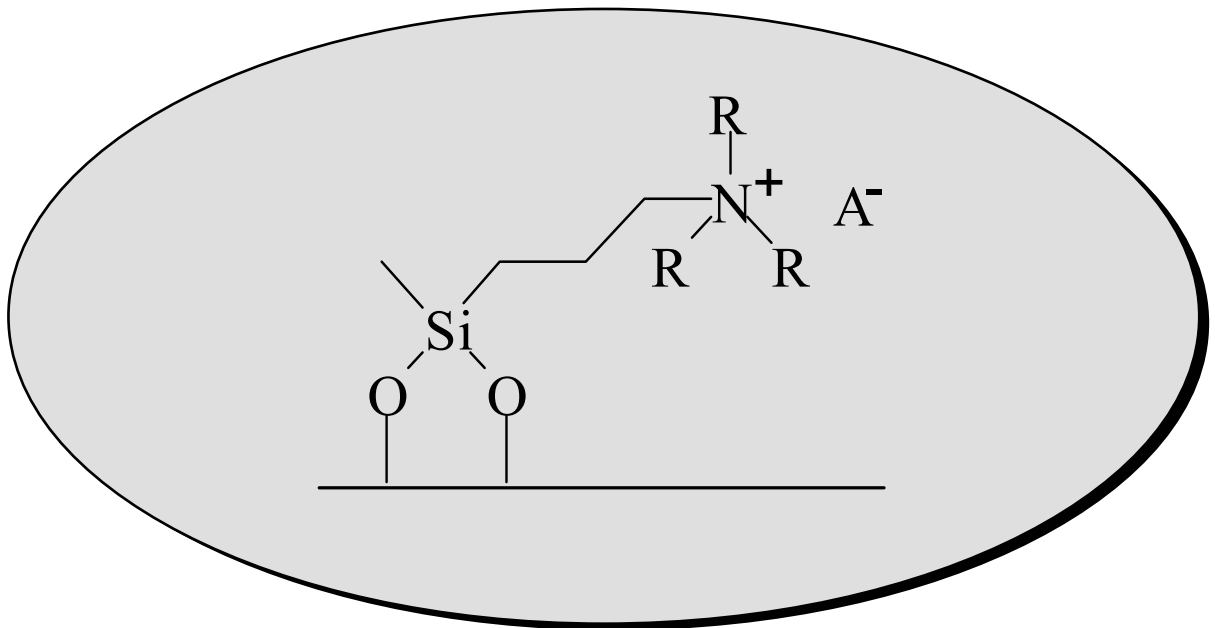


Ю. В. Холін

КІЛЬКІСНИЙ ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ  
АНАЛІЗ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ  
У ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ



Харків 2002

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна

**Ю . В . Холін**

**КІЛЬКІСНИЙ ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ  
АНАЛІЗ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ  
У ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ**

Навчальний посібник для студентів хімічного факультету

**Харків 2002**

УДК 541.183+541.49

Холін Ю.В. Кількісний фізико хімічний аналіз комплексоутворення у гетерогенних системах. – Харків: ХНУ, 2002. – 38 с.

У посібнику викладено теоретичні основи та розрахункові методи дослідження рівноваг комплексоутворення у гетерогенних системах. Значну увагу приділено спрощеним графічним та сучасним комп'ютерно орієнтованим методам визначення складу та констант стійкості комплексів. Наведено приклади використання описаних методів, надано питання для самоконтролю.

Для студентів хімічного факультету Харківського національного університету, що вивчають спеціальний курс „Кількісний фізико-хімічний аналіз”.

Рецензенти:

В. М. Зайцев, доктор хімічних наук, професор, зав. кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка;

Л. П. Логінова, доктор хімічних наук, зав. кафедри хімічної метрології Харківського національного університету ім. В. Н. Каразіна

Рекомендовано Методичною комісією хімічного факультету, протокол №1 від 05.09.2002 р.

© Ю.В.Холін, 2002

## Передмова

Майже кожний хімік час від часу зустрічається з необхідністю дослідити рівноваги у розчинах, сорбційні чи екстракційні рівноваги та визначити стехіометричний склад, фізико-хімічні й термодинамічні характеристики комплексів, що утворюються. Як правило, ці відомості цікавлять хіміка для вибору оптимальних умов визначення, маскуванню, концентрування чи розділення реагентів або для пошуку кореляцій «склад – стійкість». Термодинамічними характеристиками досліджуваних процесів зазвичай є константи рівноваги.

Існують два принципово відмінні способи, придатні для визначення складу й констант стійкості комплексів. Один – це ідентифікація всіх реагентів, що присутні у досліджуваній системі й визначення рівноважної концентрації кожного з них. Для рівноваг комплексоутворення у розчинах класичним зразком такого підходу слугує робота Н. Б'єррума, який спромігся окремо виділити з рівноважної системи кожний з шести комплексів  $[\text{Cr}(\text{SCN})_i]^{(3-i)+}$ ,  $i = 1, 2, \dots, 6$ , та виміряти їх вихід. Після цього розрахунок констант стійкості вже здійснювався майже автоматично. Але на практиці використовують, переважно, інший спосіб визначення складу та стійкості комплексів – кількісний фізико-хімічний аналіз (КФХА), порівняно некоштовний та універсальний засіб дослідження.

Деякі історики науки стверджують, що фізико-хімічний аналіз винайшов Архимедом. У практику визначення стехіометричного складу речовин у рівноважних системах цей метод впровадив Д. І. Менделєєв. Пізніше було всебічно розвинуто зусиллями М. С. Курнакова та його наукової школи. Кількість сортів і стехіометричний склад реагентів визначають, аналізуючи обрану властивість (густину, електропровідність, показник заломлення тощо) рівноважної системи залежно від її початкового складу. Розділ фізико-хімічного аналізу, в якому одночасно зі стехіометричним складом реагентів знаходять їх термодинамічні характеристики, одержав назву кількісного фізико-хімічного аналізу. Хоча застосування КФХА почалося понад 100 років тому, в окрему наукову дисципліну він виділився порівняно пізно. Великий внесок у становлення методу, його розвиток й застосування для дослідження комплексоутворення у розчинах зробили вітчизняні вчені – академік А. К. Бабко, академік К. Б. Яцимирський, проф. Ю. Я. Фіалков, проф. М. П. Комарь, проф. О. А. Бугаєвський.

У цьому посібнику відібрано та докладно прокоментовано найважливіші способи обробки первинних експериментальних даних засобами КФХА. Головну увагу приділено досить простим графічним методам, які й до цього часу широко використовуються при вивченні рівноважних систем. Застосування кожного розрахункового прийому ілюструється прикладами.

Побудова моделі складної рівноважної системи нагадує розпитування детективної загадки: за неповними, іноді й зашумленими даними слід достовірно відновити події, що відбувалися. І якщо Шерлок Холмс міг розраховувати лише на найпростіші допоміжні засоби та вимірювальні інструменти, сучасні детективи володіють великим арсеналом технічних засобів. Так і у дослідників складних рівноважних систем тепер є нові інструменти, яких наші попередники були позбавлені. Важливіший з них – це комп'ютерно орієнтовані методи, що змінили не лише розрахункову схему, але й саму методологію обробки результатів вимірювань. У практику дослідження складних рівноваг увійшли сучасні програми, що реалізують різноматні засоби аналізу даних. Тому у посібнику наведено засади визначення параметрів рівноваг за допомогою комп'ютерно орієнтованих розрахункових методів.

Дослідження рівноваг у розчинах вже стало рутинною задачею, корисні прийоми й засоби описані у багатьох прекрасних посібниках й монографіях. Цього не можна сказати про гетерогенні системи, в першу чергу сорбційні, які привертають сьогодні зростаючу увагу. З цієї причини у посібнику основна увага зосереджена на сорбційних та екстракційних процесах.

Посібник призначений для студентів хімічного факультету, що вивчають курс „Кількісний фізико-хімічний аналіз”.

## 1. Термодинамічні основи опису сорбції на поверхні твердих матриць

Спочатку нагадаємо деякі визначення.

**Сорбція** – процес концентрування компонента розчину на поверхні розділу розчин / тверде тіло або в об'ємі сорбента.

**Сорбтив** – частинка (іон, молекула) у розчині, яка здатна концентруватися на поверхні сорбента.

**Сорбат** – частинка, яка зв'язана з поверхнею сорбента.

**Адсорбція** – 1) кількість речовини сорбата, зконцентрованою у приповерхневому шарі сорбента; 2) процес концентрування компонента розчину поверхнею сорбента.

Поняттю “комплекс” фахівці з комплексоутворення у розчинах дали досить широке визначення. Слідуючи акад. А.К. Бабку та Ф. і Х. Россоті, **комплексом** можна назвати “форму, утворену асоціацією двох чи більшої кількості простих форм, кожна з яких може існувати незалежно” [1]. Це визначення можна поширити і на сорбційні системи: **адсорбційний комплекс** – продукт взаємодії сорбтива з активними центрами сорбента, який відрізняється за своїми властивостями від вихідних компонентів та знаходиться з ними у рівновазі.

Задача термодинамічного аналізу – визначання констант стійкості та інших термодинамічних параметрів адсорбційних комплексів за даними адсорбційних експериментів. Перш ніж розглянути експериментальні основи дослідження адсорбційних комплексів та методи визначення їх складу та термодинамічної стійкості, нам доведеться обговорити деякі особливості у термодинамічному описі адсорбційних систем, пов'язані з виникненням нового типу матеріалів – кремнеземів з ковалентно закріпленими на поверхні лігандами.

Хімічна модифікація поверхні оксиду приводить до появи нової хімічної індивідуальності, властивості якої не можна представити як суму характеристик вихідного оксиду та модифікатору. Це означає, що, описуючи зв'язування частинок сорбтива М активними центрами поверхні модифікованого оксиду (як правило, такими центрами виступають прищеплені ліганди Q), **за термодинамічні (Гібсівські) компоненти**

*системи<sup>1</sup> слід обрати розчинник, сорбтив M та надмолекули сорбента, що містять певну кількість речовини оксиду і прищепленого ліганда.*

Треба звернути увагу на те, що серйозною помилкою було б вважати такими компонентами оксид–носій та прищеплений ліганд, оскільки у випадку комплексоутворюючого кремнезему варіювати співвідношення кількостей речовини кремнезему та ліганда неможливо.

?1 Які речовини можуть бути обраними за термодинамічні компоненти при описі сорбції  $\text{CoCl}_2$  з водно-метанольного розчину (об'ємна частка спирту 50 %) силікагелем, на поверхню якого прищеплено етилендіамін у концентрації 0.20 ммоль/г?

?2 Визначте термодинамічні компоненти сорбційної системи для випадку, коли розглядається сорбція  $\text{CuCl}_2$  з розчину в ацетонітрилі силікагелем, на поверхні якого адсорбційно закріплено діетилентриамін у концентрації 0.10 ммоль/г.

В термодинаміці розрізняють два тлумачення терміну адсорбція. У більш широкому сенсі адсорбцію розуміють як сукупність процесів та явищ, які спричиняють зміну концентрації (як правило, концентрування) якогось з реагентів поблизу межі розділу фаз. У вузькому сенсі адсорбція – це кількісна характеристика цього концентрування. В цьому посібнику ми зазвичай вживаємо термін “адсорбція” саме в останньому розумінні.

