

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

## Определение термодинамических характеристик сорбции

### I. Теоретическое введение

**Адсорбция** – это процесс самопроизвольного изменения (обычно – повышения) концентрации веществ на границе раздела фаз по сравнению с объёмом<sup>1</sup>. В общем случае причина адсорбции – уменьшение энергии Гиббса вследствие нескомпенсированности 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  $A$  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;

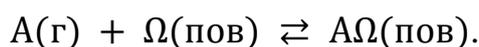
---

<sup>1</sup> 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  $\Theta_0$ , а долю центров, занятых адсорбатом, как  $\Theta$ . 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;  $p^{\circ}$  – 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  $\Theta_0 = 1 - \Theta$  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

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

где  $\Delta_{\text{адс}}G^o$  – 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  $\tilde{p} = \frac{p}{p^o}$  (где  $\tilde{p}$  – нормированное на стандартное, безразмерное давление), получаем

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

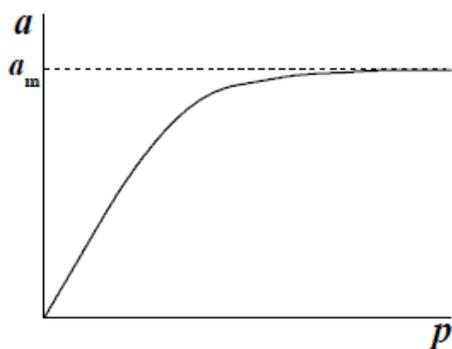
$$a = a_m \cdot \frac{K \cdot \tilde{p}}{1 + K \cdot \tilde{p}}. \quad (3)$$

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.

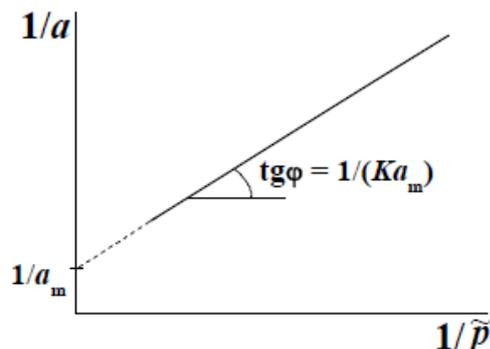
Для определения параметров уравнения Ленгмюра – величин  $a_m$  и  $K$  – обработку экспериментальных данных по зависимости адсорбции от давления проводят, например, записав уравнение (3) в обратных величинах

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

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 монослоя<sup>2</sup>,  $N_A$  – число Авогадро,  $\omega$  – 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

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

где  $\Delta_{адс}S^0$  и  $\Delta_{адс}H^0$  – стандартные энтропия и энтальпия процесса адсорбции, получаем уравнение изостеры адсорбции

$$p = \text{const}'' \cdot e^{\frac{\Delta_{адс}H^0}{RT}} \text{ и } \ln p = \text{const}''' + \frac{\Delta_{адс}H^0}{RT}. \quad (6)$$

Необходимо отметить, что при выводе этого уравнения использовано допущение о независимости  $\Delta_{адс}H^0$  и  $\Delta_{адс}S^0$  от температуры.

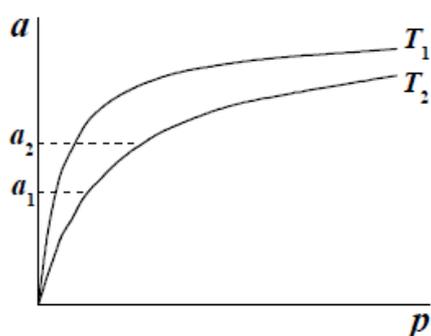
Дифференцирование этого выражения по температуре даёт

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\theta} = -\frac{\Delta_{адс}H^0}{RT^2}.$$

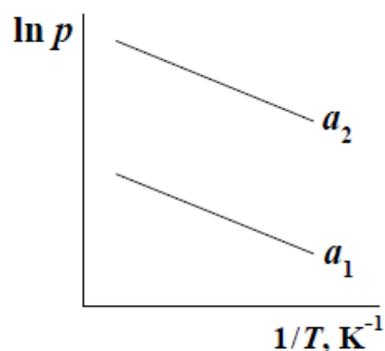
<sup>2</sup> На практике для определения ёмкости монослоя обычно используют уравнение полимолекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

