределение.

Кластерный анализ экспериментальных данных мы начинаем с визуального выявления на общей шкале явно выраженных кластеров и оценки равномерности их распределения. По отклонению экспериментальных данных от вычисленных для определенного шага и опорных величин строится кривая распределения и определяются её параметры. Иногда количество точек в каком-либо кластере может оказаться недостаточным для полноценного статистического анализа, а иногда могут отсутствовать и сами некоторые кластеры, хотя не обязательно потому, что там их не может быть

¹Под природной системой подразумевается самопроизвольно функционирующее «устройство», т. е. дискретное, обладающее спецификой единства взаимообусловленных состава, строения и функции с их энергетикой и кибернетикой [5, 7, 9].

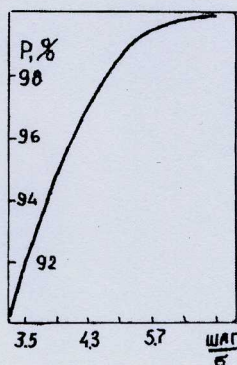


Рис. 1. Статистическая надежность (P) как функция отношения величины «шага» к среднеквадратичной ошибке (σ) для нормального распределения

в принципе, а просто потому, что в этой области пока ещё не проводились измерения. Чтобы не пропустить такие скрытые, но возможные позиции, применялся прием «накопления точек». Он состоит в суммировании точек всех кластеров исследуемой совокупности при совмещении их наиболее вероятных величин и использовании определенного шага. По свойствам полученной т. о. суммарной кривой распределения опреде-

ляют, не действует ли в ней «парадокс средней», относится ли данная кривая к одной или к нескольким группам данных с разными параметрами квантования [16]. В случае кривой с однотипными данными определяют её параметры квантования: опорную величину, шаг, среднеквадратичную ошибку и соответствующую ей статистическую надежность (по графику на рис. 1).

Полученные на этом, предварительном, этапе оценочные значения параметров квантования уточняют затем под контролем статистической надежности методом последовательного приближения. Для этого кластерный анализ повторяют многократно при различных, наперёд заданных сочетаниях опорной величины и величины шага, выбираемых вблизи оценочных значений. По максимальной статистической надежности выбирают из этих данных наиболее вероятные параметры квантования. Метод итерации с контролем статистической надёжности позволяет определить также и наиболее вероятный шаг в случае шагов, кратных друг другу. Для этого выбирается минимальный шаг с максимальной надёжностью, а при одинаковой надёжности – шаг с наименьшей среднеквадратичной ошибкой.

Наиболее важной задачей, стоящей перед применением контроля статистической надежности, является

Таблица 1

А. Параметры квантования потенциалов реакции ионизации металлов в водном растворе

№ п/п	n	Кол-во точек	Шаг, мВ	E _{оп} , мВ	P, %	E _{оп} - E ⁰ _{оп} , мВ	n(E _{оп} - E ⁰ _{оп}), мВ	n ²
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1 + 4	72	300	-200 ± 95	88	-	-	-
2	-//-	-//-	150	-25 ± 40	88	-	-	-
3	1	11	118	+76 ± 30	95			
4	-//-	9	125	+60 ± 26	98,3			
5	-//-	-//-	143	+62 ± 24	99,7			
6	-//-	-//-	148	±62 ± 22	99,8	-59	-59	1
7	-//-	-//-	160	+47 ± 31	99,1			
8	-//-	-//-	180	+23 ± 49	93,5			
9	-//-	-//-	200	+10 ± 57	92,5			
10	-//-	-//-	592	+7 ± 142	96,7	-113	-113	1
11	2	20	148	+3 ± 32	98,0	-117	-234	4
12	3	33	-//-	-51 ± 34	97,1	-171	-513	9
13	4	6	-//-	-107 ± 30	98,6	-228	-912	16
14	1	11	296	-20 ± 42	99,8	-140	-140	1
15	2	20	-//-	-126 ± 68	97,1	-246	-492	4
16	3	33	-//-	-258 ± 76	96,6	-378	-1134	9
17	4	6	-//-	-406 ± 67	98,0	-526	-2104	16

