

**Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет**



***М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова, Т.М. Рощина,
С.А. Батурова, Е.В. Скокан***

**Задачи практикума по физической химии
*Построение изотермы адсорбции и определение
термодинамических характеристик сорбции
методом газовой хроматографии***

МОСКВА 2019

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

***М.В. Жирякова, Л.А. Тифлова, Т.М. Рощина,
С.А. Батунова, Е.В. Скокан***

Задачи практикума по физической химии
***Построение изотермы адсорбции и определение
термодинамических характеристик сорбции
методом газовой хроматографии***

Методическая разработка для студентов,
выполняющих лабораторные работы в практикуме по физической химии

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии

МОСКВА 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Условные обозначения	4
I. Теоретическое введение	6
II. Экспериментальная часть	20
Задача 1. Построение изотермы адсорбции	23
Задача 2. Определение термодинамических характеристик сорбции	28
Приложение 1. Газовая хроматография в физико-химических исследованиях	31
Приложение 2. Статистическая обработка экспериментальных данных	33
Литература	38

Условные обозначения

Латинские

- a – адсорбция, равновесная концентрация вещества в сорбированном состоянии
- a_m – адсорбция монослоя
- a^0 – стандартная концентрация вещества в сорбированном состоянии
- C – молярная концентрация
- C^0 – стандартная концентрация вещества в газообразном состоянии
- F – объёмная скорость газа-носителя, измеренная при комнатной температуре
- F_c – объёмная скорость газового потока при температуре хроматографической колонки
- G – энергия Гиббса
- h – высота хроматографического пика
- H – энтальпия
- k – постоянная детектора
- K – константа адсорбционного равновесия
- K_Γ – константа Генри
- K_Γ^* – размерная константа Генри
- $K_{\Gamma,C}, K_{\Gamma,p}$ – термодинамические (безразмерные) константы Генри, выраженные соответственно через концентрацию и давление
- $K_{\Gamma,C}^*, K_{\Gamma,p}^*$ – размерные константы Генри, выраженные соответственно через концентрацию и давление
- m – масса сорбента
- M – молярная масса
- n – количество (число молей) адсорбата
- N_A – число Авогадро
- p – давление
- p^0 – стандартное давление
- \tilde{p} – нормированное на стандартное, безразмерное давление
- q_{st} – изостерическая теплота адсорбции
- R – универсальная газовая постоянная
- s – площадь хроматографического пика, т.е. площадь под всей выходной кривой хроматограммы адсорбата
- $s_{адс}$ – площадь на хроматограмме между вертикальной линией, параллельной оси ординат, проведённой при t_0 , и растянутой границей (задней или передней в зависимости от вида изотермы) пика адсорбата
- $s_{уд}$ – удельная поверхность адсорбента
- S – энтропия
- t_0 – «мёртвое» время, т.е. время выхода из колонки несорбируемого вещества, которое движется с той же скоростью, что и газ-носитель; его определяют от момента ввода несорбируемого вещества (например, метана) до момента детектирования максимума его сигнала

t_C – время выхода из колонки сорбата с концентрацией C , т.е. время от момента ввода пробы вещества в испаритель хроматографа до момента выхода из неё определяемого вещества в концентрации C

t_R – время удерживания сорбата, т.е. время от момента ввода пробы вещества в испаритель хроматографа до момента выхода из неё определяемого вещества в максимальной концентрации (до момента регистрации максимума сигнала детектора)

$t_R - t_0$ – исправленное время удерживания

T – температура

T_c – температура колонки

U – внутренняя энергия

V – объём

V_g – удельный удерживаемый объём

Греческие

μ – химический потенциал

μ^0 – стандартный химический потенциал

Θ – доля адсорбционных центров, занятых адсорбатом

Θ_0 – доля свободных адсорбционных центров

ρ – плотность вещества

ω – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата

I. Теоретическое введение

Адсорбция – это процесс самопроизвольного изменения (обычно – повышения) концентрации веществ на границе раздела фаз по сравнению с объёмом¹. В общем случае причина адсорбции – уменьшение энергии Гиббса вследствие некомпенсированности межмолекулярных сил вблизи поверхности раздела. Твёрдое тело, на поверхности которого происходит процесс адсорбции, называют *адсорбентом*, а адсорбированное вещество – *адсорбатом*. К наиболее распространённым адсорбентам относятся углеродные, кремнезёмные и полимерные материалы, а также цеолиты.

Абсорбцией газов обычно называют объёмное поглощение газов и паров жидкостью (*абсорбентом*) с образованием раствора. Причиной абсорбции (растворения) является взаимное притяжение молекул абсорбента и абсорбирующегося веществ. Адсорбция и абсорбция – частные случаи **сорбции**.

Как правило, величину сорбции выражают в единицах массы сорбата или его количества, отнесённых к массе адсорбента или жидкой фазы, т.е. в $\text{г}\cdot\text{г}^{-1}$ или $\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}$; в случае твёрдых тел – к площади поверхности адсорбента, т.е. в $\text{моль}\cdot\text{м}^{-2}$.

Величины сорбции зависят от физико-химических свойств системы сорбат–сорбент, давления (концентрации) и температуры.

В равновесной адсорбционной системе зависимость адсорбции от давления p (концентрации C) адсорбата при постоянной температуре называется *изотермой адсорбции*. Зависимость равновесного давления адсорбата от температуры при постоянной величине адсорбции называется *изостерой адсорбции*.

Рассмотрим простейшую модель адсорбции некоторого газообразного вещества А на однородной твёрдой поверхности – модель Ленгмюра. В основу её положены следующие допущения:

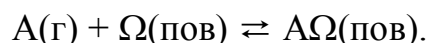
1) поверхность адсорбента представляет собой совокупность энергетически однородных адсорбционных центров; вероятность адсорбции на каждом из них одинакова;

¹ Альтернативная трактовка адсорбции предложена Гиббсом. Избыточная адсорбция по Гиббсу – это избыток вещества в реальной двухфазной системе по сравнению с соответствующей гипотетической системой сравнения. Система сравнения отличается от реальной только тем, что в ней реальная (объёмная) граница раздела фаз заменена на математическую плоскость. Метод Гиббса часто используется для описания адсорбции на границах раздела жидкость–жидкость и газ–жидкость.

2) взаимодействием между соседними адсорбированными молекулами можно пренебречь;

3) процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности раздела фаз слоя толщиной в одну молекулу (мономолекулярный адсорбционный слой).

Рассмотрим адсорбцию как квазихимический процесс, в котором роль одного из реагирующих веществ играет адсорбционный центр $\Omega(\text{пов})$, при взаимодействии с которым вещество A переходит в адсорбированное состояние $A\Omega(\text{пов})$:



Обозначим долю свободных адсорбционных центров как Θ_0 , а долю центров, занятых адсорбатом, как Θ . Тогда $\Theta_0 = 1 - \Theta$.

Условие адсорбционного равновесия (при T, p или $T, V = \text{const}$) имеет вид:

$$\mu(A) + \mu(\Omega) = \mu(A\Omega), \quad (1)$$

где $\mu(A)$, $\mu(\Omega)$ и $\mu(A\Omega)$ – химические потенциалы участников процесса адсорбции.

Химический потенциал идеального газа может быть записан в виде

$$\mu(A) = \mu^{\circ}(A) + RT \ln \frac{p}{p^{\circ}},$$

где $\mu^{\circ}(A)$ – стандартный химический потенциал газа A при данной температуре; p – его равновесное давление при этой температуре; p° – стандартное давление (в адсорбции обычно используют $p^{\circ} = 1$ мм рт. ст. или, реже, 1 Па).

В рамках такой идеальной модели химический потенциал свободных адсорбционных центров можно записать в виде

$$\mu(\Omega) = \mu^{\circ}(\Omega) + RT \ln \Theta_0 = \mu^{\circ}(\Omega) + RT \ln(1 - \Theta),$$

а химический потенциал занятых адсорбционных центров как

$$\mu(A\Omega) = \mu^{\circ}(A\Omega) + RT \ln \Theta,$$

где $\mu^{\circ}(\Omega)$ и $\mu^{\circ}(A\Omega)$ – стандартные химические потенциалы, которые определяются при $\Theta_0 = 1 - \Theta = 1$ и $\Theta = 1$ соответственно.

Подставим выражения для химических потенциалов участников процесса в условие адсорбционного равновесия (1):

$$\mu^{\circ}(A) + RT \ln \frac{P}{p^{\circ}} + \mu^{\circ}(\Omega) + RT \ln(1 - \Theta) = \mu^{\circ}(A\Omega) + RT \ln \Theta.$$

Преобразуем полученное выражение к виду

$$RT \ln \frac{\Theta \cdot p^{\circ}}{(1 - \Theta) \cdot p} = \mu^{\circ}(A) + \mu^{\circ}(\Omega) - \mu^{\circ}(A\Omega) = -\Delta_{\text{адс}}G^{\circ} = RT \ln K,$$

где $\Delta_{\text{адс}}G^{\circ}$ – стандартное изменение энергии Гиббса при адсорбции, K – константа адсорбционного равновесия.

Доля занятых адсорбционных центров может быть также выражена и в виде отношения адсорбции при данной степени заполнения a к максимально возможной адсорбции в монослое, т.е. ёмкости монослоя, a_m : $\Theta = \frac{a}{a_m}$. Тогда, полагая, что

$\tilde{p} = \frac{P}{p^{\circ}}$ (где \tilde{p} – нормированное на стандартное, безразмерное давление), получаем

$$\Theta = \frac{K \cdot \tilde{p}}{1 + K \cdot \tilde{p}}, \quad (2)$$

$$a = a_m \cdot \frac{K \cdot \tilde{p}}{1 + K \cdot \tilde{p}}. \quad (3)$$

Если равновесное давление адсорбата мало и выполняется условие $K \cdot \tilde{p} \ll 1$, уравнение (3) переходит в $a = a_m \cdot K \cdot \tilde{p}$ – адсорбция линейно зависит от давления. Если равновесное давление адсорбата велико, т.е. $K \cdot \tilde{p} \gg 1$, то адсорбция достигает предельного максимального значения: $a = a_m$. Таким образом, сначала адсорбция растёт пропорционально давлению (концентрации) адсорбата, а затем этот рост постепенно замедляется, и при достаточно высоких давлениях наступает насыщение поверхности мономолекулярным слоем адсорбата. Типичный вид изотермы адсорбции Ленгмюра представлен на рис. 1.