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  $-\Delta_{\text{адс}}H^{\circ} = q_{st}$  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  $a_1 < a_2$

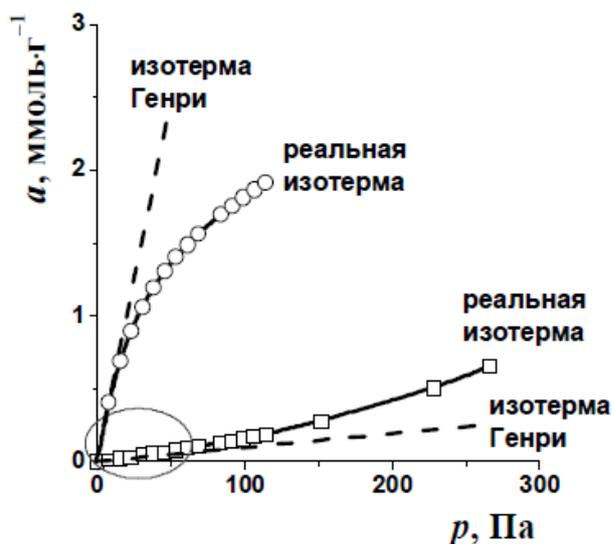


**Рис. 4.** Изостеры адсорбции при  $a_1 < a_2$

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:  $\Delta_{\text{адс}}H^{\circ}$  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  $K_{\Gamma}^*$ :

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

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

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

Численные значения констант Генри (как и значения термодинамических функций) зависят от выбора стандартных состояний вещества в газовой фазе и в сорбированном состоянии. В данной лабораторной работе принято, что в газовой фазе  $C^0 = 1 \text{ мкмоль} \cdot \text{см}^{-3}$  или  $p^0 = 1 \text{ мм рт. ст.}$ , в этом случае  $R = 6.2363 \cdot 10^{-2} \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{мкмоль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ; в сорбированном состоянии  $a^0 = 1 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$  –

единичное количество вещества, адсорбированного на 1 г твёрдой фазы или растворённого в 1 г жидкой фазы.

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

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -RT \ln K_{\Gamma,p}, \\ \Delta G^{\circ} &= \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}, \\ \ln K_{\Gamma,p} &= -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R},\end{aligned}\tag{8}$$

где  $\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  – соответственно стандартные энергия Гиббса, энтальпия и энтропия сорбции. Например,  $\Delta H^{\circ} = H^{\circ}(\text{сорб}) - H^{\circ}(\text{г})$ , где  $H^{\circ}(\text{сорб})$  – стандартная энтальпия вещества в сорбированном состоянии,  $H^{\circ}(\text{г})$  – стандартная энтальпия газообразного вещества. При этом для конденсированных фаз принимается, что  $H^{\circ}(\text{сорб}) \approx U^{\circ}(\text{сорб})$  (где  $U^{\circ}$  – 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  $\Delta G^{\circ}$  и  $\Delta S^{\circ}$ . Величины  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta U^{\circ}$  (стандартной внутренней энергии сорбции) практически не зависят от выбора  $a^{\circ}$  и  $p^{\circ}$  ( $C^{\circ}$ ).

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 является одним из важнейших методов изучения сорбции.

Хроматография – физико-химический метод разделения компонентов анализируемой смеси, основанный на разности коэффициентов их распределения между двумя фазами: неподвижной и подвижной.

В газовой хроматографии в качестве подвижной фазы используется газ, называемый газом-носителем. Неподвижная фаза может быть, как твердым телом (адсорбентом), так и жидкостью (в виде пленки, нанесенной на поверхность твердого носителя). 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, силоксановые полимеры, полиэтиленгликоли и др. Отдельные примеры, иллюстрирующие возможности применения газовой хроматографии в физико-химических исследованиях, приведены в Приложении 2.

Газовый хроматограф состоит из следующих основных узлов: 1) заполненная сорбентом термостатируемая хроматографическая колонка, где происходит сорбция вещества; 2) система ввода сорбата (испаритель/инжектор 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).