Нехай на поверхні кремнезему закріплено функціональну групу Q, причому концентрація груп складає  $t(Q)$  моль/кг сорбента. У найпростішому випадку, вимірюючи ізотерму адсорбції сорбтива M, здійснюють експеримент за методом окремих наважок: наважки КХМК масою  $a$ , кг, приводять у контакт з точно відомим об'ємом ( $V$ , л) розчину M (початкова концентрація M становить  $t(M)$  моль/л) і вимірюють залишкову (рівноважну) концентрацію M у розчині  $[M]$ . Отже, ми маємо справу з процесами, які відбуваються на межі розділу фаз рідкий розчин – тверде тіло, тобто підлягають обговоренню у межах одного з термодинамічних методів, розроблених для опису поверхневих явищ. До цього часу відомо лише дві групи таких методів: метод надлишків Гібса та метод шару кінцевої товщини.

---

<sup>1</sup> Термодинамічними компонентами вважають такі речовини, які можна ввести у систему незалежно одну від одної і кількості речовини яких однозначно визначають рівноважні активності усіх присутніх у системі речовин.

За Гібсом, адсорбція ( $\Gamma$ ) – це *надлишкова* величина. Для того щоб за експериментальними даними розрахувати адсорбцію  $\Gamma$ , вдаються до розгляду двох систем: реальної адсорбційної та уявної системи порівняння, у якій явище адсорбції  $M$  не відбувається. Система порівняння – звичайний для термодинаміки гіпотетичний об'єкт (таким же гіпотетичним є, наприклад, стандартний стан розчиненої речовини у розчині). Система порівняння повністю відповідає адсорбційній системі, але за одним важливим винятком: в уявній системі замість реальної міжфазної межі фази розділяє математична поверхня. Конкретизуємо слово "відповідає": температури, тиски, об'єми реальної та уявної систем збігаються, однакові й значення хімічних потенціалів реагентів в об'ємах фаз обох систем. Зауважимо, що об'єм розчину у системі порівняння має збігатися з об'ємом розчину у реальній адсорбційній системі за умов *рівноваги* ( $V^p$ ). Між системами існують і дві відмінності. По-перше, у системі порівняння математична поверхня, що розділяє фази, позбавлена товщини. По-друге, у системі порівняння властивості фаз залишаються незмінними до самої поверхні розділу (в реальній системі, зрозуміло, між двома фазами наявна більша чи менша неоднорідна протяжна зона). Таким чином, в обох системах відрізняються локальні концентрації сорбтива  $M$  у напрямку вісі  $z$ , перпендикулярної поверхні розділу (рис. 1).

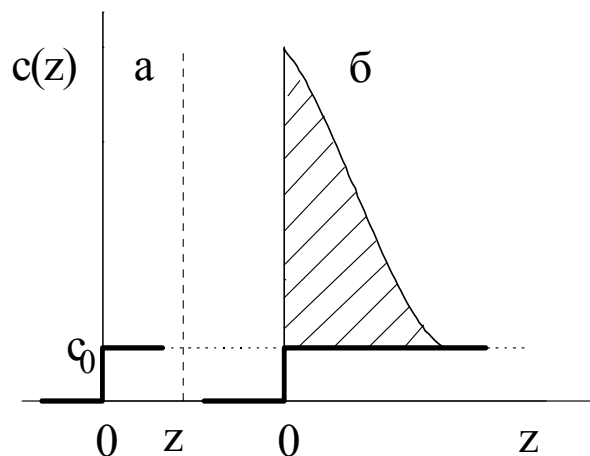


Рис.1. Система порівняння (а) та реальна сорбційна система (б) у методі надлишків Гібса. Заштрихованна площа пропорційна адсорбції за Гібсом.

Положення поверхні розділу у системі порівняння (точка 0 на рис. 1.1), взагалі кажучи, можна обрати досить довільно. Проте його домовились обирати таким чином, щоб *адсорбція адсорбента дорівнювала нулю*. Отже, за Гібсом адсорбція компоненту розчину  $M$  на 1 кг адсорбента визначається як



$$\Gamma = \frac{V^p}{a} \int_0^{\infty} [c(Z) - c_0] dz, \quad (1)$$

де  $a$  – маса адсорбента. Визначення адсорбції як надлишкової величини створює можливість появи як додатних, так і від’ємних значень  $\Gamma$ . Наприклад, у системі хімічно модифікований кремнезем – розчин сорбтива  $M$  адсорбція  $M$ ,  $\Gamma(M)$ , буде додатною величиною, проте адсорбція розчинника,  $\Gamma(\text{Solv})$ , може приймати будт-які, зокрема, і від’ємні, значення. Внаслідок надлишкового характеру  $\Gamma$  в методі Гібса позбавлені змісту концентрації, а величина  $\Gamma$  не може характеризувати склад приповерхневого шару сорбента.

Альтернативний підхід розглядає адсорбцію як повний вміст речовини у шарі кінцевої товщини. Вважають, що адсорбційна система складається з трьох фаз: внутрішнього об’єму сорбента, властивості якого при адсорбції не змінюються, однорідної рідкої фази та неоднорідного адсорбційного шару (шару кінцевої товщини, АШ)<sup>2</sup>. Проведення меж між областями видається досить довільним. Адсорбція  $X$  визначають як

$$X = \frac{V}{a} \int_{z_1}^{z_2} c(z) dz, \quad (2)$$

де  $c(z)$  – концентрація  $M$  в адсорбційному шарі, яка змінюється вздовж нормалі ( $z$ ) до поверхні сорбента,  $z_1, z_2$  – положення меж шару (рис. 2). Очевидно, що  $X$  залежить від того, як проведено межі АШ. Чим далі від поверхні проведено зовнішню межу  $z_2$ , тим більшими є об’єм АШ і величина  $X$ . Така невизначеність – недолік методу, який ускладнює його застосування. Разом з тим,  $X$  надає кількісну оцінку складу приповерхневого шару.

З’ясуємо, як співвідносяться обидва визначення адсорбції з величинами, які одержують в адсорбційному експерименті. Наважку сорбента приводять у контакт с певним об’ємом розчину ( $V$ ) з концентрацією сорбтива  $M$ , що дорівнює  $t(M)$  моль/л. Після встановлення рівноваги вимірюють рівноважну концентрацію  $[M]$  у розчині. За результатами експериментів обчислюють адсорбцію  $M$  на одинці маси сорбента:

---

<sup>2</sup> Оскільки адсорбційний шар, на відміну від інших фаз, не є макроскопічним утворенням (його не можна ізолювати) і не є однорідним, його, щоб підкреслити особливі властивості, іноді називають псевдофазою.

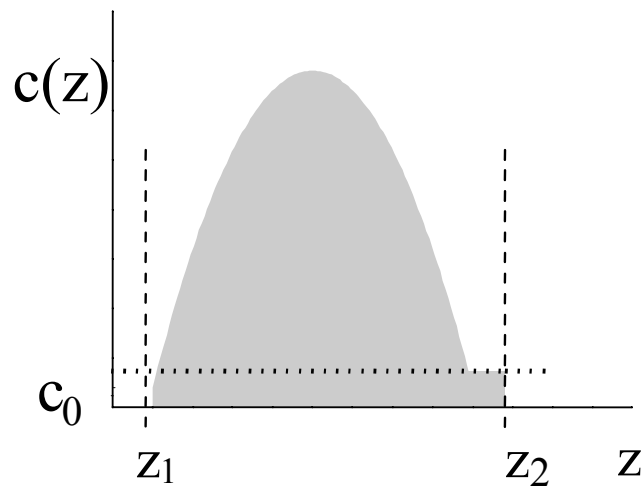


Рис.2. Визначення адсорбції (X) у методі шару кінцевої товщини.

$$g(M) = \frac{\{t(M) - [M]\} \cdot V}{a} \quad (3)$$

Адсорбція  $g$  – надлишкова величина. Але система порівняння відрізняється від тієї, що застосовується у методі Гібса. В нашому випадку систему порівняння обрано такою, що об'єм розчину у ній дорівнює об'єму вихідного розчину (а не об'єму розчину у реальній сорбційній системі *за умов рівноваги* ( $V^P$ ), як це передбачає метод Гібса). Отже, різниця між  $g$  та  $\Gamma$

$$g - \Gamma = (V^P - V)[M] / a. \quad (4)$$

Хімічно модифіковані аморфні оксиди – ненабрякаючі сорбенти; їх об'єм у процесі взаємодії з розчинами  $M$  залишається практично незмінним; звичайно адсорбцію здійснюють з розведених розчинів, об'єм яких при реакціях змінюється мало. Тому і відмінність вимірюваної величин  $g$  і  $\Gamma$  є невеликою, хоча одержати числові оцінки досить важко.

Невеликою буде і відмінність  $g(M)$  від  $X$ :

$$g(M) - X = \frac{(V^{\text{розчин}} - V) \cdot [M]}{a}, \quad (5)$$

де  $V^{\text{розчин}}$  – рівноважний об'єм фази гомогенного розчину за винятком об'єму, що увійшов до АШ. Різниця між  $g(M)$  та  $X$  тем менше, чим нижче рівноважна концентрація  $[M]$  у розчині і чим більш вузькою є фізично неоднорідна міжфазна межа.

Важливою характеристикою сорбційного процесу є *коефіцієнт розподілу* сорбату між фазами сорбента та розчина, який легко розрахувати, визначивши сорбцію  $g(M)$ :

$$D = \frac{g(M) \text{ моль/г}}{[M^{\text{розчин}}] \text{ моль/л}} \quad (6)$$

Таким чином, 1) експериментальна величина адсорбції  $g(M)$  є надлишковою величиною; 2) за фізичним змістом вона відрізняється від Гібсівської адсорбції  $\Gamma$  та від повного вмісту  $X$ ; 3) при сорбції на твердих ненабрякаючих сорбентах з розведених розчинів розходження між числовими значеннями  $g(M)$ ,  $\Gamma$  та  $X$  малі. Як результат, експериментальну величину  $g(M)$ , можна, залежно від мети дослідження, тлумачити і як надлишкову адсорбцію  $\Gamma$ , і як повний вміст  $X$ .

Вибір термодинамічної мови визначається тим, що адсорбційні комплекси – реально існуючі форми, що ідентифікуються спектральними методами і мають певний стехіометричний склад. Оскільки вже при визначенні цього складу ми вимушені оперувати кількостями речовини реагентів, більш прийнятним є метод шару кінцевої товщини, яким ми і будемо надалі користуватися.

У фізичній хімії поверхневих явищ часто користуються “методом моношарової адсорбції”. Вважають, що рідку та тверду фази розділяє площина, на якій знаходиться певна кількість адсорбційних центрів. За рахунок взаємодії з ними відбувається зв’язування частинок сорбтива. Сорбція може відбуватися доти, доки залишаються вільні центри і не досягнута максимальна сорбційна ємність (моль/г). Як ви вважаєте, “метод моношарової адсорбції” є різновидом підходу, що ґрунтується на методі Гібса, або належить до підходу, який розглядає адсорбцію як повний вміст сорбату у шарі кінцевої товщини?

