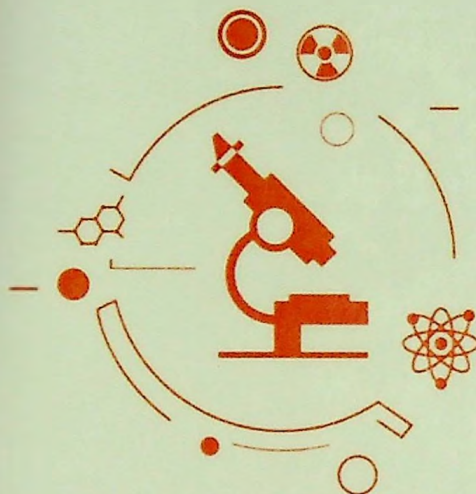


544
П 29

ПЕТУХОВ О.Ф., САНАКУЛОВ К., ШАРАФУТДИНОВ У.З.

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ



ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

ТЕОРИЯ - ПРАКТИКУМ - РАСЧЁТЫ

Учебное пособие

214
1729

ПЕТУХОВ О.Ф., САНАКУЛОВ К., ШАРАФУТДИНОВ У.З.

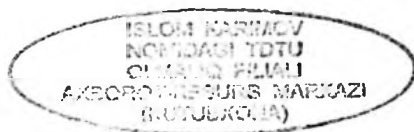
ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

(ТЕОРИЯ ——— ПРАКТИКУМ ——— РАСЧЁТЫ)

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

г 1046/4
30.12.2021



Навои 2021

УДК 544:669(075.8)

КБК 24.5я73

П 29

Физическая и коллоидная химия для металлургических специальностей (теория – практикум – расчеты) [Текст]: монография, Типография ГУ «ФОНД НГМК» 2021. – 400 с.

Данная книга является пилотным проектом в создании единого дидактического пространства естественно-научных дисциплин, позволяющего представить физическую и коллоидную химию как науку, имеющую могучие корни, но в то же время динамически развивающуюся, использующую передовые идеи и достижения. В связи с этим в учебнике усилена металлургическая и экологическая направленность курса, отвечающая новым требованиям к формированию универсальных и предметно-специализированных компетенций.

Особенностью данной книги является ориентация на современную образовательную модель, предполагающую сокращение аудиторных форм работы и более четкую проработку вопросов самостоятельной подготовки студентов. При выборе объема и глубины изложения материала авторы руководствовались принципами доступности, преемственности и вариативности.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, обучающихся по металлургическим, химическим, экологическим специальностям. Материалы книги могут быть полезны при планировании факультативных и элективных курсов, работе со студентами в рамках студенческих научных обществ, исследовательской деятельности докторантов и стажеров-исследователей.

Материал в книге представлен в 4 частях, в 19 главах по основным разделам дисциплины.

Ответственный редактор

доктор химических наук, профессор Б.Ф. Мухитдинов

Рецензенты:

доктор технических наук, доцент Т.У. Нормуротов

доктор технических наук, доцент Н.А. Донияров

ISBN 978-9943-7269-9-4

© Типография ГУ «ФОНД НГМК», 2021 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ	8
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	8
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1.1. ГАЗЫ	11
1.1.1. Общие положения	11
1.1.2. Закон Авогадро	12
1.1.3. Закон Бойля-Мариотта	12
1.1.4. Закон Шарля-Гей-Люссака	13
1.1.5. Уравнение состояния идеальных газов Менделеева-Клапейрона	15
1.1.6. Закон Дальтона. Газовые смеси	15
1.1.7. Уравнение состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса	16
1.1.8. Кинетическая теория газов	17
1.1.9. Закон распределения молекул по скоростям Максвелла-Больцмана	18
ГЛАВА 1.2. РАСТВОРЫ	19
1.2.1. Общие положения. Гидратация	20
1.2.2. Растворимость твёрдых веществ. Произведение растворимости	23
1.2.3. Ионная сила растворов. Коэффициенты активности	28
1.2.4. Растворимость газов в жидкостях	30
1.2.5. Давление пара растворов. Закон Рауля	34
1.2.6. Температура замерзания и кипения растворов	36
1.2.7. Осмотическое давление растворов. Закон Вант-Гоффа	38
ГЛАВА 1.3. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЁМКОСТЬ	41
1.3.1. Основные понятия	41
1.3.2. Первое начало (первый закон) термодинамики	41
1.3.3. Теплоёмкость	43
1.3.4. Энтальпия	45
1.3.5. Теплота парообразования и теплота фазовых переходов	46
ГЛАВА 1.4. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА. УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА	47
1.4.1. Основные понятия	47
1.4.2. Закон Гесса	47
1.4.3. Уравнение Кирхгофа	48
ГЛАВА 1.5. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ	49
1.5.1. Основные понятия	49
1.5.2. Второе начало термодинамики. Принцип Каратеодори. Энтропия	50
1.5.3. Термодинамическая T-S-диаграмма	54
1.5.4. Изобарный и изохорный потенциалы	55
1.5.5. Химический потенциал	57
ГЛАВА 1.6. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС	58
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ	58
1.6.1. Закон действия масс и константа равновесия	58
1.6.2. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры	61
1.6.3. Принцип смещения равновесия Лс-Шателье-Брауна	61
ГЛАВА 1.7. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ	63
1.7.1. Основные понятия и определения	63
1.7.2. Основной закон фазового равновесия. Уравнение Гиббса. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	65

Лабораторная работа № 12. Получение коллоидных растворов (лионолей) и исследование их некоторых свойств	328
Лабораторная работа № 13. Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа коллоидных растворов	331
Лабораторная работа № 14. Седиментационный анализ суспензий	335
Лабораторная работа № 15. Измерение поверхностного натяжения. Смачивание	339
Лабораторная работа № 16. Исследование адсорбции из растворов	340
Лабораторная работа № 17. Электродиализ	341
Лабораторная работа № 18. Фильтрационный анализ. Исследование суспензий методом фильтрационного анализа	342
ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ	347
<i>ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ</i>	<i>347</i>
4.1. Способы выражения концентрации и их взаимный пересчёт	347
4.2. Балансовые расчёты	351
4.3. Расчёт технологических показателей обогащения	361
4.4. Окислительно – восстановительные потенциалы	363
4.5. Выщелачивание	368
4.6. Сорбция	374
4.7. Экстракция	383
4.8. Электролиз	386
4.9. Тепловые расчёты	390
4.9.1. Теплоёмкость	390
4.9.2. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса	393
4.9.3. Расчёт тепловых эффектов химических реакций по стандартным теплотам образования или сгорания химических соединений	395
4.9.4. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры (закон Кирхгофа)	396
4.10. Обжиг	397
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	399

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данная книга предназначена для студентов металлургических факультетов, будущих специалистов в области геотехнологии, гидрометаллургии и пирометаллургии.

Объём материала книги в основном соответствует действующей программе курса физической и коллоидной химии.

Курс физической химии имеет исключительно важное значение в общинженерной и научной подготовке студентов металлургических факультетов, а также может быть полезен студентам химико-технологических факультетов и студентам – обогатителям.

Первая часть книги, в которой излагаются основы физической химии, включает следующие основные разделы: «Газы», «Растворы», «Первое начало термодинамики, теплоёмкость», «Термохимия. Закон Гесса. Уравнение Кирхгофа», «Второе начало термодинамики», «Закон действия масс. Константа равновесия», «Фазовое равновесие», «Электрохимия», «Химическая кинетика».

Большое внимание в первом разделе книги уделено фазовому равновесию, электрохимии и химической кинетике. В этих разделах приведены конкретные примеры использования законов и выводов в практической инженерной деятельности металлургов и обогатителей.

Вторая часть книги, содержащая материал по коллоидной химии, содержит следующие разделы: «Коллоидное состояние вещества», «Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем», «Смачивание и адсорбция», «Двойной электрический слой и электрокинетические явления», «Устойчивость дисперсных систем», «Эмульсии и пены» и «Аэрозоли».

Третья часть книги включает лабораторные работы по курсу физической и коллоидной химии.

Четвёртая часть состоит из примеров химико-технических расчётов.

