

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДВНЗ «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ХІМІЇ ТА ЕКОЛОГІЇ
КАФЕДРА ФІЗИЧНОЇ ТА КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ
ЗІ СПЕЦКУРСУ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ КАТАЛІЗАТОРІВ»
для студентів ОС «Магістр»
(спеціальність 102 Хімія та спеціальність 014.06 Середня освіта. Хімія)

Ужгород-2024

УДК 544.478(076-5)
Ф 50

Фізична хімія каталізаторів: Методичні вказівки до лабораторного практикуму для студентів ОС «Магістр» (спеціальність 102 Хімія та спеціальність 014.06 Середня освіта. Хімія). Укладачі: А.А. Козьма, Н.П. Голуб; ДВНЗ «Ужгородський національний університет». Ужгород: ПП Роман О.І., 2024. 52 с.

Укладачі:

Козьма Антон Антонович – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет»;

Голуб Неля Петрівна – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Рецензенти:

Дзямко Віталій Михайлович – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет»;

Сідей Василь Іванович – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Рекомендовано до друку Вченою радою Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
(Протокол №1 від 30.09.2024 року).

© Козьма А.А., Голуб Н.П., 2024

© ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 2024

Модуль 1

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ

Тема 1.

Фізико-хімічні дослідження каталізаторів

Програмні питання

Густина та пористість каталізаторів. Гідростатичне визначення густини каталізаторів. Пікнометричне визначення густини каталізаторів. Рентгенівські дослідження густини. Методи наближеної оцінки густини. Дослідження пористості каталізаторів. Питома поверхня каталізаторів, її експериментальне визначення. Кислотність та основність каталізаторів. Кислоти за Бренстедом та Лоурі. Кислоти за Льюїсом. Функція Гаммета. Бренстедівські та льюїсівські кислотні центри твердих каталізаторів. Визначення кислотності твердих каталізаторів. Оптичні характеристики фосфатних каталізаторів. Методи визначення показників заломлювання фосфатних каталізаторів.

Лабораторна робота №1

Визначення питомої поверхні каталізатора за допомогою адсорбційних досліджень

Мета роботи: навчитись визначати питому поверхню цеолітного каталізатора шляхом дослідження його адсорбційних властивостей.

Матеріали та обладнання: зразки каталізатора (цеолітні або інші), розчин поверхнево-активної речовини, пристрій для визначення поверхневого натягу (сталагмометр або прилад Ребіндера), лабораторні ваги, мірні та конічні колби на 100 см³, мірний циліндр, піпетки.

Цеолітні каталізатори використовуються в нафтопереробній промисловості [1]. Одним із етапів гетерогенного каталізу є сорбція твердих, рідких або газоподібних реагентів поверхнею твердого каталізатора [2]. Звідси впливає важливий зв'язок між сорбційними та каталітичними властивостями каталізаторів. Також, завдяки високим адсорбційним показникам, цеоліти дозволяють вилучати забруднюючі домішки з нафти [1].

Важливим фізико-хімічним параметром цеолітних адсорбентів є величина їх питомої поверхні S_{um} . Ця властивість характеризує пористість каталізатора (цеоліту) та здатність його поверхні поглинати (адсорбувати) інші речовини.

Питома поверхня знаходиться з формули (1.1) [3]:

$$S_{\text{um}} = \frac{a_{\text{max}}}{\Gamma_{\text{max}}} \left(\frac{e}{\text{см}^2} \right), \quad (1.1)$$

де

a_{max} – максимальна адсорбція поверхнево-активної речовини 1 г адсорбента,
 Γ_{max} – максимальна адсорбція поверхнево-активної речовини на 1 см² поверхні адсорбента.

Експериментальним шляхом спочатку знаходять величину Γ_{max} за ізотермою поверхневого натягу σ поверхнево-активної речовини (ПАР). При цьому одержується значення на межі розчин–повітря, а не на твердому сорбенті. Однак ця величина Γ_{max} є застосовною і для випадку границі розчин–адсорбент, тому що при максимальній адсорбції кількість моль, адсорбованих поверхнею 1 см², у першому наближенні визначається лише площею молекули й не залежить від природи поверхні.

Величину a_{max} визначають шляхом приведення розчину ПАР у контакт з адсорбентом – цеолітом. Внаслідок адсорбції на цеоліті зменшується концентрація розчину ПАР та збільшується його поверхневий натяг. Після завершення процесу сорбції за величиною σ розчину можна визначити концентрацію в ньому ПАР. Величину адсорбції для 1 граму цеоліту можна знайти за різницею кількості адсорбату в розчині до та після адсорбції. Найбільше значення a_{max} знаходять за ізотермою адсорбції. Питому поверхню цеоліту розраховують за формулою (1.1).

Хід виконання роботи

Вихідний розчин ПАР та його концентрація вказуються керівником лабораторного заняття. Із вихідного розчину в мірних колбах готують 4-6 менш концентрованих розчинів. При цьому кожний наступний розчин повинен бути удвічі менш концентрованим, ніж попередній.

З усіх приготовлених розчинів, включаючи вихідний, піпеткою відбирають по 50 мл та переносять у конічні колби. До кожної колби додають 2 грами цеоліту. Колби слід закрити пробками та залишити на 3-4 години. Час від часу колби необхідно струшувати для встановлення адсорбційної рівноваги. Потім розчини відфільтровують. Перші порції фільтрату (до 15 мл) до уваги не приймають, бо їх концентрація ПАР може виявитись суттєво заниженою через адсорбцію фільтрувальним папером. Далі колби з фільтратом закривають пробками й вимірюють σ відповідних розчинів. Визначення поверхневого натягу розпочинають із найменш концентрованого розчину, поступово переходячи до менш розбавлених.

Протягом часу встановлення адсорбційної рівноваги в розчинах з цеолітом здійснюють вимірювання σ вихідних розчинів. Для цього використовують метод відліку крапель (сталагмометричний метод) або метод максимального тиску бульбашок/крапель (за допомогою приладу Ребіндера) [3].

Обробка результатів

1. Результати експерименту із вимірювання поверхневого натягу записують у таблицю 1.1.

Таблиця 1.1

Одержані результати вимірювання поверхневого натягу

Обрана ПАР	Концентрація розчину, моль/л	Кількість крапель або різниця висот в манометрі				σ , ерг/см ²
		№ досліду			середня величина	
		1	2	3		

2. За результатами вимірювань σ для розчинів першої серії (до адсорбції) необхідно побудувати калібрувальну криву в координатах $\sigma=f(C_{ПАР})$, за якою визначають концентрації ПАР після проходження процесу адсорбції.

3. За допомогою графічного або розрахункового методу на основі рівняння Ленгмюра знаходять Γ_{max} .

4. Величину адсорбції a (в моль адсорбату на грам адсорбенту) визначають за рівнянням (1.2) [3]:

$$a = \frac{C_{вих} - C_{рівн}}{m} \cdot V, \quad (1.2)$$

де

m – наважка адсорбенту,

V – об'єм розчину, у якому проходить адсорбція.

Як відмічено вище, наважка цеоліту повинна становити 2 грами, а об'єм розчину – 0,05 літра.

5. За ізотермою адсорбції $a=f(C_{рівн})$ знаходять максимальну величину a_{max} , застосовуючи екстраполяцію або здійснюючи розрахунок за рівнянням Ленгмюра.

6. Результати визначення адсорбції ПАР записують у таблицю 1.2.

Таблиця 1.2

Встановлені величини ПАР

$C_{вих}$	$C_{рівн}$	$C_{вих}-C_{рівн}$	a
моль/л			

7. Величину $S_{тут}$ розраховують за формулою (1.1). Найважливіші результати також вказуються у висновках до виконаної лабораторної роботи.

Лабораторна робота №2
**Визначення питомої поверхні каталізатора
методом БЕТ**

Мета роботи: навчитись визначати питому поверхню каталізатора з використанням методу теплової десорбції Брунера–Еммета–Теллера (БЕТ).

Матеріали та обладнання: каталізатор (синтетичний цеоліт), азот, гелій, хроматографічна установка, секундомір.

Газова хроматографія належить до динамічних методів дослідження сорбції газо- або пароподібних речовин поверхнею твердих сорбентів. За цим методом деяку кількість досліджуваного газу вводять у шар сорбента. Потім через таку систему пропускають газ-носіє, який витісняє досліджуваний газ із шару твердого каталізатора. Результатом такого процесу є збільшення на виході концентрації витісненої газоподібної речовини. Протягом певного часу кількість такого газу зростає, досягає максимуму, а потім зменшується практично до нуля. За кривою залежності кількості газу на виході від об'єму використаного газу-носія розраховують питому поверхню при різних величинах концентрації газу й будують ізотерму адсорбції. Зазначена крива називається хроматограмою.

Швидкість газу-носія визначають експериментальним шляхом при кімнатній температурі та атмосферному тиску. З метою врахування умов роботи хроматографічної колонки необхідно ввести поправку в приведений об'єм. Така поправка називається виправленим утримуванням об'ємом V_c [3]:

$$V_c = jV_r', \quad (2.1)$$

де

j – коефіцієнт, що враховує стискуваність газу та різницю між експериментальними умовами хроматографування та умовами зовнішнього середовища,

V_r' – приведений утримуваний об'єм.

Крайню величину розраховують за формулою (2.2):

$$V_r' = V_r - V_0 = V(\tau_r - \tau_0), \quad (2.2)$$

де

V_r – утримуваний об'єм,

V_0 – вільний об'єм хроматографічної колонки,

V – об'ємна швидкість газу-носія,

τ_r – час утримування компонента,

τ_0 – час виходу речовини, яка не адсорбується в хроматографічній колонці:

$$\tau_0 = V_0 / V. \quad (2.3)$$

Відношення V_c до маси адсорбенту m в колонці називають питомим утримуваним об'ємом V_m :

$$V_m = V_c / m. \quad (2.4)$$

Оптимальним методом визначення питомої поверхні досліджуваних зразків вважається метод теплової десорбції. Він полягає у фіксації змін у складі газового потоку ($\text{He} + \text{N}_2$), який проходить через колонку з досліджуваним адсорбентом. Спочатку визначають кількість адсорбованого азоту з газової суміші при охолодженні адсорбента (до температур рідкого азоту). Потім фіксують кількість десорбованого N_2 внаслідок наступного нагрівання цеоліту (адсорбенту) до кімнатної температури. Змінюючи концентрацію N_2 в газовій суміші, встановлюють кількість адсорбованого газу в залежності від складу вихідної газової суміші. Це дозволяє побудувати ізотерму адсорбції й розрахувати граничну ємність моношару та відповідну їй питому поверхню адсорбції. Для цього користуються лінійною формою рівняння БЕТ [3].

Хід виконання роботи

Блок-схема хроматографічної установки повинна складатися з балонів із газами, газового змішувача, пінного витратоміру, потенціометра, камер детектора та хроматографічної колонки.

Потоки гелію та азоту з відповідних балонів у певному співвідношенні подаються в змішувач, а з нього – в порівняльну камеру детектора і далі в колонку з адсорбентом. Адсорбція N_2 відбувається при охолодженні. З хроматографічної колонки суміш потрапляє в вимірювальну камеру детектора, який фіксує зміну складу газової суміші внаслідок адсорбції. Відповідний сигнал від детектора потрапляє на потенціометр. Об'ємна швидкість суміші повинна бути постійною, при будь-яких значеннях об'ємної частки азоту. Швидкість подачі контролюється за допомогою детектора пінного витратоміра. Довжина колонки повинна бути 10 см, її діаметр – 0,3 см, швидкість потоку газової суміші – 30 $\text{см}^3/\text{хв.}$, початковий вміст N_2 у суміші не повинен перевищувати 5 об'ємних відсотків.

Хроматограф включають та за допомогою балонних редукторів виставляють необхідну швидкість подачі суміші газів. Якщо в системі відсутнє охолодження, то через порівняльну й вимірювальну камери детектора буде проходити суміш газів однакового складу. В такому разі перо потенціометра писатиме «нульову» лінію.

Хроматографічну колонку з цеолітом ставлять у посудину Дюара з рідким азотом, не припиняючи пропускання через неї суміші газів. Охолодження колонки призводить до адсорбції N_2 поверхнею цеоліту й крива хроматографи починає відхилятися від «нульової» лінії. Зміщення кривої відбуватиметься до повного насичення сорбента азотом при даній концентрації N_2 в газовій суміші. Рівновага настає після повернення кривої запису в «нульову» лінію. Після

цього посудину Дюара видаляють із даної системи й відбувається повна десорбція N_2 з поверхні цеоліту за кімнатної температури. Внаслідок цього самописець виходить із відтинку «нульової» лінії й описує криву десорбції. Адсорбцію та десорбцію при даному складі суміші газів необхідно повторити кілька разів, що дозволить провести оцінку відтворюваності результатів. Аналогічні дії проводять для різних кількостей азоту в газовій суміші. Дослідження проводять у інтервалі концентрацій 5–25 об. % N_2 з кроком вимірювань 5 об. % N_2 [3].