Б. Параметры квантования потенциалов реакции ионизации неметаллов в водной среде

1	2	3	4	5	6	7	8	9
18	-1	4	148	+192 ± 22	99,8	+72	+72	1
19	-2	3	-//-	+237 ± 41	93,0	+117	+234	4
20	-1	4	296	+240 ± 83	92,2	+120	+120	1
21	-2	3	-//-	+336 ± 77	91,0	+216	+432	4

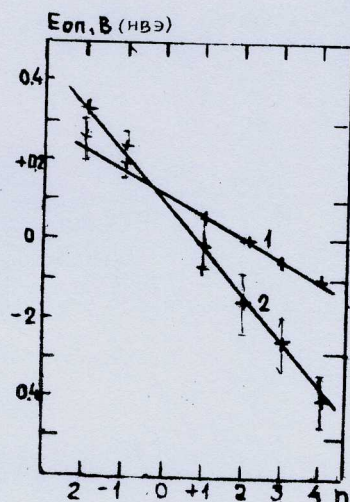


Рис. 2. Опорные потенциалы ($E_{оп}$) отн. НВЭ для реакции ионизации металлов и неметаллов в водном растворе в зависимости от величины заряда участвующих в них ионов

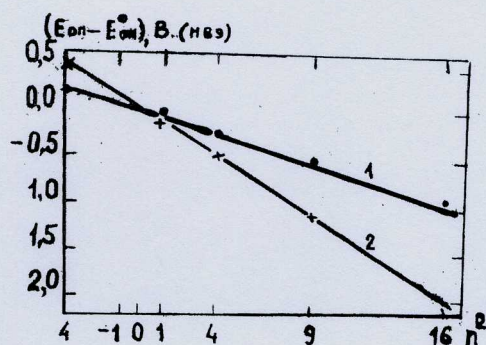


Рис. 3. Опорные потенциалы ($E_{оп}$), отсчитанные от нулевого опорного потенциала ($E_{оп}^0$) в зависимости от квадрата заряда ионов, участвующих в реакциях ионизации металлов и неметаллов в водном растворе

системная экспертиза различных факторов по их влиянию на параметры квантования. По её результатам исследуемую совокупность данных разбивают на однотипные группы, которые затем исследуют по отдельности, а результаты сравнивают друг с другом, чтобы выявить их взаимоотношение, если такое имеется. Все эти, утомительные даже при использовании компьютера, процедуры желательно для убедительности завершить проверкой выявленных закономерностей на новом экспериментальном материале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эффективность и возможности системного кластерного анализа опробовались на примере исследования стандартных потенциалов электрохимических реакций ионизации металлов в водном растворе, поскольку для них имеется достаточно большой массив данных, полученных с точностью не ниже ± 1 мВ. Выборка таких потенциалов производилась из одного, наиболее полного и современного труда [17]. Использовались все без исключения приведенные в нём соответствующие данные. Это позволяет избежать воздействия на результаты анализа субъективного фактора.

Результаты кластерного анализа приведены в таблице 1 и на рисунках 2 и 3. В таблице даны наиболее вероятные параметры квантования, определенные при заданной величине шага, а именно: опорный потенциал ($E_{оп}$), среднеквадратичная ошибка (σ) и соответствующая ей статистическая надежность (P), определенная по графику на рис. 1.

Из приведенных данных можно видеть, что попытка выявить квантование у всей совокупности из 72-х потенциалов показала, что его можно было заметить с шагом, примерно равным 150 или 300 мВ лишь с надежностью, не превышающей 88 %.