## 2. Вимірювання ізотерм адсорбції

### 2.1. Вибір концентрації сорбтива

Можна назвати декілька можливих причин *явища* адсорбції:

- хемосорбція за счет утворення хімічних зв’язків частинок сорбтива  $M$  з функціональними групами  $Q$ ;

- фізична та хімічна адсорбцію за рахунок взаємодії М із поверхневими групами оксидної матриці (наприклад, у випадку хімічно модифікованих кремнеземів на поверхні звичайно наявні залишкові силанольні групи);
- фізична адсорбція за рахунок неспецифічних міжмолекулярних взаємодій.

Для точного визначення складу і констант стійкості адсорбційних комплексів необхідно, щоб зміна концентрацій реагентів за рахунок процесу комплексоутворення набагато перевищувала як внесок інших факторів у зв'язування сорбтива М, так і рівень експериментальних похибок визначення початкових і рівноважних концентрацій реагентів. Також необхідно, щоб реакція комплексоутворення давала високий вихід продукту, але відбувалась не настільки повно, щоб залишкову (рівноважну) концентрацію [М] не можна було б визначити з високою точністю (умова неповноти зв'язування М відрізняє методики дослідження сорбційних рівноваг від процедур сорбційного концентрування, що мають на меті максимальне вилучення М з розчину).

Вважають, що для фізико-хімічних досліджень перспективні ізотерми адсорбції, виміряні при варіюванні початкової концентрації сорбтива у розчині,  $t(M)$  моль/л, в інтервалі

$$0.1 \cdot \{n(Q) / V\} < t(M) < 2 \cdot \{n(Q) / V\}, \quad (7)$$

де  $n(Q)$  – кількість речовини центрів зв'язування (прищеплених лігандів), моль.

## 2.2. Вимірювання ізотерм адсорбції у статичному режимі

Найпростіший метод експериментального дослідження сорбції – *метод окремих наважок*. В цьому методі точно відомі наважки сорбента приводять у контакт з точно вимірним об'ємом розчину сорбтива відомої концентрації і після досягнення системою стаціонарного стану реєструють залишкову концентрацію М у розчині, [М]. Як правило, експеримент здійснюють за двома схемами:

а) змінюють початкові концентрації сорбтива  $t(M)$  при сталих масах наважки сорбента і об'ємах розчину або

б) змінюють маси наважок при сталих початкових концентраціях сорбтива і об'ємах розчину.

Для реєстрації залишкових концентрацій  $M$  у розчині,  $[M]$ , найчастіше вживають методи спектрофотометрії, об'ємного аналізу чи іонометрії.

У ситуаціях, коли у досліджуваній системі, окрім комплексоутворення, відбуваються протолітичні процеси за участю закріплених лігандів, властивостями рівноважної системи, чутливими до утворення комплексів, є не лише  $[M]$  чи  $g(M)$ , але й  $pH$  розчину. В такому разі до переліку змінних додаються і початкові концентрації сильної кислоти (лугу),  $t(H^+)$ , в системі, а до набору рівноважних властивостей, окрім  $[M]$ , включають і  $pH$ . Можливі умови організації експерименту наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Можливі умови дослідження хемосорбції компонентів розчинів на поверхні хімічно модифікованих оксидів

№	Сталі характеристики	Змінні характеристики	Властивості, що реєструються
1	наважки сорбента; об'єми розчинів	$t(M)$	$[M]$ або $pM$
2	наважки сорбента; об'єми розчинів	$t(M)$	$g(M)$
3	об'єми розчинів; $t(M)$	наважки сорбента	$[M]$ або $pM$
4	об'єми розчинів; $t(M)$	наважки сорбента	$g(M)$
5	наважки сорбента; об'єми розчинів	$t(M), t(H^+)$	$[M]$ ( $pM$ ) та $pH$
6	наважки сорбента; об'єми розчинів	$t(M), t(H^+)$	$pH$

Іноді трапляються випадки, коли стійкість адсорбційного комплексу низька, тобто в усьому експериментально досяжному інтервалі варіювання початкових концентрацій реагентів сорбується лише декільтка відсотків від початкової кількості речовини сорбтива. Тоді у чисельнику формули (3) з'являється мала різниця двох близьких величин, а значення адсорбції  $g(M)$  набувають неприпустимо великих похибок. В цьому разі відмовляються від вимірювання  $[M]$  і вдаються до безпосереднього оцінювання  $g(M)$ . Для цього відокремлюють сорбент від розчину, повністю десорбують  $M$  і визначають кількість його речовини за допомогою

придатної аналітичної методики. На перший погляд може здатися, що виконання декількох додаткових препаративних та аналітичних операцій, спричиняє втрату точності: кожна експериментальна операція призводить до накопичення похибок. Дійсно, відносна похибка визначення  $g(M)$  може і перевищувати похибку вимірювання  $[M]$ . Але сумарна похибка визначення адсорбції  $g(M)$  при традиційному способі розрахунку адсорбції (за виміряними  $[M]$ ) вище.

Якщо дослідженню підлягає **сорбція з водних розчинів, в систему слід додатково вводити сильний електроліт** ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$  тощо) у концентрації, яка щонайменше у 10 разів перевищує концентрацію сорбтива. Додавання сильного електроліту, який не бере участі у хімічних реакціях, має на меті стабілізувати коефіцієнти активності компонентів розчину та зменшити вплив електростатичних взаємодій, що виникають внаслідок адсорбції іонів на поверхні сорбента.

У випадку, коли сорбційна система досягає стаціонарного<sup>3</sup> стану швидко (протягом 10 хвилин чи швидше), метод окремих наважок зручніше замінити на **метод титрування однієї наважки**. Як правило, до точно зваженої наважки сорбента додають відомий об'єм розчину, що містить точно визначені кількості речовини  $M$  і фонового електроліту, і титрують розчином кислоти, лугу або іншого реагенту, реєструючи у кожній точці кривих титрування значення обраної властивості рівноважної системи ( $\text{pH}$ ,  $\text{pM}$  тощо). Основними джерелами експериментальних похибок стають похибки у вимірюванні об'єму титранту і величини вимірюваної властивості.

?4 Досліджено адсорбцію  $\text{CuCl}_2$  з розчину в ацетонітрилі силохромом, хімічно модифікованим  $N$ -бензоїлфенілгідроксил-аміном ( $t(Q) = 2.65 \cdot 10^{-5}$  моль/г). Наважки сорбента 0.100 г, об'єми розчинів 0.025 л. За даними табл. 2 розрахуйте адсорбцію  $\text{CuCl}_2$  та коефіцієнти його розподілу між фазами сорбента і розчину. Побудуйте графіки залежностей  $g(\text{CuCl}_2)$  і

---

<sup>3</sup> Навіть якщо концентрація сорбтиву у розчині вже ж часом не змінюється, це не доводить, що вся сорбційна система досягла стану рівноваги. Це відбувається з тієї причини, що при контакті твердого сорбента з рідким розчином рівновага поверхня сорбента – розчин досягається досить швидко, але рух самого сорбента до рівноважного стану може бути надзвичайно повільним. Тому обережніше вживати термін “стаціонарний”, а говорячи про “рівноважний стан” мати на увазі, що рівновага встановилася між фазою розчину і поверхнею сорбента, який може знаходитися не у рівноважному, а у стаціонарному стані.

D від початкової ( $t(\text{CuCl}_2)$ ) та рівноважної ( $[\text{CuCl}_2]$ ) концентрацій сорбтива.

Таблиця 2. Результати вивчення сорбції  $\text{CuCl}_2$

$t(\text{CuCl}_2)$ , мкмоль/л	$[\text{CuCl}_2]$ , мкмоль/л
66.6	38.5
133.0	95.3
199.8	142.5
266.4	189.0
333.0	252.4
532.8	445.9
666.0	580.9

?5 Досліджено сорбцію іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на аеросилі з прищепленим на поверхню н-пропіламіном ( $t(Q) = 1.70 \cdot 10^{-4}$  моль/г). Наважки сорбента 0.100 г, об'єми розчинів 0.025 л, початкова концентрація  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$   $t(\text{Cu}^{2+}) = 3.85 \cdot 10^{-4}$  моль/л, фоновий електроліт  $\text{KNO}_3$  у концентрації 0.10 моль/л. Добавками хлороводневої кислоти змінювали рН розчину в інтервалі 6.0 – 6.5. За даними табл. 3 розрахуйте адсорбцію  $\text{Cu}^{2+}$ , коефіцієнти розподілу D і побудуйте графіки залежностей  $g(\text{Cu}^{2+})$  та D від рН.

Таблиця 3. Результати вивчення сорбції  $\text{Cu}^{2+}$

No	рН	$[\text{Cu}^{2+}]$ , моль/л
1	6.50	$4.38 \cdot 10^{-5}$
2	6.48	$4.62 \cdot 10^{-5}$
3	6.44	$4.84 \cdot 10^{-5}$
4	6.43	$5.53 \cdot 10^{-5}$
5	6.35	$5.98 \cdot 10^{-5}$
6	6.25	$7.68 \cdot 10^{-5}$
7	5.99	$1.45 \cdot 10^{-4}$

### 2.3. Вимірювання ізотерм адсорбції у динамічному режимі

Альтернативною статичним способом вимірювання ізотерм адсорбції є фронтальна рідинна хроматографія, перш за все у мікроколоночному варіанті (високоєфективна рідинна хроматографія, ВЕРХ).

Розглянемо застосування фронтального варіанту ВЕРХ на прикладі конкретного дослідження.

**Стаціонарна фаза** – силікагель СГ 60 (питома поверхня 300 м<sup>2</sup>/г, діаметр частинок 40-100 мкм), хімічно модифікований амінодифосфоновною кислотою (АДФК) у концентрації 0.56 ммоль/г сорбента. Насипна густина сорбента – 1.300 г/см<sup>3</sup>, істинна густина сорбента, змоченого водою (за даними пікнометричних вимірювань) – 1.908 г/см<sup>3</sup>.

**Рухома фаза** – водні розчини хлориду купруму (II) з початковими концентраціями ( $c_{\text{Cu}}^0$ ) від 0.790 до 78.6 ммоль/л, підкислені хлороводневою кислотою.

**Прилад** – мікроколоночний рідинний хроматограф «Міліхром-1А» з УФ-детектором зі змінною довжиною хвилі у діапазоні 190–360 нм.

**Хроматографічна колонка** – розмір (64 × 2) мм, заповнення сорбентом – рідинним суспензійним методом.

**Умови вимірювань** – температура (20±1) °С, швидкість потоку елюента 50 мкл/хв. При вимірюванні хроматограм реєстрували покази детектору (величини відносних світлопоглинань елюенту при заданій довжині хвилі, А) через рівні проміжки часу, що відповідали об'ємам елюенту 5 або 10 мкл. Після насичення колонки хлоридом купруму(II) його надлишок вилучали водою до постійного нульового значення світлопоглинання. Сорбований на колонці CuCl<sub>2</sub> елюювали децимолярним розчином хлороводневої кислоти у колбу для титрування і визначали комплексометричним титруванням. При елююванні одночасно записували десорбційну хроматограму.

**Градування детектора** – спектрофотометричний детектор градуювали, вимірюючи при 260 нм та 200 нм світлопоглинання водних розчинів CuCl<sub>2</sub> з концентраціями в інтервалі (2 – 80) ммоль/л; розчини підкислювали хлороводневою кислотою. Градувальні розчини вводили у ячейку детектора через капіляр, від'єднаний від колонки.