В большинстве разделов указаны основополагающие математические выражения законов, даны их выводы. Приводятся конкретные примеры использования тех или иных рассмотренных теоретических положений.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Предмет физической химии, её возникновение и развитие, значение для металлургии

В отличие от тех отраслей химии, которые изучают конкретные формы материи (неорганическая химия, органическая химия, химия полимеров и др.), *физическая химия изучает общие закономерности химических явлений, широко используя при этом физические законы и методы исследований.*

Другими словами, *физическая химия – это наука об общих законах, определяющих строение и химические превращения веществ при различных внешних условиях.*

Физическая химия раскрывает существо химических процессов. В химических реакциях всегда осуществляется тесная связь физических и химических явлений; изучение этой взаимосвязи – *основная задача физической химии.*

Главное внимание в физической химии уделяется исследованию законов протекания химических процессов, состояния химического равновесия, что позволяет решать *основную задачу физической химии – предсказание хода химического процесса и конечного результата.* Это приводит к возможности управления химическими реакциями, лежащими в основе всех гидрометаллургических, геотехнологических и пирометаллургических процессов, т.е. к обеспечению наиболее быстрого и полного, наиболее оптимального проведения реакций.

Такие важнейшие технологические процессы в металлургии, как перевод металлов из твердых состояний в раствор, сорбция и экстракция их из растворов с последующей десорбцией, получение солей, окислов и чистых металлов в целом основаны на результатах физико-химических исследований реакций, лежащих в основе этих процессов.

Физическая химия ставит своей целью познание общих законов, лежащих в основе развития движущейся материи, и в этом заключается её большое общенаучное значение. Открываемые физической химией законы используются всеми науками, имеющими дело с химическими явлениями.

Для познания общих закономерностей химических явлений физическая химия широко использует разработанные физикой теоретические и экспериментальные методы исследования материи. Без такого использования физических методов успехи в развитии физической химии были бы невозможны.

В настоящее время широкое применение во многих направлениях развития металлургических процессов находят физико-химические методы анализа (потенциометрия, кондуктометрия, спектроскопия, термический анализ и многие др.).

Как самостоятельная наука, физическая химия оформилась к середине XVIII века. Термин "физическая химия" принадлежит М.В. Ломоносову, который в 1752 году впервые прочитал студентам Петербургского университета курс физической химии. Ему же принадлежит следующее определение: "Физическая химия есть наука, объясняющая на основе положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях".

Развитие современной физической химии началось во второй половине XIX века. Появилась возможность, и осознанная потребность взглянуть на явления химии с точки зрения каких-то общих законов. Возникающая область науки сперва, действительно, называлась *теоретической* химией. Назовем имена Вильгельма Фридриха Оствальда, С. Аррениуса и Я. Вант-Гоффа. В 1887 году Оствальд получил кафедру в Университете Лейпцига и стал первым профессором физической химии. В том же году Оствальд и Вант-Гофф организовали «Журнал Физической химии» («Zeitschrift für Physikalishe Chemie»).

О направлении исследований и достижениях физической химии в последние 100-130 лет можно судить по Нобелевским премиям в области химии. Среди отмеченных премиями, к физической химии относятся 30-35 работ. К ним следует добавить 2-3 работы, получившие премии в области физики. Лауреатами успели стать основатели физической химии Я. Вант-Гофф (работы по термодинамике и химической кинетике), С. Аррениус (теория электролитической диссоциации), В. Нернст (работы по термохимии, приведшие к созданию III-го закона термодинамики). Позднее премии

получили И. Ленгмюр (исследования поверхностных явлений), Р. Жигмонди и Т. Сваборг (основополагающие работы в области коллоидной химии), создатели термодинамики необратимых процессов Л. Онсагер и И. Пригожин, Р. Маркус, один из авторов теории абсолютных скоростей химических реакций, Н.Н. Семенов и С. Хиншельвуд, описавшие механизмы цепных реакций. Нобелевскими премиями отмечены создатели основных физических методов, применяемых в химии (различные варианты масс-спектрометрии и ЯМР, спектроскопия комбинационного рассеяния, полярография, рентгеновские исследования, электронная микроскопия, хроматография и т.д.). Отметим, что Нобелевский комитет не скупился на премии для авторов методических, приборных работ, подчеркивая значение именно такого вклада физики в химию в XX веке. Словосочетание «физическая химия» в нобелевских формулировках понадобилось лишь однажды. В 1974 году премия была присуждена П. Флори *«за экспериментальные и теоретические исследования в области физической химии макромолекул»*.

