

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ З ДИСЦИПЛІНИ
**«Методи дослідження та аналіз результатів експериментів в хімії та
хімічних технологіях»**

для аспірантів
спеціальностей «102 Хімія» та «161 Хімічні технології та інженерія»
денної і заочної форми навчання

ВСТУП

Мета навчальної дисципліни – вдосконалити теоретичні і практичні знання аспірантів спеціальності «161 Хімічні технології та інженерія» про методи досліджень та аналіз результатів експериментальних досліджень в хімії та хімічних технологіях.

Для досягнення поставленої мети аспіранту необхідно ознайомитись з загальними вимогами до експерименту, математичного і комп'ютерного моделювання, як методів досліджень в хімії та хімічній технології; опанувати методи математичного планування експерименту, а також методи дисперсійного кореляційного та регресійного аналізів.

Результатом опанування дисципліною є нові знання, призначені для створення нових або вдосконалення існуючих матеріалів, продуктів, пристроїв, методів, технологій тощо. При проведенні досліджень аспірант повинен показати вільне володіння практичними навичками та теоретичними знаннями в рамках освітньо-наукової програми спеціальності «161 Хімічні технології та інженерія».

Лабораторні заняття з даної дисципліни – важливий етап підготовки студентів до самостійного рішення інженерних задач. Її виконання дозволить студентам закріпити і поглибити отримані в процесі навчання теоретичні і практичні знання про методологію експерименту, сформувані вміння та навички планування експерименту у хімії та хімічній технології та вирішення питань оптимізації хімічних процесів або складу багатокомпонентних продуктів.

Теми лабораторних занять.

№ з/п	Назва теми	Кількість годин
1	Спектрофотометричне визначення складу комплексів металів методами ізомолярних серій або насичення. Статистична обробка і аналіз результатів експериментальних вимірювань.	4
2	Потенціометричне визначення добутку розчинності малорозчинних солей. Статистична обробка і аналіз результатів експериментальних вимірювань.	4
3	Потенціометричне визначення рК фосфорної кислоти та розрахунок діаграм розподілу молекул і іонів в розчинах. Статистична обробка і аналіз результатів експериментальних вимірювань.	4
4	Дослідження ізотерм адсорбції з водних розчинів. Статистична обробка і аналіз результатів експериментальних вимірювань.	4

Лабораторні роботи обираються аспірантом відповідно до теми дисертаційної роботи та виконуються на її об'єктах досліджень.

Лабораторна робота № 1

Спектрофотометричне визначення складу комплексів металів методами ізомолярних серій або насичення.

Дослідження рівноваги у розчинах комплексних сполук із застосуванням фізико-хімічних методів виміру дає можливість установити хімічне поведіння речовин у розчині, визначити склад і стійкість комплексів. Визначення цих величин можна проводити і фотометричним методом. Запропоновано велике число методів фотометричного визначення складу комплексних сполук, але в основі всіх цих методів лежить або метод молярних

відношень (метод насичення), або метод ізомольарних серій (метод Остромисленського-Жоба).

При дослідженні методом молярних відношень вимірюється оптична густина серії розчинів, що містять компоненти комплексоутворювача M^{n+} і ліганда L^- . Серія розчинів готується таким чином, щоб концентрація M^{n+} у всіх розчинах підтримувалася постійною, а концентрація ліганда змінювалася, або навпаки.

Вимірюють оптичну гуστину приготовлених розчинів і будують графік у координатах $A = f(L^-/M^{n+})$. Одержують криві зі зломом у точці, де молярні співвідношення компонентів $M^{n+}:L^-$ відповідають стехіометричному співвідношенню їх у комплексі, а вихід комплексної сполуки максимальний.

При вивченні складу комплексів зустрічаються такі випадки:

1. Комплексна сполука, що утвориться, може бути стійкою чи помітно дисоціювати.
2. Комплексу, що утвориться, відповідає один зі складів $[ML]^{n-1}$; $[ML_2]^{n-2}$; $[MeL_3]^{n-3}$ і т.д. Координаційне число комплексоутворювача може бути до 6, у залежності від природи метало-іона. Ліганд, у свою чергу, буває моно- і бідентатним.
3. Комплексоутворення проходить поступово, або координується відразу n моль ліганда.

У всіх розглянутих випадках приймається, що кольоровими являються тільки продукти реакції й утворюється мономерна комплексна сполука. При додаванні різних кількостей ліганда "вихід комплексу" (його концентрація) буде збільшуватись. Тому оптична густина розчинів поступово зростає і якщо метало-іон цілком зв'язаний у комплексну сполуку, то при подальшому збільшенні $mM L^-$ концентрація $[ML]^{n-1}$ і оптична щільність залишаться постійними. Тому криві насичення можуть мати форму представлену на рис.