**Первинні експериментальні дані** – фронтальні криві насичення (рис. 3), яким властиве звичайне загострення фронту з підвищенням концентрації CuCl<sub>2</sub>.

### **Обробка хроматограм**

**I. Визначення вільних об'ємів хроматографічних систем ( $V_0$ ) при різних концентраціях CuCl<sub>2</sub>.** Звичайно вважають, що

$$V_0 = V_{01} + V_k, \quad (8)$$

де  $V_{01}$  – вільний об'єм колонки, заповненої сорбентом;  $V_k$  – об'єм капіляра, який з'єднує колонку з ячейкою детектора. Величину  $V_{01}$  визначають



статичним методом, зважуючи колонку з сорбентом, заповнену розчинниками різної густини. Наприклад, колонка з сорбентом, заповнена розчинником з густиною  $\rho_1$  має масу  $m_1$ :

$$m_1 = m_{\text{сорб}} + \rho_1 \cdot V_{01}, \quad (9)$$

а колонка, заповнена розчинником з густиною  $\rho_2$  – масу  $m_2$ :

$$m_2 = m_{\text{сорб}} + \rho_2 \cdot V_{01}, \quad (10)$$

де  $m_{\text{сорб}}$  – маса сорбента в колонці. Звідси легко визначити  $V_{01}$ :

$$V_{01} = (m_2 - m_1) / (\rho_2 - \rho_1). \quad (11)$$

За даними вимірювань для пар розчинників вода–метанол, вода–хлороформ знайдено:  $V_{01} = 0.150$  мл. Об'єм капіляра  $V_k$  визначала за бульбочкою повітря, з'єднуючи капіляр з інжектором шприца насосу при швидкості елюенту 5 та 20 мкл/мин. При об'ємі капіляру  $V_k = 0.016$  мл геометричний вільний об'єм хроматографічної системи  $V_0 = 0.166$  мл, а маса сорбента в колонці

$$m_{\text{сорб}} = (L \cdot \pi \cdot r^2 - V_{01}) \times \rho_s = 0.0973 \text{ г}, \quad (12)$$

де  $L$  і  $r$  – довжина та радіус колонки відповідно, см;  $\rho_{\text{сорб}}$  – густина сорбента, г/см<sup>3</sup>. Але зі збільшенням концентрації сорбтива в елюенті вільний об'єм  $V_0$  може змінюватися. Про зміну  $V_0$  свідчить наближення об'ємів елюентів, що відповідають проскоку  $\text{CuCl}_2$  до детектора (у цій точці фронтальні криві починають підійматися) (див. значення  $V_p$ , мл, у табл. 4) до величини геометричного об'єму хроматографічної системи. Щоб точно знайти значення  $V_0$  при високих концентраціях  $\text{CuCl}_2$ , виміряли фронтальні криві насичення при 206 нм (при цій довжині хвилі світло поглинають хлорид-іони).

## II. Визначення кількості речовини сорбованої $\text{Cu(II)}$ та коефіцієнтів розподілу $\text{Cu(II)}$ між фазами.

Для кожного виміряного об'єму елюента  $V_x$ , мл, за даними градування знаходять відповідну концентрацію  $\text{CuCl}_2$  в елюенті, ммоль/л ( $c_{\text{Cu}}$ ) й розраховують кількість речовини сорбованого  $\text{Cu(II)}$ , мкмоль:

$$n_{\text{Cu}} = 10^3 \times \left\{ c_{\text{Cu}}^0 (V_x - V_0) - \int_{V_0}^{V_x} c_{\text{Cu}} dV \right\}. \quad (13)$$

За цими даними, знаючи масу сорбента у колонці, легко знайти адсорбцію  $g(\text{Cu})$  та, за формулою (6), коефіцієнти розподілу  $\text{Cu(II)}$  між фазами. Кожна хроматограма надає інформацію для побудову цілої ізотерми адсорбції. У хроматографії, на додаток коефіцієнту розподілу  $D$ , що

визначається формулою (6), часто вживають й інший вид коефіцієнтів розподілу –  $D^{BERX}$ :

$$D^{BERX} = \frac{n_{Cu}}{V_s \cdot c_{Cu}}, \quad (14)$$

де  $V_s$  – об'єм сорбента, мл.

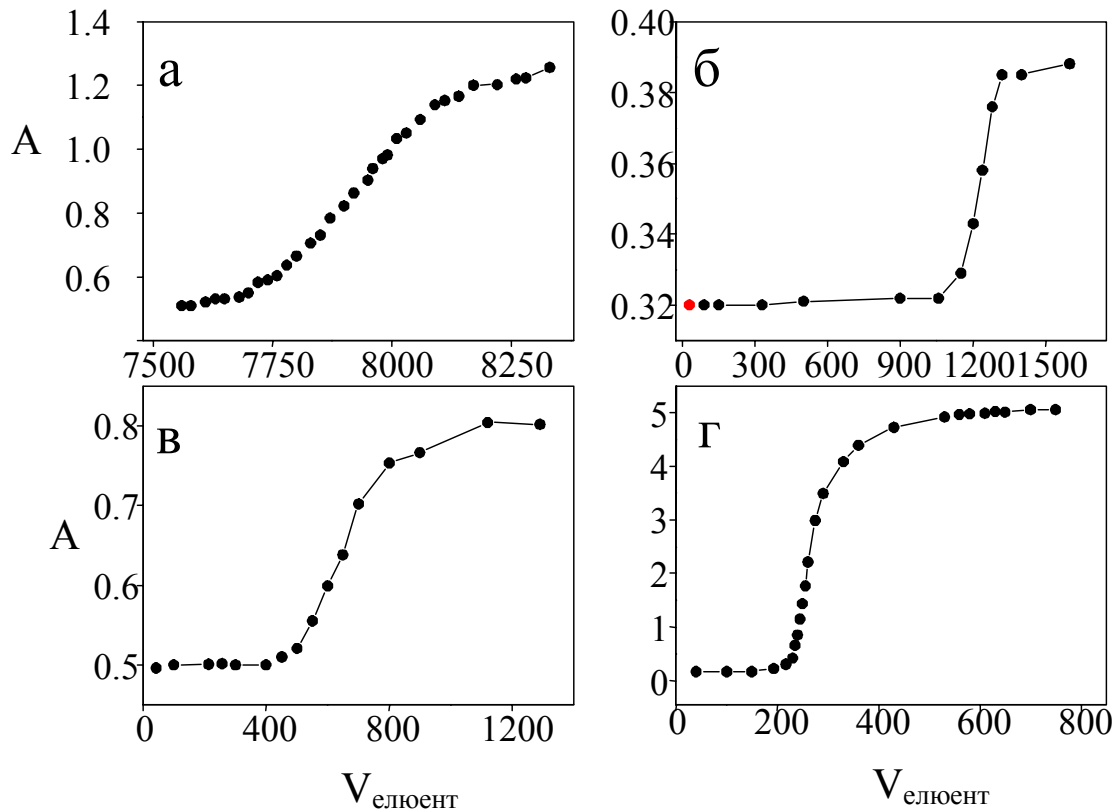


Рис. 3. Приклади фронтальних кривих насичення. Літери на кривих відповідають  $c_{Cu}^0$ , ммоль/л: а – 0.790; б – 3.96; в – 7.93; г – 39.6,  $V_{елюент}$  – об'єми елюента, мкл. Світлопоглинання елюента в детекторі (А) виміряно при довжинах хвиль 200 нм (а) та 260 нм (б–г).

Таблиця 4. Результати обробки фронтальних кривих насичення

Параметр	$c_{Cu}^0$ , ммоль/л				
	0.790	3.96	7.93	39.6	79.3
pH елюента	4.17	3.02	2.98	2.25	1.71
$V_n$ , мл	7.61	1.14	0.48	0.17	0.15
$V_0$	0.166	0.166	0.166	0.110	0.099
$D^{BERX}$	145	24	11	2.7	2.2
$D^{десорб}$	184	35	15	2.9	1.5

Для визначення параметрів адсорбції  $\text{CuCl}_2$  можна використати і дані методу десорбції (витіснення). В цьому методі  $\text{Cu(II)}$  десорбують хлороводневою кислотою, визначають  $n_{\text{Cu}}$  комплексонометричним і розраховують  $D^{\text{БЕРХ}}$  за формулою (14), ставлячи у знаменник відповідне значення  $c_{\text{Cu}}^0$  (табл. 4). Зрозуміло, що в цьому разі кожна хроматограма дає дані лише для одної точки ізотерми сорбції. Проте розрахунки за методом десорбції важливі з тієї причини, що можуть надати незалежне підтвердження обчисленим коефіцієнтам  $D^{\text{БЕРХ}}$  (табл. 4).

?6 За наведеною у табл. 5 залежністю показань детектора (А) від об'єму елюенту розрахуйте  $n_{\text{Cu}}$  та  $D^{\text{БЕРХ}}$  і побудуйте графік залежності  $n_{\text{Cu}}$  від  $c_{\text{Cu}}$ . За даними градування  $A = 0.128 \cdot c_{\text{Cu}}$ .

Таблиця 5. Залежність світлопоглинання елюенту у детекторі від об'єму елюенту.  $c_{\text{Cu}}^0 = 39.6$  мкмоль/мл

$V_x$ , мкл	A	$V_x$ , мкл	A
40	0.171	290	3.485
100	0.172	330	4.080
150	0.172	360	4.395
193	0.224	430	4.719
217	0.304	530	4.914
230	0.419	560	4.961
235	0.653	580	4.977
240	0.856	610	4.988
245	1.145	630	5.015
250	1.436	650	5.010
255	1.765	700	5.050
260	2.206	750	5.060
275	2.984		

### 3. Визначення складу і констант стійкості адсорбційних комплексів

У результаті виконання адсорбційних експериментів дослідник одержує залежність адсорбції або іншої, пов'язаної з нею величини, від початкового складу системи, так звану “залежність склад – властивість”. Тепер задача полягає в тому, щоби визначити число сортів, стехіометричний склад та константи стійкості продуктів реакцій у рівноважній системі. У загальній постановці ця задача є надзвичайно складною і з теоретичної, і з розрахункової точки зору й вимагає застосування спеціально розроблених потужних комп'ютерно орієнтованих розрахункових методів і програм. Але у випадку, коли утворюється лише один чи декілька видів адсорбційних комплексів, а ефекти енергетичної неоднорідності та латеральних взаємодій на поверхні сорбента відсутні (а часто трапляється і так!), застосовними стають прості графічні методи. Оволодіння ними у будь-якому разі є корисним, оскільки побудова й аналіз графічних залежностей завжди являє собою перший крок дослідження навіть при подальшому використанні ускладнених розрахункових процедур. Розглянемо ж найпростіші методи визначення складу і констант стійкості.

#### 3.1. Визначення складу комплексів графічними методами

Можливі два варіанта *методу насичення*. В одному варіанті, змінюючи початкову концентрацію сорбтива  $t(M)$ , вимірюють адсорбцію сорбтива  $g(M)$  (маса наважок сорбента і об'єми рідкої фази залишаються сталими). За даними вимірювань обчислюють *ступінь заповнення адсорбційних центрів* сорбатом

$$f = \frac{g(M)}{t(Q)}, \quad (15)$$

де  $t(Q)$  – питома концентрація сорбційних центрів (слід прослідкувати, щоб  $g(M)$  та  $t(Q)$  виражалися в однакових одиницях – моль/г чи моль/кг), і будують графік залежності  $f$  від співвідношення кількостей речовини сорбтива та адсорбційних центрів (наприклад, прищеплених лігандів)  $v = n(M) / n(Q)$  (рис. 4).