Обробка результатів

Адсорбовану кількість азоту при кожній вхідній концентрації N_2 в газовій суміші визначають по площі ефекту кривої десорбції на одержаній експериментальній хроматограмі. Для цього використовують калібрувальний графік «об'єм азоту – площа ефекту», який попередньо будують на основі хроматографічного аналізу модельних газових розчинів гелій–азот. Величину адсорбції a розраховують як відношення сорбованого N_2 до маси сорбента в хроматографічній колонці. Парціальний тиск азоту p , при якому відбувається адсорбція, розраховують за рівнянням (2.5):

$$p = xp_0 / 100, \quad (2.5)$$

де

x – вміст N_2 у суміші газів (об. %),

p_0 – барометричний тиск.

Наступним розраховують відносний тиск азоту p/p_s , де p_s – тиск насичених парів N_2 . Потім будують ізотерму адсорбції $a=f(p/p_s)$. Дану ізотерму необхідно представляти в координатах лінійної форми рівняння Брунера–Еммета–Теллера. Знаходять величину a_∞ та розраховують питому поверхню цеоліту, враховуючи, що для азоту $s_0=0,162 \text{ нм}^2$.

Одержані результати подають у вигляді таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Одержані експериментальні та розрахункові результати

x , об. %	p , Па	p/p_s	a , моль/л	$\frac{p/p_s}{a(1 - p/p_s)}$	a_∞

Найважливіші результати також вказуються у висновках до виконаної лабораторної роботи.

Лабораторна робота №3

Визначення загальної кислотності фосфатного каталізатора

Мета роботи: навчитись визначати загальну кислотність фосфатного каталізатора за допомогою інтерферометричного методу.

Матеріали та обладнання: зразки фосфатних каталізаторів, піридин, н-гептан, хімічний посуд, лабораторні ваги, інтерферометр.

Фосфатні каталізатори характеризуються перспективними кислотними властивостями [4-6]. Завдяки цьому вони здатні адсорбувати своєю поверхнею електронодонорну основу. Даний фізико-хімічний процес відбувається в розчинах, утворених за участю неполярного розчинника. Кількість основи, яку адсорбує каталізатор, можна визначити за зміною показника заломлення n_D (оптичної характеристики) досліджуваного розчину. Коректні вимірювання потребують встановлення рівноваги між фосфатним каталізатором та розчином. У даній роботі основою слугує піридин, який при 20°C має $n_D=1,5092$. Розчинником використовується н-гептан з $n_D=1,3878$. Дана робота базується на ефективному використанні значної різниці між показниками оптичного заломлення зазначених речовин [3].

Хід виконання роботи

1. Будують калібрувальну криву для розчинів піридину в н-гептані у координатах $n_D=f(C)$. Робочий інтервал концентрацій піридину повинен знаходитися у межах 1–12 мас. %. У вказаному концентраційному діапазоні на графіку має спостерігатися прямолінійна залежність.

2. Готують вихідний розчин 5 мас. % піридину в н-гептані.

3. На лабораторних вагах у склянці з притертою пробкою зважують наважку (від 0,5 до 2,0 грам) фосфатного каталізатора.

4. До фосфатного каталізатора додають 5–10 грам 5 %-го розчину піридину в н-гептані. При цьому потрібно мати на увазі, що кінцева концентрація піридину в розчині не повинна бути меншою за 3 %. Наважки піридину та фосфатного каталізатора підбираються емпірично. Тут має значення очікувана величина кислотності фосфатного зразка.

5. Розчин залишають на 30 хвилин для встановлення адсорбційної рівноваги. Час від часу його трохи перемішують. Потім вимірюють показник заломлення на рідинному інтерферометрі. Принцип роботи даного приладу полягає у порівнянні оптичного показника досліджуваної речовини з певним еталоном. Спочатку обидві камери кювети приладу заповнюють стандартною рідиною та визначають її «нуль». При цьому ведуть відрахунок за барабаном приладу, при якому інтерференційні смуги будуть співпадати. При наступних вимірюваннях необхідно враховувати цю поправку. Наприклад, «нуль» кювети спостерігався при 20-ти поділках (m_0), а для досліджуваної речовини

підрахунок відповідав 30-тьом поділкам (m). У такому разі істинним вважається зміщення на 10 поділок ($\Delta m = 30 - 20$).

Кювети заповнюють на $\frac{3}{4}$ їх висоти, щоб запобігти потраплянню рідини з одної камери кювети в іншу. Кювети розміщують у термокамері з витримкою тривалістю 3-5 хвилин, що дозволяє вирівняти їх температуру й призведе до чіткості в спостережуваній інтерференційній картині. Обертанням мікрометричного гвинта за допомогою компенсаційного пристрою досягають співпадіння обох інтерференційних смуг. «Нульова» смуга характеризуватиметься відсутністю хроматизму. Суміщення смуг потрібно проводити декілька разів до отримання співпадаючого відрахунку в межах одної поділки в шкалі інтерферометру [3].

Обробка результатів

У даній роботі вихідними даними слугують:

- 1) вихідна концентрація піридину в розчині н-піридину – C_0 , мас. %;
- 2) наважка фосфатного каталізатора – a , грам;
- 3) наважка розчину, даного до фосфатного зразка – b , грам;
- 4) показник заломлення розчину піридину в н-гептані після його поглинання фосфатом – n_D .

На основі вихідних даних розраховують наступні величини:

- 1) кількість піридину в наважці вихідного розчину – H , грам;
- 2) кількість н-гептану в наважці вихідного розчину – A , грам;
- 3) концентрація піридину в розчині після адсорбції (визначають за калібрувальною прямою) – B , мас. %;
- 4) кількість неадсорбованого піридину (X , грам) можна розрахувати за рівнянням (3.1) [3]:

$$X = \frac{A \cdot B / 100}{1 - B / 100}; \quad (3.1)$$

- 5) кількість адсорбованого піридину (Y , грам) можна розрахувати за формулою:

$$Y = H - X. \quad (3.2)$$

Кислотність фосфатного каталізатора розраховують за виразами:

$$n' = \frac{Y}{a} \quad (г/г) \quad (3.3)$$

або

$$n = \frac{n' \cdot 100}{79} \quad (\text{моль} - \text{екв} / г) \quad (3.4)$$

де

n' – маса піридину, яка припадає на 1 грам фосфатного каталізатора,

n – кількість моль-екв піридину, яка припадає на 1 грам каталізатора.

Одержані результати записують у таблицю 3.1.

Таблиця 3.1

Одержані експериментальні та розрахункові результати

Наважка, г		Відрахунок за барабаном		Зміщення	n_D	n' , г/г	n , моль- екв/г
Каталізатора	Розчину	m_0	m	Δm			

Найважливіші результати також вказуються у висновках до виконаної лабораторної роботи.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Чи важливі для визначення потенційної ефективності каталізаторів їх сорбційні властивості?
2. Як називається відношення одиниці маси до одиниці поверхні адсорбента при максимальній адсорбції поверхнево-активної речовини?
3. З якою метою використовуються поверхнево-активні речовини при дослідженнях питомої поверхні цеолітних каталізаторів?
4. Чим визначається кількість моль, адсорбованих поверхнею 1 см², при максимальній адсорбції?
5. За якою формулою розраховують величину адсорбції каталізатора?
6. Якими методами можна досліджувати питому поверхню каталізаторів?
7. Що називають питомим утримуваним об'ємом у методі газової хроматографії?
8. У вимірюванні та порівнянні якої фізичної величини полягає інтерферометричний метод визначення кислотності каталізаторів?
9. З якою метою використовується калібрувальний графік у інтерферометричному методі визначення кислотності каталізаторів?
10. За якими рівняннями розраховують кислотність каталізатора при використанні інтерферометричного методу?

ЗРАЗКИ ТЕСТОВИХ ЗАВДАНЬ ДО ТЕМИ 1

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

- Відношення маси до площі каталізатора називають ...
 - питомою масою;
 - питомим об'ємом;
 - питомою поверхнею;
 - питомою густиною.
- Одиницею вимірювання питомої поверхні каталізаторів є ...
 - г/см;
 - г/см²;
 - г/см³;
 - г/мл.
- Твердий каталізатор не здатний проявляти ...
 - адсорбцію;
 - абсорбцію;
 - хемосорбцію;
 - десорбцію.
- За звичайних умов цеолітні каталізатори можна характеризувати ...
 - адсорбційними властивостями;
 - абсорбційними властивостями;
 - поверхневим натягом;
 - високою електропровідністю.
- Максимальну адсорбцію можна розрахувати за рівнянням ...
 - Гіббса;
 - Дюара;
 - Дюкло–Траубе;
 - Ленгмюра.
- Метод БЕТ названо на честь ...
 - Бора, Ейнштейна, Тейлора;
 - Брегга, Ерліха, Томсона;
 - Бріллюена, Едісона, Тесли;
 - Брунера, Еммета, Теллера.
- Метод БЕТ також називають методом ...
 - теплової абсорбції;
 - теплової адсорбції;
 - теплової десорбції;
 - теплової хемосорбції.
- У газовій хроматографії використовується ...
 - нерухомий газ;
 - газ-носій;
 - синтез-газ;
 - природний газ.
- Яку суміш газів використовують при визначенні питомої поверхні каталізаторів за допомогою газової хроматографії?
 - N₂+H₂;
 - N₂+He;
 - N₂+O₂;
 - N₂+F₂.
- Фосфатні каталізатори здатні адсорбувати ...

- а) електроноакцепторну кислоту; в) електронодонорну основу;
- б) електронодонорну кислоту; г) електроноакцепторну основу.
11. В інтерферометричному методі визначення кислотності каталізаторів використовують ...
- а) полярний розчинник; в) кислотний розчин;
- б) неполярний розчинник; г) основний розчин.
12. В інтерферометричному методі визначення кислотності каталізаторів основою слугує ...
- а) піридин; в) каустична сода;
- б) н-гептан; г) суміш азоту та гелію.
13. В інтерферометричному методі визначення кислотності фосфатних каталізаторів не використовується ...
- а) ортофосфорна кислота; в) органічна гетероциклічна сполука;
- б) рідкий вуглеводень; г) суміш азоту та гелію.
14. У газовій хроматографії десорбція газу відбувається при ...
- а) пониженні температури; в) сталій температурі;
- б) підвищенні температури; г) створенні адіабатичних умов.
15. Криву десорбції спостерігають на ...
- а) термограмі; в) хроматограмі;
- б) рентгенограмі; г) спектрограмі.
16. У газовій хроматографії адсорбція газу відбувається при ...
- а) пониженні температури; в) сталій температурі;
- б) підвищенні температури; г) адіабатичних умовах.
17. В інтерферометричному методі визначення кислотності каталізаторів «нульова» смуга характеризується ...
- а) відсутністю хроматизму; в) здійсненням процесу адсорбції;
- б) появою хроматизму; г) здійсненням процесу десорбції.

Тема 2. Термічні дослідження каталізаторів

Програмні питання

Термічні та термодинамічні властивості каталізаторів. Дослідження термічних властивостей каталізаторів. Фазові переходи каталізаторних зразків. Диференціальний термічний метод (ДТМ). Основні принципи, термопари та еталони ДТМ. Дериватографічний метод дослідження каталізаторів. Термогравіметричний аналіз. Дослідження термодинамічних властивостей каталізаторів. Вимірювання теплоємності каталізаторів. Експериментальні методи визначення термодинамічних функцій каталізаторів. Емпіричні та напівемпіричні методи дослідження термодинамічних функцій твердих каталізаторів. Визначення ентальпії плавлення каталізаторів за різними методами.

Лабораторна робота №4 Виготовлення в лабораторних умовах електричної печі опору тунельного типу

Мета роботи: навчитись виготовляти просту електричну піч опору, яку можна використовувати для синтезу каталізаторів.

Необхідні матеріали: кварцова або керамічна труба для намотки електронагрівача (термостійкого металу або сплаву); ніхромові дротина; металевий або азбестовий кожух, який може слугувати корпусом для майбутньої електропечі опору; шамотова цегла; термостійка та низькотеплопровідна засипка; очищена каолінова глина; хромель-алюмелева термопара; вольтметр.

Синтез каталізаторів або здійснення їх термічного аналізу потребує наявності спеціальних печей. На практиці здебільшого застосовуються електричні печі опору – тигельні або трубчасті. Тигельні печі дозволяють працювати з наважками до 2-3 грам. У свою чергу, трубчасті аналоги дають можливість суттєво зменшити масу наважок до 0,02-0,10 грам.

Нагрівачем в електричних печах опору слугує дротина, стрічка або спіраль із термостійкого металу або сплаву. До таких нагрівних елементів електропечей відносять платину, молибден, вольфрам (індивідуальні метали); кантал і різні модифікації ніхрому (металеві сплави); глобар та силіт (неметалічні провідники) [7].

Платинові нагрівні елементи можна використовувати до температури 1400°C. Однак такі нагрівачі мають низку недоліків:

- 1) вони є дуже дорогими;
- 2) за високих температур поступово розпорошуються, що стає причиною втрати високовартісної платини;

3) можуть взаємодіяти з деякими металами, вуглецем, сіркою, утворюючи при цьому тверді розчини або нові сполуки, які підвищують крихкість вихідного платиного матеріалу.