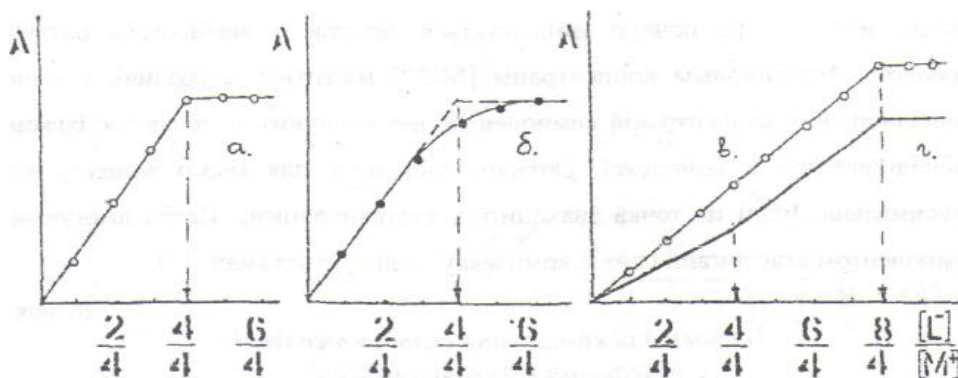


Рис. 3 Криві насичення для визначення складу методом молярних відносин: а) для стійкого комплексу $[ML]^{n-1}$; б) для малостійкого комплексу $[ML]^{n-1}$; в) для комплексної сполуки $[ML_2]^{n-2}$; г) у випадку східчастого комплексоутворення $[ML_2]^{n-1}$

Якщо в результаті поступового комплексоутворення виходять близькі по стійкості комплекси, або надзвичайно малостійкі, то на графіку залежності $A - [L^-]/[M^{n+}]$ одержують плавну криву без зламів.

Для малостійких комплексів, при встановленні їхнього складу, результати серії насичення з додаванням великого надлишку ліганда піддають математичній обробці методом відносних нахилів Гарвея-Меннінга, методом прямої лінії Асмуса, методом граничного логарифмування Бенга і Френча та ін.

Якщо в методі мольних відносин концентрація одного з компонентів постійна, то в методі ізомольарних серій змішуються перемінні кількості M^{n+} і L^- з таким розрахунком, щоб постійною була величина суми мілімоль. Для цього зручно використовувати розчини з однаковою молярною концентрацією металу-іона і ліганда. Наприклад: $C_{Mn} = C_{HL} = 5 \cdot 10^{-2} M$. У цьому випадку сума мол розчинів, що змішуються, повинна зберігатися постійною для всієї серії приготовлених розчинів.

Обчислюють середнє значення E_0^p , яке потім використовують для розрахунку рівноважної концентрації іонів аргентуму $[Ag^+]$ при надлишку іонів I^- :

Для визначення рівноважної концентрації $[Ag^+]$ готують серію розчинів, які містять постійну концентрацію іонів срібла і різний надлишок KI. Вимірюють потенціал срібного електрода в гетерогенній системі (AgI, Ag^+, I^-) і розраховують рівноважну концентрацію срібла за рівнянням:

$$\lg[Ag^+] = \frac{E_{вим} - E_0^p}{0,059} = -a$$
$$[Ag^+] = 10^{-a}$$

Рівноважна концентрація йодиду, що знаходиться в розчині над осадом, дорівнює загальній молярній концентрації йодиду мінус ту кількість йодиду, яка зв'язана з іонами Ag^+ в осад AgI . Зв'язану концентрацію йодиду беруть рівній вихідній концентрації аргентуму.

$$[I^-] = C(I^-) - C(AgI)$$
$$C(AgI) = C(Ag^+)$$

Маючи рівноважні концентрації іонів аргентуму і йодиду в насиченому розчині AgI , розраховують $DP_{AgI} = [Ag^+] \cdot [I^-]$.

Лабораторна робота № 3

Потенціометричне визначення рК фосфорної кислоти та розрахунок діаграм розподілу молекул і іонів в розчинах.