Для определения параметров уравнения Ленгмюра – величин a_m и K – обработку экспериментальных данных по зависимости адсорбции от давления проводят, например, записав уравнение (3) в обратных величинах

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{K \cdot a_m} \cdot \frac{1}{\tilde{p}} \quad (4)$$

и построив график в координатах $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{\tilde{p}}\right)$ (рис. 2). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{a_m}$, а тангенс угла наклона прямой соответствует $\frac{1}{K \cdot a_m}$.

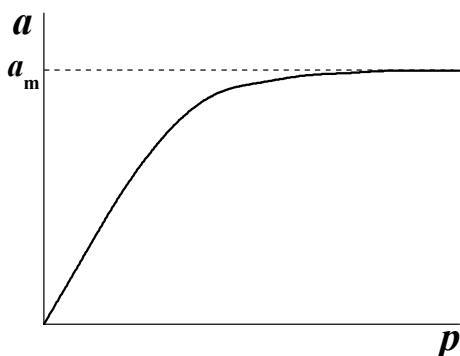


Рис. 1. Изотерма адсорбции Ленгмюра

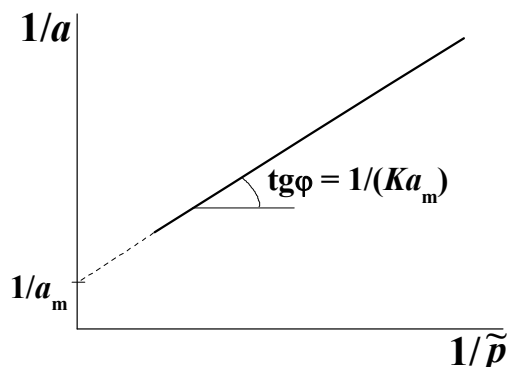


Рис. 2. Изотерма адсорбции Ленгмюра в двойных обратных координатах

Уравнение Ленгмюра может использоваться для оценки важнейшей характеристики адсорбентов и катализаторов – величины удельной поверхности $s_{уд}$ ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), т.е. площади поверхности одного грамма адсорбента:

$$s_{уд} = a_m \cdot N_A \cdot \omega, \quad (5)$$

где a_m – ёмкость монослоя², N_A – число Авогадро, ω – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата, например, $\omega = 0.49 \text{ нм}^2$ для бензола на кремнезёме.

Из уравнения (2) следует, что $K = \frac{\Theta}{(1-\Theta) \cdot \frac{p}{p^0}}$. Тогда при постоянной степени

заполнения поверхности (адсорбции) $K \cdot p = \text{const}$. Учитывая, что при данной температуре

$$K = e^{-\frac{\Delta_{\text{адс}} G^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_{\text{адс}} S^0}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{адс}} H^0}{RT}} = \text{const}' \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{адс}} H^0}{RT}},$$

² На практике для определения ёмкости монослоя обычно используют уравнение полимолекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

где $\Delta_{\text{адс}}S^{\circ}$ и $\Delta_{\text{адс}}H^{\circ}$ – стандартные энтропия и энтальпия процесса адсорбции, получаем уравнение изостеры адсорбции

$$p = \text{const}'' \cdot e^{-\frac{\Delta_{\text{адс}}H^{\circ}}{RT}} \quad \text{и} \quad \ln p = \text{const}''' + \frac{\Delta_{\text{адс}}H^{\circ}}{RT}. \quad (6)$$

Необходимо отметить, что при выводе этого уравнения использовано допущение о независимости $\Delta_{\text{адс}}H^{\circ}$ и $\Delta_{\text{адс}}S^{\circ}$ от температуры.

Дифференцирование этого выражения по температуре даёт

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\Theta} = -\frac{\Delta_{\text{адс}}H^{\circ}}{RT^2}.$$

Для расчёта энтальпии адсорбции необходимы, по меньшей мере, две изотермы (рис. 3), хотя рекомендуется использовать серию изотерм. Построив график в координатах $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при фиксированной величине адсорбции, по значению тангенса угла наклона можно определить энтальпию адсорбции (рис. 4). Величина $-\Delta_{\text{адс}}H^{\circ} = q_{\text{st}}$ называется *изостерической теплотой адсорбции*.

В случае физической адсорбции, обусловленной главным образом ван-дер-ваальсовыми силами, величина энтальпии адсорбции отрицательна, т.е. процесс адсорбции экзотермический. Поэтому адсорбция (при фиксированном давлении) уменьшается с ростом температуры, а равновесное давление (при заданной величине адсорбции) растёт (см. рис. 3 и 4).

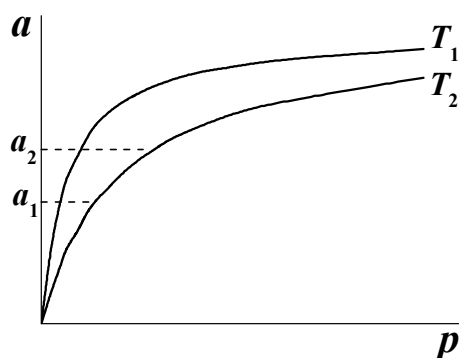


Рис. 3. Изотермы адсорбции при двух температурах $T_1 < T_2$. Пунктирные линии соответствуют величинам адсорбции $a_1 < a_2$

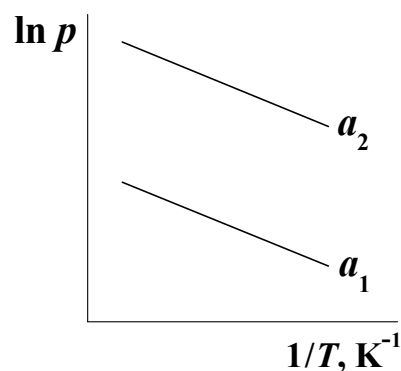


Рис. 4. Изостеры адсорбции при $a_1 < a_2$

В модели Ленгмюра энтальпия адсорбции не зависит от величины адсорбции, поэтому на рис. 4 прямые, соответствующие a_1 и a_2 , практически параллельны. Но в реальных системах это далеко не так: $\Delta_{\text{адс}}H^0$ может уменьшаться, увеличиваться или оставаться неизменной в зависимости от степени заполнения поверхности.

Эксперимент показывает, что во многих случаях реальные изотермы адсорбции не описываются уравнением Ленгмюра. Основными причинами, приводящими к отклонению от модели идеального мономолекулярного адсорбционного слоя, являются энергетическая неоднородность поверхности реальных адсорбентов и взаимодействие между адсорбированными молекулами.

При малых величинах сорбции наблюдается линейная зависимость сорбции от давления (концентрации). Уравнения в подобной форме называют изотермой Генри (рис. 5) по аналогии с законом Генри, связывающим растворимость $C(p-p)$ газа в жидкости (процесс абсорбции) с его парциальным давлением: $C(p-p) = K_{\Gamma} \cdot p$.

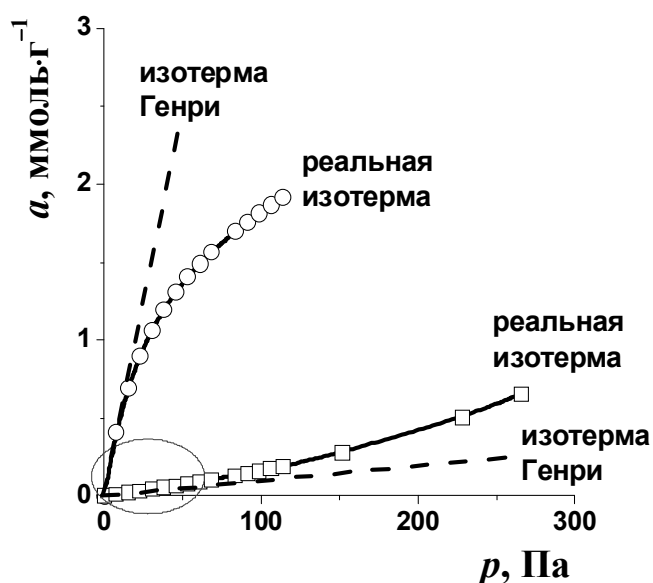


Рис. 5. Различные типы реальных изотерм сорбции (точки и сплошные линии) и соответствующих изотерм Генри (пунктирные линии). Овалом выделена область реальных изотерм, где выполняется закон Генри, т. е. величина сорбции прямо пропорциональна давлению газа

В области малых (близких к нулевым) концентраций, где выполняется изотерма Генри, константа сорбционного равновесия равна константе Генри K_{Γ}^* :

$$a = K_{\Gamma,C}^* \cdot C = K_{\Gamma,p}^* \cdot p,$$

где $K_{\Gamma,C}^*$ и $K_{\Gamma,p}^*$ — размерные константы, выраженные соответственно через концентрацию и давление.