Живое представление о современной физической химии дают научные журналы. Наиболее авторитетным в этой области считается «Journal of Physical Chemistry» («Журнал физической химии»), издаваемый Американским химическим обществом. Он выходит 52 раза в год в виде 3 независимых книжек А, В и С (52 умножить на три!) и четвертого, чисто электронного издания («Письма», 24 номера в год).

Видно, что физическая химия, пользуясь своими общими подходами, предлагает решения в самых разных областях, в том числе в металлургии и обогащении. Вместе с тем продолжается развитие теорий и методов (квантовая химия и общие теории, статистическая термодинамика и т.д.). Остается место и для необходимых систематических исследований (спектроскопия, химическая кинетика и термодинамика), где элемент новизны состоит в получении количественных результатов и описании известных химических явлений.

1.1.1. Общие положения

Историческая справка. Понятие «газ» ввёл бельгийский физик Ж.Б. Ван Гельмонт (1577-1644) после того, как возникла идея о существовании различных типов «воздухов». Ван Гельмонт открыл образование неизвестного газа (который теперь называют двуокисью углерода) при взаимодействии негашёной извести с кислотой и тот факт, что этот газ отличается от воздуха – он тяжелее воздуха и не поддерживает жизни. Такой же газ, по данным Ван Гельмонта, образуется в Собачьей пещере в Италии, где собаки впадают в коматозное состояние (двуокись углерода, проникающая из расщелин на дне пещеры, вытесняет воздух в нижней её части). На протяжении XVII и XVIII вв. были открыты и другие газы (H_2 , O_2 , N_2) и изучены некоторые их свойства. Однако почти до конца XVIII в. эти газы не считали простыми веществами. Фундамент современной химии был заложен только тогда, когда Лавуазье доказал, что кислород является простым веществом, а горение представляет собой процесс соединения с кислородом.

Газы значительно отличаются от жидкостей и твёрдых тел в том отношении, что объём определённого количества газа сильно зависит от температуры и давления, под которым он находится. Объём определённого количества воды (1кг) остаётся по существу постоянным при некотором изменении давления и температуры. В то же время объём взятого образца воздуха уменьшится наполовину, если давление повысить от 1 до 2 атм, и возрастёт на 36% при повышении температуры от 0 до 100°C.

Опытным путём было установлено, что при низкой плотности все обычные газы ведут себя примерно одинаково. Характер этого поведения описывается законами идеального газа.

Идеальным называется газ, частицы которого отдалены друг от друга на такое расстояние, что силами взаимодействия между ними можно пренебречь. Такому состоянию при *нормальных условиях* ($t=0^\circ C$ или $T=273K$; $p=760$ мм рт. ст. или 1 атм или 0,1 МПа) соответствуют все одноатомные газы (гелий, аргон, пары металлов), при сравнительно высоких температурах (100-200°C) – двухатомные газы (H_2 , O_2 , N_2 , и др.) и при некотором разрежении или достаточно высокой температуре – трёхатомные и четырёхатомные газы (CO_2 , NH_3 , CH_4 и др.).

В практике идеальными называются такие газы, которые подчиняются уравнению Менделеева-Клапейрона.

Газы, которые отклоняются от идеального состояния, называются *реальными газами*. Чем больше плотность газа и масса его частиц, тем больше взаимодействие между частицами, а, следовательно, тем больше газ отклоняется от идеального состояния.

1.1.2. Закон Авогадро

В одинаковых объёмах любого идеального газа при одинаковых температурах и давлениях содержится одно и то же количество молекул. При этом установлено, что при нормальных условиях (н.у.) 1 г/моль любого вещества в газообразном состоянии занимает объём, равный 22,4 л, или, что то же, 1 кг/моль – 22,4 м³ и содержит $6,023 \cdot 10^{23}$ молекул. Эти величины носят название: 22,4 – молекулярный объём, $6,023 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро.

Пример 1.1. Вычислить плотность газов CO и O₂ при н.у. Молекулярный вес CO, М.в. = 28,0 г, плотность $\rho = 28,0 \text{ г}/22,4 \text{ л} = 1,250 \text{ г/л}$. Молекулярный вес O₂, М.в. = 32,0 г, плотность $\rho = 32,0 \text{ г}/22,4 \text{ л} = 1,429 \text{ г/л}$.