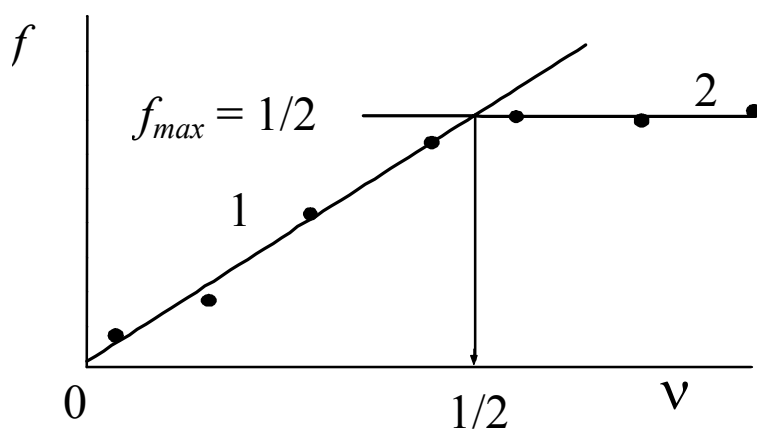


Рис. 4. Ідеальний варіант визначення складу комплексу  $M_1Q_{2i}$  методом насичення.

Співвідношення  $M$  та  $Q$  у комплексі визначають за величиною  $f_{max}$ , що відповідає гранично припустимому заповненню поверхні комплексами. Наприклад,  $f_{max} = 1$  спостерігається при утворенні адсорбційних комплексів складу  $MQ$ ,  $M_2Q_2$ , ...,  $M_1Q_i$ ; якщо  $f_{max} = 1/2$ , це є свідченням утворення на поверхності комплексів складу  $MQ_2$ ,  $M_2Q_4$  або, у загальному випадку,  $M_1Q_{2i}$ . Для підтвердження висновку про склад адсорбційного комплексу визначають величину абсциси точки перетину прямих 1 і 2 на рис. 4).

Метод насичення гарантує одержання надійної інформації лише тоді, коли утворюється єдиний стійкий комплекс (лінія 1 на рис. 5). Якщо сорбат слабо утримується на поверхні (термодинамічна стійкість комплексу низька), навіть при багатократних надлишках сорбтива  $M$  по відношенню до ліганду  $Q$  значення  $f$ , що відповідає складу комплексу, не досягається (лінія 2 на рис. 3). Якщо при варіюванні кількостей речовини  $M$  та  $Q$  утворюється низка комплексів, то метод насичення відкриває утворення лише одного комплексу – з найбільшим вмістом частинок сорбтива. Дійсно, вигляд залежності 2 на рис. 5 не дозволяє здогадатися, що в системі утворюється два типи комплексів.

Іншим засобом визначення складу комплексів є **метод молярних відношень**, вперше введений у дослідження рівноваг у розчинах ще на початку ХХ сторіччя Остромисленським та Жобом. Якщо у досліджуваній системі утворюється лише єдиний комплекс:



метод дозволяє визначити відношення стехіометричних коефіцієнтів  $q = b / a$  ( $q = 1$  відповідають комплексам  $MQ$ ,  $M_2Q_2$  тощо;  $q = 2$  – комплексам  $MQ_2$ ,  $M_2Q_4$  і так далі).

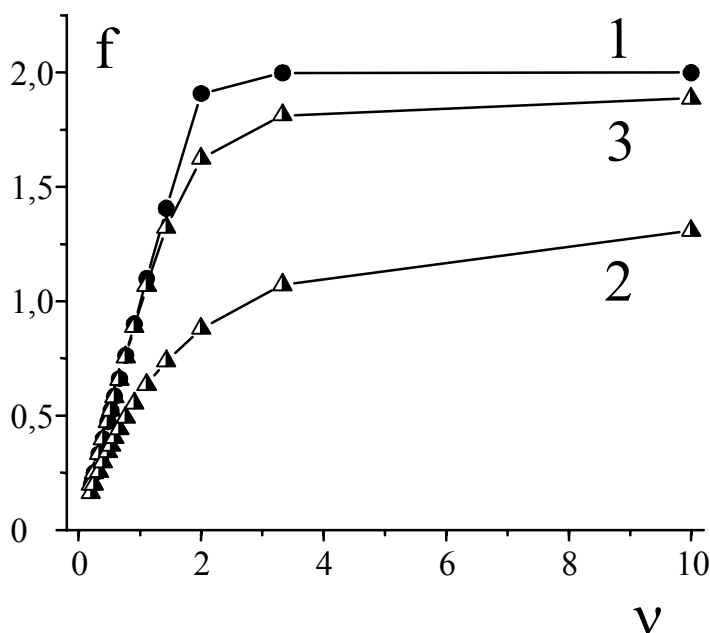


Рис. 5. Визначення складу комплексу  $M_{2i}Q_i$  методом насичення.  
 1 – Утворення єдиного стійкого комплексу, 2 – утворення єдиного, але слабого комплексу  $M_{2i}Q_i$ , 3 – утворення комплексу  $M_{2i}Q_i$  поряд з комплексом  $M_iQ_i$ .

Експериментально вимірюють адсорбцію  $g(M)$  за умов, коли сумарна кількість речовини  $M$  та  $Q$  залишається сталою, об'єм розчину не змінюється, а варіюванню підлягають маси наважок сорбента. Для кожної експериментальної точки визначаються величини

$$x = n(Q) / \{ n(Q) + n(M) \}. \quad (17)$$

За результатами вимірювань знаходять кількості речовини, які утриуються адсорбентом,  $n_{\text{сорб}} = g(M) \cdot a$ , і будують залежність  $n_{\text{сорб}}$  від  $x$ . На цій залежності спостерігається максимум при такому значенні  $x^*$ , що відповідає найбільшому виходу адсорбційного комплексу при стехіометричному співвідношенні кількостей речовини реагентів. За значенням  $x^*$  і визначають коефіцієнт  $q$ :

$$q = x^* / (1 - x^*). \quad (18)$$

Приклади залежностей  $n_{\text{сорб}}$  від  $x$  для випадку утворення стійкого комплексу  $MQ$  (лінія 1) та малостійкого комплексу (лінія 2) наведено на

рис. 6. Утворення комплексів іншого складу теж можна зафіксувати, аналізуючи залежність  $n_{\text{сорб}}$  від  $x$  (дивись, наприклад, графік 1 на рис. 7 для утворення комплексу складу  $\text{MQ}_3$ ).

Слід зауважити, що методу властиві і певні недоліки. Так, чим більше стехіометричні коефіцієнти, тим складніше розрізнити комплекси різного складу (табл. 6). Наприклад, знайшовши з експерименту значення  $x^* = 0.71$ , його однаково легко можна вважати ознакою утворення як комплексу  $\text{MQ}_2$ , так і  $\text{MQ}_3$ .

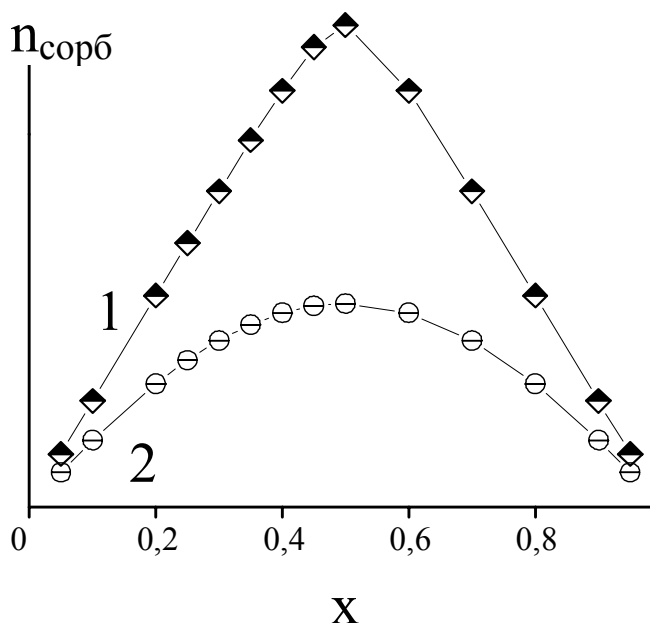


Рис. 6. Визначення складу комплексу  $\text{MQ}$  за методом молярних відношень. Пояснення див. у тексті.

Таблиця 6. Значення параметру  $x^*$  для комплексів різного складу.

Склад комплексу	$q$	$x^*$
$\text{M}_4\text{Q}$	0.25	0.20
$\text{M}_3\text{Q}$	0.33	0.25
$\text{M}_2\text{Q}$	0.5	0.33
$\text{MQ}$	1	0.50
$\text{MQ}_2$	2	0.67
$\text{MQ}_3$	3	0.75
$\text{MQ}_4$	4	0.80

Хоча за допомогою методу молярних відношень у деяких випадках і вдається відкрити існування не одного, а декількох видів комплексів, частіше цього зробити не можна. Наприклад, графіки 2, 3 на рис.7

відповідають утворенню адсорбційних комплексів  $MQ$  і  $MQ_2$  різної стійкості. За графіком 2 ще можна зробити висновок про домінування комплексу еквімолярного складу ( $x^* = 0.50$ ), а от положення максимуму на кривій 3 ( $x^* = 0.50$ ) не дає жодних натяків про склад продуктів взаємодії  $M$  з  $Q$ .

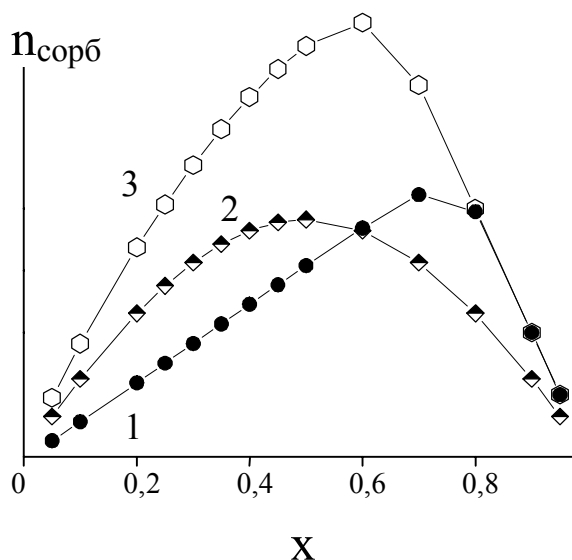


Рис. 7. Визначення складу комплексів за методом молярних відношень.  
1 –  $MQ_3$ , 2, 3 –  $MQ$  і  $MQ_2$ .

Таким чином, спрощені графічні методи визначення стехіометричного складу комплексів не є універсальними. На сучасному етапі розвитку фізичної хімії їх застосування вважають попереднім етапом досліджень, за яким настає черга комп'ютерно орієнтованих засобів. Деякі з цих засобів, які дозволяють одночасно знаходити і склад, і константи стійкості комплексів розглядатимуться у наступному розділі.