Термодинамические (безразмерные) константы Генри равны

$$K_{\Gamma,C} = \lim_{a,C \rightarrow 0} \frac{a/a^0}{C/C^0},$$

$$K_{\Gamma,p} = \lim_{a,p \rightarrow 0} \frac{a/a^0}{p/p^0},$$

где a и C – соответственно равновесные концентрации вещества в сорбированном и в газообразном состоянии, a^0 и C^0 – соответствующие стандартные концентрации, их размерности такие же, как у a и C соответственно; p и p^0 – давление газа и стандартное давление. Т.к. для идеальных газов $p = CRT$, то

$$K_{\Gamma,p} = K_{\Gamma,C} \cdot \frac{p^0}{C^0 RT}. \quad (7)$$

Численные значения констант Генри (как и значения термодинамических функций) зависят от выбора стандартных состояний вещества в газовой фазе и в сорбированном состоянии. В задаче 2 принято, что в газовой фазе $C^0 = 1$ мкмоль·см⁻³ или $p^0 = 1$ мм рт. ст., в этом случае $R = 6.2363 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.·см³·мкмоль⁻¹·К⁻¹; в сорбированном состоянии $a^0 = 1$ мкмоль·г⁻¹ – единичное количество вещества, адсорбированного на 1 г твёрдой фазы или растворённого в 1 г жидкой фазы³.

Используя найденные из эксперимента значения констант равновесия, можно рассчитать стандартные термодинамические функции для процесса сорбции по известным уравнениям:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\Gamma,p},$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

$$\ln K_{\Gamma,p} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (8)$$

где ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 – соответственно стандартные энергия Гиббса, энтальпия и энтропия сорбции. Например, $\Delta H^0 = H^0(\text{сорб}) - H^0(\text{г})$, где $H^0(\text{сорб})$ – стандартная энтальпия вещества в сорбированном состоянии, $H^0(\text{г})$ – стандартная энталь-

³ Обратите внимание, что выбранные здесь стандартные состояния отличаются от тех, которые были использованы при выводе уравнения Ленгмюра (см. стр. 7).

пия газообразного вещества. При этом для конденсированных фаз принимается, что $H^{\circ}(\text{сорб}) \approx U^{\circ}(\text{сорб})$ (где U° – стандартная внутренняя энергия вещества), но $H^{\circ}(\text{г}) = U^{\circ}(\text{г}) + RT$, как для одного моля идеального газа.

Как это принято в термодинамике, верхний индекс означает то или иное выбранное стандартное состояние. Выбор стандартного состояния определяет численные значения как констант Генри, так и ΔG° и ΔS° . Величины ΔH° и ΔU° (стандартной внутренней энергии сорбции) практически не зависят от выбора a° и p° (C°).⁴

Термодинамические характеристики сорбции отражают межмолекулярные взаимодействия сорбат–сорбент и сорбат–сорбат. Изучение термодинамических характеристик сорбции обеспечивает возможность выбора известных и разработки новых сорбентов с необходимыми для решения конкретных практических задач свойствами, а также является важным этапом оптимизации условий хроматографического анализа.

Связь термодинамических величин с хроматографическими параметрами удерживания

В настоящее время *газовая хроматография* (от греч. $\chi\rho\omega\mu\alpha$ – цвет) является одним из важнейших методов изучения сорбции. Она основана на различном распределении компонентов смесей между подвижной (газовой) и неподвижной (твёрдой или жидкой) фазами. В зависимости от типа используемой неподвижной фазы газовую хроматографию подразделяют на газоадсорбционную и газожидкостную. В первом случае неподвижной фазой является твёрдое тело (кремнезёмный, углеродный или полимерный материал, оксид алюминия и др.), во втором – высококипящая жидкость, нанесённая в виде тонкой плёнки на поверхность инертного твёрдого носителя или химически привитая на стенки капилляра. К числу таких жидкостей относятся углеводороды, сложные эфиры и полиэфиры, силокса-

⁴ Величины энтропии и энергии Гиббса адсорбции существенно зависят от выбранного стандартного состояния. Обозначим энтропию адсорбции ΔS° , если в адсорбированном состоянии $a^{\circ} = 1$ мкмоль·г⁻¹, и ΔS° , если в адсорбированном состоянии $a^{\circ} = 1$ мкмоль·м⁻², при одинаковых стандартных состояниях в газовой фазе. Тогда разность $\Delta S^{\circ} - \Delta S^{\circ}$ составляет около 40 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ при $s_{\text{уд}} = 120$ м²·г⁻¹.

новые полимеры, полиэтиленгликоли и др. Отдельные примеры, иллюстрирующие возможности применения газовой хроматографии в физико-химических исследованиях, приведены в Приложении 1.

Газовый хроматограф состоит из следующих основных узлов: 1) заполненная сорбентом термостатируемая хроматографическая колонка, где происходит сорбция вещества; 2) система ввода сорбата (испаритель для перевода введённой пробы в газовую фазу и баллон с газом-носителем); 3) детектор для определения концентрации вещества в потоке газа; 4) устройство для обработки сигнала детектора (компьютер с соответствующим программным обеспечением) (рис. 6).

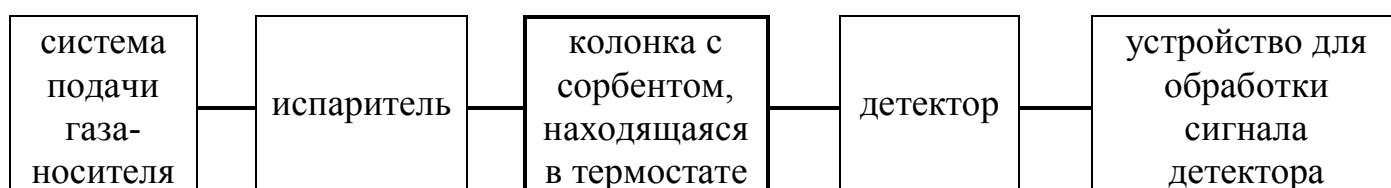


Рис. 6. Основные узлы газовой хроматографии

В качестве детекторов в газовой хроматографии наиболее широко применяются пламенно-ионизационный детектор и катарометр. Пламенно-ионизационный детектор фиксирует изменение электропроводности водородного пламени в процессе ионизации органических соединений при сгорании. Катарометр фиксирует изменение теплопроводности смеси газов и паров в зависимости от состава. При нулевой концентрации исследуемых веществ в хроматографической колонке на устройстве для регистрации зависимости сигнала детектора от времени наблюдается основная (базовая) линия. При введении веществ в колонку на фоне основной линии появляются выходные кривые, которые называют хроматографическими пиками.

В газовом хроматографе газ протекает через хроматографическую колонку с конечной скоростью и, строго говоря, в ней не успевает установиться термодинамическое равновесие. Однако при благоприятных условиях (выбор оптимальной скорости газа-носителя, температуры, размеров пор и зёрен сорбента и др.) реальные процессы в хроматографической колонке приближаются к равновесным. В этом случае процессы диффузии и массообмена не учитывают, и хроматографическое поведение сорбата (например, форма его изотермы сорбции на поверхности

сорбента или в жидкости) определяется видом межмолекулярных взаимодействий сорбат–сорбент и сорбат–сорбат. Часто наблюдаемая на практике асимметричность хроматографических пиков обусловлена отклонением вида равновесной изотермы адсорбции от линейной изотермы Генри. Остановимся на этом вопросе подробнее.

Уравнение теории равновесной хроматографии связывает время выхода из колонки t_C (мин) сорбата, концентрация которого равна C , с объёмной скоростью газового потока F_C ($\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$), массой сорбента m (г) и тангенсом угла наклона касательной к изотерме адсорбции $\frac{da}{dC}$ (формула даётся без вывода):

$$t_C - t_0 = \frac{m}{F_C} \cdot \frac{da}{dC}, \quad (9)$$

где t_C – время выхода из колонки сорбата с концентрацией C , т.е. время от момента ввода пробы вещества в испаритель хроматографа до момента выхода из неё определяемого вещества в концентрации C , что соответствует моменту регистрации сигнала детектора интенсивностью h ;

t_0 – «мёртвое» время, т.е. время выхода из колонки несорбируемого вещества, которое движется с той же скоростью, что и газ-носитель; его определяют от момента ввода несорбируемого вещества (например, метана) до момента детектирования максимума его сигнала;

a – количество адсорбированного вещества ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$);

C – концентрация вещества в газовой фазе ($\text{ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$).

Как видно из уравнения (9), время выхода сорбата из колонки t_C зависит от формы изотермы адсорбции. Если изотерма линейная, т.е. подчиняется закону Генри, то производная $\frac{da}{dC}$ в уравнении (9) постоянна, и t_C не зависит от величины высоты пика h , которая связана с концентрацией C линейным соотношением

$$C = k \cdot h, \quad (10)$$

где k – постоянная детектора (для данного адсорбата при фиксированных температуре и скорости газового потока). В этом случае детектор регистрирует хроматографическую полосу в виде симметричного пика (рис. 7А).

При отклонении изотермы от закона Генри производная $\frac{da}{dC}$ в уравнении (9) изменяется в зависимости от концентрации C . Если изотерма адсорбции обращена выпуклостью к оси адсорбции (рис. 7Б, преобладает взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом, а роль взаимодействий между молекулами адсорбата мала), то производная $\frac{da}{dC}$ уменьшается при увеличении концентрации $\left(\frac{d^2a}{dC^2} < 0\right)$.

Подобная картина наблюдается и для изотермы Ленгмюра (рис. 1). В этом случае, как следует из уравнения (9), время t_C уменьшается с увеличением концентрации адсорбата $\left(\frac{dt_C}{dC} < 0\right)$, что приводит к обострению передней границы и растягиванию

задней границы пика. Наоборот, если изотерма адсорбции выпуклая к оси концентрации (рис. 7В, силы притяжения между адсорбентом и адсорбатом невелики, но проявляется сильное взаимодействие адсорбат–адсорбат), производная $\frac{da}{dC}$ с

ростом концентрации увеличивается $\left(\frac{d^2a}{dC^2} > 0\right)$. В этом случае t_C повышается с

увеличением концентрации адсорбата $\left(\frac{dt_C}{dC} > 0\right)$, что приводит к растягиванию

передней границы и обострению задней границы пика. Примерами изотерм, приведённых на рис. 7Б и 7В, могут служить соответственно изотермы адсорбции бензола на кремнезёме и метанола на поверхности, образованной базисными гранями графита. Следует отметить, что обсуждение изменения времени t_C следует проводить при условиях постоянства температуры колонки и скорости газового потока F_c .