Пример 1.2. Вычислить массу 200 мл Cl₂ при н.у. Молекулярный вес Cl₂, М.в. = 70,9 г, плотность, $\rho = 70,9/22,4 = 3,165 \text{ г/л}$. Масса 200 мл: $3,165 \text{ г/л} \cdot 0,2 \text{ л} = 0,633 \text{ г}$.

1.1.3. Закон Бойля-Мариотта

Опыты по изучению зависимости объёма газа от давления показали, что почти для всех газов объём данного количества газа при постоянной температуре обратно пропорционален давлению; это значит, что в данных условиях произведение объёма газа на давление постоянно.

При постоянной температуре объём (V) данного количества газа обратно пропорционален давлению (P), под которым находится газ:

$$PV = \text{const}, \quad (1.1)$$

$$P_1 V_1 = P_2 V_2; P_1 / P_2 = V_2 / V_1, \quad (1.2)$$

где V₁ – объём данного количества газа при давлении P₁;

V₂ – объём данного количества газа при давлении P₂.

Пример 1.3. Вычислить объём газа при давлении 10 атм (P₂), если при давлении 3 атм (P₁) он занимает объём, равный 50 м³ (V₁). $V_2 = P_1 V_1 / P_2 = 3 \cdot 50 / 10 = 15 \text{ м}^3$.

Это уравнение выражает закон Бойля-Мариотта, установленный в 1662 г. английским естествоиспытателем Робертом Бойлем (1627-1691) и независимо переоткрытый французским физиком Эдмондом Мариоттом (1620-1684).

Но наряду с обычными газами, такими, как кислород, водород, азот, окись углерода, двуокись углерода и другие, для которых этот закон справедлив, имеются некоторые газы, не следующие этому закону. Одним из таких газов является двуокись азота NO_2 , молекулы которой могут соединяться в двойные молекулы N_2O_4 . Изменение давления, под которым находится образец этого газа, приводит к изменению соотношения числа молекул каждого вида, а это обуславливает сложный характер зависимости объёма от давления.

1.1.4. Закон Шарля-Гей-Люссака

Зависимость объёма газа от температуры была изучена французским физиком Жаком Александром Шарлем (1746-1823), который в 1787 г. установил, что различные газы в равной мере увеличивают свой объём при одном и том же повышении температуры. Эти работы продолжили в 1801 г. в Англии Джон Дальтон и в 1802 г. Жозеф Луи Гей-Люссак (1778-1850), которому удалось установить коэффициент расширения газа при нагревании на 1°C . Он нашёл, что при нагревании на 1°C все газы увеличиваются в объёме на $1/273$ первоначально занимаемого ими объёма при 0°C . Таким образом:

Объёмы, занимаемые данной массой газа, при постоянном давлении относятся как их абсолютные температуры:

$$V_1 / V_2 = T_1 / T_2. \quad (1.3)$$

Таким образом, объём газа прямо пропорционален абсолютной температуре и в то же время обратно пропорционален давлению. Характер этих двух зависимостей приведён на рис. 1.1.

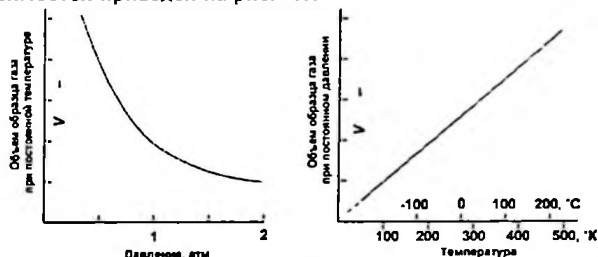


Рис. 1.1. Кривая зависимости объёма образца газа, содержащего определённое число молекул и находящегося при постоянной температуре, от давления (слева). Кривая зависимости объёма газа, содержащего определённое число молекул и находящегося при постоянном давлении, от температуры (справа)