Системная экспертиза влияния на квантование различных факторов показала, что ни расчетные потенциалы, ни электролитические мостики, ни температурные коэффициенты (эти данные приводятся в [17]) существенно не снижают надежности квантования, хотя можно было опасаться, что они могут быть источником ошибок измерения. Оказалось, что наиболее сильно на надежность влияет заряд катиона, участвующего в реакции. Разбивка по этому фактору исследуемой совокупности потенциалов увеличила надежность до 97 и более процентов. Так, у реакции с однозарядными катионами она достигает 99,8 %. Контролируя надежность, удалось уточнить шаг. Как можно видеть из данных, приведенных в строках 3–9 таблицы 1, даже небольшое изменение шага в любую сторону от наиболее вероятного его значения, равного 148 мВ, приводит к заметному снижению надежности. Такая же высокая надежность у реакции с однозарядным катионом наблюдается и при шаге, кратном 148 мВ, т. е. при шаге 296 мВ, как можно видеть из данных строки 14. Дальнейшее увеличение шага, как можно видеть из строки 10, резко снижает надежность. Таким образом, можно считать установленным, что для реакции с одним зарядом потенциалы квантуются с шагом 148 мВ или кратным ему шагом 296 мВ. Аналогичный вывод оказался справедливым и для двух-, трех- и четырехзарядных катионов, как можно видеть из соответствующих строк таблицы 1. Правда, надежность понемногу снижалась по мере увеличения заряда катионов в соответствующей реакции, хотя не спускалась ниже 97 %.

Из приведенных в таблице 1 данных можно видеть, что с увеличением заряда катиона в реакции ионизации её опорный потенциал смещается в сторону более отрицательных значений, причем на одинаковую величину при увеличении заряда на единицу. Это смещение составляет примерно (62 ± 2) мВ при шаге 148 мВ и (140 ± 5) мВ при шаге 296 мВ. Если опорные потенциалы проэкстраполировать на потенциал гипотетической реакции, в которой нет заряженных катионов, то получим нулевой опорный потенциал ($E_{оп}^0$), равный (120 ± 5) мВ. Этот потенциал не зависит не только от величины шага, но и от природы участников реакции, в том числе – от заряда катиона. С его помощью зависимость опорных потенциалов от заряда катиона выражается уравнениями:

$$E_{оп} = (120 - 60 \times n) \text{ мВ для шага } 148 \text{ мВ} \quad (1)$$

и

$$E_{оп} = (120 - 120 \times n) \text{ мВ для шага } 296 \text{ мВ}, \quad (2)$$

где n – заряд иона, участвующего в соответствующей реакции ионизации металлов в водном растворе. В реакциях (1) и (2) все потенциалы отнесены, как это обычно делают в электрохимии, к потенциалу нормального водородного электрода (НВЭ), так же, как и все потенциалы в [17]. Стандартные потенциалы в [17], как это принято, рассчитаны на одноэлектронные реакции. В реальных реакциях, в том числе в реакциях ионизации металлов, участвует n электронов, где n совпадает с величиной заряда катиона. В реальных реакциях, т. о., действуют вольтэквиваленты – потенциалы, умноженные на число реально действующих электронов. Если вольтэквиваленты реакции ионизации металлов отсчитывать не от НВЭ, а от нулевого опорного потенциала, тогда обнаруживается четко выраженная их зависимость от квадрата заряда катиона. Это можно видеть из данных, приведенных в последних графах таблицы 1 и на рисунке 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кластерный анализ стандартных потенциалов реакции ионизации металлов выявил их квантование с шагом 148 мВ или кратным ему шагом 296 мВ с высокой и одинаковой надежностью. Учитывая, что среднеквадратичная ошибка меньше у меньшего шага, казалось бы, ему следует отдать предпочтение. Однако полностью исключить шаг 296 мВ не представляется правильным, т. к. количество точек в выборке было невелико. Поэтому не исключено, что при увеличении точек в выборке может оказаться, что среднеквадратичная ошибка у большего шага станет меньше, чем у меньшего. Низкая надежность у всей совокупности из 72-х потенциалов объясняется смещением в ней параметров групп реакций с разными параметрами квантования. Смещение $E_{оп}$ при изменении заряда катиона на 60 и тем более на 120 мВ, что составляет более трети от величины соответствующего шага. Поэтому картина квантования у смеси оказывается смазанной, в ней преобладает влияние наиболее массовой группы данных. Квантование потенциалов электрохимических реакций свидетельствует о том, что квантуются энергии этих реакций, т. к. потенциал и энергия отличаются лишь постоянным множителем. По абсолютной величине квант энергии реакции ионизации металлов равен кванту, установленному ранее для соединений одновалентного серебра (148 мВ) к кванту энергий реакции галогид – его ион (296 мВ) [2, 12, 13]. Он составляет половину минимальной химической энергии – энергии водородной связи – энергии, известной в биохимии под парадоксальным названием «энергия макроэргической связи» [2, 11]. Он кратен также кванту энергии горения органических веществ, который равен примерно 13,5 ккал/моль (585 мВ). Все эти согласующиеся между собой по величине кванты химической энергии не могут быть квантами моля свободных электронов, которые превышают химические кванты на много порядков величины. Природа квантов химической энергии остается пока неясной. Возможно, что они связаны, подобно квантам электронов, с квантованным материальным их носителем, как предполагается в [10]. Возможно также, что они – результат квантованности свойств самой среды, в которой протекают соответ-