Очевидно, що з практичних міркувань синтез солей фосфатів необхідно проводити із застосуванням концентрованих розчинів прекурсорів. Строгий підхід до розрахунку рівноваг в концентрованих розчинах електролітів передбачає врахування не лише величини іонної сили, а й природи електроліту. Як відомо, для підтримки постійної іонної сили використовують фонові (індиферентні, тобто не беруть участь в хімічних перетвореннях) електроліти. При проведенні хімічних осаджень такий електроліт може додаватися штучно або виникати в процесі проведення хімічної реакції. Наприклад, при осадженні фосфатів кальцію з використанням в якості прекурсорів синтезу хлориду кальцію і фосфорної кислоти в маткових розчинах буде присутній надлишок хлорид-іонів. При досить великих концентраціях фоновий електроліт буде впливати на активності іонів фосфорної кислоти, а значить і на величини її констант дисоціації

Розрахунок коефіцієнтів активності іонів в рамках теорії Дебая-Хюккеля для електролітів з іонною силою вище одиниці досі проблематичний і потребує емпіричних даних. Наприклад, граничний закон Дебая для розрахунку коефіцієнтів активності рекомендується використовувати тільки для розчинів з іонною силою менше 0,01, а рівняння Девіса - для інтервалу іонної сили 0,5-0,8. Формули для практичних розрахунків коефіцієнтів активностей для більш високих значень іонних сил досі не розроблені. Тому для оцінки ступеня впливу високих концентрацій фонових електролітів на константи рівноваг фосфорної кислоти нами були проведені експериментальні визначення їх величин в діапазоні іонних сил від 0,25 до 5.

Визначення констант дисоціації H_3PO_4 в концентрованих розчинах

Для визначення впливу іонної сили розчинів на величини констант дисоціації ортофосфорної кислоти були вивчені криві потенціометричного титрування 0,1 М розчину кислоти стандартизованим розчином гідроксиду калію при різних надлишках фонового електроліту KCl (0,25-5,0 моль/л). Щоб іонна сила не змінювалася помітним чином в процесі титрування в розчин КОН також додавали хлорид калію в необхідній кількості.

Вимірювання виконані при кімнатній температурі 15°C. Розрахунок констант дисоціації проводили за формулами:

$$pK_1 = \left(pH_1 - \frac{1}{2} pK_2 \right) \times 2 \quad (3.1)$$

$$pK_2 = \left(pH_2 - \frac{1}{2} pK_3 \right) \times 2 \quad (3.2)$$

$$pK_3 = \left(pH_3 - \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} \right) \times 2 \quad (3.3)$$

де pH_1 , pH_2 і pH_3 - значення рН в точках еквівалентності на кривих титрування рН ($V_{\text{кон}}$); pK_w - негативний десятковий логарифм іонного добутку води; $C_{\text{соли}}$ - молярна концентрація солі K_3PO_4 в момент досягнення кінцевої точки титрування при pH_3 .

Приклад кривої титрування фосфорної кислоти лугом показаний на рис.3.1. Значення pH_1 і pH_2 визначали як середину стрибка на кривій титрування. Положення третьої точки еквівалентності визначали при $V_3 = 3 * (V_2 - V_1)$, де V_2 і V_1 – об'єми лугу для другої і першої точок еквівалентності. При розрахунку концентрації $C_{\text{соли}}$, як і активності фонового електроліту, враховували зміну концентрацій через розведення початкового об'єму кислоти, взятого на титрування ($V_{\Sigma} = V_{H_3PO_4} + V_{\text{кон}}$).

На рис. 3.2 і 3.3 представлені результати визначень рН в точках еквівалентності і розрахунків констант протолітичної дисоціації фосфорної кислоти. Слід зазначити, що знайдені за рівнянням. (3.1) - (3.3) константи є умовними (НЕ концентраційними), тому що величини рН визначали потенціометрично, тобто за допомогою вимірювань активностей, а не концентрацій іонів водню. Для практичних цілей застосування умовних констант більш зручно в зв'язку з поширеною практикою потенціометричного вимірювання кислотності розчинів.