Нагрівачі на основі молібденових або вольфрамових дротин дозволяють одержувати значно вищі температури. Їх недоліком є необхідність використання в атмосфері інертного (аргон або азот) чи відновлювального (водень) газу. Інколи замість інертної атмосфери використовують вакуум, який запобігає їх окисненню з перетворенням на леткі оксиди.

Граничні робочі температури нагрівних елементів є на 300–400°C нижчими від відповідної точки їх плавлення. Наприклад, вольфрам переходить у рідкий стан при 3370°C, але температурна межа ефективного використання вольфрамового нагрівача не перевищує 3000°C; різні модифікації ніхрому плавляться при 1365–1420°C, однак ніхромові електропечі слід використовувати тільки до температур 1000–1150°C.

У лабораторних умовах найчастіше використовуються саме ніхромові нагрівачі, які є дешевими та найкраще підходять для середньотемпературних досліджень. Ніхроми – це переважно трикомпонентні сплави нікелю, хрому та заліза. У ніхромах вміст нікелю може коливатись від 30 % до майже 80 %. Частка хрому в таких сплавах здебільшого знаходиться у межах 15-20 %. Вміст заліза в ніхромових матеріалах може варіюватись від 0,5 % до 55 %. Інколи в таких сплавах присутній у невеликих кількостях (до 8 %) четвертий метал – молібден.

Нерідко науковці самостійно виготовляють електричні печі опору. Це дозволяє підбирати оптимальні характеристики майбутньої печі, що дозволить з вищою ефективністю синтезувати фосфатні каталізatori. В таких випадках користуються законом Джоуля–Ленца, який дозволяє розрахувати необхідну потужність електропечі (4.1) [7]:

$$Q = 0,24 \cdot I^2 R t, \quad (4.1)$$

де

Q – кількість теплоти, яка виділяється внаслідок проходження електричного струму через матеріал нагрівача;

0,24 кал/с або 1,0 Дж/с, або 1,0 Вт·с/с=1,0 Вт – тепловий еквівалент електричної енергії;

I – сила струму, А;

R – опір, Ом;

t – час, с.

При розрахунках важливо враховувати кількість теплоти, необхідної для нагрівання досліджуваного зразка та печі (фактично їх теплоємність), швидкість нагрівання, втрати теплоти у навколишній простір, поглинання теплоти внаслідок фазових перетворень зразка.

Наприклад, потрібно розрахувати потужність для електропечі, яка повинна нагрівати 1 кг заліза від нормальної температури до 1000°C. Ізобарна теплоємність Fe становить 0,17 кал/г. Якщо ізоляційний кожух печі

виготовлений із інфузорної землі, а тигель із шамоту, то їх середню теплоємність приймають рівною 0,20 кал/г. У випадку маси печі ~2 кг її нагрівання з залізним зразком від 0°C до 1000°C вимагатиме таку кількість теплоти:

$$Q = 0,20 \text{ кал/г} \cdot 1000^\circ \text{C} \cdot 2000 \text{ г} + 0,17 \text{ кал/г} \cdot 1000^\circ \text{C} \cdot 1000 \text{ г} = 570000 \text{ кал} \quad (4.2)$$

Якщо задана швидкість нагрівання має становити 20°C/хв, то нагрівання від 0°C до 1000°C триватиме 3000 с. Тоді, згідно закону Джоуля–Ленца, можна одержати:

$$I^2 R = W = Q / 0,24 t = 570000 / (0,24 \cdot 3000) = 792 \text{ (Вт)}, \quad (4.3)$$

де W – потужність.

Тут не враховується кількість теплоти, яка вивільнятиметься в навколишнє середовище. Її кількість суттєво залежатиме від якості та товщини використаної для печі термоізоляції. Властивості ізоляційного матеріалу здатні погіршувати очікувані параметри електропечі, а саме зменшувати швидкість її нагрівання та понижувати граничну температуру. Також досить складно врахувати вплив на нагрівання об'єму простору й конвекції повітря в печі. Тому при виготовленні печі має сенс деяке підвищення її потужності. Якщо розрахункова величина W знаходиться на рівні 700–800 Вт, то її слід завбачливо підняти до принаймні 1000 Вт або 1 кВт [7].

Далі слід розрахувати довжину дротини певного матеріалу, вибраного як нагрівача електропечі. Як правило, напруга U в електричній мережі є відомою (з 2014 року Україна перейшла на Європейський стандарт напруги 230 В $\pm$ 10 %). Це дозволяє розрахувати необхідну величину сили струму:

$$I = W / U = 1000 / 230 = 4,35 \text{ (А)}. \quad (4.4)$$

За законом Ома можна визначити необхідний опір нагрівача (використовуваної дротини):

$$R = U / I = 230 / 4,35 = 52,9 \text{ (Ом)}. \quad (4.5)$$

Для ніхромової дротини типу 20/35 (20 % нікелю, 35 % хрому, решта – залізо) діаметром $d = 1$ мм (на практиці здебільшого використовують дротини діаметром від 0,5 мм до 1,0 мм, при цьому більш товстіший матеріал буде стійкішим до перегорання), з питомим опором $\rho_0 = 1,06 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м}$ або $1,06 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$, температурним коефіцієнтом опору $\alpha = 25 \cdot 10^{-5}$ (безрозмірна величина) та максимальною температурою нагрівача $t_{\max} = 1000^\circ \text{C}$ необхідна довжина l становитиме

$$l = \frac{R\pi d^2}{4\rho_0(1+\alpha_{\max})} = \frac{52,9 \cdot 3,14 \cdot (0,001)^2}{4 \cdot 0,00000106(1+0,00025 \cdot 1000)} =$$

$$= \frac{0,000166106}{0,0000053} = 31,34 \quad (\text{м}) \quad (4.6)$$

Отже, при самостійному виготовленні електричної печі опору із зазначеними параметрами необхідно використати понад 31 метра ніхромового дроту розглянутого типу.

Завдання до лабораторної роботи.

1. Одержати від керівника лабораторного заняття параметри, яким має відповідати майбутня електрична піч опору. Провести необхідні розрахунки, використовуючи формули (1)-(6).

2. Отримати від керівника лабораторного заняття необхідні матеріали: кварцову або керамічну трубу для намотки електронагрівача, ніхромову дротину (майбутній нагрівальний елемент електропечі); металевий або азбестовий кожух; шамотову цеглу; термостійку та низькотеплопровідну засипку; очищений каолін. За допомогою керівника заняття або інженера лабораторії здійснити намотку ніхромової дротини розрахованої довжини на трубу відповідного діаметра. При цьому треба слідкувати, щоб витки дротини не доторкались між собою (інакше це спричинить майбутнє замикання та «згорання» електропечі). Далі розчиняють каолінову глину в дистильованій воді та рівномірно наносять його на трубу з намотаним ніхромом. Це запобігатиме майбутньому замиканню ніхромової намотки. Трубу, вкриту каоліном, на кілька діб залишають у лабораторії для її осушення природним шляхом. Небажаною є поява тріщин на вже висушеній трубі. Якщо вони з'являються, то їх заповнюють тією ж каоліновою глиною.

3. На наступному занятті вкриту каоліном та висушену трубу з ніхромовою намоткою розміщують у кожусі електропечі та засипають термостійкою й низькотеплопровідною засипкою. Якщо піч використовуватиметься у вертикальному положенні, то на її дно ставлять підставку з одного або кількох циліндрів термостійкої цегли. Дана підставка використовуватиметься для розміщення на ній тиглів або ампул, у яких проводитимуться майбутні синтези. Верхню кришку електропечі виготовляють із шамотової цегли. В шамотовій кришці роблять отвір для хромель-алюмелевої термопари. Виготовлена електропіч під'єднується до джерела струму та прогрівається 1-2 доби при температурах, близьких до максимальних.

Перед використанням виготовленої тунельної електропечі її слід проградувати за допомогою хромель-алюмелевої термопари та вольтметра. Це дозволяє виявити оптимальну глибину робочого простору печі для найкращого розміщення тиглів або ампул.

УВАГА! Всі роботи по виготовленню та підключенню електричної печі опору виконуються виключно за участю інженера лабораторії. Студенти-магістранти зобов'язані з максимальною увагою дотримуватись правил техніки безпеки при роботі з електричним обладнанням!

Лабораторна робота №5
**Здійснення первинної аналітичної обробки експериментальних
термограм серії фосфатних каталізаторів**

Мета роботи: навчитись здійснювати первинний аналіз експериментальних термограм фосфатних каталітичних систем.

Необхідні матеріали: експериментальні термограми серії фосфатних каталізаторів низки синтезованих систем.

Термічні дослідження каталізаторів здійснюються за допомогою методів термографії [8-10]. При практичній реалізації термографування одержуються термограми – це експериментальні криві, які фіксують зміну деякої властивості у процесі нагрівання досліджуваної речовини [11] (як приклад, каталізатора).

Під час монотонного нагрівання при певних температурах з речовиною можуть відбуватися різні фазові перетворення, а саме фізичні (конгруентне плавлення, кипіння та ін.), фізико-хімічні (поліморфізм, кристалізація, колоїдно-дисперсні перетворення й ін.) та хімічні (реакції сполучення, обміну, розкладу (сюди також можна віднести плавлення з розкладом або інконгруентне плавлення)) [7].

Фазові перетворення на термограмах фіксуються у вигляді ендо- або екзотермічних ефектів. Як правило, ендотермічні ефекти, які відбуваються з поглинанням теплоти, на відповідних термограмах характеризуються негативним відхиленням від заданого напрямку запису кривої. Такі ефекти мають точку або точки мінімуму й здебільшого спостерігаються для процесів поліморфізму, плавлення, випаровування, розкладу (зокрема дегідратації). У свою чергу, екзотермічні ефекти, що відбуваються з виділенням теплоти, на експериментальних термограмах характеризуються позитивним відхиленням від спостережуваного напрямку запису кривої. Такі ефекти мають точку або точки максимуму і найчастіше відповідають процесам кристалізації та реакціям сполучення.

У даній роботі студенти повинні здійснити первинну аналітичну обробку серії термограм певної каталітичної системи, а саме виявити для кожного зразка усі ендо- й екзотермічні ефекти та визначити температури, яким вони відповідають. Один із можливих прикладів наведено на рис. 1, де представлено серію із семи необроблених експериментальних термограм.

Точне віднесення кожного ефекту до відповідного фазового перетворення потребує вихідних літературних даних, певного досвіду опрацювання термограм, а нерідко навіть використання додаткових методів фізико-хімічного аналізу. Таке завдання є більш складним і для студентів-магістрантів не ставиться.

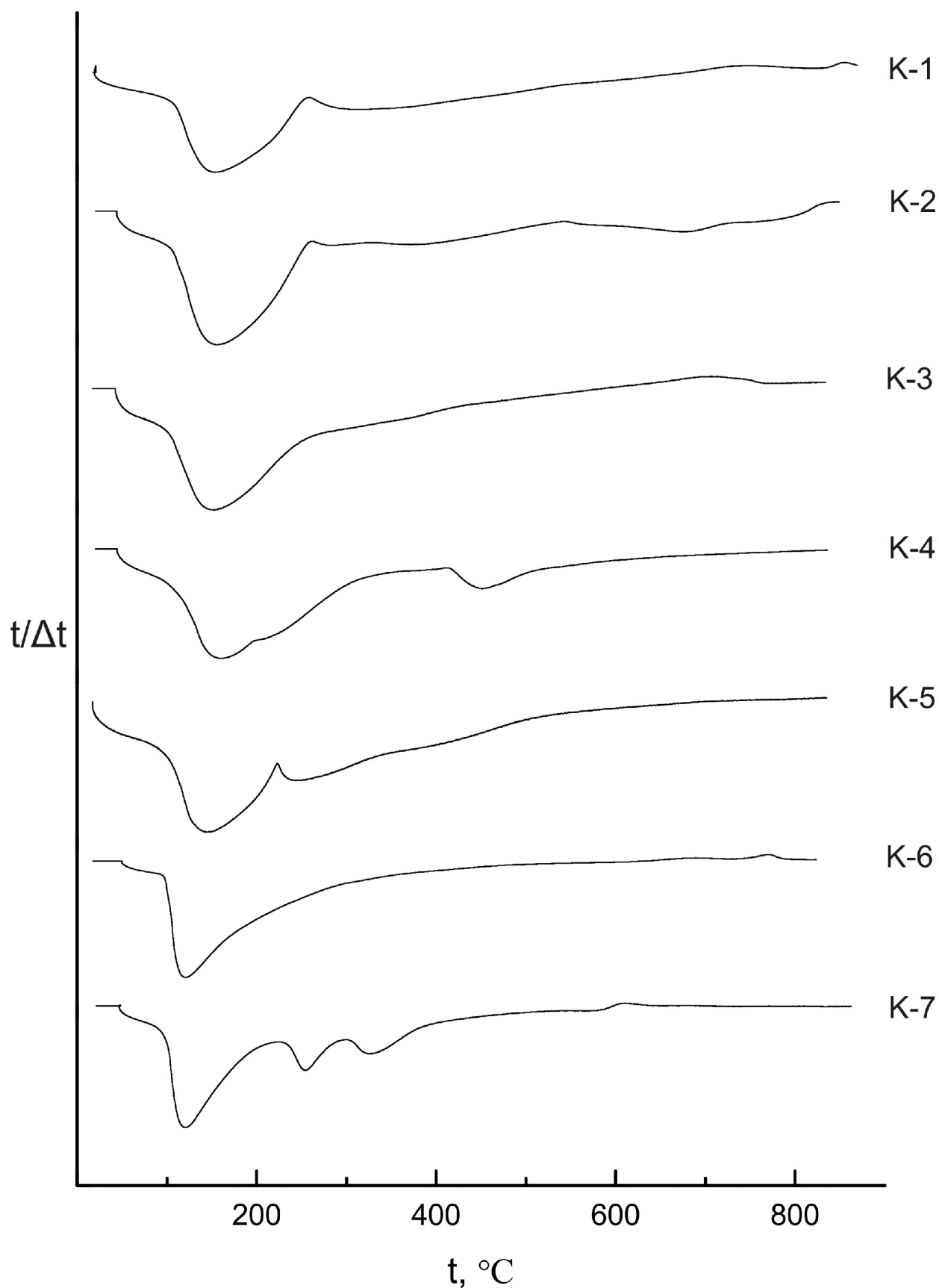


Рис. 1. Зразок серії необроблених експериментальних термограм каталізаторів системи $x\text{CrPO}_4 \times y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ [8].