ствующие процессы. Этот вопрос нуждается в дополнительном исследовании.

Независимость нулевого опорного потенциала от природы участников реакции ионизации металла и постоянство смещения опорных потенциалов от заряда катиона свидетельствуют о действии на них постоянного, единого для всех исследованных реакций фактора. Общим для этих реакций является только растворитель – вода. Поэтому естественно связать это действие с участием именно воды в реакциях ионизации. Смещение опорных потенциалов в отрицательную сторону указывает на то, что вода (концентрация её в воде – 55,34 М/л – существенно превышает стандартную) участвует в реакции ионизации со стороны восстановителя. А т. к. её действие пропорционально заряду катиона, остается предположить, что она содержалась у катиона в качестве гидратной воды с гидратным числом, равным заряду катиона. Легко подсчитать, что смещение опорного потенциала на 61,7 мВ соответствует концентрации воды, равной 11,1 М/л, а смещение на 57,1 мВ – 9,3 М/л. В таком случае вода в воде должна существовать в виде кластеров из пяти или шести молекул соответственно.

Обнаруженный нами факт зависимости вольтэквивалентов реакции ионизации от квадрата заряда катиона, принимающего участие в этой реакции, аналогичен квадратичной зависимости энергии электронов от заряда ядра в атоме. Возможно, что это есть проявление общих для физики и химии законов.

Обратим внимание на то, что потенциал НВЭ, используемый в электрохимии как нуль отсчета, не совпадает с опорным потенциалом для однозарядных катионов. При шаге 148 мВ он попадает на потенциал для двухвалентных катионов и, следовательно, должен иметь гидратное число, равное двум. То есть он должен вести себя в воде не как гидроксоний (H_3O^+), а как гидратированный гидроксоний ($H_5O_2^+$). Именно такой состав для иона водорода предлагается из других соображений в работе [19]. Заметим, что если бы потенциал НВЭ имел действительно нулевое значение, такое, как у нулевого опорного потенциала, тогда квантованность других потенциалов реакции в водном растворе была бы видна визуально, просто по пропорциональному их смещению в этой шкале. Аналогично тому, как визуально было обнаружено дискретное изменение на пять порядков величины для констант последовательных ступеней диссоциации многоосновных кислородных кислот [11]. Легко вычислить, что такое изменение констант соответствует изменению энергии Гиббса примерно на 300 мВ. Эта величина хорошо согласуется с квантами химической энергии, о которых говорилось выше. Относительно потенциала НВЭ можно заметить, что он не является ни стандартным (из-за неучтенной гидратной воды), ни удобным нулём отсчета для потенциалов других реакции.

Для того чтобы убедиться в справедливости развиваемых здесь представлений о квантовании стандартных электрохимических потенциалов ионизации металлов и о равенстве гидратных чисел катионов их заряду, а вольтэквивалентов – квадрату заряда, кластерный анализ был применён к стандартным потенциалам ионизации неметаллов с образованием анионов. Предполагалось, что замена в реакции знака заряда на про-