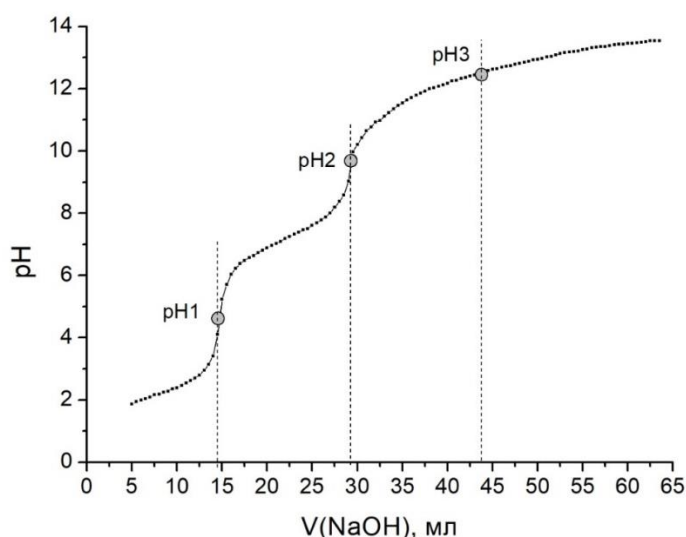


Рис. 3.1. Крива потенціометричного титрування фосфорної кислоти розчином лугу (фоновий електроліт - 0,25 М KCl).

Встановлено, що всі три константи дисоціації H_3PO_4 з ростом іонної сили схильні до зміни. Цікаво відзначити, що їх значення змінюються по-різному: величина pK_1 проходить через невеликий максимум в інтервалі іонних сил 0-1,8, pK_2 монотонно зменшуються в

цьому діапазоні, а pK_3 монотонно збільшується. Однак, починаючи з іонної сили 1,8 всі константи збільшуються практично паралельно (тобто з однаковими кутами нахилу прямих на графіках $pK(I)$). Цю закономірність краще видно в логарифмічних координатах (рис.3.4).

Мабуть, складний характер зміни констант дисоціації обумовлений зміною складу і структури гідратних оболонок навколо іонів $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} і PO_4^{3-} . Ці іони не можна моделювати точковими зарядами, як це допускається в теорії Дебая-Хюккеля. Оскільки їх негативні заряди нерівномірно розподілені по атомам кисню, то у кожного з цих іонів формується своя особлива гідратна оболонка, структура якої повинна змінюватися в міру збільшення вмісту в розчині протиіонів. Можна припустити, що при відносно високих іонних силах (більше 1,8) відмінність в будові гідратних оболонок аніонів $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} і PO_4^{3-} нівелюється і вплив іонної сили на величини всіх pK фосфорної кислоти стає однотипним.

Розрахунок діаграм розподілу молекулярної та іонних форм в розчинах H_3PO_4

Зі знайденими константами дисоціації фосфорної кислоти (рис.3.3 і табл.3.1) були розраховані концентраційні діаграми розподілу молекулярної і іонних форм ортофосфорної кислоти.

Розрахунки проводили за формулами:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^3}{[H^+]^3 + K_1 \cdot [H^+]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3},$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1 \cdot [H^+]^2}{[H^+]^3 + K_1 \cdot [H^+]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3},$$

$$\alpha_2 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]}{[H^+]^3 + K_1 \cdot [H^+]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3},$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[H^+]^3 + K_1 \cdot [H^+]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3},$$

де α_i – частки молекул H_3PO_4 та іонів $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} і PO_4^{3-} .

Також за довідковими даними були розраховані термодинамічні (для іонної сили 0) діаграми дисоціації H_3PO_4 . На рис.3.5 як приклад показані результати розрахунків таких діаграм для іонних сил 0 і 1, на рис.3.6 - для іонних сил 0 і 3, а на рис.3.7 - для іонних сил 0 і 5.

Таблиця 3.1 - Умовні константи протолітичної дисоціації фосфорної кислоти при іонних силах 0, 1, 3 і 5.

Іона сила	K_1	K_2	K_3
1	$8,40 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-6}$	$3,16 \cdot 10^{-13}$
3	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$3,98 \cdot 10^{-5}$	$7,94 \cdot 10^{-14}$
5	$6,70 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-14}$

З порівняння діаграм рис. 3.5 – 3.7 слідує, що з ростом іонної сили інтервал домінантного існування іонів HPO_4^{2-} розширюється і при іонній силі 5 розташовується при pH 6-12. Для порівняння: в розчинах з нульовою іонною силою цей інтервал розташовується при pH 9-11. Для іонів $H_2PO_4^-$, навпаки, такий інтервал домінантної присутності в розчинах звужується, а максимум зсувається з $pH = 5$ при нульовій іонній силі до $pH = 3$ при іонній силі 3. При цьому максимально можливий вміст цієї іонної форми зменшується від 100% при $pH = 5$ і нульової іонної сили до 80% при $pH = 4$ і іонній силі рівній 5. Максимум вмісту іонів PO_4^{3-} з ростом іонної сили розчинів закономірно зміщується в бік високих значень pH і при іонній силі рівній п'яти при $pH = 14$ становить лише 50% (рис.3.7).