Интегрирование уравнения (9) позволяет рассчитать величину адсорбции, учитывая, что концентрация C связана с интенсивностью сигнала детектора соотношением (10):

$$a = \frac{F_c}{m} \int_0^C (t_C - t_0) dC = \frac{F_c}{m} \cdot k \int_0^h (t_C - t_0) dh = \frac{F_c}{m} \cdot k \cdot s_{\text{адс}},$$

где $s_{\text{адс}}$ – площадь между вертикальной линией, параллельной оси ординат, проведённой при $t = t_0$, и растянутой границей (задней или передней в зависимости от вида изотермы) пика адсорбата (заштрихованная площадь на рис. 7Б и 7В).

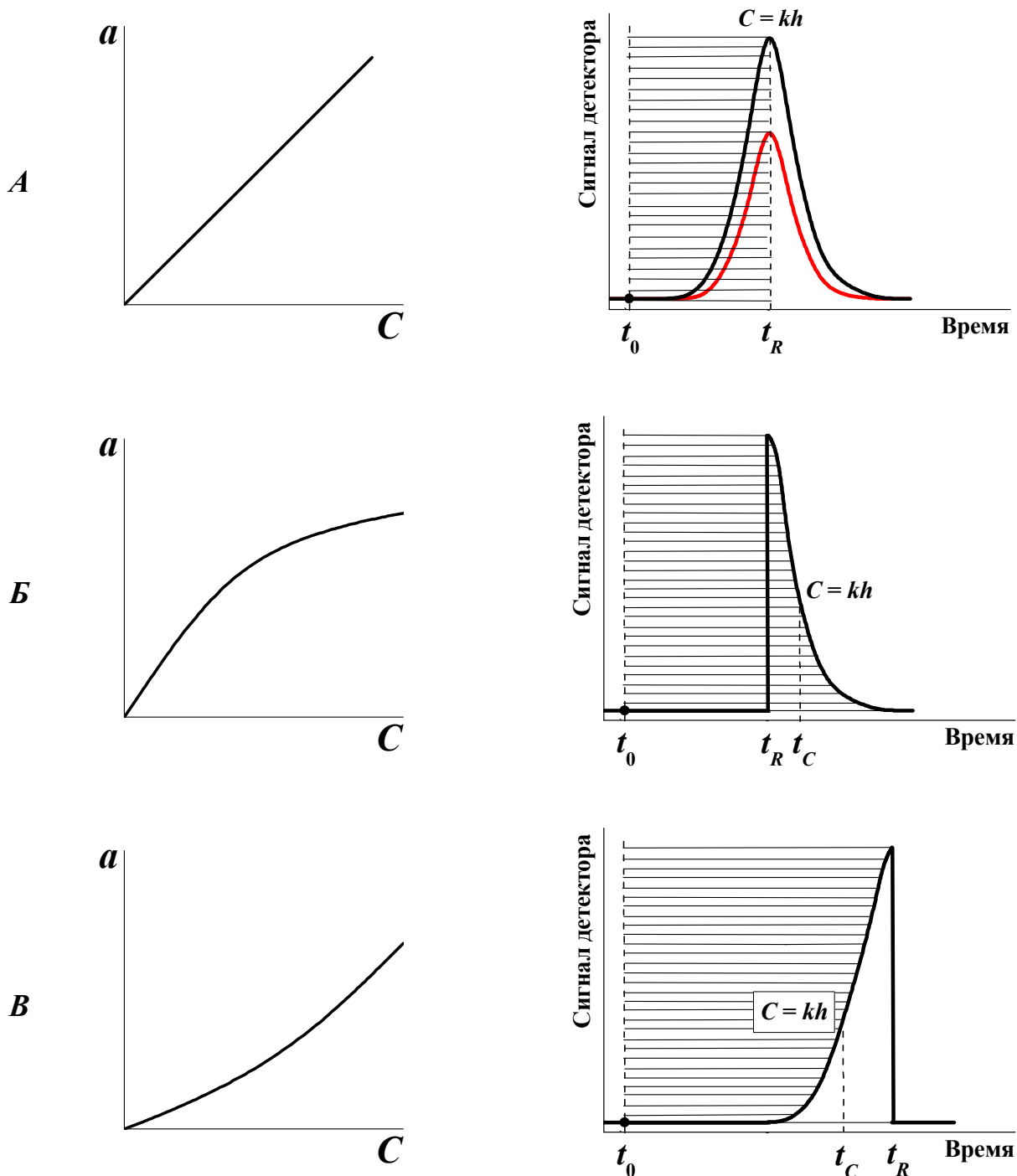


Рис. 7. Схематическое изображение изотерм адсорбции и соответствующих им хроматографических пиков: *A* – линейная изотерма адсорбции, симметричный пик; *Б* – изотерма адсорбции, выпуклая к оси адсорбции, пик с острой передней границей и растянутой задней границей; *В* – изотерма адсорбции, выпуклая к оси концентрации, пик с растянутой передней границей и острой задней границей. Заштрихованные площади соответствуют (пропорциональны) адсорбции

При введении определённого количества адсорбата n , при соответствующей площади хроматографического пика s и объёмной скорости газового потока F_c постоянная детектора равна:

$$k = \frac{n}{s \cdot F_c}.$$

Тогда величину равновесной концентрации газа C (в ммоль·см⁻³) при адсорбции a (с учётом соотношения (10)) и величину соответствующего ей давления p (в мм рт. ст.) можно рассчитать по формулам

$$C = \frac{n \cdot h}{s \cdot F_c},$$

$$p = CRT_c = \frac{n \cdot h}{s \cdot F_c} \cdot RT_c, \quad (11)$$

где n – число молей адсорбата (ммоль), которое рассчитывается исходя из известного объёма пробы, вводимой в колонку, плотности вещества и его молярной массы; h – максимальная интенсивность регистрируемого сигнала (высота пика, мВ), пропорциональная концентрации; $R = 62.363$ мм рт. ст.·см³·ммоль⁻¹·К⁻¹ – универсальная газовая постоянная, T_c – температура колонки (К); s – площадь пика (мВ·мин), т.е. площадь под всей выходной кривой хроматограммы адсорбата; F_c – объёмная скорость газа-носителя (см³·мин⁻¹) при температуре колонки, равной температуре термостата. Скорость газа-носителя при температуре колонки F_c отличается от измеренной скорости газа-носителя F , которую определяют, как правило, при комнатной температуре T :

$$F_c = F \cdot \frac{T_c}{T}.$$

В этой приближённой формуле не учитывается градиент давления в колонке.

Величину адсорбции (в ммоль·г⁻¹) рассчитывают по формуле

$$a = \frac{n \cdot s_{\text{адс}}}{m \cdot s}, \quad (12)$$

где n – число молей адсорбата в ммоль, m – масса адсорбента в г, $s_{\text{адс}}$ и s – площади в мВ·мин.

Таким образом, основой для расчёта изотермы адсорбции, т.е. зависимости адсорбции от парциального давления (концентрации) газа, служат время удерживания, форма пика, его высота и площадь.

Случай малых проб

Из уравнения (9) следует, что в случае симметричных пиков при постоянной температуре величина $\frac{da}{dC} = (t_C - t_0) \cdot \frac{F_c}{m}$ не зависит от скорости потока газа-носителя и $t_C = t_R$, где t_R – время удерживания сорбата, т.е. время от момента ввода пробы вещества в испаритель хроматографа до момента выхода из неё определяемого вещества в максимальной концентрации (до момента регистрации максимума сигнала детектора, при этом положение максимума пика не зависит от размера пробы, обычно малого; см. рис. 7).

В условиях хроматографического эксперимента, приближенных к равновесным, и при малых концентрациях сорбата константа Генри численно равна удельному удерживаемому объёму V_g :

$$V_g = \lim_{a,C \rightarrow 0} \frac{da}{dC} = \lim_{a,C \rightarrow 0} \frac{a}{C}.$$

В этом случае $\frac{da}{dC}$ определяется взаимодействием сорбент–сорбат, а взаимодействием сорбат–сорбат можно пренебречь.

Как следует из уравнения (9), величину удельного удерживаемого объёма (в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) можно рассчитать из определяемых в газохроматографическом эксперименте параметров по формуле

$$V_g = \frac{t_R - t_0}{m} \cdot F \cdot \frac{T_c}{T}, \quad (13)$$

где разность $t_R - t_0$ называют исправленным временем удерживания.

При растворении газообразного сорбата в жидкой фазе или адсорбции вещества из газовой фазы на твёрдом теле термодинамическая (безразмерная) константа Генри связана с удерживаемым объёмом соотношением

$$K_{\Gamma,C} = \lim_{a,C \rightarrow 0} \frac{a/a^0}{C/C^0} = V_g \cdot \frac{1/a^0}{1/C^0}, \quad (14)$$

где V_g – удельный удерживаемый объём, отнесённый к массе жидкой фазы (находят из значения содержания жидкой фазы (в мас. %) в сорбенте) или к массе адсорбента в колонке, в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Выбор равновесной концентрации, а не давления, обусловлен тем, что сигнал детектора пропорционален C .

Из температурной зависимости константы Генри $K_{\Gamma,p}$, которую можно рассчитать из значения $K_{\Gamma,C}$ по уравнению (7), находят значения ΔH^0 и ΔS^0 сорбции по уравнению (8), при этом обычно предполагается, что эти величины не зависят от температуры в исследуемом температурном интервале.