?7 Використовуючи дані, наведені у табл. 7, за допомогою методу насичення доведіть, що при сорбції  $CuCl_2$  з ацетонітрильного розчину на силохромі, хімічно модифікованому N-бензоїлфенілгідроксиламіном, утворюється комплекс з еквімолярним вмістом сорбтива і прищепленого ліганду. Питома концентрація ліганду  $t(Q) = 8.40 \cdot 10^{-5}$  моль/г, наважки сорбента 0.100 г, об'єми розчинів 0.025 л.

Таблиця 7. Результати вивчення сорбції  $CuCl_2$

$t(CuCl_2)$ , моль/л	$[CuCl_2]$ , мкмоль/л
$1.51 \cdot 10^{-4}$	38.5
$2.37 \cdot 10^{-4}$	95.28
$3.71 \cdot 10^{-4}$	142.5



$4.99 \cdot 10^{-4}$	189
$5.75 \cdot 10^{-4}$	252.4
$7.93 \cdot 10^{-4}$	445.9
$9.21 \cdot 10^{-4}$	580.9

### 3.2. Визначення констант стійкості комплексів дослідженням допоміжних функцій

Ступінь заповнення адсорбційних центрів сорбатом, який визначено формулою (15), можна використати для розрахунку константи стійкості комплексу MQ.

Нехай при адсорбції утворюється єдиний продукт складу MQ



а явище енергетичної неоднорідності сорбента та латеральні взаємодії частинок сорбату відсутні. Тоді концентраційна гетерогенна константа стійкості адсорбційного комплексу

$$\beta = \frac{[\overline{MQ}]}{[M] \cdot [\overline{Q}]}, \quad (20)$$

де рисками над формулами позначено питомі рівноважні концентрації центру адсорбції та адсорбційного центру. Звідси адсорбція

$$g(M) = \{t(M) - [M]\} \cdot V / a = [MQ] = \beta \cdot [M] \cdot [Q], \quad (21)$$

Враховуючи умови матеріального балансу

$$t(Q) = [Q] + [MQ] = [Q] \cdot (1 + \beta \cdot [M]), \quad (22)$$

ступінь заповнення адсорбційних центрів можна представити як

$$f = \frac{\beta \cdot [M] \cdot [Q]}{[Q] \cdot (1 + \beta \cdot [M])} = \frac{\beta \cdot [M]}{1 + \beta \cdot [M]}. \quad (23)$$

Це рівняння є основою для визначення  $\beta$ .

В першому способі будують залежність  $f$  від  $pM = -\lg[M]$  (рис. 8) і знаходять значення  $pM$ , яке відповідає  $f = 1/2$ . В цьому разі

$$2\beta \cdot [M]_{f=1/2} = 1 + \beta \cdot [M]_{f=1/2}, \quad \beta \cdot [M]_{f=1/2} = 1, \quad (24)$$

$$\lg \beta = pM_{f=1/2}. \quad (25)$$

Отже, значення  $pM$  у цій точці дає оцінку  $\lg \beta$ . Цей надзвичайно простий і наочний спосіб, на жаль, має суттєвий недолік. Дійсно, з усіх експериментальних точок для оцінювання константи  $\beta$  використано лише одну – з  $f = 1/2$ . Якщо ж саме у цій точці вимірювання несуть велику

похибку, і значення  $\lg \beta$  буде визначено з невиправдано високою похибкою.

Другий спосіб ґрунтується на перетворенні рівняння (23) на інше, йому еквівалентне (здійснить необхідні дії самі):

$$f = 1 - \frac{f}{\beta \cdot [M]} \quad (26)$$

Рівняння (26) являє собою “випрямлення у координатах Скетчарда”. Для розрахунку  $\beta$  відкладають графік залежності  $f$  від  $f/[M]$  і одержують пряму лінію, тангенс кута нахилу якої дорівнює  $(-1/\beta)$  (рис. 9). Коефіцієнти рівняння (26) визначають лінійним методом найменших квадратів.

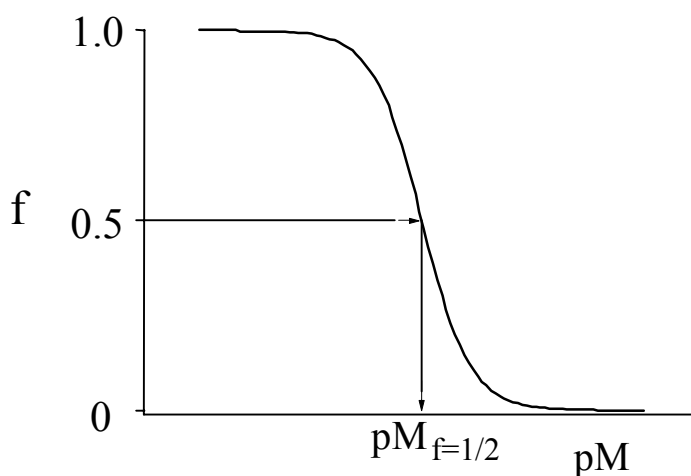


Рис. 8. Визначення  $\beta$  графічним методом.

Методом окремих наважок при 20 °С і іонній силі розчину 0.1 моль/л ( $\text{KNO}_3$ ) вивчили сорбцію іонів  $\text{H}^+$  на кремнеземі, хімічно модифікованому н-пропіламіном (площа поверхні сорбента 300  $\text{m}^2/\text{г}$ , питома концентрація н-пропіламіну  $7.8 \cdot 10^{-4}$  моль/г). У ході експериментів, наважки сорбента (0.100 г) і об'єми розчинів (25 мл) залишали сталими, змінювали загальну концентрацію гідроген іонів  $t(\text{H}^+)$ , вимірювали рН розчину, розраховували за цими даними  $[\text{H}^+]$  і визначали

$$f(\text{pH}) = \frac{t(\text{H}^+) - [\text{H}^+]}{t(\text{Q})} \quad (27)$$

Результати вимірювань наведено у табл. 8. За методом Скетчарда знайдіть константу протонування прищеплених аміногруп.

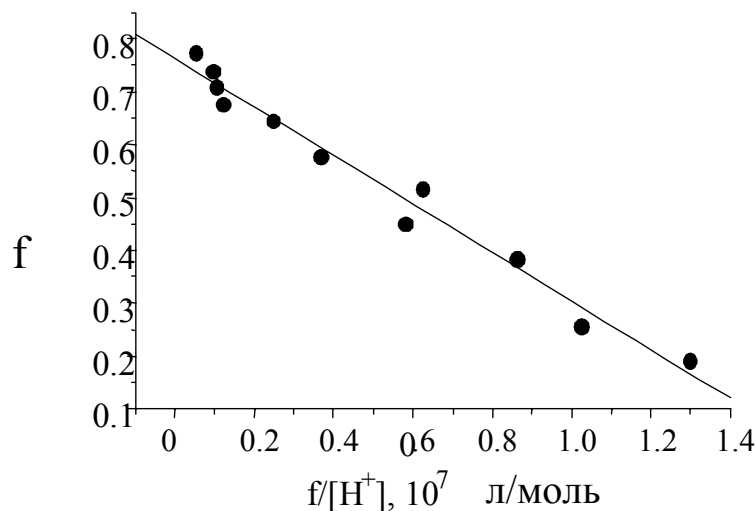


Рис. 9. Визначення константи  $\beta$  за методом Скетчарда. Точки – експериментальні значенні  $f$  з питання ?8.

Таблиця 8. Результати вивчення сорбції гідроген іонів амінокремнеземом

$t(\text{H})$ , ммоль/л	$[\text{H}^+]$ , моль/л
0.599	$1.48 \cdot 10^{-8}$
0.802	$2.04 \cdot 10^{-8}$
1.201	$4.47 \cdot 10^{-8}$
1.407	$7.76 \cdot 10^{-8}$
1.616	$8.32 \cdot 10^{-8}$
1.803	$1.58 \cdot 10^{-7}$
2.016	$2.63 \cdot 10^{-7}$
2.113	$5.62 \cdot 10^{-7}$
2.216	$6.92 \cdot 10^{-7}$
2.310	$7.76 \cdot 10^{-7}$
2.420	$1.48 \cdot 10^{-6}$

Ще кориснішим, ніж аналіз функції  $f$ , може бути дослідження коефіцієнту розподілу  $D$ . Комбінуючи рівняння (6) та (15), можна записати:

$$D = \frac{g(\text{M})}{[\text{M}]} = \frac{f \cdot t(\text{Q})}{[\text{M}]}, \quad (28)$$

$$\frac{1}{D} = \frac{[\text{M}]}{t(\text{Q})} \times \frac{1}{f} = \frac{[\text{M}]}{t(\text{Q})} \times \frac{1 + \beta \cdot [\text{M}]}{\beta \cdot [\text{M}]} = \frac{1}{\beta \cdot t(\text{Q})} + \frac{1}{t(\text{Q})} \cdot [\text{M}]. \quad (29)$$

З рівняння (29) випливає, що залежність  $1/D$  від рівноважної концентрації сорбтива у розчині  $[M]$  являє собою пряму лінію з тангенсом кута нахилу  $1/t(Q)$  та вільним членом  $1/\{\beta \cdot t(Q)\}$ . Застосувавши лінійний метод найменших квадратів, знаходять ці коефіцієнти. Важливо, що цей метод дозволяє знайти концентрацію адсорбційних центрів  $t(Q)$ !

За даними, наведеними у питанні 7 та табл. 7 визначте константу стійкості адсорбційного комплексу  $Cu(II)$ .

### 3.3. Модель полідентатного зв'язування та визначення її параметрів

У реальних умовах передумови використання спеціальних функцій і графічних методів часто порушуються. Тоді доводиться вдаватися до методів, які долають суворі обмеження, властиві описаним вище найпростішим засобам дослідження сорбційних рівноваг. Одним із зручних та потужних засобів є модель "фіксованих полідентатних центрів", запропонована О.П. Філіповим та Г.В. Кудрявцевим. Вона дозволяє врахувати утворення на поверхні різних типів адсорбційних комплексів та вивчати конкуренту сорбцію не одного, а декількох сорбтивів.