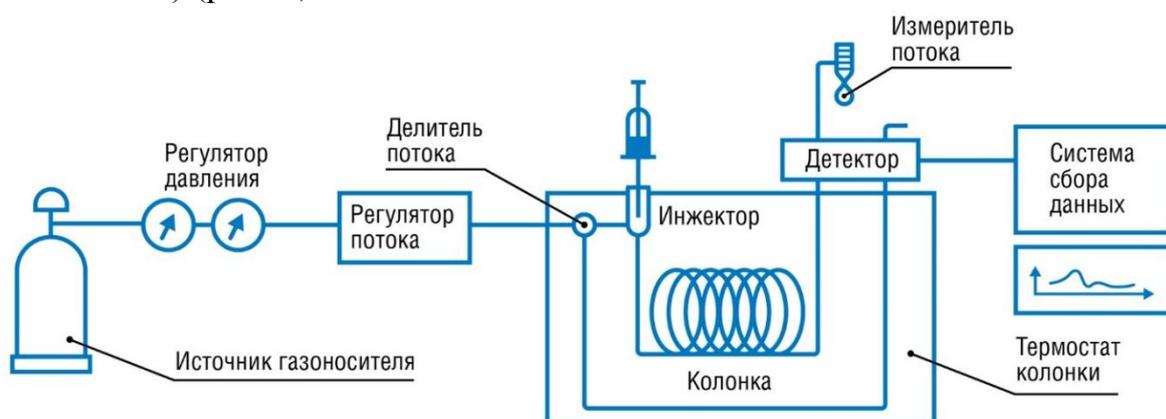


Рис. 6. Основные узлы газового хроматографа

В качестве детекторов в газовой хроматографии наиболее широко применяются пламенно-ионизационный детектор и детектор по теплопроводности (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 дается 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 (ммоль·г<sup>-1</sup>);

$C$  – концентрация вещества в газовой фазе (ммоль·см<sup>-3</sup>).

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

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

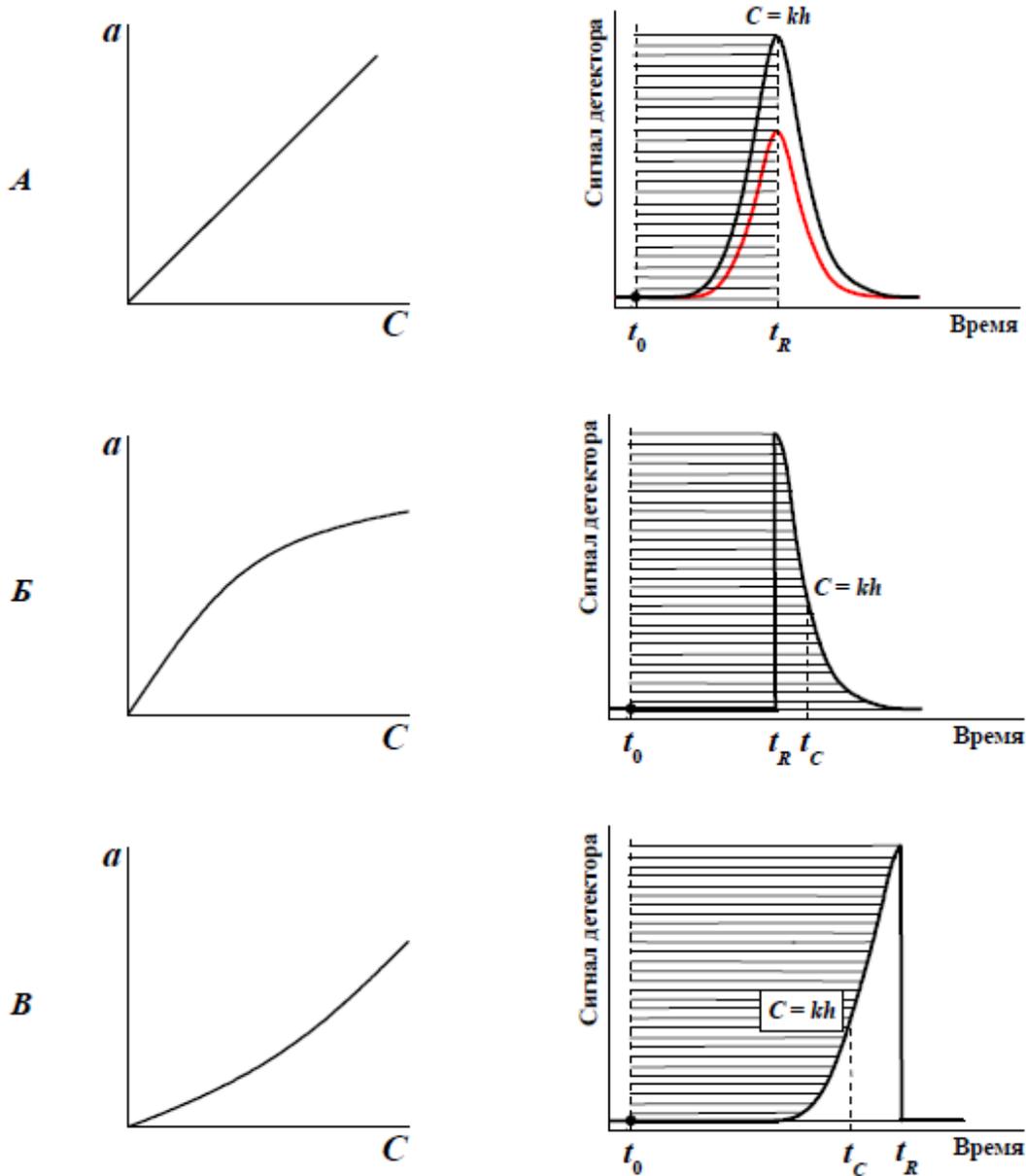
где  $k$  – постоянная детектора (для данного адсорбата при фиксированных температуре и скорости газового потока). В этом случае детектор регистрирует хроматографическую полосу в виде симметричного пика (рис. 7А).