Важно подчеркнуть, что метод газовой хроматографии имеет исключительное значение при исследовании чрезвычайно малых количеств сорбата (нанограммы и даже пикограммы), что возможно при применении высокочувствительных детекторов, например, пламенно-ионизационного, когда классические статические методы практически непригодны.

II. Экспериментальная часть

Оборудование

Задача выполняется на хроматографе «КРИСТАЛЛЮКС-4000М». Параметры стальных колонок хроматографов: длина – 1 м, внутренний диаметр – 3 мм.

Подготовка хроматографов к работе осуществляется сотрудником практикума, который задаёт необходимые параметры опыта (температуру испарителя, колонок и детектора, скорость газа-носителя) и выводит приборы на стационарный режим.

Управление прибором, регистрация и обработка хроматограмм проводятся с помощью программного обеспечения «NetChromWin».

Вы познакомитесь с видами экрана монитора при выполнении задачи. При этом Вы будете использовать несколько режимов и окон программы с различными функциями.

В начале работы на экране монитора Вы увидите «Главное окно» программы, где можно наблюдать график зависимости сигнала детектора от времени, а после завершения каждого анализа будет появляться последняя хроматограмма и приведённые в таблице характеристики хроматограммы (времена выхода пиков, площади пиков, их высоты и другие). Во вкладке «Хроматограф. Состояние» на экране монитора приводятся заданная и измеренная объёмная скорость газа-носителя в $\text{см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, а также температура колонки в $^{\circ}\text{C}$. Следует отметить, что если в качестве детектора применяют катарометр, то хроматографические пики исследуемых соединений могут лежать по разным сторонам от основной линии.

На правой панели хроматографа расположены сигнальные лампочки: «ПОДГОТОВКА», «ГОТОВ», «АНАЛИЗ 1» и «АНАЛИЗ 2». Если горит лампочка «ГОТОВ», то прибор вышел на режим и можно приступить к вводу вещества в испаритель.

Проведение хроматографического опыта

Порядок работы с микрошприцем. Пробы исследуемых жидких веществ вводят в испаритель с помощью микрошприца. Объём пробы (от 1 до 9 мкл) указывается сотрудником практикума. Чтобы набрать жидкость в шприц, поместите иглу шприца во флакон с жидкостью и осторожно вытяните вверх поршень за ручку. Попавшие пузырьки воздуха удалите многократным прокачиванием поршнем без усилия. Наполните шприц до метки, на 1-2 мкл превышающей требуемый объём. Перевернув шприц иглой вверх, удалите избыток жидкости.

Далее **очень осторожно** введите иглу заполненного шприца через резиновую прокладку в испаритель рабочей колонки хроматографа и **быстро, но аккуратно**, нажмите на ручку поршня. Осторожность при вводе иглы связана с тем, что не всегда сразу удаётся попасть в узкую трубочку испарителя, поэтому игла может погнуться и даже сломаться. После ввода пробы аккуратно, без перегибов выньте иглу из испарителя и поместите шприц в коробку на рабочем столе.

Внимание! Не ставьте флакон с сорбатом на хроматограф. Заполняйте микрошприц непосредственно перед вводом пробы в испаритель. Нельзя оставлять шприц в инжекторе на длительное время и выпускать его из рук во время ввода пробы.

Для определения времени удерживания одновременно с введением пробы в испаритель хроматографа (с нажатием ручки поршня шприца) нажмите кнопку «СТАРТ 1», расположенную справа от инжектора. При этом загорится сигнальная лампа «АНАЛИЗ 1». На экране монитора компьютера появится вкладка «Паспорт хроматограммы». В графе «ОПЕРАТОР» напишите номер группы и фамилии студентов, выполняющих задачу, в графе «НОМЕР ПРОБЫ» – порядковый номер пробы, в графе «ПРОБА» – название вещества-сорбата. После этого закройте «Паспорт хроматограммы».

Увидеть текущую хроматограмму в режиме реального времени можно в окне «ВИДЕОСАМОПИСЕЦ», которое вызывается нажатием соответствующей кнопки на панели инструментов главного окна.

Завершение анализа происходит автоматически по окончании заданного сотрудником практикума времени, и на экране появляется вертикальная полоса, обозначающая конец хроматограммы. Одновременно загорается сигнальная лампочка «ПОДГОТОВКА» и идёт обсчёт хроматограммы и запись её в файл, который автоматически сохраняется в папке с текущей датой. Хроматограмма и таблица с её характеристиками появляются в «Главном окне» программы (рис. 8). Для опреде-

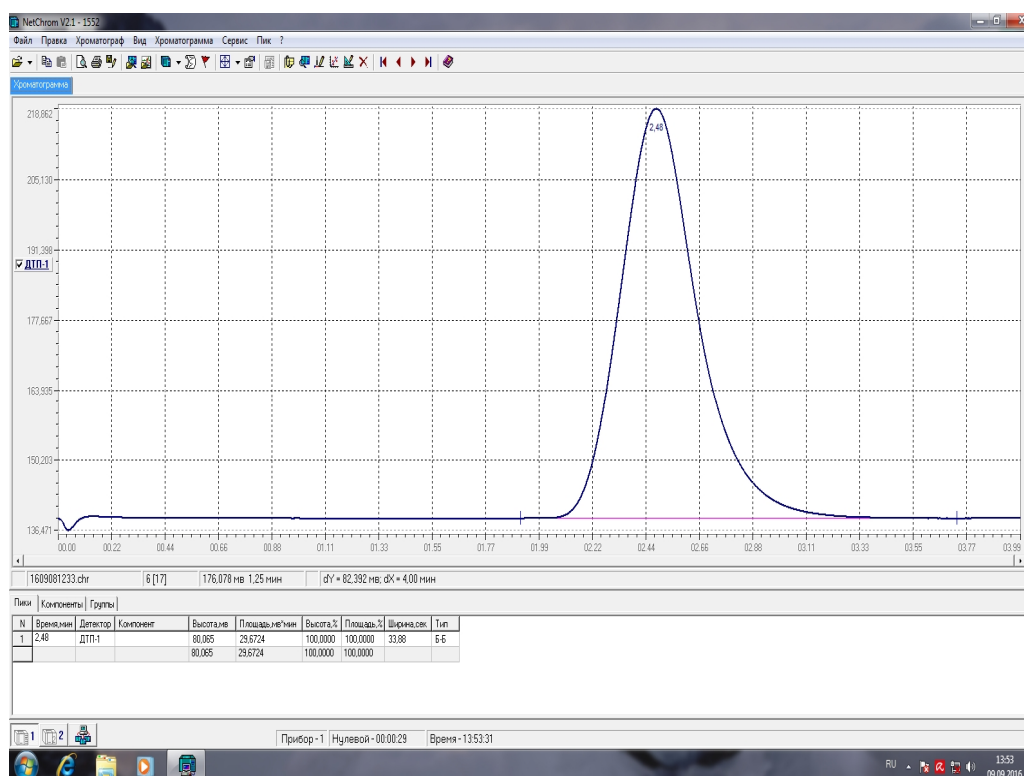


Рис. 8. Общий вид хроматограммы

ления параметров пика нужно щёлкнуть левой кнопкой мыши по его площади. В «Панели таблиц» появится полоса зелёного цвета, которая выделит параметры помеченного Вами пика. Нужные для расчёта параметры необходимо занести в соответствующую таблицу.

После того как загорится сигнальная лампочка «ГОТОВ», можно ввести следующую пробу.

Задача 1. Построение изотермы адсорбции

Целью настоящей работы является построение изотермы адсорбции – зависимости количества адсорбированного вещества (величины адсорбции) от его парциального давления в газовой фазе при постоянной температуре.

Запись и обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы

Перед началом работы занесите в рабочий журнал условия эксперимента, заполнив таблицу 1. В этой задаче адсорбентом служит силихром С-120 (аморфный крупнопористый кремнезём SiO_2). Масса адсорбента, как правило, указана на боковой панели хроматографа.

Таблица 1. Условия эксперимента

Детектор – катарометр		
Адсорбент	...	Масса $m = \dots$ г
Адсорбат	...	Молярная масса $M = \dots$ г·моль ⁻¹ Плотность $\rho = \dots$ г·см ⁻³
Газ-носитель	Азот	Измеренная объёмная скорость $F = \dots$ см ³ ·мин ⁻¹ *
Температура измерения скорости газа-носителя (комнатная) $T = \dots$ °С		
Температура, при которой измеряется изотерма, (температура колонки) $T_c = \dots$ °С *		
Скорость газа-носителя при температуре колонки $F_c = F \cdot \frac{T_c}{T} = \dots$ см ³ ·мин ⁻¹		

* Объёмная скорость газа-носителя F и температура колонки T_c указаны в «Таблице состояния» в рабочем окне хроматографа.

Проведите серию хроматографических опытов так, как это описано выше в разделе «Проведение хроматографического опыта», изменяя от опыта к опыту исходную концентрацию вещества-адсорбата. Для этого вводите разные количества адсорбата – от 1 до 8 мкл с шагом в 1 мкл. Учитывая длительное время проведения хроматографического эксперимента, каждый объём вводится однократно. По завершении каждого опыта занесите в таблицу 2 значения следующих величин:

t_0 – время удерживания практически несорбирующегося вещества (метана), определено в предварительном опыте сотрудником практикума⁵;

t_R – время удерживания адсорбата, соответствующее максимуму хроматографического пика;

h – высота хроматографического пика;

s – площадь хроматографического пика.

Величины t_R , h , s и имя файла выпишите с «Панели таблиц» для каждой хроматограммы. Постройте зависимость площади пика s от объёма введённой пробы. Полученная прямая линия должна характеризоваться коэффициентом корреляции $R^2 \geq 0.995$. Если какие-то точки выпадают, это означает, что при вводе пробы в соответствующих экспериментах были допущены ошибки. Эти опыты необходимо провести повторно.