Передумови моделі:

- носій являє собою жорстку матрицю, властивості якої при сорбції не змінюються;
- константи стійкості адсорбційних комплексів залежать лише від їхнього складу, але не від ступеня заповнення поверхні;
- при сорбції іонів приєднується відповідна кількість протіонів, і електронейтральність розчину, носія та адсорбційного шару зберігаються;
- взаємодію частинок сорбтива  $M$  з декількома ( $q$ ) адсорбційними центрами  $Q$  розглядають як реакцію  $M$  з єдиним полідентатним центром ( $Q_q$ ):



Концентраційна константа стійкості комплексу  $MQ_q$

$$\sigma_1^{(q)} = \frac{[MQ_q]}{[M] \cdot [(Q_q)]} \quad (31)$$

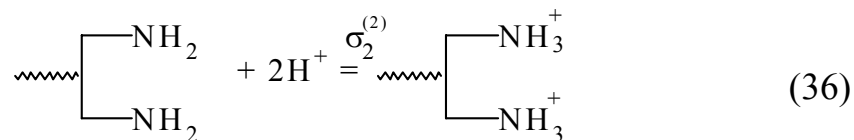
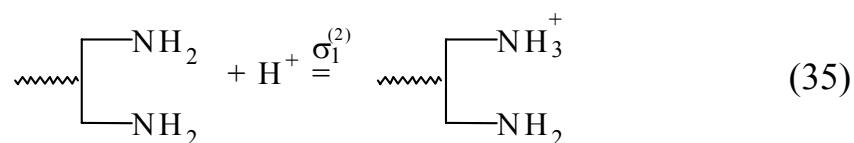
де нижній індекс при константі  $\sigma_1^{(q)}$  відповідає кількості приєднаних частинок M, а верхній відповідає кількості частинок Q, що утворюють центр зв'язування. У найпростішому випадку відбувається бідентатне зв'язування, при якому можливими вважають реакції



а концентраційні константи стійкості адсорбційних комплексів дорівнюють, відповідно,

$$\sigma_1^{(2)} = \frac{[MQ_2]}{[M] \cdot [(Q_2)]}, \quad \sigma_2^{(2)} = \frac{[M_2Q_2]}{[M]^2 \cdot [(Q_2)]} \quad (34)$$

Наприклад, розглядаючи протонування аміногруп, закріплених на поверхні сорбента, за умов, коли між сусідами наявні сильні взаємодії, звертаються до моделі бідентатного зв'язування, вважаючи, що на поверхні є *пари* функціональних груп, які поведуться як єдині двокислотні основи, кожна з яких здатна приєднати два гідроген іона:



Визначити, скільки груп Q входять до єдиного центру зв'язування, можна, використавши рівняння (29). Спочатку незалежним методом знаходять питому концентрацію сорбційних центрів (скажімо, за даними елементного аналізу встановлюють концентрацію прищеплених функціональних груп)  $c(Q)$ . Потім за ізотермою сорбції обчислюють коефіцієнти розподілу сорбтива D і за залежністю  $(1/D)$  від  $[M]$  лінійним методом найменших квадратів визначають концентрацію адсорбційних центрів  $t(Q)$ . Склад полідентатного центру (q, кількість груп Q, що входять до одного центру) оцінюють як ціле число, найближче до  $t(Q) / t(Q_q)$ .

?10 Методом окремих наважок при 20 °С вивчили сорбцію  $NbCl_5$  з ацетонітрильного розчину на поверхні аеросилу, хімічно модифікованого N-бензоїлфенілгідроксиламіном (питома концентрація ліганду  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/г). Наважки сорбента 0.300 г, об'єми розчинів 0.025 л. За даними табл. 9

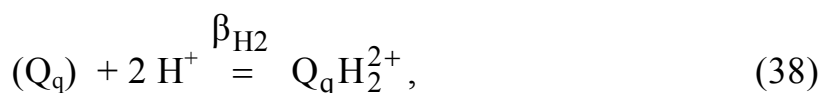
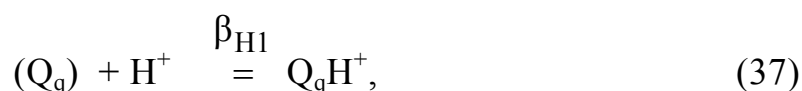
розрахуйте адсорбцію та коефіцієнти розподілу  $\text{NbCl}_5$  між сорбентом і розчином. За рівнянням (29) визначте концентрацію адсорбційних центрів  $t(Q)$ , константу стійкості комплексу  $\beta$ , а потім – розмір полідентатного центру зв'язування  $q$ .

Таблиця 9. Результати вивчення сорбції  $\text{NbCl}_5$

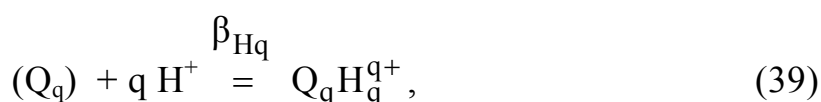
$t(\text{NbCl}_5)$ , моль/л	$[\text{NbCl}_5]$ , мкмоль/л
$1.63 \cdot 10^{-3}$	80,4
$1.91 \cdot 10^{-3}$	128
$2.31 \cdot 10^{-3}$	167
$2.85 \cdot 10^{-3}$	345
$3.01 \cdot 10^{-3}$	481

Відповідь:  $t(Q) = 2.46 \cdot 10^{-4}$  моль/г;  $\beta = 13900$ ;  $q = 1$ .

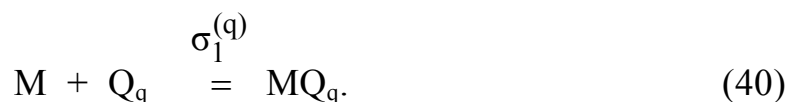
Із використанням моделі полідентатного зв'язування досить легко описати і конкурентну сорбцію декількох видів сорбтивів, скажімо, гідроген іонів та іонів металу. У загальному випадку необхідно врахувати протонізацію груп Q:



...



де  $\beta_{\text{H}i}$ ,  $i = 1, 2, \dots, q$ , – загальні концентраційні константи протонізації, і утворення комплексу  $\text{MQ}_q$ :



Значення констант  $\beta_{\text{H}i}$  розраховують, виходячи з констант протонізації окремих груп Q ( $K_{\text{H}}$ ). У практично важливих випадках бідентатного і тридентатного центрів зв'язування відповідні формули мають вигляд:

$$\beta_{\text{H}1} = 2 \cdot K_{\text{H}}, \quad \beta_{\text{H}2} = (K_{\text{H}})^2, \quad (41)$$

$$\beta_{\text{H}1} = 3 \cdot K_{\text{H}}, \quad \beta_{\text{H}2} = 3 \cdot (K_{\text{H}})^2, \quad \beta_{\text{H}3} = (K_{\text{H}})^3. \quad (42)$$

Прикладаючи закон дії мас до реакцій (37) – (39), можна виразити рівноважні концентрації форм  $Q_qH_i$  через концентрації  $[(Q_q)]$  та  $[H^+]$

$$[H^+]: (Q_q)+H^+ \stackrel{\beta_{H1}}{=} Q_qH, \quad [Q_qH]=\beta_{H1}[(Q_q)][H^+], \quad (43)$$

$$(Q_q)+2H^+ \stackrel{\beta_{H2}}{=} Q_qH_2, \quad [Q_qH_2]=\beta_{H2}[(Q_q)][H^+]^2, \quad (44)$$

...

$$(Q_q)+qH^+ \stackrel{\beta_{Hq}}{=} Q_qH_q, \quad [Q_qH_q]=\beta_{Hq}[(Q_q)][H^+]^q. \quad (45)$$

Таким же чином зв'язують концентрації комплексів,  $[(Q_q)]$  та  $[M]$ :

$$(Q_q)+M \stackrel{\sigma_1^{(q)}}{=} MQ_q, \quad [MQ_q]=\sigma_1^{(q)}[(Q_q)][M]. \quad (46)$$

Враховуючи умови матеріального балансу,

$$q[(Q_q)] + q \sum_{i=1}^q [Q_qH_i] + q[MQ_q] = t(Q), \quad (47)$$

одержуємо:

$$[(Q_q)] = \frac{t(Q)}{q} \left\{ 1 + \sum_{i=1}^q \beta_{Hi} [H^+]^i + \sigma_1^{(q)} [M] \right\}^{-1}. \quad (50)$$

Тоді адсорбція  $M$  (рівноважна концентрація адсорбціного комплексу)

$$g(M) = [MQ_q] = \sigma_1^{(q)} [M] \frac{t(Q)}{q} \left\{ 1 + \sum_{i=1}^q \beta_{Hi} [H^+]^i + \sigma_1^{(q)} [M] \right\}^{-1}, \quad (51)$$

а коефіцієнт розподілу  $M$

$$D = \frac{g(M)}{[M]} = \sigma_1^{(q)} \frac{t(Q)}{q} \left\{ 1 + \sum_{i=1}^q \beta_{Hi} [H^+]^i + \sigma_1^{(q)} [M] \right\}^{-1}. \quad (52)$$

При порівняно високій кислотності середовища полідентатні центри протонуються аж до утворення форми з найбільшим вмістом гідрогену –  $H_qQ_q$ , всіма доданками у фігурних скобках, крім  $\beta_{Hq} \cdot [H^+]^q$ , можна знехтувати. Тоді

$$D \approx \sigma_1^{(q)} \frac{t(Q)}{q} \beta_{Hq}^{-1} [H^+]^{-q}, \quad (53)$$

$$\lg D \approx \lg \left\{ \frac{\sigma_1^{(q)} t(Q)}{q} \beta_{Hq}^{-1} \right\} - q \lg [H^+]. \quad (54)$$

Побудувавши залежність  $\lg D$  від  $\lg [H^+]$ , за тангенсом кута нахилу прямої визначають  $q$ , а за величиною відрізка, що відсікається від вісі ординат, розраховують  $\sigma_1^{(q)}$ . У більш загальному випадку, коли неможна

знехтувати доданками в сумі  $\sum_{i=1}^q \beta_{Hi} [H^+]^i$ , вживають формулу

$$\lg D \approx \lg \left\{ \frac{\sigma_1^{(q)} t(Q)}{q} \right\} - \lg \left\{ 1 + \sum_{i=1}^q \beta_{Hi} [H^+]^i \right\} \quad (55)$$

і будують залежність  $\lg D$  від  $\lg \left\{ 1 + \sum_{i=1}^q \beta_{Hi} [H^+]^i \right\}$ . Такі залежності краще

побудувати для декількох можливих значень  $q$ , а за істинне прийняти те, при якому експериментальні точки знаходяться на прямій, що має тангенс кута нахилу  $-1$ .

11 Вивчено адсорбцію іонів  $Cu^{2+}$  аеросилом з прищепленим на поверхню  $n$ -пропіламіном (питома концентрація прищеплених груп  $1.70 \cdot 10^{-3}$  ммоль/г). Наважки сорбента масою  $0.100$  г приводили при  $25^\circ C$  у контакт з  $25.0$  мл розчинів, що містили  $0.385$  ммоль/л  $Cu(NO_3)_2$  і хлороводневу кислоту з концентрацією в інтервалі  $(0.10-1.00)$  ммоль/л. Вимірювали  $[H^+]$  у розчинах і коефіцієнти розподілу ( $D$ ) іонів  $Cu^{2+}$  між фазами (табл. 10). За даними попередніх досліджень  $\lg K_{\text{H}}(H^+ + \sim NH_2 = \sim NH_3^+) = 3.39 \cdot 10^6$  л/моль. Визначте склад адсорбційного комплексу  $Cu(II)$  і розрахуйте константу його стійкості.

Таблиця 10. Результати вивчення сорбції  $Cu^{2+}$

$[H^+]$ , моль/л	$\lg D$
$3,16 \cdot 10^{-7}$	0.289
$3,31 \cdot 10^{-7}$	0.263
$3,63 \cdot 10^{-7}$	0.240
$3,715 \cdot 10^{-7}$	0.173
$4,47 \cdot 10^{-7}$	0.133
$5,62 \cdot 10^{-7}$	0.001
$1,02 \cdot 10^{-6}$	-0.383

Відповідь:  $CuQ_2^{2+}$ ,  $\sigma_1^{(2)} = 2.4 \cdot 10^4$  л/моль.