Лабораторна робота №6
**Визначення ентальпії первинної дегідратації тригідратного
купрум(II) ортофосфатного каталізатора**

Мета роботи: навчитись визначати ентальпію фазового перетворення (первинної або мономолекулярної дегідратації) тригідратованого купрум (II) ортофосфатного каталізатора.

Матеріали та обладнання: каталізатор складу $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, еталонні матеріали для знаходження сталої приладу та його калібрування, прилад для здійснення кількісного диференційного термічного аналізу, персональний комп'ютер (ПК), принтер, лабораторні ваги, калька.

Дослідження теплот (ентальпій) фазових перетворень можна здійснювати за допомогою кількісного диференційного термічного аналізу (КДТА). У даному методі використовується електропіч опору, термографічний блок із хромель-алюмелевих термопар, пристрій для лінійного нагрівання, реєстратора та аналізатора сигналів від термопар.

Досліджувану речовину та еталон поміщають у відповідні кварцові посудини ідентичних розмірів та форми й розміщують у робочій комірці приладу. Дослідний зразок та еталон нагрівають в однакових умовах. Сигнал від термопар реєструється та обробляється персональним комп'ютером, відбувається побудова відповідної кривої на графічній термограмі. Спостережуваний при певній температурі ефект фазового перетворення дозволяє визначити кількість теплоти, яка поглинається (для ендотермічного процесу) або виділяється (для екзотермічного процесу) внаслідок його проходження. Для цього визначається площа ефекту шляхом з'єднання початку й кінця відхилення записаної кривої від установленого напрямку. Площу теплового ефекту можна визначити методом вагового інтегрування. Прилад для здійснення КДТА попередньо слід калібрувати, шляхом визначення ентальпії фазового перетворення (здебільшого поліморфізму або плавлення) для добре дослідженої речовини. Калібрувальним зразком може слугувати чистий метал, який плавиться при температурі, яка близька до температурної точки фазового перетворення досліджуваної речовини [12].

Ентальпію фазового переходу $H_{f.n.}$ знаходять за формулою [12]:

$$H_{f.n.} = \frac{s \cdot A \cdot M}{m}, \quad (6.1)$$

де

s – площа термічного ефекту, м^2 ;

A – стала приладу, кДж/м^2 ;

M – молярна маса речовини, кг/моль ;

m – маса наважки досліджуваної речовини, кг .

Під час здійснення експерименту маса наважки може знаходитися в межах від 0,1 г до 10 г. При цьому слід враховувати такі фактори:

- 1) величина (площа) спостережуваного теплового ефекту – чим більша його площа, тим меншу наважку можна використати; відповідно для
- 2) швидкість нагрівання має бути тим меншою, чим більшою буде наважка – це дозволяє зразку більш рівномірно прогрітися по всьому об'єму та запобігає зміщенню піка (мінімальної або максимальної точки ефекту) в бік вищих температур;
- 3) перед аналізом зразок варто подрібнити, але при цьому слід мати на увазі, що значне подрібнення здатне призвести до руйнування структури речовини та призвести до зникнення очікуваних ефектів або до появи нових.

Етапи виконання роботи

1. Визначення сталої приладу.

Зважують на лабораторних вагах 0,5 грама попередньо подрібненого цинку. Дану наважку переносять у спеціальну кварцову посудину. З допомогою лабораторного інженера або викладача заняття вакуумують та запаюють кварцову посудину з металевою речовиною. Потім поміщають її в прилад для здійснення КДТА. Попередньо в приладі розміщують аналогічну наважку еталонної речовини в такій самій кварцовій посудині. Зразок та еталон монотонно нагрівають за допомогою програмованого нагрівача. Запис кривої процесу нагрівання здійснюють за допомогою ПК. Максимальна температура нагрівання не повинна перевищувати 620°C. Одержаний набір числових даних переводять у графічну залежність. Потім роздруковують на принтері відповідну термограму. Чітко виділяють площу єдиного спостережуваного ендотермічного ефекту з мінімумом, який повинен відповідати точці плавлення цинку при 420°C±5°C. Ефект виділеної форми та площі переносять на кальку. Інколи виділений ефект додатково переносять на картонний папір, однак у таких випадках одержувані величини ентальпії фазового переходу будуть суттєво відрізнятися від більшості довідникових даних. Тепловий ефект, зображений на кальці, обрисовують прямокутником, для якого легко визначити площу. Із кальки ножицями вирізають прямокутник та зважують його на лабораторних вагах. Потім із прямокутника вирізають форму термічного ефекту та зважують її. Величини маси та площі прямокутника, а також маси вирізаного ефекту дозволяють за пропорцією знайти площу термічного ефекту. За формулою (6.1) розраховують величину сталої приладу A . Для цього використовують одержане значення площі ендоефекту, довідникове значення $H_{пл.}(Zn)=7,322$ кДж/моль [13], атомну масу та величину наважки цинку.

2. Калібрування приладу.

У даній роботі досліджується фазове перетворення тригідрату купрум (II) ортофосфату, яке відбувається в температурному інтервалі 110–230°C [14]. Згідно роботи [14], при зазначених температурах $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ характеризується єдиним ендоефектом, який призводить до мономолекулярної

дегідратації вихідної сполуки з перетворенням її на дигідрат $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для такого дослідження найкращим калібрувальним матеріалом повинен слугувати добре досліджений кристалогідрат з подібним фазовим перетворенням у цьому ж температурному інтервалі. Однак підібрати такий зразок вкрай складно. Більшість відомих кристалогідратних солей характеризується складними ендоефектами, які супроводжуються полімолекулярною дегідратацією (одночасною втратою від двох до восьми молекул води з формульної одиниці кристалогідрату) з багатьма послідовними фізико-хімічними перетвореннями [7]. Водночас, класичними калібрувальними матеріалами вважаються елементарні метали. Тому в даній роботі калібрування здійснюють за оловом, яке за точкою фазового перетворення ($T_{\text{пл}}=232^\circ\text{C}$ [13]) близьке до необхідного температурного інтервалу $110\text{--}230^\circ\text{C}$.

Калібрування проводять наступним чином.

Зважують на лабораторних вагах 0,5 грама попередньо подрібненого олова. Всі наступні дії повторюють аналогічно до попереднього пункту 1 «Визначення сталої приладу». Визначають площу спостережуваного ендоефекту із мінімумом у точці плавлення даного металу ($232\pm 5^\circ\text{C}$ [13]). Використовуючи величину сталої приладу A , визначену вище, за формулою (6.1) розраховують $H_{\text{пл}}(\text{Sn})$. Калібрування можна вважати правильним, якщо одержаний результат знаходиться у межах $7,029\pm 0,351$ кДж/моль [13]. У такому разі похибка визначення не перевищить $\pm 5\%$.

3. Визначення ентальпії мономолекулярної дегідратації $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Одержати від керівника заняття 0,5 грама попередньо синтезованого каталізатора $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Здійснити термографування вказаного зразка аналогічно до етапів роботи 1 і 2. Максимальна температура дослідження не повинна перевищувати 280°C . Визначити площу єдиного ендоефекту, який розпочинається при температурі $110\pm 5^\circ\text{C}$ та закінчується при $230\pm 5^\circ\text{C}$. Розрахувати ентальпію спостережуваного фазового перетворення (мономолекулярної дегідратації) за формулою (6.1).

Необхідно відзначити, що сполука $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ належить до рідкісних кристалогідратів, які при нагріванні до 230°C дегідратують з втратою одної молекули води у перерахунку на формульну одиницю вихідної молекули. У даній роботі досліджується загальний тепловміст цього процесу, хоча спостережуваний одинарний ендоефект може відповідати трьом послідовним перетворенням (фізико-хімічному, хімічному та фізичному):

- 1) плавлення вихідної сполуки у власній кристалізаційній воді (фізико-хімічний процес);
- 2) наступний розклад вихідної сполуки за реакцією (хімічний процес):
$$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$
- 3) випарювання виділеної води (фізичний процес, який є завершальним етапом мономолекулярної дегідратації).

Первинне плавлення перед розкладом можна підтвердити або спростувати шляхом здійснення термографування при різних величинах атмосферного

тиску, що потребує спеціального обладнання [7]. Однак наступні два процеси (дегідратація з утворенням стійкого до певних температур $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) однозначно підтверджуються відомими експериментами [14].

У висновку до роботи слід порівняти одержану величину $H_{ф.н.}(\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ з літературним значенням $H_{кип}(\text{H}_2\text{O})=40,893$ кДж/моль [13]. Важливо відзначити, чи дозволяє одержаний експериментальний результат та відома літературна величина вважати ентальпію кипіння води складовою частиною загальної ентальпії мономолекулярної дегідратації $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Яким технічним характеристикам повинна відповідати електрична піч опору, щоб ефективно використовуватись для синтезу фосфатних каталізаторів?
2. Які параметри слід враховувати при розрахунках оптимальної довжини нагрівального елемента (ніхромової дротини)?
3. Які матеріали можуть використовуватись у ролі засипки саморобних електропечей опору?
4. Які теплові ефекти називаються ендотермічними?
5. Які теплові ефекти називаються екзотермічними?
6. Які фазові перетворення характеризуються ендоефектами на відповідних термограмах?
7. Які фазові перетворення характеризуються екзоефектами на відповідних термограмах?
8. За якою формулою розраховують ентальпію фазового перетворення?
9. З якою метою знаходять сталу приладу для кількісного ДТА?
10. Чи може один ефект на кривій термографування відповідати кільком послідовним фазовим перетворенням?

ЗРАЗКИ ТЕСТОВИХ ЗАВДАНЬ ДО ТЕМИ 2

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

1. Термічні дослідження каталізаторів здійснюють за допомогою ...
 - а) газових печей;
 - б) печей на рідкому паливі;
 - в) твердопаливних печей;
 - г) електричних печей.
2. В електричних печах опору в ролі нагрівального елемента не використовують ...
 - а) дротину;
 - б) стрічку;
 - в) термопару;
 - г) спіраль.
3. В електричних печах опору в ролі нагрівального елемента не використовують ...
 - а) індивідуальні метали;
 - б) металеві сплави;
 - в) неметалічні провідники;
 - г) діелектрики.
4. Який метал не використовують як нагрівний елемент електropечей?
 - а) Кальцій;
 - б) Молібден;
 - в) Вольфрам;
 - г) Платину.
5. Який сплав використовують як нагрівний елемент електropечей?
 - а) Бронза;
 - б) Дюралюміній;
 - в) Латунь;
 - г) Ніхром.
6. Який нагрівач в електropечах є неметалевим провідником?
 - а) Глобар;
 - б) Кантал;
 - в) Молібден;
 - г) Ніхром.
7. Який нагрівний елемент електropечей дає найвищу температуру?
 - а) Вольфрам;
 - б) Молібден;
 - в) Ніхром;
 - г) Платина.
8. Який нагрівний елемент електropечей дає найнижчу температуру?
 - а) Вольфрам;
 - б) Молібден;
 - в) Ніхром;
 - г) Платина.
9. Який нагрівний елемент електropечей дає найнижчу температуру?
 - а) Глобар;
 - б) Кантал;
 - в) Платина;
 - г) Силіт.