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 ( $\frac{d^2a}{dC^2} < 0$ ). 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 ( $\frac{dt_c}{dC} < 0$ ), 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 ( $\frac{d^2a}{dC^2} > 0$ ). В этом случае  $t_c$  повышается с увеличением концентрации адсорбата ( $\frac{dt_c}{dC} > 0$ ), 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: А – 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<sup>-3</sup>) 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.·см<sup>3</sup>·ммоль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> – 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 (см<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>) 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

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

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  $K_{Г,p}$ , которую можно рассчитать из значения  $K_{Г,C}$  по уравнению (7), находят значения  $\Delta H^0$  и  $s$  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**

**Цель работы:** определение энтальпии и энтропии сорбции органического соединения методом газовой хроматографии.

### **Оборудование**

Работа выполняется на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000». Подготовка хроматографов к работе осуществляется сотрудником практикума, который задаёт необходимые параметры опыта (хроматографическую колонку, 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 «Хроматэк Аналитик 3.1».

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

В начале работы на экране монитора Вы увидите окно программы хроматографа «Панель управления», во вкладке «Состояние» на экране монитора приводятся заданные и измеренные параметры эксперимента (скорость газа-носителя, давление на колонке, температура колонки, температура детектора, температура испарителя и тд) (рис. 8).

1952231 - v 03.21.17.684 - Панель управления - 2.0.2211.100

Подготовка 0,14 мин

Состояние Диагностика Журнал Сигнал Сервис

Параметр	Измерено	Задано
● Термостат колонок - 1	32,9	0,0
Нагрев запрещен. Проверьте газ-нос		
Подготовка термостата		
● ПИД - 1	0,0	
Расход водорода, мл/мин	PPF-7 0,0	20,0
Расход воздуха, мл/мин	PPF-6 187,3	200,0
Расход поддувного газа, мл/мин	PPF-5 Гелий 0,0	20,0
Температура, °C	70,6	280,0
Нет пламени		
● ДТН - 1	0,0	
Не активен (не задан старт)		
Расход газа - сравнения, мл/мин	PPF-4 0,0	0,0
Температура, °C	31,2	0,0
● Термостат испарителя - 1	Не задействован в конфигурации	
● Порт ввода - 1	Испаритель 7.2 насадочный	
Температура, °C	31,1	0,0
● Порт ввода - 2	Испаритель 7.2 капиллярный	
Расход допустимый, мл/мин	0,900	
Расход суммарный, мл/мин	PPF-2 Гелий 0,000	
Расход сбросной, мл/мин	PPF-1 0,9	12,2
Температура, °C	83,6	200,0
● Колонка - 1	NaX 80/100 (зав. номер 983205)	
Не активна (не задан старт)		
Расход, мл/мин	PPF-3 Гелий 0,0	0,0
● Колонка - 2	CR-WAXms	
Давление, кПа	PPF-2 Гелий 0,101	42,519
Поток, мл/мин	0,002	1,269
Скорость, см/с	0,1	22,4
Мертвое время, мин	2,3	

**Рис. 8.** Панель управления хроматографа

На правой панели хроматографа расположены сигнальные лампочки: «Подготовка», «Готов», «Анализ» (рис. 9). Если горит лампочка «Готов», то прибор вышел на режим и можно приступать к вводу вещества в испаритель.