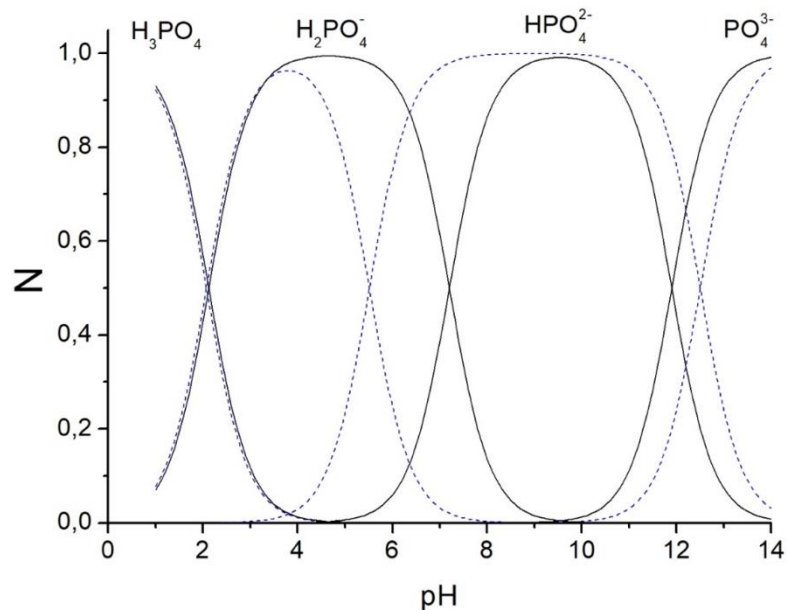


Рис.3.5. Діаграми розподілу молекулярної і іонних форм ортофосфорної кислоти для іонних сил 0 (чорні лінії) і 1 (сині пунктирні лінії).

Таким чином, проведені дослідження і результати розрахунків показують істотний вплив іонної сили розчинів на діаграми розподілу молекулярної і іонних форм ортофосфорної кислоти.

Лабораторна робота № 4.

Адсорбція на поверхні часток суспензій. Побудова ізотерм адсорбції.

Більшість косметичних засобів є ліофобними дисперсними системами (креми, зубні пасти тощо). У ліофобних системах дисперсна фаза і дисперсійне середовище істотно розрізняються за своєю природою і мають досить великий надлишок поверхневої енергії. Із цієї причини ліофобні дисперсні системи термодинамічно нестійкі і частки в них схильні до агрегації. Однак і такі системи можуть бути агрегативно стійкими, якщо на поверхні часток є захисні шари: сольватні, подвійні електричні або адсорбційні. Наявність таких шарів на міжфазній поверхні приводить до зменшення поверхневого натягу і виникнення потенційного бар'єра, що перешкоджає зближенню часток на малі відстані.

Захисні шари на частках створюються переважно шляхом адсорбційного модифікування на поверхні. Адсорбцію проводять із розчинів ПАР або полімерів. Таким чином, на міжфазній поверхні можуть формуватися адсорбційні шари різної товщини і будови. Це дозволяє не тільки підвищити агрегативну стійкість дисперсних систем, але і вирішувати завдання досягнення необхідної ліофільності поверхні часток, усунення або створення гідروفільно-гідрофобної мозаїчності поверхні, зміни знака поверхневого електричного заряду. Адсорбція компонентів косметичного засобу на частках дисперсної фази визначає органолептичні властивості, такі, як запах, колір. У косметичних масках зміна параметрів змочування мінерального наповнювача дозволяє регулювати консистенцію і тактильні відчуття.

При фізичній адсорбції між адсорбатом і адсорбентом можливі тільки фізичні взаємодії, що не приводять до утворення нових хімічних зв'язків. Хімічна адсорбція

(хемосорбція) супроводжується хімічною взаємодією між адсорбентом і адсорбатом, тоді як при іонообмінній адсорбції має місце обмін іонів між адсорбентом і адсорбатом.

На відміну від адсорбції з газової фази, при адсорбції з розчинів поверхня адсорбенту спочатку завжди зайнята молекулами розчинника. У цьому випадку молекулам адсорбата для того, щоб закріпитися на поверхні адсорбенту, необхідно витиснути звідти молекули розчинника. Таким чином, адсорбція із розчинів являється конкурентною. Механізм адсорбції в цьому випадку визначається природою адсорбенту, адсорбата і розчинника (співвідношенням їх полярностей).