10. Який нагрівний елемент електропечей може давати температуру до 3000°C ?
- а) Ніхром;
 - б) Платина;
 - в) Молібден;
 - г) Вольфрам.
11. Який компонент відсутній у ніхромових сплавах?
- а) Fe;
 - б) Co;
 - в) Ni;
 - г) Cr.
12. Яке твердження некоректне по відношенню до платинових нагрівних елементів?
- а) Є дорогими;
 - б) Здатні розпорошуватися;
 - в) Можуть взаємодіяти з іншими металами;
 - г) Можуть використовуватись до 1800°C .
13. За високих температур платинові нагрівачі не взаємодіють з ...
- а) азотом;
 - б) вуглецем;
 - в) вуглекислим газом;
 - г) сіркою.
14. Вольфрамові нагрівачі не використовуються в атмосфері ...
- а) азоту;
 - б) аргону;
 - в) водню;
 - г) кисню.
15. Ніхромові електропечі можуть використовуватись до температури ...
- а) 1150°C ;
 - б) 1400°C ;
 - в) 2300°C ;
 - г) 3000°C .
16. Потужність електропечі розраховують за допомогою закону ...
- а) Ома;
 - б) Джоуля–Ленца;
 - в) Фарадея;
 - г) Кулона.
17. При розрахунку необхідної довжини нагрівача в електричній печі опору не використовується величина ...
- а) загального опору;
 - б) питомого опору;
 - в) еквівалентного опору;
 - г) температурного коефіцієнта опору.
18. З яким вмістом заліза ніхромовий сплав матиме найвищу електричну провідність?
- а) До 0,5 %;
 - б) До 22 %;
 - в) До 27 %;
 - г) До 55 %.

Модуль 2 **ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАТАЛІЗАТОРІВ СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ МЕТОДАМИ АНАЛІЗУ**

Тема 3.

Спектроскопічні методи дослідження каталізаторів

Програмні питання

Метод коливальної спектроскопії. Енергетичні рівні. Види коливальних частот. Класифікація нормальних коливань. Кінематична взаємодія. Нормальні коливання. Коливання багатоатомних молекул. Ізодесмічні та анізодесмічні структури. Лібрація молекул. Апаратура інфрачервоної спектроскопії. Будова та принцип роботи двопроменевого ІЧ-спектрофотометра. Пробопідготовка каталізаторних зразків. Експериментальні коливальні спектри. Аналіз фосфатних каталізаторів за ІЧ-спектрами поглинання. Ідентифікація амонійфосфатів та гідратних фосфатів за їх інфрачервоними спектрами. Атомно-абсорбція спектроскопія (ААС) каталізаторів. Суть методу ААС. Аналіз зразків каталізаторів за методом ААС.

Лабораторна робота №7

Дослідження фосфатного каталізатора методом ІЧ-спектроскопії

Мета роботи: ознайомитись із роботою ІЧ-спектрометра та освоїти методику аналізу експериментальних ІЧ-спектрів фосфатного каталізатора.

Матеріали та обладнання: фосфатний каталізатор, КВг, агатова ступка, прес із прес-формами, муфельна піч, ІЧ-спектрометр, картотека відомих ІЧ-спектрів фосфатних зразків.

Спектроскопія вивчає взаємодію усього діапазону електромагнітного випромінювання (γ-променів, рентгенівських, інфрачервоних, видимих та ультрафіолетових променів, мікрохвильового випромінювання й радіочастот) з речовиною. Завдяки цьому різні види спектроскопії надають відомості про склад, будову та властивості досліджуваних зразків [11].

Інфрачервона спектроскопія включає спектри випускання, поглинання та відбиття, оскільки в інфрачервоній області знаходиться більшість коливальних і обертальних спектрів молекул [11].

Інфрачервона спектроскопія (ІЧС), яка в літературі також називається коливальною спектроскопією, середньою інфрачервоною або просто ІЧ-спектроскопією є різновидом молекулярної оптичної спектроскопії, базується на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням інфрачервоного діапазону, тобто від червоного краю видимого спектра при 14000 см^{-1} до початку короткохвильового радіодіапазону при 20 см^{-1} [15].

На практиці здебільшого використовують вузький інтервал ІЧ-випромінювання в межах $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ [14]. Наприклад, **валентні коливання** простих зв'язків, як от О–Н, знаходяться в області $4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, а **деформаційні коливання** – $1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$ (сюди також відноситься той самий хімічний зв'язок О–Н) [15].

Для фізичної хімії каталізаторів метод ІЧ-спектроскопії корисний тим, що дозволяє визначити стан води в кристалогідратних каталізаторах, наявність інших фаз, якщо їх вміст перевищує 1-5 % [11], зміну складу після термообробки [16]. Зазначений метод успішно використовується науковцями кафедри фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «УжНУ» при дослідженнях фосфатних каталізаторів [14, 16-17].

Інфрачервоні спектри виникають внаслідок поглинання ІЧ-променів із частотами, які співпадають із власними коливальними та обертальними частотами молекул або частотами коливань кристалічної ґратки. Коливальні рухи взаємопов'язані з хімічними зв'язками у структурі молекул. Коливання бувають валентними (ν) та деформаційними (δ). Валентними є коливання атомів уздовж зв'язку з частотою, яка визначається масою атомів та енергією зв'язку. Валентні коливання бувають синфазними (ν_s) та антифазними (ν_{as}). Коливання ν_s характеризуються одночасним скороченням і розтягуванням зв'язків, а ν_{as} – обумовлені чергуванням скорочення й розтягування зв'язків. Деформаційні коливання відбуваються за межами лінії між'ядерного зв'язку, вони пов'язані зі зміною валентних кутів. Поява деформаційних коливань вимагає менших витрат енергії порівняно з валентними, тому їх частота є меншою. Зменшенню частоти також сприяє збільшення маси атомів. ІЧ-спектр кожної молекули представляє собою низку піків або смуг поглинання, які відповідають коливальним переходам. Аналіз ІЧ-спектрів певної речовини полягає в пошуку характеристичних смуг поглинання та їх порівняння з відповідними структурними елементами з урахуванням величин частот максимумів поглинання, а також форми й інтенсивності смуг. Інтенсивність смуг представляють як поглинання або пропускання електромагнітного випромінювання у відсотках. Смуги поглинання порівнюють між собою та групують на сильні, середні й слабкі [15].

Результати розшифрування інфрачервоного спектру каталізатора оформляють у вигляді таблиці 7.1 [16].

Таблиця 7.1

Результати аналізу ІЧ-спектру каталізатора

Віднесення смуг поглинання	Частота (см^{-1}) та інтенсивність смуг поглинання

ІЧ-спектри речовин можна одержувати за допомогою недиспергуючих Фур'є-спектрометрів, принцип роботи яких полягає у використанні явища інтерференції електромагнітного випромінювання. В таких приладах

генерований джерелом потік інфрачервоного випромінювання за допомогою розділювача світла розділяється на два паралельні промені. Один із них потрапляє на рухоме дзеркало, а другий – на нерухоме. Відбиті дзеркалами промені повертаються на розділювач світла, тим самим оптичним шляхом. Здійснюється інтерференція цих променів завдяки різниці ходу та фаз, яка створюється рухомим дзеркалом. Завдяки інтерференції одержується складна інтерференційна картина, що обумовлено накладанням інтерферограми. Цьому відповідає певна різниця ходу й довжина хвилі світла. Об'єднаний світловий потік проходить через зразок, а потім потрапляє на приймач випромінювання. Комп'ютер реєструє посилений сигнал та здійснює Фур'є-перетворення інтерферографи. Завдяки цьому одержується спектр поглинання досліджуваного зразка [15].

Оптичний Фур'є-спектрометр з інтерферометром Мікельсона складається з таких основних частин [15]:

- 1) джерела білого світла;
- 2) лінзи коліматора;
- 3) кювети з досліджуваним зразком;
- 4) опорного лазера;
- 5) допоміжного дзеркала опорного пучка, який надходить від лазера;
- 6) фотоприймача опорного світлового пучка;
- 7) нерухомого та рухомого дзеркал;
- 8) механічного привода рухомого дзеркала;
- 9) фотоприймача та його об'єктиву;
- 10) управляючого та обробляючого інтерферографу комп'ютера;
- 11) світлорозділювальної пластинки.

Першим етапом даної роботи є підготовка речовин для інфрачервоного дослідження.

Хід виконання роботи

Пробопідготовку зразків фосфатного каталізатора для ІЧ-спектроскопічного дослідження проводять шляхом виготовлення пресованих циліндрів з галогенідами лужних металів [11]. Здебільшого використовують калій бромід KBr або натрій хлорид NaCl, які не поглинають ІЧ-випромінювання в досліджуваному діапазоні [15]. Бромідна сполука найкраще підходить для каталізаторів, які нерозчинні в звичайних розчинниках. Також каталізатор повинен перебувати в аморфному стані або навпаки – мати стійку кристалічну структуру (небажано використовувати частково закристалізовані речовини або сполуки з низькою величиною енергії кристалічної ґратки). Крім того, досліджуваний каталізатор не повинен містити іонів, схильних до обмінних реакцій [11].

Фосфатний каталізатор ретельно подрібнюють в агатовій ступці. Потім до нього додають порошкоподібний KBr та добре перемішують. Калій бромід попередньо подрібнюють та висушують у муфельній печі при температурі 600°C протягом 6 годин. Висушений KBr потрібно зберігати в інертній

атмосфері [11]. Одержану суміш фосфату та броміду засипають у прес-форму та пресують за допомогою спеціального пресу. В результаті отримується спресований брикет циліндричної, дископодібної або таблетованої форми, який придатний для ІЧ-спектроскопічних досліджень.

Після ознайомлення з ІЧ-спектрометром та принципом його роботи можна переходити до експериментального дослідження.

УВАГА! Безпосередню роботу з ІЧ-спектрометром може проводити тільки кваліфікований оператор. Самостійна зйомка ІЧ-спектрів студентами-магістрантами не допускається!

ІЧ-спектрометр включають та працюють із ним згідно інструкції. Здійснюють калібрування приладу, шляхом запису спектру для еталонної речовини. Калібрування вважається прийнятним, якщо піки найбільш інтенсивних смуг добре співпадають із літературними даними. Потім проводять зйомку ІЧ-спектра для досліджуваного фосфатного каталізатора.

Одержаний спектр необхідно розшифрувати. Для цього будують таблицю, подібну до наведеної вище. Спочатку проводять віднесення смуг поглинання (перша колонка таблиці), починаючи з області валентних коливань зв'язку О–Н. Потім для цього ж хімічного зв'язку – з області деформаційних коливань. Після цього знаходять у спектрі смуги, які можна віднести до зв'язків, утворених за участю Фосфору: PO_4 , POH та ін. У другу колонку таблиці записують значення частот смуг поглинання та оцінюють їх інтенсивність. Знайдені та інтерпретовані смуги порівнюють з кафедральною картотекою гідратованих фосфатних каталізаторів. На основі цих даних роблять висновок про склад дослідженого фосфатного каталізатора.

Лабораторна робота №8
**Визначення вмісту мангану в фосфатних каталітичних системах
методом атомно-абсорбційної спектроскопії**

Мета роботи: навчитись визначати кількісний вміст мангану в складних каталітичних системах за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії.

Матеріали та обладнання: твердий манганвмісний каталізатор (індивідуальний пірофосфат або багатокомпонентний зразок каталітичної фосфатної системи); стандартний розчин мангану в нітратній кислоті; матричний 0,1 % розчин HNO_3 ; деіонізована вода; атомно-абсорбційний спектрометр Аврора Інструмент (Ванкувер, Канада)* з графітовою кюветою; лампа з порожнистим мангановим катодом; піпеки, мірні ковби та циліндри, віали; лабораторні ваги.

До перспективних каталізаторів відносяться складні манганвмісні фосфатні каталітичні системи [10]. Дослідження твердих каталізаторів можна здійснювати за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії [14, 19].

Хід виконання роботи

1. Готують (у разі його відсутності) стандартний розчин мангану. Для цього 1 г металічної мангану розчиняють у невеликій кількості нітратної кислоти. Потім розчин доводять до 1 л, одержуючи концентрацію мангану 1 г/л або 1000 ppm/дм³ *.

2. Із стандартного розчину готують п'ять розчинів з концентраціями мангану 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 і 2,5 мкг/л (рекомендований діапазон для манганвмісних розчинів об'ємом 20 мкл з прямолінійною залежністю абсорбції від концентрації становить 0–3 мкг/л *). З цією метою стандартний розчин розводять деіонізованою водою. Також готують матричний 0,1 % розчин HNO_3 без вмісту мангану.

3. Вимірюють на атомно-абсорбційний спектрометрі Aurora Instruments Ltd* з графітовою кюветою світлопоглинання шести приготованих розчинів. Монохроматор налаштовують на довжину хвилі $\lambda=279,5$ нм (аналітична лінія Mn). Атомізацію здійснюють методом електротермії *.