**Рис. 9.** Панель на хроматографе

## Проведение хроматографического опыта

**Порядок работы с микрошприцем.** Пробы исследуемых жидких веществ вводят в испаритель с помощью микрошприца. Объём пробы (от 0,1 до 10 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.

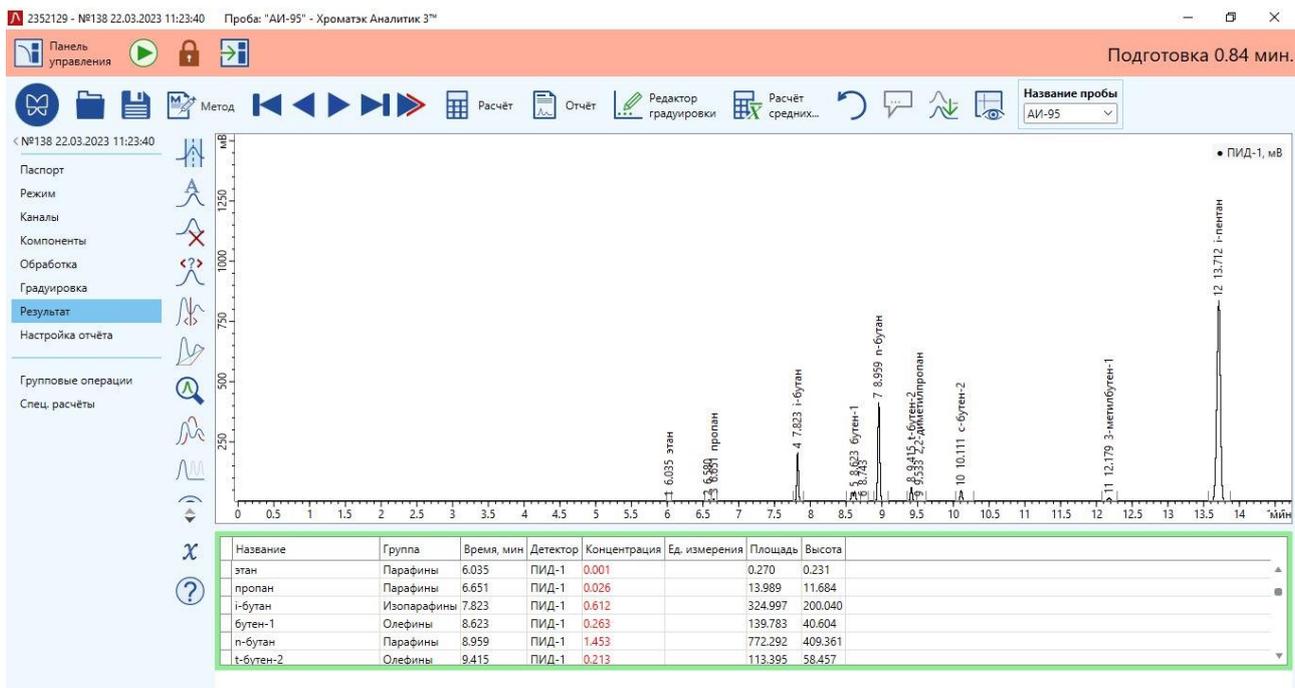
Далее очень осторожно введите иглу заполненного шприца через резиновую прокладку в испаритель рабочей колонки хроматографа и быстро, но аккуратно, нажмите на ручку поршня. Осторожность при вводе иглы связана с тем, что не всегда сразу удаётся попасть в узкую трубочку испарителя, поэтому игла может погнуться 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», расположенную справа от инжектора. При этом загорится сигнальная лампа «Анализ». На экране монитора компьютера появится вкладка «Паспорт хроматограммы». В графе «Оператор» напишите номер группы и фамилии студентов, выполняющих лабораторную работу, в графе «Номер пробы» – порядковый номер пробы, в графе «Проба» – название вещества-сорбата, в графе «Объём» – объём введенной пробы. После этого закройте «Паспорт хроматограммы».