твояположный проявится в закономерностях квантования её потенциалов. Для исследования были взяты потенциалы этих реакций в водном растворе, приведенные в том же самом, что и для реакции с катионами, источнике [17]. Результаты кластерного их анализа приведены в таблице 1-Б и на рисунках 2 и 3. Как можно видеть из приведенных данных, в случае реакции с анионами наблюдается квантование их потенциалов с таким же, как у реакций с катионами, шагом 148 мВ и кратным ему шагом 296 мВ. Несмотря на то, что в этой группе реакций статистическая надежность была заметно хуже, что можно объяснить малым числом реакций в выборке, все же можно установить, что опорные потенциалы в этом случае смещаются на такую же величину, как и у реакций с катионами, что нулевой опорный потенциал у всех этих реакций один и тот же, т. е. он не зависит от природы реагентов и даже от типа заряда ионов. Единственное отличие заключается в том, что направление смещения потенциала с увеличением заряда аниона противоположно тому, которое наблюдается у реакций с катионами. Такое изменение направления смещения потенциала представляется естественным, т. к. вода в этом случае появляется и действует на потенциал со стороны окислителя, а не восстановителя. Поскольку величина смещения на единицу заряда остается одинаковой с реакциями ионизации металлов, очевидно, что и гидратные числа анионов тоже должны быть пропорциональны заряду, а вольтэквиваленты – квадрату заряда. Таким образом, можно считать, по-видимому, установленным, что и квантование, и гидратация ионов у реакций ионизации металлов и ионизации неметаллов подчиняются одинаковым законам. А нулевой опорный потенциал является общей характеристикой растворителя.

Общий вывод, который, как нам кажется, следует сделать на основании проведенного исследования, заключается в необходимости у так называемых «стандартных» потенциалов электродных реакций стандартизовать воду, учитывая знак и величину заряда входящих в них ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный выше системный метод кластерного анализа действительно способен выявлять квантование у совокупности экспериментальных данных, даже если эти данные имеют значительный разброс и состоят из смеси групп, имеющих разные параметры квантования. Метод позволяет обнаруживать скрытые в этих данных неизвестные ранее закономерности. Системный метод кластерного анализа, т. о., может служить полезным дополнением к исследованиям, основанным на теоретических методах квантовой химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Оше Е.К., Оше А.И.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 5. С. 523-528.
2. *Лидоренко Н.С., Оше А.И.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 658-661.
3. *Дубинин А.Г., Лебедев Ю.А.* // Химия и технология. 1999. Т. 42. С. 141-146.
4. *Соколов Ю.Н.* // Циклы как основа мироздания. Ставрополь, 2001. С. 4-18, 167-170.
5. *Шарапов И.П., Оше А.И.* // Математические методы анализа. 1996. Вып. 7. С. 31-35.
6. *Зайденман И.А., Оше А.И., Урусов К.Х.* // Биофизика. 1991. № 3. С. 19.
7. *Оше А.И., Капустина Н.И.* // Гипотеза. 1992. № 1. С. 34-48.
8. *Оше А.И., Шарапов И.П.* // Циклы: Матер. 3-й междунар. науч. конф. Ставрополь – Кисловодск. 2001. Т. 3. С. 50-52.
9. *Оше А.И.* // Тр. 2-й Всесоюз. конф. по необратимой термодинамике. Черновцы: АН СССР и др. орг., 1985. Т. 2. С. 323-325.
10. *Разумников А.Г.* // Тр. Новочеркасского политехн. ин-та. 1948. Т. 19. С. 77.
11. *Полинг Л., Полинг П.* Общая химия. М.: Мир, 1982. С. 351, 382, 404.
12. *Оше А.И.* // Тр. обл. науч.-техн. конф. по электрохимии. Тамбов: СНТО. С. 10-11.
13. *Оше А.И., Бороздина Н.Н.* // Тез. докл. 6-й Всесоюз. конф. по электрохимии. Т. 2. М.: АН СССР, 1972. С. 73.
14. *Шарапов И.П.* Применение математической статистики в геологии. М.: Недра, 1971. С. 25-29.
15. *Дозрфель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. 247 с.
16. *Капустина Н.И., Оше А.И., Шарапов И.П.* // Системный подход в геологии. М.: Наука, 1989. С. 34-39.
17. *Milazzo Guiho, Garoli Sergio.* Tables of Standard electrode potentials. N. Y.: Wiley Snt. Publ., 1978. 440 p.
18. *Латимер.* Окислительные состояния элементов и их потенциалов в водном растворе. М.: ИЛ, 1954. С. 33.

Поступила в редакцию 12 марта 2002 г.