Дослідження розпочинають з матричного розчину. Ін'єкційний об'єм проби має становити 20 мкл *. Спостережувану абсорбцію матричного розчину приймають за нульову. Для кожного розчину здійснюють від трьох до п'яти вимірів. Якщо перші три значення для певного розчину незначно відрізняються між собою, то для них розраховують середнє арифметичне, яке наносять на графічну залежність величини абсорбції A від концентрації. Якщо перші три значення для певного розчину сильно відрізняються між собою, то здійснюють два додаткові виміри. Із п'яти значень відкидають найменше та найбільше, а з решти трьох розраховують середнє арифметичне та наносять на градувальний графік. З метою перевірки правильності одержуваних значень можна

звернутись до кількох «реперних» точок. Наприклад, для проби об'ємом 20 мкл з концентрацією іонів мангану 1,0 мкг/л величина абсорбції має бути близькою до 0,32, а з 2,5 мкг/л – 0,80 *. Атомізацію всіх проб здійснюють згідно інструкції до приладу Aurora Instruments Ltd*: швидкість подачі інертного газу на всіх етапах нагрівання зразків складає 2 л/хв, а абсорбція проби вимірюється тільки при температурі 2400°C.

4. За експериментально одержаними точками будують градувальний графік $A=f(C)$ з урахуванням середньоквадратичного відхилення. У обраному інтервалі 0–3 мкг/л повинна спостерігатись прямолінійна залежність. Далі виводять рівняння для даної прямої. Рівняння є добре застосовним, якщо спостерігається індекс детермінації R^2 на рівні $\geq 0,99$.

5. Наважку до 1 г досліджуваного фосфатного манганвмісного каталізатора готують до аналізу згідно рекомендацій керівника заняття. Переведений у водний розчин зразок аналізують на атомно-абсорбційному спектрометрі. Якщо величина спостережуваної абсорбції вища за 0,9, то пробу вихідного розчину додатково розбавляють. У робочому журналі обов'язково відмічають кратність такого розведення. Далі за спостережуваною величиною абсорбції на градувальному графіку визначають концентрацію мангану. Дещо точніше можна розрахувати кількість мангану за одержаним у пункті 4 рівнянням прямої. За визначеною величиною розраховують вміст мангану у вихідній наважці каталізатора [19, 20].

Одержаний результат зазначають у висновку до даної лабораторної роботи.

*Примітка**. AI 1200: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer, Cookbook 2, Aurora Instruments Ltd, *Vancouver, Canada* (no date).

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Що є предметом вивчення спектроскопії?
2. Яку наукову інформацію дозволяють одержувати спектроскопічні методи дослідження речовин?
3. Чи застосовна інфрачервона спектроскопія для досліджень у мікрохвильовому діапазоні випромінювання?
4. Поява яких коливань, валентних або деформаційних, вимагає менших витрат енергії?
5. Які коливання, валентні чи деформаційні, характеризуються меншою частотою?
6. Який принцип роботи недиспергуючого Фур'є-спектрометра?
7. З яких основних частин складається оптичний Фур'є-спектрометр з інтерферометром Мікельсона?
8. З якою метою в методах ІЧ-спектроскопії використовують галогенідні солі?
9. Чи можливо обійтись без картотеки літературних даних при розшифровці експериментальних ІЧ-спектрів фосфатних каталізаторів?

ЗРАЗКИ ТЕСТОВИХ ЗАВДАНЬ ДО ТЕМИ 3

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

1. Інфрачервону спектроскопію також називають ...
 - а) коливальною спектроскопією;
 - б) обертальною спектроскопією;
 - в) поступальною спектроскопією;
 - г) раманівською спектроскопією.
2. ІЧ-спектроскопію також називають ...
 - а) низькою інфрачервоною;
 - б) середньою інфрачервоною;
 - в) високою інфрачервоною;
 - г) загальною інфрачервоною.
3. ІЧ-спектроскопія є видом ...
 - а) мікрохвильової спектроскопії;
 - б) радіочастотної спектроскопії;
 - в) рентгенівської спектроскопії;
 - г) оптичної спектроскопії.
4. Весь діапазон ІЧ-випромінювання знаходиться в межах ...
 - а) $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$;
 - б) $8000\text{--}600\text{ см}^{-1}$;
 - в) $14000\text{--}20\text{ см}^{-1}$;
 - г) $18000\text{--}200\text{ см}^{-1}$.
5. Фундаментальна область ІЧ-випромінювання знаходиться в межах ...
 - а) $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$;
 - б) $8000\text{--}600\text{ см}^{-1}$;
 - в) $14000\text{--}20\text{ см}^{-1}$;
 - г) $18000\text{--}200\text{ см}^{-1}$.
6. Використовувані в ІЧ-спектроскопії хвильові числа мають розмірність ...
 - а) см ;
 - б) $\text{см}^{-1/2}$;
 - в) см^{-1} ;
 - г) см^{-2} .
7. Інфрачервоні спектри виникають внаслідок ...
 - а) випромінювання ІЧ-променів;
 - б) поглинання ІЧ-променів;
 - в) розсіювання ІЧ-променів;
 - г) затухання ІЧ-променів.
8. У структурі молекул коливальні рухи взаємопов'язані з ...
 - а) неполярними зв'язками;
 - б) полярними зв'язками;
 - в) іонними зв'язками;
 - г) хімічними зв'язками.

9. Коливання атомів уздовж зв'язку називаються ...
а) валентними; в) пружними;
б) деформаційними; г) структуроутворюючими.
10. Коливання за межами лінії між'ядерного зв'язку називаються ...
а) валентними; в) структуроруйнуючими;
б) деформаційними; г) структуроутворюючими.
11. Частота валентних коливань визначається ...
а) масою атомів; в) масою атомів та енергією зв'язку;
б) енергією зв'язку; г) довжиною зв'язку.
12. Валентні коливання бувають ...
а) нульфазними; в) двофазними;
б) однофазними; г) синфазними.
13. Валентні коливання бувають ...
а) нульфазними; в) двофазними;
б) однофазними; г) антифазними.
14. Одночасним скороченням і розтягуванням зв'язків характеризуються ...
а) антифазні коливання; в) однофазні коливання;
б) синфазні коливання; г) двофазні коливання.
15. Чергуванням скорочення й розтягування зв'язків характеризуються ...
а) антифазні коливання; в) однофазні коливання;
б) синфазні коливання; г) двофазні коливання.
16. Зі зміною валентних кутів пов'язані ...
а) антифазні коливання; в) деформаційні коливання;
б) синфазні коливання; г) валентні коливання.
17. Збільшення маси атомів сприяє ...
а) зменшенню ІЧ-випромінювання; в) зменшенню частоти;
б) збільшенню ІЧ-випромінювання; г) збільшенню частоти.
18. У методах ІЧ-спектроскопії не знайшов використання ...
а) LiF; в) KBr;
б) NaCl; г) RbJ.

Тема 4. Рентгенівські дослідження каталізаторів

Програмні питання

Рентгенівські спектри поглинання. Закон Мозлі. Закон Вульфа–Брегга. Рентгенівські методи дослідження твердих каталізаторів. Структура індивідуальних каталізаторів. Фазовий склад складних та комбінованих каталізаторних зразків. Рентгенівський фазовий аналіз. Будова та принцип роботи конвенційного рентгенівського дифрактометра. Комп'ютерні програми для аналізу експериментальних рентгенівських дифрактограм. Рентгенівський фазовий аналіз фосфатних каталізаторів. Індексація експериментальних дифрактограм фосфатних зразків. Розрахунки параметрів кристалічної ґратки фосфатних каталізаторів.

Лабораторна робота №9

Побудова теоретичної дифрактограми та розрахунок кристалічних параметрів для комерційного оксидного фотокаталізатора

Мета роботи: навчитись будувати теоретичну або ідеалізовану рентгенівську дифрактограму та розраховувати за її даними кристалічні параметри для використовуваного на практиці фотокаталізатора TiO_2 .

Матеріали та обладнання: літературні кристалоструктурні дані про поліморфні модифікації оксидного фотокаталізатора TiO_2 : рутилу, брукіту, анатазу; персональний комп'ютер; вільнодоступна в мережі Інтернет комп'ютерна програма POWDERCELL для здійснення рентгенофазового аналізу твердих зразків.

Рентгенівські вивчення структури та фазового складу твердих зразків відносяться до різновидів спектральних досліджень. Рентгенівська спектрограма також називається рентгенограмою або дифрактограмою й одержується внаслідок фіксації спектрів відбивання (рефлексів кутів подвійного відбиття) рентгенівських променів від поверхні досліджуваної речовини.

Рентгенівський фазовий аналіз (РФА), головним чином, складається з двох видів:

- 1) ідентифікації індивідуальної сполуки або фази на її основі (незначного зміщення від стехіометрії внаслідок утворення твердих розчинів);
- 2) ідентифікації певної фази в суміші кількох фаз.

Для успішної ідентифікації індивідуальної сполуки її кристалічна структура повинна бути вже відомою. Якщо структура сполуки невідома, то її встановлюють за допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСА), який є складнішим від РФА. В результаті здійснення РСА одержується унікальний для кожної сполуки «рентгенівський паспорт», який враховує просторові координати атомів у її кристалічній структурі. Кожна кристалічна сполука має

власний набір рентгенівських рефлексів, які характеризуються певними величинами hkl , кутів 2Θ та інтенсивності. Графічне зображення рефлексів певної інтенсивності з відповідними значеннями hkl та кутів 2Θ називається рентгенівською дифрактограмою або рентгенограмою. Теоретичну або ідеалізовану дифрактограму можна побудувати завдяки відомим рентгеноструктурним даним. У свою чергу, експериментальну дифрактограму одержують внаслідок прямих рентгенівських досліджень. Шляхом співставлення характеристичних рефлексів (до таких належать рефлекси найбільшої інтенсивності) теоретичної дифрактограми з експериментальною рентгенограмою можна підтвердити утворення необхідної фази або її присутність в досліджуваному багатофазному зразку. Однак практична складність полягає в тому, що в наукових статтях, присвячених рентгеноструктурним дослідженням, рідко подаються рентгенограми або відповідні для кожного рефлексу значення hkl , кутів 2Θ та інтенсивності. Натомість в оригінальних роботах наводяться просторові координати атомів та базові структурні параметри. Для одержання теоретичної дифрактограми інші дослідники повинні самостійно опрацювати літературні кристалоструктурні дані. Раніше це вимагало тривалої рутинної роботи. В наш час відповідна задача вирішується швидше за допомогою спеціалізованих комп'ютерних програм.

З додатковими відомостями про особливості здійснення рентгенівського фазового аналізу можна ознайомитись у літературних джерелах [11, 12].

Метод рентгенофазового аналізу успішно використовується при дослідженнях багатьох перспективних каталітичних систем [21, 22]. У цій лабораторній роботі студенти-магістранти повинні навчитись самостійно одержувати теоретичну дифрактограму для певного кристалічного каталізатора з використанням вільнодоступної * у мережі Інтернет програми POWDERCELL [23] та літературних рентгеноструктурних даних. Серед сучасних каталізаторів одну з найлегших просторових орієнтацій атомів мають кристали титан диоксиду TiO_2 . Саме тому їх можна вважати вдалим прикладом для навчального засвоєння студентами-магістрантами основ рентгенофазового аналізу.

Варто відмітити, що каталізатори на основі титан диоксиду дозволяють здійснювати фотоокиснення води [25], фотодеструкцію формальдегіду [26] та багато інших, у тому числі комерційно привабливих фотокаталітичних перетворень [27, 28]. Використовуються у вигляді нано- [25] або ультрадисперсних [26] кристалічних частинок рутилу [25], брукіту [26] й анатазу [26], які належать до різних поліморфних модифікацій TiO_2 [25, 26].

Примітка.

* Нольце і Краус (Nolze and Kraus), німецькі розробники POWDERCELL [23], дозволяють безкоштовно завантажувати й використовувати зазначену комп'ютерну програму для розрахунків порошкової структури з монокристалічних даних і уточнення експериментальних кривих [24]: http://ccp14.cryst.bbk.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html

Хід виконання роботи

Ідеалізовану рентгенограму (дифрактограму) рутилу будують за допомогою комп'ютерної програми POWDERCELL [23] та експериментальних рентгеноструктурних результатів Баура В.Г. (Baur W.H.) [29]. Поетапно виконують наступні дії.