### 3.4. Основи комп'ютерного визначення параметрів моделей комплексоутворення

Внаслідок широкого впровадження комп'ютерної техніки графічні методи втратили колишнє домінуюче становище. З ними успішно конкурують комп'ютерно орієнтовані методи. Стратегія їх застосування наступна:

- сформулювати просту вихідну (пробну) гіпотезу про реакції у досліджуваній системі;
- за допомогою комп'ютерних програм визначити невідомі параметри (константи стійкості комплексів тощо);
- із використанням статистичних засобів дослідити адекватність моделі результатам вимірювань;
- у разі неадекватності доповнити модель новими комплексами та повторити розрахунки невідомих параметрів;
- для адекватної моделі проаналізувати, чи всі розраховані параметри володіють фізичним змістом і визначені точно, відкинути зайві параметри;
- підтвердити модель незалежними експериментами.

Формування вихідної гіпотези про реакції у досліджуваній системі проводиться на основі попередніх досліджень, досвіду вивчення споріднених систем тощо і не етапом, який піддається формалізації.

Коли вихідну гіпотезу про реакції сформовано, настає черга розрахунку параметрів, скажімо, констант стійкості комплексів  $\beta_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, s$ , де  $s$  – кількість невідомих констант. Як правило, розрахунки зводяться до прикладання нелінійного методу найменших квадратів до мінімізації критеріальної функції, яка виміряє розходження результатів розрахунків з експериментальними величинами. Наприклад, якщо вимірюваною властивістю системи є адсорбція  $g(M)$ , шукають значення  $\beta_i$ , які мінімізують таку критеріальну функцію, як залишкова дисперсія

$$s_0^2 = \frac{1}{N - s} \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2, \quad (56)$$

де  $k$  – номер експериментальної точки,  $N$  – їх кількість,  $w_k$  – статистична вага  $k$ -го вимірювання, яку призначають, керуючись уявленнями про похибки первинних експериментальних даних,  $\Delta = g(M)^{\text{розраховано}} - g(M)^{\text{експеримент}}$ . Призначаючи  $w_k$ , за звичай можна можна

вважати, що  $g(M)$  виміряно з постійною відносною похибкою  $\varepsilon$ , що приводить до оцінки за формулою

$$w_k = \{1/(\varepsilon \cdot g(M)_k)\}^2. \quad (57)$$

Для мінімізації функціоналу (56) застосовують методи Ньютона, Гауса-Ньютона, градієнтні тощо. По закінченні мінімізації дослідник одержує “найвірогідніші” значення параметрів, критеріальної функції  $s_0^2$  у точці мінімуму та величини залишків  $\xi = w^{1/2} \cdot \{g(M)^{\text{розраховано}} - g(M)^{\text{експеримент}}\}$ .

Наступне завдання – встановити, чи є модель адекватною експерименту за статистичними критеріями.

**Глобальний критерій адекватності  $\chi^2$**  оснований на припущенні, що зважені залишки  $\xi_k^2 = w_k \Delta_k^2$  – це випадкові величини, які підкоряються нормальному розподілу (розподілу Гауса) з нульовим середнім та дисперсією одиниця. Тоді величина  $(N-s) \cdot s_0^2$  – це також випадкова величина, яка підкоряється розподілу  $\chi^2$ . Її математичне очікування дорівнює  $\chi_{N-s}^2$ . Для перевірки адекватності моделі значення  $(N-s) \cdot s_0^2$  слід порівняти з  $\chi_{N-s}^2(0.05)$  – 5 %-ою точкою розподілу величин  $\chi_{N-s}^2$  при числі ступенів свободи  $N-s$ . Якщо виконується нерівність

$$(N-s) \cdot s_0^2 < \chi_{N-s}^2(0.05), \quad (58)$$

модель визнають адекватною експерименту. Для адекватної моделі нерівність (58) може порушуватись внаслідок дії випадкових чинників не частіше, ніж у 5 % випадків. Тому **невиконання умови (58) вважають ознакою того, що модель не відтворює експериментальні дані у межах їх похибок.**

**Локальні критерії адекватності** – це зважені залишки  $\xi_k^2 = w_k \Delta_k^2$ , які легко аналізувати візуально. Будують графік залежності  $\xi_k$  від розрахованих величин вимірюваної властивості рівноважної системи (наприклад,  $g(M)$ ). Якщо графік має вигляд горизонтальної смуги (рис. 10), яка пролягає приблизно між  $-2$  та  $+2$ , це підтверджує гіпотезу про адекватність знайденої моделі комплексутворення. Якщо ж на графіку є області з великими зваженими залишками  $\xi_k$  одного знаку (рис. 11), то модель не адекватна експерименту, і, скоріше за все, є неповною, тобто не враховує деяких комплексів, що утворюються у досліджуваній системі.

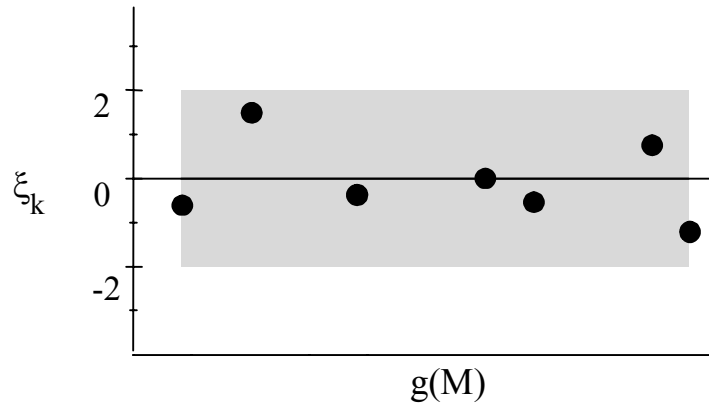


Рис. 10. Локальні критерії адекватності для адекватної моделі.

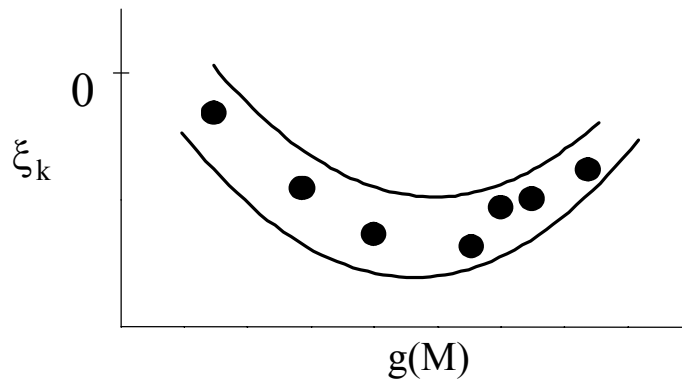


Рис. 11. Локальні критерії адекватності для неповної моделі.

Дослідження локальних критеріїв допомагає оцінити правильність призначення статистичних ваг  $w_k$  (тобто визначити, наскільки відповідають реальності уявлення експериментатора про похибки експериментальних даних). На рис. 12 немає яскраво виражених областей поганої апроксимації експерименту моделлю. Отже, всі необхідні комплекси враховано. Проте вигляд графіка свідчить, що при малих величинах адсорбції експериментальні похибки оцінено занадто оптимістично (насправді відносні похибки вимірювання  $g(M)$  є більшими, а статистичні ваги, навпаки, мали б бути меншими). Навпаки, при вищих значеннях  $g(M)$  похибка вимірювання менше, ніж здавалося експериментатору, а статистичні ваги варто було б збільшити.

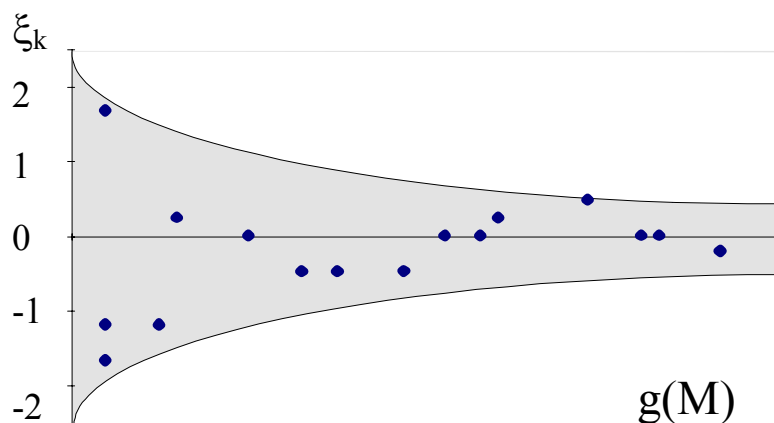


Рис. 12. Локальні критерії адекватності у випадку помилок при призначенні статистичних ваг.

Нарешті, зробивши висновок про адекватність моделі, слід проаналізувати, чи всі розраховані параметри володіють фізичним змістом. Головна ознака задачі мінімізації функціоналу (57) – її приналежність до класу математично некоректних. Це проявляється в тому, що можливі декілька розв’язків, кожен з яких здатний відтворити експериментальні дані у межах їх похибок. А відрізняються моделі наявністю тих чи інших “надлишкових комплексів”, які насправді не утворюються у досліджуваній системі; розраховані константи їх стійкості – лише уявні параметри. Такі комплекси слід ідентифікувати і вилучити з моделей. Щоб визначити зайві комплекси, можна звернутися до розрахованого рівноважного складу. Якщо рівноважна концентрація якогось з реагентів на порядки менше, ніж вихідні концентрації, цей реагент слід вважати надлишковим і вилучити з моделі. Більш досконалі способи ідентифікації надлишкових комплексів ґрунтуються на методах математичної статистики та аналізі рангу матриці похідних вимірюваної властивості системи за невідомими параметрами і розглядаються у монографічній літературі.

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1989. – 413 с.
2. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: *Изд-во МГУ*, 1988. – 192 с.
3. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. / Под. ред. Н.А. Костроминой. – М.: *Высшая школа*, 1990. – 432 с.
4. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. – М.: *Изд-во МГУ*, 1983. – 344 с.
5. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1965. – 564 с.
6. Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В. Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах. – Казань: *Изд-во Казанского ун-та*, 1988. – 192 с.
7. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1983. – 360 с.
8. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: *Фолио*, 2000. – 288 с.
9. Шлефер Г.А. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений: Пер. с англ. – М.–Л.: *Химия*, 1964. – 380 с.

## ЗМІСТ

Передмова .....	3
1. Термодинамічні основи опису сорбції на поверхні твердих матриць .....	5
2. Вимірювання ізотерм адсорбції .....	10
2.1. Вибір концентрації сорбтива.....	10
2.2. Вимірювання ізотерм адсорбції у статичному режимі.....	11
2.3. Вимірювання ізотерм адсорбції у динамічному режимі .....	14
3. Визначення складу і констант стійкості адсорбційних комплексів .....	19
3.1. Визначення складу комплексів графічними методами .....	19
3.2. Визначення констант стійкості комплексів дослідженням допоміжних функцій .....	24
3.3. Модель полідентатного зв'язування та визначення її параметрів .....	27
3.4. Основи комп'ютерного визначення параметрів моделей комплексоутворення .....	32
Рекомендована література .....	36

# НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

ХОЛІН Юрій Валентинович

Кількісний фізико хімічний аналіз комплексоутворення у  
гетерогенних системах

Навчальний посібник

---

61077, Харків, пл. Свободи, 4, Харківський національний університет  
ім. В.Н. Каразіна

---

Підписано до друку 05.09.2002. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.

Надруковано на різнографі. Ум.-друк. арк. 2.6. Зам. № 153.

Надруковано у мінідрукарні "Принт". 61022. м. Харків. пр. Правди, 5.