При запуске анализа будет открываться новое окно, показывающее запись хроматограммы в «онлайн» режиме.

Завершение анализа происходит автоматически по окончании заданного сотрудником практикума времени. Одновременно загорается сигнальная лампочка «Подготовка» и идёт обсчёт хроматограммы и запись её в файл, который автоматически сохраняется в папке с текущей датой. После завершения анализа в окне с хроматограммой в автоматическом режиме произведется интегрирование хроматограммы и выводятся данные времен выхода пиков, площади пиков, их высоты и др (рис. 10). Нужные для расчёта параметры необходимо занести в соответствующую таблицу.



**Рис. 10.** Обработанная хроматограмма

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

### Запись и обработка результатов эксперимента.

#### Представление результатов работы

Перед началом работы заполните таблицу 1.

**Таблица 1.** Условия эксперимента

Детектор – ...		
Сорбент	...	Масса неподвижной фазы в колонке $m = \dots$ г
Сорбат	...	
Газ-носитель	...	Измеренная объемная скорость $F = \dots$ см <sup>3</sup> ·мин <sup>-1</sup>
Температура измерения скорости газа-носителя (комнатная) $T = \dots$ °C		

Для экспериментального определения удерживаемых объемов  $V_g$  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 (0,1-1 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 2.

**Таблица 2.** Экспериментальные и рассчитываемые величины

№	Орг. соед.	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_c, \text{K}$	$t_0, t_R,$ мин	Средние $t_0, t_R,$ мин	Средние $t_R - t_0,$ мин	$V_g,$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$K_{Г,p}$
1	Метан							
2	Сорбат							
3	Сорбат							

Постройте график в координатах  $\ln K_{Г,C} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Для определения коэффициентов уравнения (8) в виде  $\ln K_{Г,p} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R}$  и их погрешностей, обработайте экспериментальные данные методом наименьших квадратов. Раздел, посвящённый статистической обработке данных, приведён в Приложении 3. По результатам расчётов заполните табл. 3.

**Таблица 3.** Результаты расчётов термодинамических характеристик сорбции с указанием средней температуры измерений  $T$

$\bar{T} = \dots \text{ К}$	$\Delta H^0, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S^0, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
	$\dots \pm \dots$	$\dots \pm \dots$

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  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  процесса сорбции?

## Приложение 1

### 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
- $K_H$  – константа Генри
- $K_H^*$  – размерная константа Генри
- $K_{H,C}, K_{H,p}$  – термодинамические (безразмерные) константы Генри, выраженные соответственно через концентрацию и давление
- $K_{H,C}^*, K_{H,p}^*$  – 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, кото-