Для расчёта площади $s_{\text{адс}}$, которая равна сумме площадей $s_1 + s_2$ (рис. 9), следует вернуться к экспериментальной хроматограмме. В «Панели инструментов» выберите опцию «Библиотека хроматограмм» и в папке с текущей датой найдите по имени файла нужную хроматограмму. Для определения площади s_1 необходимо расщепить пик по высоте и определить площадь правее вертикальной линии. Для этого на «Панели инструментов» выберите опцию «Ручное редактирование», правой кнопкой мыши вызовите меню и выберите в нём функцию «Разделить пик». Подведите курсор к вершине пика (совместите текущую координату курсора со значением времени удерживания) и щёлкните левой кнопкой мыши. Затем пометьте правую часть пика и на «Панели таблиц» считайте искомую площадь s_1 .

⁵ Сведения об определении t_0 приведены в задаче 2.

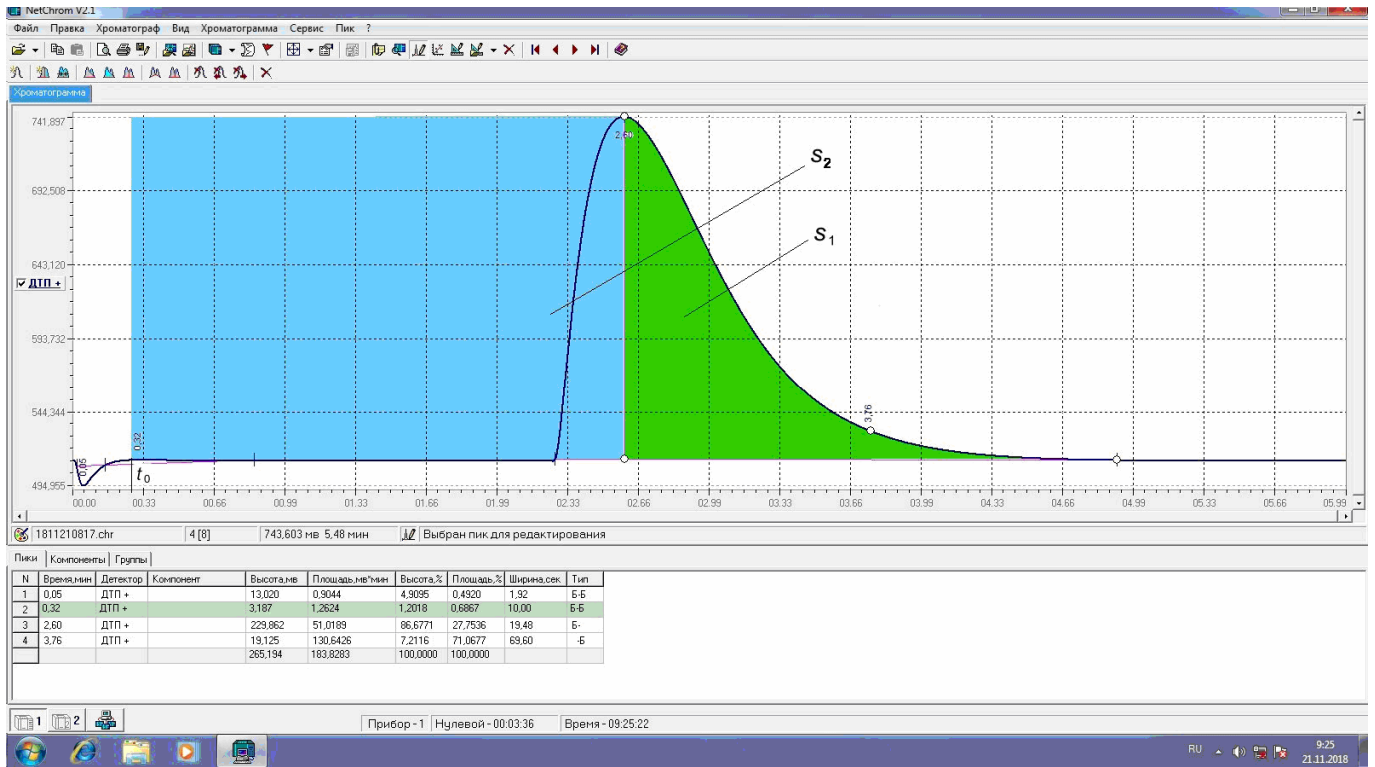


Рис. 9. Определение площадей s_1 и s_2 , сумма которых равна площади $s_{\text{адс}}$, соответствующей адсорбции вещества-сорбата

Для расчёта площади s_2 умножьте значение высоты пика h на исправленное время удерживания $t_R - t_0$. Рассчитайте $s_{\text{адс}}$ суммированием s_1 и s_2 .

Таблица 2. Экспериментально определяемые и рассчитываемые величины

№	Имя файла	Адсорбат		Параметры удерживания («мёртвое» время $t_0 = \dots$ мин)		Параметры хроматографического пика				
		Объём пробы, мкл	n , ммоль	Время удерживания t_R , мин	Исправленное время удерживания $t_R - t_0$, мин	h , мВ	s , мВ·мин	s_1 , мВ·мин	s_2 , мВ·мин	$s_{\text{адс}}$, мВ·мин
1										
...										
8										

По формулам (11) и (12) рассчитайте парциальное давление и адсорбцию вещества-адсорбата. Занесите рассчитанные величины в таблицу 3 и постройте по полученным данным изотерму адсорбции $a = f(p)$. Обратите внимание, что на изотерме адсорбции начальная точка соответствует нулевым значениям давления и адсорбции. Распечатайте график.

Таблица 3. Рассчитываемые значения параметров изотермы адсорбции ($T_c = \dots$ °C)

№	a , ммоль·г ⁻¹	p , мм рт. ст.
0	0	0
1		
...		
8		

Постройте изотерму адсорбции в двойных обратных координатах $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{\tilde{p}}\right)$

или $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{p}\right)$ (см. рис. 2 и уравнение (4)), аппроксимируйте её прямой линией и определите значение ёмкости монослоя a_m (в ммоль·г⁻¹). Если Вы работали с бензолом, то из полученного значения a_m оцените значение удельной площади поверхности адсорбента (в м²·г⁻¹) по уравнению (5).

Дополнительное задание – определение изостерической теплоты адсорбции. Если другие студенты изучали адсорбцию того же адсорбата на том же адсорбенте, что и Вы, но при других температурах, обменяйтесь с ними данными по зависимости адсорбции от давления. Нанесите полученные экспериментально изотермы адсорбции при нескольких температурах (как минимум трёх) на один график в координатах $a = f(p)$ (см. рис. 3). Для построения изостеры адсорбции определите при разных температурах величины давлений, соответствующие одним и тем же значениям (трём-четырёх) адсорбции. Для этого удобнее воспользоваться уравнениями изотерм адсорбции Ленгмюра, линеаризованными в двойных обратных координатах $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{p}\right)$, которые получены Вами и другими студентами. Найденные таким способом значения параметров p и T для выбранных величин адсорбции a занесите в таблицу 4.

Постройте график в координатах $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, соответствующих уравнению (6), при разных величинах адсорбции, как это показано на рис. 4. Определите изостерические теплоты адсорбции и их погрешности. Раздел, посвящённый статистической обработке данных, приведён в Приложении 2 в конце настоящего пособия.

Таблица 4. Зависимость давления адсорбата от температуры при разных величинах адсорбции

$T, \text{ К}$	$p, \text{ мм рт. ст.}$			
	$a_1 = \dots$ ммоль·г ⁻¹	$a_2 = \dots$ ммоль·г ⁻¹	$a_3 = \dots$ ммоль·г ⁻¹	$a_4 = \dots$ ммоль·г ⁻¹
T_1				
T_2				
...				
$q_{st} = -\Delta_{\text{адс}}H^0,$ кДж·моль ⁻¹				

После выполнения работы письменно ответьте на следующие вопросы и выполните следующие задания.

1. Что такое адсорбция? В каких единицах она измеряется?
2. Что называется адсорбентом и адсорбатом? Что являлось ими в исследованной Вами системе?
3. Каковы основные допущение модели адсорбции Ленгмюра?
4. Выведите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Проанализируйте его при малых и больших давлениях адсорбата и изобразите графически зависимость адсорбции от давления. Когда изотерма адсорбции описывается уравнением Генри?
5. Изобразите изотерму адсорбции в двойных обратных координатах и покажите, каким образом можно определить из неё параметры адсорбции a_m и K .
6. В чём физический смысл параметров адсорбции – a_m и K ?
7. Почему в реальных системах наблюдаются отклонения от модели Ленгмюра?
8. Какие выводы можно сделать, анализируя форму изотермы адсорбции?

Задача 2. Определение термодинамических характеристик сорбции

Целью настоящей работы является определение стандартных величин энтальпии и энтропии сорбции органического соединения методом газовой хроматографии.

Запись и обработка результатов эксперимента. Представление результатов работы

Перед началом работы заполните таблицу 5. Как правило, состав сорбента указан на боковой панели хроматографа.

Таблица 5. Условия эксперимента

Детектор – катарометр		
Сорбент	...	Масса твёрдого сорбента в колонке $m = \dots$ г Для жидких фаз: содержание неподвижной жидкой фазы в сорбенте ... мас. %, масса неподвижной жидкой фазы $m = \dots$ г.
Сорбат	...	
Газ-носитель	Азот	Измеренная объёмная скорость $F = \dots$ см ³ ·мин ⁻¹
Температура измерения скорости газа-носителя (комнатная) $T = \dots$ °С		

Для экспериментального определения удерживаемых объёмов V_g при одной температуре прежде всего измерьте «мёртвое» время t_0 . Для этого с помощью шприца введите в испаритель пробу несорбирующегося вещества (обычно метана) и определите время от момента ввода вещества до момента регистрации максимума сигнала детектора. Обычно процедуру проводят три раза, при этом расхождения в значениях t_0 не должны превышать 2%. Поскольку время удерживания несорбирующегося вещества почти не зависит от температуры при постоянной скорости газа-носителя, измерение «мёртвого» времени можно провести только при одной температуре, хотя для более надёжных измерений такое определение следует проводить при каждой температуре. Как правило, «мёртвое» время определяется сотрудником практикума.