1. Запускають програму POWDERCELL.
2. На панелі інструментів обирають «редагувати вихідні дані» («edit initial data»).
3. У новому вікні програми замість безіменного рядка «name» вводять назву сполуки, у даному випадку «TiO₂ (рутил)».
4. У вкладку «константи ґратки» («lattice constants») вводять дані з роботи Баура В.Г. (Baur W.H.) [29]:
 - 4.1) номер просторової групи («space-group No») – 136 (що відповідає рутилу);
 - 4.2) параметри кристалічної ґратки – $a=b=4.594 \text{ \AA}$, $c=2.959 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$;
 - 4.3) координати атомів:
Ti (Титан) із зарядом або порядковим номером у Періодичній системі 22, 2a (Wyck), 0 (x), 0 (y), 0 (z);
O (Оксиген) із зарядом 8, 4f (Wyck), 0,306 (x), 0,306 (y), 0 (z).
5. Натискають «Ок» і програма розраховує решту параметрів, будує елементарну кристалічну комірку й теоретичну рентгенограму (дифрактограму), яка для рутилу наведена на рисунку 2.
6. На цьому етапі варто знову запустити вкладку «редагувати вихідні дані» («edit initial data») й перевірити розраховані значення, тому що програма може самостійно внести зміни й розрахувати величини, які здатні суттєво відрізнятися від літературних. У заново відкритому вікні стануть доступними додаткові кристалічні параметри:
 - 6.1) кількість атомів у елементарній комірці («atoms in cell») – 6, що узгоджується з літературним числом формульних одиниць $Z=2$ [29];
 - 6.2) об'єм елементарної комірки («cell vol») – $62.449 \text{ \AA}^3$ ($62.45 \text{ \AA}^3$ [29]);
 - 6.3) густина або питома маса («density») – 4.249 г/см^3 (4.249 г/см^3 [29]);отже, розраховані програмою величини добре узгодилися з вихідними рентгеноструктурними даними [29], що підтверджує коректність попередніх дій.
7. На панелі інструментів обирають «показати список *hkl*» («show HKL list») – відкриється відповідне вікно з даними, найбільш значимі з яких наведені у таблиці 9.1.

У першій колонці наведено послідовну нумерацію усіх рентгенівських (дифракційних) рефлексів рутилу. Кожному рефлексу відповідають певні величини *hkl* (друга-четверта колонки), кут 2Θ (п'ята колонка) та його інтенсивність у відсотках (шоста колонка), де максимальна інтенсивність оцінена в 100 %, а відносно неї проведено розрахунок інтенсивності решти рефлексів (дані одержані обробкою результатів [29] за допомогою програми [23]). У сьомій колонці визначено характеристичність кожного рефлексу, тобто його значимість для рентгенофазового аналізу. Тут варто відзначити, що

рефлекси низької інтенсивності <5% до уваги не беруться та не впливають на відтворюваність розрахунків кристалічних параметрів сполуки.

Таблиця 9.1

Властивості дифракційних рефлексів TiO_2 (рутилу)

№ рефлексу	h	k	l	$2\Theta, ^\circ$	$I, \%$	Характеристичність рефлексу
1	1	1	0	27,434	100,00	Так
2	1	0	1	36,076	45,21	Так
3	2	0	0	39,188	6,97	Так
4	1	1	1	41,236	18,74	Так
5	2	1	0	44,040	6,99	Так
6	2	1	1	54,316	58,41	Так
7	2	2	0	56,622	17,25	Так
8	0	0	2	62,751	8,37	Так
9	3	1	0	64,043	8,37	Так
10	2	2	1	65,504	0,68	Ні
11	3	0	1	68,998	21,57	Так
12	1	1	2	69,794	10,55	Так
13	3	1	1	72,412	1,11	Ні
14	3	2	0	74,394	0,24	Ні
15	2	0	2	76,530	2,31	Ні
16	2	1	2	79,822	1,34	Ні
17	3	2	1	82,330	4,63	Ні
18	4	0	0	84,242	3,13	Ні
19	4	1	0	87,473	1,17	Ні
20	2	2	2	89,541	7,86	Так

Внесені у програму POWDERCELL дані про TiO_2 (рутил) потрібно зберегти у форматі «.cel». Завдяки цьому теоретична дифрактограма з відповідними рентгеноструктурними даними буде доступною для наступних робіт.

Варіанти навчальних завдань до лабораторної роботи

Варіант 1.

- 1) знайти в літературних джерелах кристалоструктурні дані для брукітної модифікації TiO_2 ;
- 2) за наведеним вище прикладом побудувати теоретичну дифрактограму брукіту, використовуючи програму POWDERCELL;
- 3) записати у вигляді таблиці характеристичні рефлекси для брукіту;
- 4) порівняти розрахункові величини параметрів ґратки з літературними даними, результати вважати прийнятними, якщо розбіжності не перевищуватимуть ± 0.005 (Å та Å³);

5) зберегти файл під назвою «TiO₂ (брукіт)» у форматі «.cel».

Варіант 2.

- 1) знайти в літературних джерелах кристалоструктурні дані для анатазної модифікації TiO₂;
- 2) за наведеним вище прикладом побудувати теоретичну дифрактограму анатазу, використовуючи програму POWDERCELL;
- 3) записати у вигляді таблиці характеристичні рефлекси для анатазу;
- 4) порівняти розрахункові величини параметрів ґратки з літературними даними, результати вважати прийнятними, якщо розбіжності не перевищуватимуть ± 0.005 (Å та Å³);
- 5) зберегти файл під назвою «TiO₂ (анатаз)» у форматі «.cel».

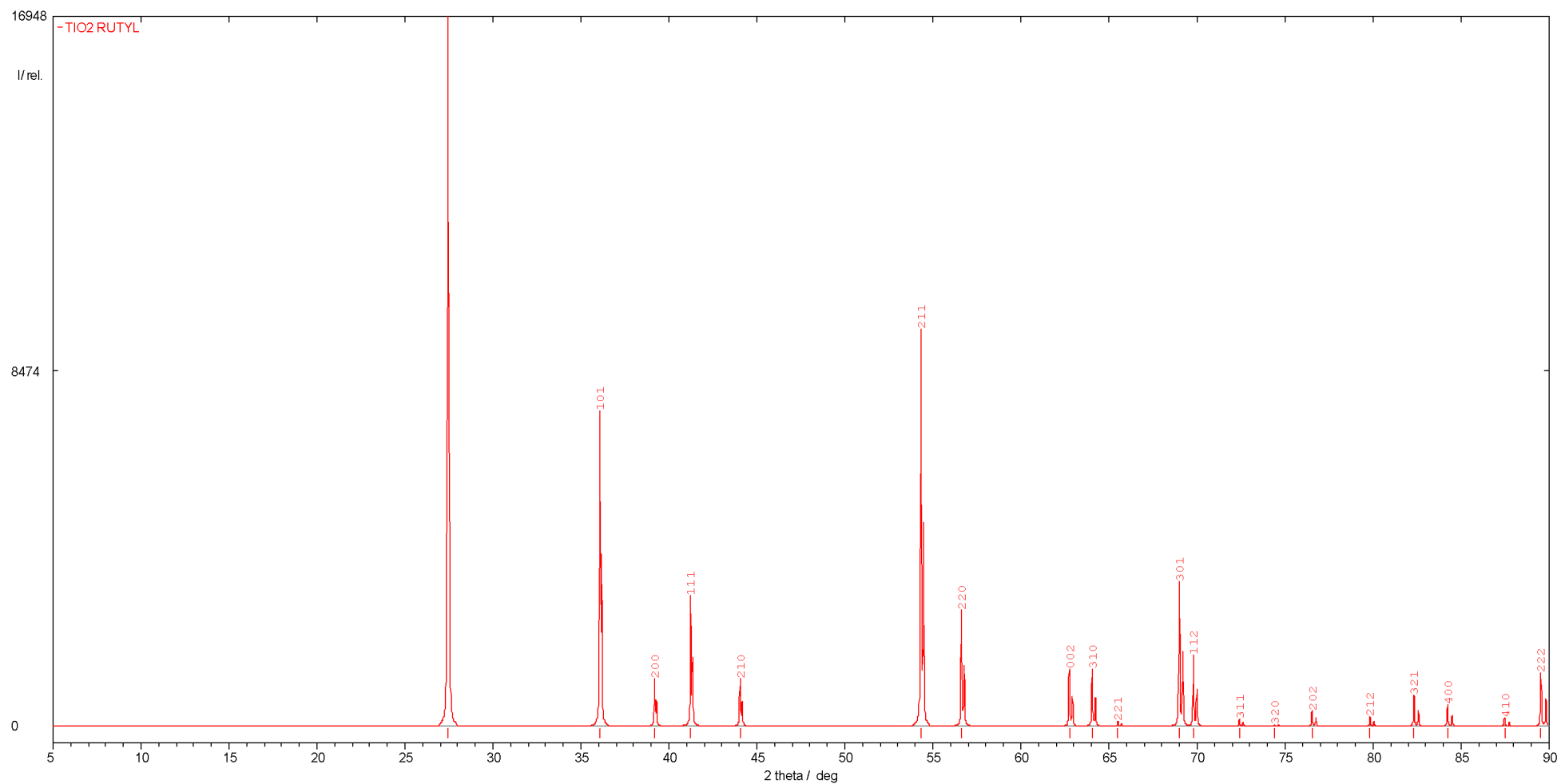


Рис. 2. Ідеалізована дифрактограма (рентгенограма) рутилу TiO_2 , побудована за рентгеноструктурними даними Баура В.Г. (Baue W.H.) [29] з використанням комп'ютерної програми POWDERCELL [23, 24].

Лабораторна робота №10
**Ідентифікація алюміній ортофосфатного каталізатора за допомогою
рентгенівського фазового аналізу**

Мета роботи: навчитись проводити ідентифікацію синтезованого алюміній ортофосфатного каталізатора методом рентгенівського фазового аналізу.

Матеріали та обладнання: синтезований зразок AlPO_4 ; агатова ступка; калька; персональний комп'ютер; вільнодоступна в мережі Інтернет комп'ютерна програма POWDERCELL для проведення ідентифікації твердих зразків методом рентгенівського фазового аналізу.

Хід виконання роботи

Знаходять у літературних джерелах кристалоструктурні дані для синтетичного AlPO_4 або його природного аналога берлініту. Аналогічно до лабораторної роботи №9 будують теоретичну дифрактограму та зберігають її у вигляді файлу формату «.cel».

Отримують від керівника заняття попередньо синтезований зразок твердого алюміній ортофосфатного каталізатора. В агатовій ступці подрібнюють каталізатор до необхідного для рентгенівського дослідження ступеня дисперсності. Ознайомлюються із принципом роботи конвенційного порошкового дифрактометра Брегга–Брентано. Прикінцеву підготовку проби для рентгенівського дослідження здійснює кваліфікований оператор приладу. Ним же за допомогою дифрактометра одержується експериментальна рентгенограма алюміній ортофосфатного каталізатора.

УВАГА! Безпосередню роботу з рентгенівським дифрактометром може проводити тільки кваліфікований оператор. Самостійна зйомка рентгенівських спектрів студентами-магістрантами категорично не дозволяється!

Одержаний експериментальним шляхом набір рентгенівських даних у вигляді файлу формату «.dat» відкривають комп'ютерною програмою POWDERCELL [23, 24]. У цій же програмі відкривають вище підготовлений файл формату «.cel». Обидві дифрактограми AlPO_4 , експериментальна та теоретична, накладаються одна на одну. Проводять віднесення експериментальних характеристичних рефлексів з певними значеннями hkl до спостережуваних величин кутів 2Θ . При цьому кути 2Θ вибирають не за вершиною, а за приблизною серединою кожного піка. Отримані експериментальні характеристичні рефлекси, у випадку їх співпадіння або незначного відхилення від теоретичних даних, можна використовувати для розрахунку параметрів ґратки алюміній ортофосфатного каталізатора.

Лабораторна робота №11

Здійснення рентгенофазового аналізу складної суміші фосфатних каталізаторів

Мета роботи: навчитись здійснювати рентгенівський фазовий аналіз складної суміші фосфатних каталізаторів.

Матеріали та обладнання: попередньо синтезована складна суміш фосфатних каталізаторів та відповідна їй експериментальна рентгенограма; персональний комп'ютер; вільнодоступна в мережі Інтернет комп'ютерна програма POWDERCELL для здійснення рентгенівського фазового аналізу.

Хід виконання роботи

Отримують від керівника лабораторного заняття експериментальну рентгенограму складної суміші фосфатних каталізаторів. Прикладом може слугувати дифрактограма, наведена на рисунку 3. Також від керівника заняття дізнаються склад вихідних фосфатів, на основі яких утворились фази в досліджуваній суміші каталізаторів.

Знаходять у літературних джерелах кристалоструктурні параметри необхідних фосфатних сполук. Для кожної з них будують теоретичну дифрактограму, подібно до лабораторної роботи №9. Отримані дані зберігають у вигляді файлів із розширенням «.cel».

У комп'ютерній програмі POWDERCELL [23, 24] відкривають експериментальну та теоретичні дифрактограми. Здійснюють віднесення кожного характеристичного рефлексу до відповідної фази. На підставі проведеного аналізу у висновку відмічають присутність у складній каталітичній суміші очікуваних фосфатних фаз.