Дані адсорбційних вимірів виражають звичайно у вигляді ізотерм, що відповідають рівноважним станам. Термодинамічні рівняння ізотерми адсорбції можна одержати при порівнянні хімічних потенціалів кожного компонента розчину в об'ємі рідкої фази (μ_i^V) і на поверхні адсорбенту (μ_i). З огляду на залежність хімічних потенціалів від активностей розчинених речовин, одержують рівняння:

$$\frac{\Gamma_i \gamma_i}{c_i \gamma_i^V} = \exp\left(\frac{\mu_i^0 - \mu_i^{V,0}}{RT}\right), \quad (3.1)$$

де μ_i^0 та $\mu_i^{V,0}$ – стандартні хімічні потенціали, γ_i , та γ_i^V – коефіцієнти активності. Коефіцієнти активності відображають складне співвідношення міжмолекулярних взаємодій молекул адсорбата з адсорбентом, один з одним і з молекулами розчинника. Так як при $c \rightarrow 0$ коефіцієнти активності прямують до одиниці, то ізотерма адсорбції при малих концентраціях лінійна і збігається з рівнянням ізотерми адсорбції Генрі. Відхилення від лінійності ізотерми адсорбції зі збільшенням концентрації адсорбата пояснюють зміною коефіцієнтів активності через неоднорідність поверхні і неідеальність розчину як поблизу, так і вдалині від поверхні. Когановський запропонував використовувати узагальнений коефіцієнт активності ізотерми адсорбції ϕ_i , що представляє собою відношення коефіцієнтів активностей речовини на поверхні і в об'ємі розчину. В зв'язку з тим, що значення ϕ_i теоретично розрахувати неможливо, то для опису ізотерм адсорбції використовують різні молекулярні моделі стану адсорбованої речовини.

Для опису адсорбції з розчинів часто використовують модель двовимірного або тривимірного поверхневого розчину. Окремим випадком цієї моделі являється уявлення про мономолекулярний шар адсорбованої речовини постійної товщини або постійного об'єму. Гіпотезу про мономолекулярний адсорбційний шар уперше використав Ленгмюр для опису адсорбції із газової фази. При порівнянні швидкостей адсорбції і десорбції в стані динамічної рівноваги ним було отримане рівняння ізотерми адсорбції, що пояснює відхилення від лінійності ізотерми Генрі не додатковими міжмолекулярними взаємодіями між адсорбованими молекулами, а внаслідок зменшення частки вільної поверхні адсорбенту при збільшенні ступеня її заповнення.

Спільність кінетичних уявлень, покладених в основу рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра, дозволяє провести висновок для будь-якої границі розділу фаз, зокрема, «тверде тіло – рідина». У цьому випадку ізотерма адсорбції з ідеального розчину на однорідній поверхні описується тільки двома константами, що мають ясний фізичний зміст:

$$\Gamma_i = \Gamma_m \frac{B_i c_i}{1 + B_i c_i}, \quad (3.2)$$

де B_i – адсорбційна константа, Γ_m – величина адсорбції при моношаровому заповненні поверхні адсорбенту.

Як відомо, аналогічне рівняння можна одержати на підставі закону дії мас, розробленого спочатку для опису гомогенних хімічних реакцій. Умова рівності швидкостей прямої і зворотної реакції дозволяє описувати стан рівноваги за допомогою відповідних констант рівноваги. Тому адсорбційна константа ізотерми Ленгмюра має фізичний сенс константи рівноваги адсорбційного процесу, яку можна виражати як через відношення

швидкостей адсорбції і десорбції, так і алгебраїчною сумою стандартних хімічних потенціалів. Для реальних розчинів замість молярних концентрацій варто враховувати активності часток, що адсорбуються. У цьому випадку відхилення системи від моделі Ленгмюра можна представити як результат зміни коефіцієнтів активності речовини в розчині і на поверхні при збільшенні концентрації розчинів.

Ізотерми адсорбції з розчинів за своїм видом можуть істотно розрізнятися. В наш час для ізотерм адсорбції з розчинів використовується класифікація, запропонована Джайлсом (Giles С.Н.), яка заснована на вигляді початкової ділянки ізотерм (рис.3.1). Відповідно до цієї класифікації розрізняють чотири класи ізотерм, які позначаються латинськими буквами S, L, H, C. Всередині класу ізотерми діляться на типи. При позначенні ізотерми спочатку вказується буква її класу, а потім цифра, що відповідає типу, наприклад, S2, L4 і т.д.