Далее аналогичным образом найдите время удерживания t_R сорбата. Для этого с помощью шприца введите в испаритель пробу вещества (1 мкл), термодинамические параметры сорбции которого нужно определить, и найдите время от момента ввода вещества до момента регистрации максимума сигнала детектора. Обычно процедуру проводят три раза, при этом расхождения в значениях t_R не должны превышать 2%. Полученные результаты занесите в таблицу 6 и рассчитайте удерживаемый объём по формуле (13) и константу Генри $K_{Г,p}$ при данной температуре измерения с использованием формул (14) и (7).

Затем увеличьте температуру термостата на 5-7 градусов (обычно выполняет сотрудник практикума) и дождитесь установления термического равновесия, при этом прибор покажет «ГОТОВ». Если время удерживания исследуемого сорбата станет практически постоянным (расхождения в значениях t_R не превышают 2%), можно переходить к следующему этапу – расчёту константы Генри сорбции при новой температуре колонки. Проведите измерения времени удерживания t_R сорбата при пяти-шести различных температурах и занесите все результаты в таблицу 6.

Таблица 6. Экспериментальные и рассчитываемые величины

№		$T_c,$ °C	$T_c,$ К	$t_0, t_R,$ мин	Средние $t_0, t_R,$ мин	Средние $t_R - t_0,$ мин	$V_g,$ $\text{см}^3 \cdot \Gamma^{-1}$	$K_{Г,p}$
1	Метан							
2	Сорбат							
3	Сорбат							
	...							

Постройте график в координатах $\ln K_{Г,p} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Для определения коэффициентов уравнения (8) в виде $\ln K_{Г,p} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$ и их погрешностей обработайте экспериментальные данные методом наименьших квадратов. Раздел, посвященный статистической обработке данных, приведён в Приложении 2. По результатам расчётов заполните табл. 7.

Таблица 7. Результаты расчётов термодинамических характеристик сорбции с указанием средней температуры измерений \bar{T}

Уравнение зависимости $\ln K_{\Gamma,p} = f\left(\frac{1}{T}\right)$: $\ln K_{\Gamma,p} = \dots - \frac{\dots}{T}$

$\bar{T} = \dots$ К	ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
	$\dots \pm \dots$	$\dots \pm \dots$

После выполнения работы письменно ответьте на следующие вопросы и выполните следующие задания.

1. Что являлось сорбентом и сорбатом в исследованной Вами системе?
2. Процесс сорбции эндо- или экзотермический?
3. Как влияет температура на адсорбцию? Изобразите схематически изотермы адсорбции в координатах $a = f(p)$ при двух температурах T_1 и T_2 , $T_1 < T_2$.
4. Какие приближения использованы Вами при расчёте ΔH^0 и ΔS^0 процесса сорбции?
5. Укажите выбранное стандартное состояние.
6. Для некоторого вещества удельный удерживаемый объём при 100°C равен $0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Рассчитайте ΔG^0 адсорбции для двух стандартных состояний адсорбата: $C^0 = 1 \text{ мкмоль} \cdot \text{см}^{-3}$ и $p^0 = 1 \text{ мм рт. ст.}$ Можно ли на основании полученного результата сделать выводы о направлении процесса адсорбции?

Приложение 1

Газовая хроматография в физико-химических исследованиях

Остановимся на нескольких примерах, иллюстрирующих возможности применения газовой хроматографии (ГХ) в физико-химических исследованиях. На рис. 10 сопоставлены зависимости $\ln K_{Г,C} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ на двух популярных адсорбентах для ГХ – аморфном крупнопористом кремнезёме (SiO_2), на поверхности которого находятся силанольные группы SiOH , и графитированной термической саже (ГТС), неполярная поверхность которой образована базисными гранями графита. Поскольку удельные поверхности этих адсорбентов отличаются на порядок, целесообразно сравнивать величины адсорбции, отнесённые к $s_{\text{уд}}$.

Рассмотрим в качестве адсорбатов пентан и диэтиловый эфир. Пентан, как и другие насыщенные углеводороды, способен только к дисперсионному взаимодействию. На ГТС, которую относят к наиболее высокоэнергетическим адсорбентам в отношении *n*-алканов (среди непористых материалов), константы Генри пентана много выше, чем на SiO_2 . То же самое можно сказать и про его теплоты адсорбции.

Для диэтилового эфира на ГТС зависимости $\ln K_{Г,C} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ лежат ниже, чем для пентана. Этот факт объясняют более высокой поляризуемостью молекул пентана по сравнению с эфиром (известно, что энергия дисперсионных взаимодействий пропорциональна величине поляризуемости). На SiO_2 порядок выхода адсорбатов из колонки меняется. Диэтиловый эфир удерживается намного сильнее пентана (приблизительно в 60 раз при средней температуре измерений). Причиной этого служит преимущественно образование водородных связей между SiOH группами адсорбента и атомами кислорода диэтилового эфира. Следует обратить внимание, что здесь имеет место физическая адсорбция, а не хемосорбция.

Химическое модифицирование кремнезёма с образованием тонкого слоя привитых диметилсилоксановых групп (толщина слоя около 1 нм) сопровождается снижением величин адсорбции всех соединений. Например, для диэтилового эфира константы Генри падают примерно в 20 раз (рис. 10 и 11), а для толуола – прибли-

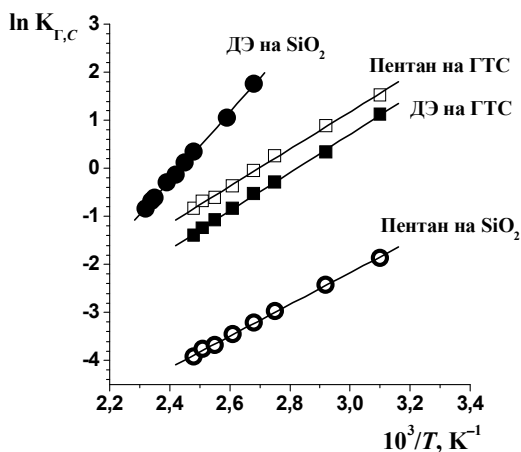


Рис. 10. Зависимости $\ln K_{Г,C}$ от обратной температуры для адсорбции диэтилового эфира (ДЭ) и пентана на кремнезёме (SiO_2) и графитированной термической саже (ГТС)

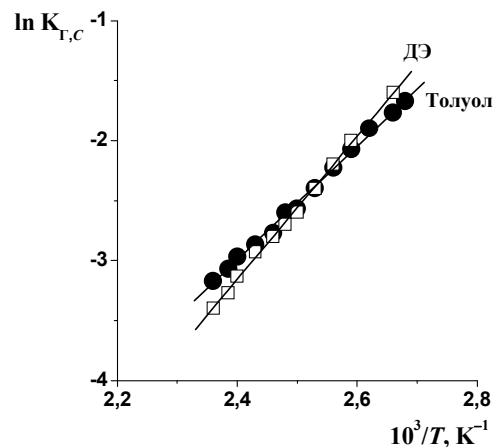


Рис. 11. Зависимости $\ln K_{Г,C}$ от обратной температуры для адсорбции диэтилового эфира (ДЭ) и толуола на модифицированном кремнезёме с химически привитыми диметилсилоксановыми группами

зительно в 5 раз по сравнению с немодифицированным SiO_2 . Эти результаты являются отражением возможности применения подобных модификаторов для приготовления высокоэффективных защитных покрытий с водо- и грязеотталкивающими свойствами, в частности, на архитектурных сооружениях или стёклах автомобилей.

Приведённые примеры показывают, что при решении задачи анализа микропримесей пентана в диэтиловом эфире (как и многих других углеводородов, включая декан и этилбензол) целесообразно использовать SiO_2 , т.к. на колонке с SiO_2 небольшой пик пентана будет наблюдаться раньше размытого – широкого и высокого – пика основного компонента диэтилового эфира.

Результаты исследования температурных зависимостей констант Генри на различных материалах позволяют подобрать оптимальные условия разделения компонентов. Так, из рис. 11 следует, что в точке пересечения зависимостей

$\ln K_{Г,C} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для толуола и диэтилового эфира в области около 400 К нет возможности разделить эти вещества. Для их разделения необходимо снизить или увеличить температуру колонки. При этом порядок выхода этих соединений из колонки выше и ниже 400 К будет меняться.

Кроме практической значимости исследование температурных зависимостей констант Генри служит для развития теоретических аспектов адсорбции.

Приложение 2

Статистическая обработка экспериментальных данных

Результатом экспериментальных измерений часто является набор пар значений (например, при определении энтальпии сорбции такими парами являются значения константы Генри и температуры). Для определения значений величин из такого рода экспериментальных данных обычно удобно перейти к координатам, в которых зависимость будет линейной, а искомые значения величин будут соответствовать коэффициентам прямой.

В случае определения энтальпии сорбции такими линеаризующими координатами являются $\ln K_{\Gamma,p}$ и $\frac{1}{T}$: $\ln K_{\Gamma,p} = A + \frac{B}{T}$. При этом по значению коэффициента B наклона прямой можно определить мольную энтальпию сорбции $\Delta H^0 = -B \cdot R$ (где R – универсальная газовая постоянная), а по значению коэффициента A – мольную энтропию сорбции $\Delta S^0 = A \cdot R$, т.к. уравнение зависимости константы Генри от температуры в линейной форме имеет вид $\ln K_{\Gamma,p} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$.