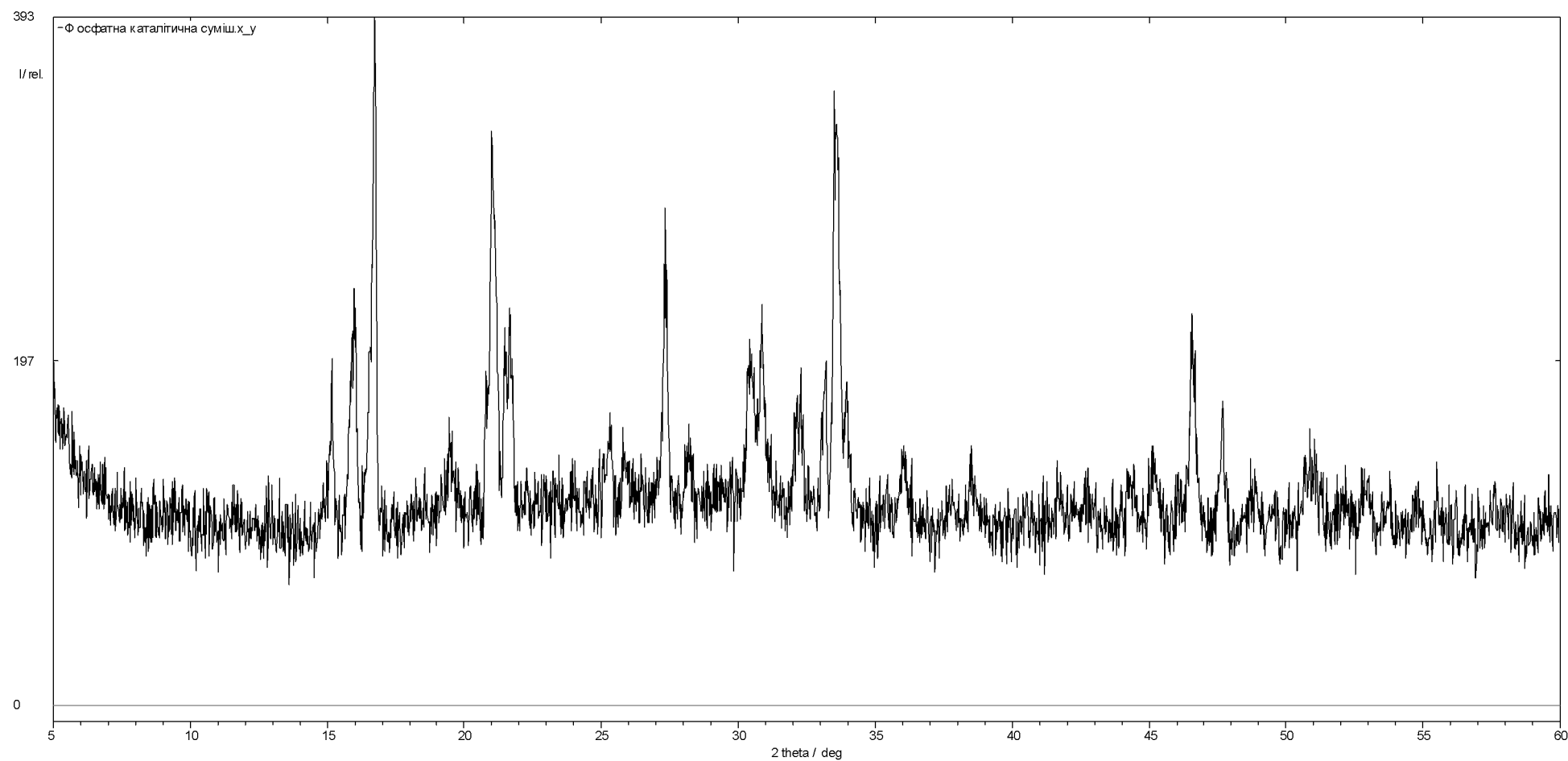


Рис. 3. Приклад експериментальної дифрактограми складної фосфатної суміші каталітичної системи типу $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ [22], одержана за допомогою комп'ютерної програми POWDERCELL [23, 24].

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. З яких двох видів складається рентгенівський фазовий аналіз?
2. Чим відрізняються рентгенофазовий аналіз (РФА) від рентгеноструктурного аналізу (РСА)?
3. Якими величинами характеризуються рентгенівські рефлекси?
4. Чим відрізняється теоретична дифрактограма від експериментальної рентгенограми?
5. Які комп'ютерні програми допомагають у здійсненні рентгенівського фазового аналізу?
6. Які вихідні дані необхідні для успішної побудови теоретичної або ідеалізованої дифрактограми для певної кристалічної сполуки?
7. Які рентгенівські рефлекси не вважаються характеристичними?
8. Чи потрібно подрібнювати синтезований зразок перед його рентгенівськими дослідженнями в межах методу РФА?
9. Чи застосовний метод РФА для досліджень аморфних сполук або сумішей?
10. Які складнощі можуть виникнути при здійсненні рентгенівського фазового аналізу багатокомпонентних кристалічних сумішей?

(з єдиним правильним варіантом відповіді з чотирьох запропонованих)

- 44

- 45

ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

1. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. New York, London, Sydney, Toronto: *John Wiley & Sons*, 1974. 772 p.
2. Гомонай В.І., Гомонай О.В. Фізична хімія. Частина II. Хімічна кінетика. Каталітичні реакції. Фізико-хімія поверхневих явищ. Фото- та радіаційно-хімічні процеси. Електрохімія. Ужгород: *Мистецька лінія*, 2003. 479 с.
3. Староста В.І., Дзямко В.М., Гам М.С. Практикум з спецкурсу «Адсорбція та адсорбенти» і курсу «Природні сорбенти та охорона навколишнього середовища»: Навчально-методичний посібник для студентів хімічного факультету. Ужгород: *УжДУ*, 1999. 88 с.
4. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Галушкay Й.В., Форос Н.М., Глебена Г.Ф. Одержання складної каталітичної системи типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ та дослідження її кислотних властивостей поверхні. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 1(39). 71-76.
5. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гомонай В.І. Дослідження кислотних властивостей складної манган-нікельфосфатної каталітичної системи. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2019, 2(42). 81-90.
6. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнєцова А.О., Гурч А.В., Гернешій Я.М. Дослідження кислотних властивостей складного оксидного каталізатора $50\%\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\%\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2022, 2(48). 108-115.
7. Berg L.G. Introduction to thermography. *Science*, 1969. 396 p.
8. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Форос Н.М., Кіш Ю.Ю., Гомонай В.І. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 2(40). 57-64.
9. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гурч А.В., Кузнєцова А.О., Бажів І.І., Русанюк Н.В. Диференційно-термічний аналіз складної каталітичної системи $50\%\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\%\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2021, 2(46). 80-85.
10. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Глебена Г.Ф., Михальчук Г.М., Кузнєцова А.О. Синтез та дослідження складної манган-нікельфосфатної каталітичної системи типу $x\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ методом диференційного термічного аналізу. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2023, 2(50). 53-61.
11. Інструментальні методи досліджень в технології кераміки та скла [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: Л.М. Спасьонова, А.П. Яценко. – Електронні текстові данні (1 файл: 2,4 Мбайт). Київ: *КПІ ім. Ігоря Сікорського*, 2018. 85 с.
12. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги: Навчальний посібник. Ужгород: *ВАТ В-во "Закарпаття"*, 2003. 210 с.

13. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: John Wiley & Sons, 1995. 1936 p.
14. Kozma A., Golub N., Golub Ye., Sidey V., Solomon A., Kuznietsova A., Herneshii Ya. Thermodynamic and thermochemical properties of $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Chemija*, 2023, 34(1). 19-31. <https://doi.org/10.6001/chemija.2023.34.1.3>
15. Лекція 2. Тема. Інфрачервона спектроскопія. Без авторів. Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника. Режим доступу: <https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2021/02/L-2-Spectroskopy.pdf>
16. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнєцова А.О., Гурч А.В. ІЧ-спектроскопічний аналіз складного оксидного каталізатора $50\%\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\%\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2022, 2(48). 95-99.
17. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Кіш Ю.Ю., Густа С.І., Кузнєцова А.О. ІЧ-спектроскопічний аналіз складних оксидних каталізаторів типу $x\text{CrPO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2018, 1(39). 77-82.
18. Голуб Є.О., Голуб Н.П., Гомонай В.І., Козьма А.А., Баренблат І.О. Дослідження алюмофосфатних каталізаторів ІЧ-спектроскопічним методом. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2017, 2(38). 116-119.
19. Козьма А.А., Голуб Н.П. Методичні вказівки до лабораторного практикуму з курсу «Сучасний каталіз» для студентів ОС «Магістр» (спеціальність 102 Хімія). Ужгород: ПП Роман О.І., 2024. 84 с.
20. Козьма А.А., Голуб Н.П. Методичні вказівки до лабораторного практикуму зі спецкурсу «Виробничий потенціал Закарпаття на основі природних сорбентів та регіональної сировини» для студентів ОС «Магістр» (спеціальність 101 Екологія). Ужгород: ПП Роман О.І., 2024. 32 с.
21. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гурч А.В., Козьма А.А., Соломон А.М., Кузнєцова А.О., Рентгенівський фазовий аналіз складного оксидного каталізатора $50\%\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\%\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2021, 2(46). 92-97.
22. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнєцова А.О., Соломон А.М., Гомонай В.І. Рентгенівський фазовий аналіз складної каталітичної системи типу $x\text{FePO}_4 \cdot y\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2020, 2(44). 89-93.
23. Nolze G., Kraus W. POWDERCELL 2.0 for Windows. *Powder Diff.* 1998, 13(4). 255-259.
24. PowderCell 2.3. Режим доступу: http://ccp14.cryst.bbk.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html
25. Yamazaki S., Kutoh M., Yamazaki Y., Fujitsuka M. Cocatalyst Modification of Rutile TiO_2 Nanorods for Photocatalytic Water Oxidation. *J. Phys. Chem. C*, 2024, 128. 2426-2434. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c07413>
26. Коцюбинський В.О., Груб'як А.Б., Остафійчук Б.К., Годлевська М.А., Воробйов С.І., Мокляк В.В., Федорченко С.В. Фотокаталітичні властивості нанокompозитів анатаз/брукіт. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017, 15(4). 663-674.

27. Козьма А.А. Деякі аспекти сучасного фотокаталізу. *Scientific Collection «InterConf+»*. 2024, 46(205). 407-414. <https://doi.org/10.51582/interconf.19-20.06.2024.038>
28. Козьма А.А. Оксидні фотокаталізатори для захисту та відновлення навколишнього середовища. *Грааль науки*. 2024, (41). 232-234. <https://doi.org/10.36074/grail-of-science.05.07.2024.036>
29. Baur W.H. Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutil typs: TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgF_2 . *Acta Crystallographica*. 1956, 9. 515-520.

ЗМІСТ

Модуль 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ТЕРМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ	3
Тема 1. Фізико-хімічні дослідження каталізаторів	3
Лабораторна робота №1. Визначення питомої поверхні каталізатора за допомогою адсорбційних досліджень	3
Лабораторна робота №2. Визначення питомої поверхні каталізатора методом БЕТ	6
Лабораторна робота №3. Визначення загальної кислотності фосфатного каталізатора	9
Питання для самоконтролю	11
Зразки тестових завдань до теми 1	12
Тема 2. Термічні дослідження каталізаторів	14
Лабораторна робота №4. Виготовлення в лабораторних умовах електричної печі опору тунельного типу	14
Лабораторна робота №5. Здійснення первинної аналітичної обробки експериментальних термограм серії фосфатних каталізаторів	18
Лабораторна робота №6. Визначення ентальпії первинної дегідратації тригідратного купрум(II) ортофосфатного каталізатора	20
Питання для самоконтролю	23
Зразки тестових завдань до теми 2	24
Модуль 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАТАЛІЗАТОРІВ СПЕКТРОСКОПІЧНИМИ МЕТОДАМИ АНАЛІЗУ	26
Тема 3. Спектроскопічні методи дослідження каталізаторів	26
Лабораторна робота №7. Дослідження фосфатного каталізатора методом ІЧ-спектрометрії	26
Лабораторна робота №8. Визначення вмісту мангану в фосфатних каталітичних системах методом атомно-абсорбційної спектрометрії	30
Питання для самоконтролю	31
Зразки тестових завдань до теми 3	32
Тема 4. Рентгенівські дослідження каталізаторів	34
Лабораторна робота №9. Побудова теоретичної дифрактограми та розрахунок кристалічних параметрів для комерційного оксидного фотокаталізатора	34
Лабораторна робота №10. Ідентифікація алюміній ортофосфатного каталізатора за допомогою рентгенівського фазового аналізу	40
Лабораторна робота №11. Здійснення рентгенофазового аналізу складної суміші фосфатних каталізаторів	41
Питання для самоконтролю	43
Зразки тестових завдань до теми 4	44
ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА	46

ДЛЯ НОТАТОК

ДЛЯ НОТАТОК

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМУ
ЗІ СПЕЦКУРСУ «ФІЗИЧНА ХІМІЯ КАТАЛІЗАТОРІВ»
для студентів ОС «Магістр»
(спеціальність 102 Хімія та спеціальність 014.06 Середня освіта. Хімія)

Підписано до друку 03.10.2024 р. Формат 60х90/16
Папір друкарський. Друк різнографічний.
Наклад 50 прим.

Розтиражовано з готових оригінал-макетів
ПП Роман О.І.
м. Ужгород, пл. Ш.Петефі, 34/1
Тел.: 050 977 16 56