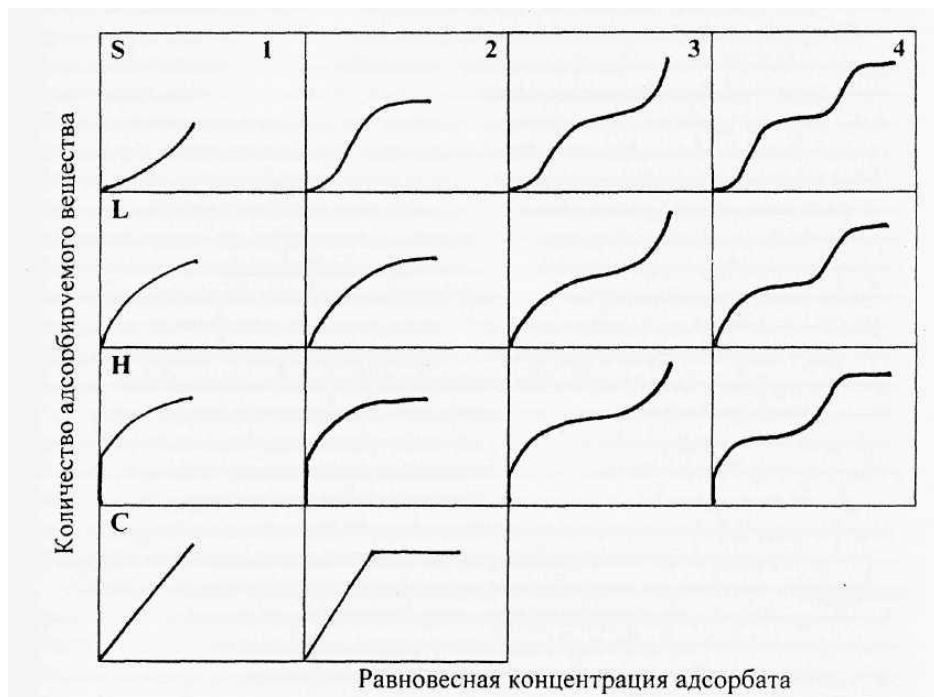


Рис.3.1. Типи ізотерм адсорбції з розчинів.

Перший клас ізотерм S в області малих концентрацій має початкову ділянку, яка увігнута стосовно осі абсцис (S1). Потім, зі збільшенням концентрації, на ізотермі з'являється перше плато (S2), у результаті чого вона здобуває характерний S-образний вид, що і визначило назву даного класу. Далі на ізотермі може з'явитися висхідна ділянка (S3), а потім і друге плато (S4).

Ізотерми класу L мають початкову опуклу ділянку стосовно осі абсцис (L1), тобто це класичні ленгмюровські ізотерми. Саме тому вони одержали індекс L (Ленгмюр). Далі, по мірі збільшення концентрації адсорбата, розвиток ізотерм іде аналогічно описаному вище від L1 до L4.

Ізотерми класу H мають початкову ділянку, що збігається з віссю ординат, а потім ділянку, опуклу стосовно осі абсцис (H1). Такий вид ізотерм характерний для випадку дуже сильної взаємодії адсорбата з адсорбентом, тому даним ізотермам і привласнений індекс "H" від англійського слова High - високий, сильний. Далі розвиток ізотерм відбувається так само, як і для класів S і L.

Початкова ділянка ізотерм класу C являє собою пряму лінію, що виходить із початку координат (C1). Такий вид ізотерми свідчить про те, що в процесі адсорбції зберігається постійне (C – від слова *constant*) співвідношення між кількістю адсорбата на міжфазній поверхні і у рівноважному дисперсійному середовищі. При збільшенні концентрації на

ізотермі з'являється плато (C2), однак подальшого розвитку для цього виду ізотерм не спостерігається.

Загальноприйнято вважати, що вид ізотерм дозволяє зробити висновок про механізм адсорбції і будову адсорбційних шарів. Так, наприклад, ізотерми класів S і L характерні для фізичної адсорбції. При цьому ізотерми класу S спостерігаються в тих випадках, коли енергія взаємодії молекул адсорбата між собою вище енергії їхньої взаємодії з поверхнею адсорбенту. У цьому випадку відбувається адсорбція асоціатів молекул адсорбата. Такі ізотерми часто характерні для адсорбції барвників.

Ізотерми класу L виникають у тих випадках, коли енергія взаємодії молекул адсорбата один з одним нижче енергії їхньої взаємодії з адсорбентом. Даний вигляд ізотерм характерний для адсорбції більшості поверхнево-активних речовин.