Из законов Бойля-Мариотта и Шарля-Гей-Люссака (получаем формулу для приведения объёма газа к н.у. (давление P_0 – давление при н.у.):

$$V_0 = (273 \cdot V / T) \cdot (P/P_0). \quad (1.4)$$

Пример 1.4. Вычислить объём газа при н.у., если при давлении 2 атм и температуре $T = 300\text{K}$ он занимает объём 10 м^3 . По уравнению (1.4) определяем $V_0 = 273 \cdot V \cdot P / T = 273 \cdot 10 \cdot 2 / 300 = 18,2\text{ м}^3$. При давлении 5 атм и $T = 400\text{K}$ объём того же количества газа равен: $V = V_0 \cdot T / 273 \cdot P = 18,2 \cdot 400 / 273 \cdot 5 = 5,33\text{ м}^3$.

Пример 1.5. Определение молекулярного веса вещества по методу ртутной колонки. Было выделено вещество в виде жёлтой маслянистой жидкости. Путём химического анализа установлено, что вещество содержит 3% водорода и 97% серы. Пробу жидкости весом $0,0302\text{ г}$ ввели в эвакуированное пространство над ртутью в трубке, как показано на рис. 1.1а. После полного испарения жидкости уровень ртути в трубке понизился на 118 мм по сравнению с первоначальной отметкой. Температура трубки равна 30°C . Объём газовой фазы над ртутью в конце опыта составил $73,2\text{ мл}$. Определить молекулярный вес вещества и его формулу. Решение. Поскольку известно, что взятое количество вещества в парообразном состоянии занимает объём $73,2\text{ мл}$ при температуре 30°C (303K) и давлении 118 мм рт. ст. , объём вещества, приведённый к нормальным условиям (формула 1.4) будет равен $V_0 = (273 \cdot 73,2 / 303) \cdot 118 / 760 = 10,24\text{ мл}$. Один моль газа при нормальных условиях занимает объём, равный $22,5\text{ л}$; следовательно, число молей в пробе вещества равно $10,24 / 22,4 \cdot 1000 = 0,000457$. Известно, что это количество вещества весит $0,0302\text{ г}$. Следовательно, вес одного моля составит $0,0302 / 0,000457 = 66,1\text{ г}$. В 100 г вещества содержится 3 г водорода или 3 г-атом водорода и 97 г серы или $97 : 32 = 3\text{ г-атом}$ серы. Молекула данного вещества содержит равное число атомов водорода и серы. Если бы вещество имело формулу HS , то его молекулярный вес был бы равен 33 . Найденный молекулярный вес свидетельствует о том, что данное вещество имеет формулу H_2S_2 ; его молекулярный вес равен $66,15$.



Рис. 1.1а. Способ определения молекулярного веса вещества по методу ртутной колонки (метод Гофмана). Современный прибор представлен в третьей части книги (рис. 3.1.)

1.1.5. Уравнение состояния идеальных газов Менделеева-Клапейрона

Математическое обобщение законов Бойля-Мариотта и Шарля-Гей-Люссака приводит к уравнению, связывающему объём газа с его температурой и давлением и характеризующему, таким образом, полное состояние газа:

$$PV = RT \quad (1.5)$$

для 1 г/моль газа или

$$PV = nRT \quad (1.6)$$

для n г/моль газов.

Если количество газа выражать в граммах, то уравнение (1.6) примет следующий вид:

$$PV = GRT/M.в., \quad (1.7)$$

где G – количество газа, г;

M.в. – молекулярный вес газа, г;

R – универсальная газовая постоянная, числовое значение которой зависит от того, в каких единицах выражены давление и объём газа.

Пример 1.6. Вычислить, какой объём занимает 100 г водорода (M.в. = 2) при давлении 3 атм и температуре $T = 300\text{K}$. Из справочника находим значение $R = 0,081$ л·атм/моль·град. Подставляя заданные величины в уравнение (1.7) получим: $V = 100 \cdot 0,0821 \cdot 300 / 2 \cdot 3 = 410,5$ л.

Пример 1.7. Какой объём займёт газ, образующийся при сжигании 500 кг серы, если температура газа составляет 600°C (873K) и давление газа 1 атм. По уравнению реакции определяем количество (G) газа SO_2 , образовавшегося при обжиге 500 кг серы:

$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$; $G = 500 \cdot 64/32 = 1000$ кг. Для расчёта объёма газа используем уравнение (1.7). Из справочника находим значение $R = 0,081$ м³·атм/кг·моль·град. $V = GRT/M.в. \cdot P = 1000 \cdot 0,0821 \cdot 873/64 \cdot 1 = 1200$ м³.