Допустим, имеются n пар значений (x_i, y_i) , между которыми предполагается существование линейной зависимости $y = A + Bx$. Для нахождения констант A и B с одновременной оценкой их погрешностей обычно применяют метод наименьших квадратов. Согласно этому методу константы A и B рассчитывают исходя из условия минимума суммы квадратов $\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2$, где y_i – экспериментальные значения, а значения Y_i рассчитаны по уравнению $Y_i = A + Bx_i$. В таком случае константы A и B находят по формулам

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad A = \bar{y} - B\bar{x},$$

где $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$, $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$ – средние значения x и y .

Все результаты измерений нужно приводить с их погрешностями. Знание погрешностей необходимо для сравнения результатов разных опытов. Отклонение экспериментальных точек от рассчитанной прямой характеризуют дисперсией S^2 , которая может быть определена по формуле

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n - 2}$$

при $f = n - 2$ степенях свободы.

Дисперсии коэффициентов A и B вычисляют по формулам

$$S_B^2 = \frac{S^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad S_A^2 = \frac{S^2}{n}.$$

Дисперсию рассчитанного по уравнению значения Y_i определяют как

$$S_{Y_i}^2 = S_A^2 + S_B^2 (x_i - \bar{x})^2$$

при $f = n - 2$ степенях свободы.

Доверительные интервалы (погрешности) параметров A и B и значений Y_i рассчитывают по формулам

$$\Delta B = \pm \tau_S(P, f) \cdot S_B, \quad \Delta A = \pm \tau_S(P, f) \cdot S_A, \quad \Delta Y_i = \pm \tau_S(P, f) \cdot S_{Y_i},$$

где $\tau_S(P, f)$ – коэффициент (квантиль) Стьюдента, значения которого табулированы для разных чисел степеней свободы f и вероятностей P . На практике обычно ограничиваются рассмотрением 95%-го доверительного интервала. Значения коэффициента Стьюдента для доверительной вероятности 0.95 и числа степеней свободы f приведены в таблице.

Значения коэффициента Стьюдента $\tau_S(P, f)$

для доверительной вероятности $P = 0.95$ и числа степеней свободы f .

f	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
τ_S	12.7	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31	2.26	2.23	2.20	2.18	2.16	2.14	2.13

Значения коэффициента Стьюдента можно также вычислить с помощью функций «Excel»: в «Microsoft Excel 2010» в окне «Мастер функций» (f_x) среди

предложенных вариантов выберите категорию «Статистические» и функцию «СТЮДЕНТ.ОБР.2Х» (в более ранних версиях «Excel» «СТЮДРАСПОБР»), нажмите «ОК». В открывшемся окне «Аргументы функции» в строке «Вероятность» задайте значение, равное $1 - P = 0.05$, в строке «Степени свободы» количество степеней свободы f . В этом же окне появится значение коэффициента Стьюдента $\tau_S(P, f)$.

Сравнив экспериментальные значения y_i с вычисленными значениями Y_i и зная ΔY_i , можно определить, лежит ли каждая из экспериментальных точек внутри интервала $[Y_i \pm \Delta Y_i]$. Если какая-либо из точек лежит вне 95%-го доверительного интервала, то следует рассмотреть целесообразность её исключения из повторного расчёта. Для этого необходимо оценить абсолютную ошибку значения Y_i (Δy_i), связанную с ограниченной точностью исходных данных (ошибка шкалы прибора и систематические ошибки).

Если различие между экспериментальным значением y_i и рассчитанным Y_i с коридором ошибок $\pm \tau_S \cdot S$ укладывается в абсолютную ошибку Δy_i , то отбрасывать указанную точку не имеет смысла. В противном случае точку необходимо отбросить, а расчёт провести вновь.

Погрешности обычно округляют до одной значащей цифры. Последняя значащая цифра в любом приводимом результате обычно должна быть того же порядка, что и погрешность. Однако в промежуточных расчётах, пока ещё не получен окончательный результат, имеет смысл оставлять на одну значащую цифру больше. Это уменьшает неточности, возникающие при округлении чисел.

Линеаризация методом наименьших квадратов с использованием программы «Microsoft Excel»

Программа «Excel» является одним из вариантов так называемых электронных таблиц. В этой программе предусмотрено проведение различных математических операций над содержимым ячеек, построение графика и аппроксимация его прямой линией с определением параметров прямой.

Для *построения графика* выполните следующие шаги:

1) Внесите данные в две соседние колонки на листе «Excel» (например, значения $\frac{1}{T}$ (т.е. x) в колонку А, а значения $\ln K_{\Gamma,p}$ (y) в колонку В), а затем выделите эти значения, нажав и удерживая левую клавишу мыши. (Значения обратной температуры и логарифма константы Генри можно рассчитать непосредственно в «Excel» из данных по T и $K_{\Gamma,p}$, внося эти данные в две колонки и задав в ячейках двух других колонок соответствующие формулы для расчёта $\frac{1}{T}$ и $\ln K_{\Gamma,p}$.)

2) Выберите в меню «Вставка», «Диаграмма», среди предложенных типов диаграмм выберите «Точечная», вид «Без проведения линий»; нажмите кнопку «Далее».

3) В нескольких последующих окнах, которые будут последовательно открываться при нажатии «Далее», задайте область построения графика, названия и вид осей, подпись графика и т.д. В принципе, на любой из этих стадий можно выбрать «Готово», в результате чего будет построен график. Если какие-либо из указанных выше параметров не были определены, программа задаст их автоматически.

Для *аппроксимации полученной зависимости прямой линией* выполните следующее:

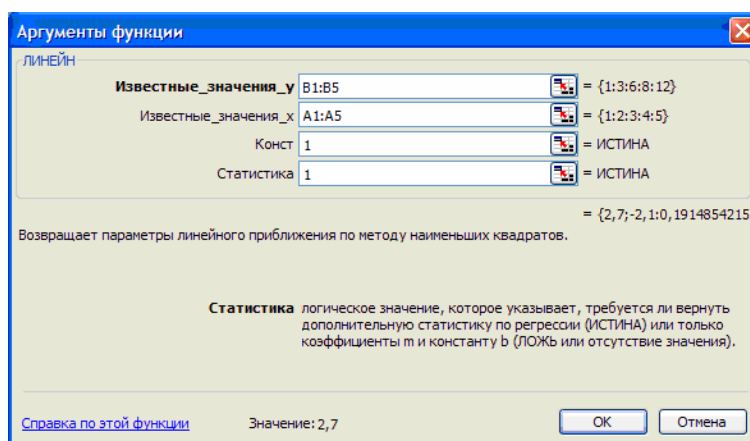
1) Наведите курсор на любую из точек на графике и нажмите правую кнопку мыши; в результате появится меню, в котором нужно выбрать «Добавить линию тренда».

2) В появившемся окне «Линия тренда», в закладке «Тип» выберите «Линейная», а в закладке «Параметры» отметьте «показывать уравнение на диаграмме» и «поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации», нажмите «ОК» (или «Заккрыть» для некоторых версий «Excel»).

В результате проведённых действий на графике появится аппроксимационная прямая, а также уравнение прямой и значение коэффициента корреляции R^2 . Нажмите правой клавишей мыши на уравнение прямой. Задайте «Формат подписей данных»: в закладке «Число» выберите числовой формат «Числовой» и укажите необходимое число десятичных знаков с учётом количества значащих цифр в полученных экспериментальных данных.

Для **вычисления дисперсий параметров прямой линии** выполните следующие действия:

- 1) Выделите на листе «Excel» шесть свободных ячеек в формате 2×3 (два столбца и три строки), в эти ячейки впоследствии будут записаны все статистические данные.
- 2) Выберите в меню программы «Вставка», «Функция» и в открывшемся окне «Мастер функций» (f_x) среди предложенных вариантов выберите категорию «Статистические» и функцию «ЛИНЕЙН», нажмите «ОК».
- 3) Определите значения переменных. Для этого поставьте курсор в поле «Известные_значения_y», а затем выделите левой кнопкой мыши на листе «Excel» все значения соответствующей колонки. Затем переведите курсор в поле «Известные_значения_x» и выделите в таблице соответствующие значения. В поле «Конст» поставьте 1, в поле «Статистика» – тоже 1.



- 4) После этого (не нажимая кнопку «ОК»!) нажмите комбинацию клавиш «Ctrl» + «Shift» + «Enter». В результате в выделенных ячейках будут отображены значения A , B , R^2 , а также корни квадратные из дисперсий коэффициентов A и B и значения Y_i .

	B		A
		2,7	-2,1
S_B		0,191485	0,635085
		0,985135	0,60553
	R^2		S_Y
			S_A

Таким образом, в приведённом выше примере по зависимости $\ln K_{\Gamma,p}$ от $\frac{1}{T}$ значение энтальпии сорбции можно рассчитать, как $-B \cdot R$, а её погрешность, как $\pm \tau_S \cdot S_B \cdot R$. Значение энтропии сорбции можно рассчитать, как $A \cdot R$, а её погрешность, как $\pm \tau_S \cdot S_A \cdot R$.

Литература

1. О.М. Полторак. Термодинамика в физической химии. М.: «Высшая школа», 1991, с. 156-164.
2. Курс физической химии. Под ред. Герасимова Я.И. Т. 1. М.: «Химия», 1970, с. 412-425, 510-534, 552-557.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. Никитина Ю.С. и Петровой Р.С. М.: изд-во Моск. ун-та, 1990, с. 212-240.
4. А.В. Киселёв. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: «Высшая школа», 1986, с. 134-138.
5. Практикум по физической химии. Термодинамика. Под ред. Агеева Е.П., Лунина В.В. М.: «Академия», 2010.