Ізотерми класу H спостерігаються при хімічній адсорбції низькомолекулярних речовин і фізичної адсорбції полімерів. Ізотерми класу C характерні для адсорбції з розчинів на мікропористих адсорбентах.

Перше плато на ізотермах (S2, L2, H2) свідчить про формування насиченого мономолекулярного адсорбційного шару. Друге плато на ізотермах (S4, L4, H4) виникає в результаті переорієнтації молекул адсорбата в поверхневому шарі (орієнтація може змінюватися від горизонтальної до вертикальної) або формування бімолекулярного адсорбційного шару.

У літературі довгий час була поширена думка, що модель Ленгмюрівської адсорбції виконується тільки для опуклих ізотерм адсорбції L-типу. Однак, якщо припустити, що десорбція протікає з енергією активації і величина цієї енергії залежить не тільки від енергії взаємодії часток речовини з поверхнею, але і від їх взаємодії один з одним або з молекулами розчинника, то стає можливим описати в рамках кінетичного підходу Ленгмюра і ізотерми S-групи, які ввігнуті до осі концентрацій. Для опису "неленгмюрівських" ізотерм були запропоновані рівняння, що включають крім констант B_i і Γ_m константу тангенційної когезії. Наприклад, в ізотермі Хілла-де Бура, отриманої в результаті моделювання поверхневого шару у вигляді двомірного газу, третя додаткова константа характеризує відхилення від ідеальності системи внаслідок міжмолекулярного притягання адсорбованих молекул один до одного.

Рекомендовані джерела інформації.

Основна література:

1. Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. Основные положения, примеры и задачи – Киев: Вища школа, 1976. – 219 с.
2. Рузинов Л.П., Слободникова Р.И. Планирование эксперимента в химической технологии. – М.: Химия, 1980. – 280 с.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова. 3-е изд. М.: Высшая школа, 2004. Кн. 1. 359 с. Кн. 2. 503 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высш. шк., 1989. – Кн.1. – 320 с. – Кн.2. – 384 с.
5. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. Л.: Химия, 1984. 168 с.
6. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 261 с.
7. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / Под ред. В.Б. Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 375 с.
8. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.

9. Організація наукових досліджень, написання та захист магістерських дисертацій / За ред. В.В. Пасічника: Навчальний посібник. Львів: Новий Світ-2000. – 2012. – 282 с.
10. Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
11. Дутчак Я. Й. Рентгенівський практикум: навч.-метод. посібн. – Львів: Видавниче об'єднання «Вища школа», 1975. – 92 с.
12. Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Наукові дослідження за темою магістерської роботи» для студентів за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія // Ніколенко М.В., Вашкевич О.Ю. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ. – 2022 – 49 с.
13. Методичні вказівки до практичних занять з дисципліни «Наукові дослідження за темою магістерської роботи» для студентів за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія // Ніколенко М.В., Дубенко А.В. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ. – 2022 – 38 с.
14. Методичні вказівки з самостійної роботи з дисципліни «Наукові дослідження за темою магістерської роботи» для студентів за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія // Ніколенко М.В. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ. – 2022. – 45 с.
15. Методичні вказівки та тематика з курсового проектування з дисципліни «Наукові дослідження за темою магістерської роботи» для студентів за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія // Ніколенко М.В. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ. – 2022. – 12 с.

Допоміжна література:

1. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 267 с.
2. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 431 с.
3. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. Справочное руководство. М.: Наука, 1971. 192 с.
4. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка физико-химических данных. М.: МГУ, 1970. 220 с.
5. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. 2-е изд. / Под ред. Л.А.Конопелько. СПб.: ВНИИМ им. Д.И.Менделеева, 2003. 142 с.
6. Миллер Я.Н., Миллер Я.К. Статистика и хемометрика для аналитической химии. 6-ое издание. Харлоу: Prentice Hall, 2010 г.
7. Ковальчук, В.В. Основи наукових досліджень: Навч. Посібн. // В.В. Ковальчук, Л.М. Моїсєєв и др.. – К., ВД «Професіонал», 2004. – 208 с.
8. П'ятницька-Позднякова, І.С. Основи наукових досліджень у вищій школі: Навч. посібн. – К., 2003. – 116 с.
9. Шейко, В.М., Кушнарєнко Н.М. Організація та методика науково-дослідної діяльності: Підручник. – К.: Знання – Пресс, 2002. – 295 с.
10. Дмитриенко А.О., Макушева Г.Н., Пожаров М.В. Теория рентгенофазового анализа. Учебно-методическое пособие. – Саратов: Электронный ресурс. – 2016. – 51 с.