рое 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*

$\mu$  – химический потенциал

$\mu^0$  – стандартный химический потенциал

$\Theta$  – доля адсорбционных центров, занятых адсорбатом

$\Theta_0$  – доля свободных адсорбционных центров

$\rho$  – плотность вещества

$\omega$  – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата

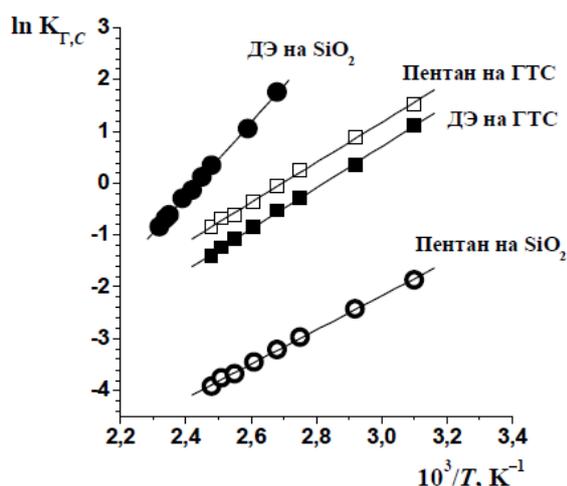
## Приложение 2

### Газовая хроматография в физико-химических исследованиях

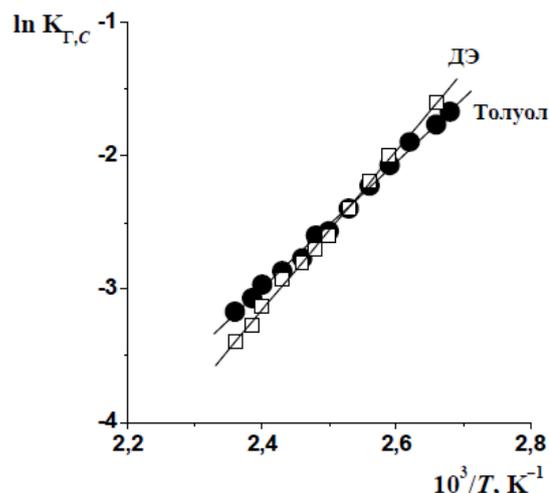
Остановимся на нескольких примерах, иллюстрирующих возможности применения газовой хроматографии (ГХ) в физико-химических исследованиях. На рис. 10 сопоставлены зависимости  $\ln K_{Г,С} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , на двух популярных адсорбентах для ГХ - аморфном крупнопористом кремнезёме ( $\text{SiO}_2$ ), на поверхности которого находятся силанольные группы  $\text{SiOH}$ , 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  $S_{уд}$ .

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  $\text{SiO}_2$ . То же самое можно сказать и про его теплоты адсорбции. Для диэтилового эфира на ГТС зависимости  $\ln K_{Г,С} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiOH}$  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. 11 и 12), а для толуола – приблизительно в 5 раз по сравнению с немодифицированным  $\text{SiO}_2$ . 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.



**Рис. 11.** 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. 12.** Зависимости  $\ln K_{Г,C}$  от обратной температуры для адсорбции диэтилового эфира (ДЭ) и толуола на модифицированном кремнезёме с химически привитыми диметилсилоксановыми группами

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. 12 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 3

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

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

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

Дисперсию рассчитанного по уравнению значения  $Y_i$  определяют как

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

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
$\tau_S$	12,7	4,30	3,18	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26	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  $\Delta Y_i$ , 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  $Y_i$  ( $\Delta u_i$ ), 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  $\Delta u_i$ , 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  $\ln K_{Г,p}$  ( $y$ ) 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  $K_{Г,p}$ , внося эти данные в две колонки и задав в ячейках двух других колонок соответствующие формулы для расчёта  $\frac{1}{T}$  и  $\ln K_{Г,p}$ .)

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 «Закрывать» для некоторых версий «Excel»).

В результате проведённых действий на графике появится аппроксимационная

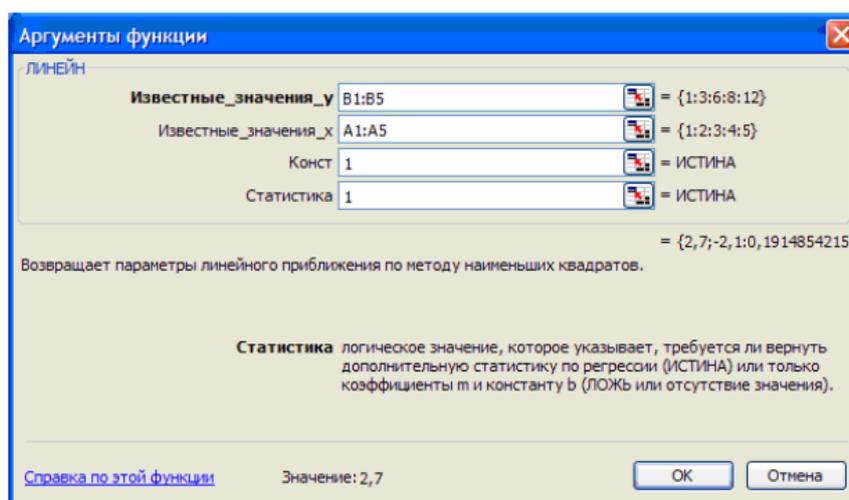
прямая, а также уравнение прямой и значение коэффициента корреляции  $R^2$ . Нажмите правой клавишей мыши на уравнение прямой. Задайте «Формат подписей данных»: в закладке «Число» выберите числовой формат «Числовой» и укажите необходимое число десятичных знаков с учётом количества значащих цифр в полученных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

Для вычисления дисперсий параметров прямой линии выполните следующие действия:

1) Выделите на листе «Excel» шесть свободных ячеек в формате  $2 \times 3$  (два столбца и три строчки), 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
	$R^2$		$S_Y$

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  $\pm \tau_S \cdot S_A \cdot R$ .