1.1.6. Закон Дальтона. Газовые смеси

Если имеется смесь газов, составные части которой друг с другом химически не взаимодействуют, то согласно закону Дальтона общее давление газовой смеси (P) равно сумме парциальных давлений (p_1, p_2, p_3) отдельных составных частей газовой смеси:

$$P = p_1 + p_2 + p_3. \quad (1.8)$$

На основании этой зависимости, а также из закона Бойля-Мариотта, получаем следующее равенство:

$$p_i = v_i P, \quad (1.9)$$

где p_i – парциальное давление отдельного газа, входящего в состав газовой смеси;

v_i – парциальный объём этого газа в единице объёма газовой смеси;

P – общее давление газовой смеси.

Пример 1.8. Газ состава 30% CO , 60% N_2 и 10% H_2 находится под давлением 5 атм. Найти парциальное давление каждого из составных частей этого газа. Пользуясь уравнением (1.9), находим: $P_{\text{CO}} = 5,0 \cdot 0,30 = 1,5$ атм; $P_{\text{N}_2} = 5,0 \cdot 0,60 = 3,0$ атм; $P_{\text{H}_2} = 5,0 \cdot 0,10 = 0,5$ атм.

1.1.7. Уравнение состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса

Чем больше плотность газа, т.е. чем меньше расстояние между его частицами, тем больше такой газ отклоняется от идеального состояния. Это обстоятельство вызывает необходимость внести соответствующие поправки в уравнение (1.5) идеальных газов: внешнее измеряемое давление P газа должно быть увеличено за счёт сил взаимного притяжения частиц, а объём V – уменьшен на величину объёма, занимаемого массой частиц. Силы взаимного притяжения частиц, называемые ван-дер-ваальсовыми силами, могут рассматриваться как внутреннее давление газа, и величина их, в первом приближении обратно пропорциональна квадрату объёма, занимаемого газом.

Наиболее широкое применение получило уравнение, выведенное в 1873 г. голландским физиком Я.Д. Ван-дер-Ваальсом (1837-1923). Уравнение имеет вид:

$$(P + a / V^2) \cdot (V - b) = RT, \quad (1.10)$$

для 1 г/моль газа или

$$(P + a(n / V)^2) \cdot (V - nb) = nRT, \quad (1.11)$$

для p – г/моль газов;

где P – давление газа, Н/м²;

V – удельный объём газа, м³/кг;

R – газовая постоянная;

T – температура газа, К.

a и b – константы, зависящие от природы газа (находятся из справочника).

Уравнение Ван-дер-Ваальса даёт интересное объяснение переходу из газообразного состояния в жидкое и существованию критической точки. На рис. 1.2. показаны четыре кривые зависимости объёма одного моля закиси азота N_2O , рассчитанные по уравнению (1.10) с использованием справочных значений a и b , даваемых для этого газа. Рассчитанная кривая для 308,7°К,

т.е. для температуры на один градус ниже критической, указывает на наличие области (средняя часть пунктирного участка кривой), в которой при понижении давления должно происходить уменьшение объёма. Однако вместо этого происходит разделение на две фазы, и с уменьшением объёма давление сохраняется постоянным на участке перемещения фазовой точки вдоль прямой линии от А до В до тех пор, пока останется только одна фаза (в точке В только жидкая фаза).

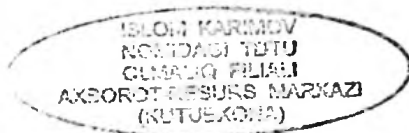
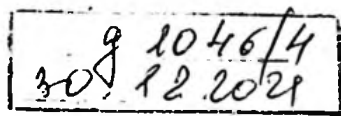
Точка С является критической точкой, в которой свойства газовой и жидкой фазы становятся одинаковыми. Эта точка перегиба данной кривой. Путём расчёта точки перегиба для кривой, описываемой уравнением (1.10), установлены критические константы: $T_{кр} = 8a/27bR$; $P_{кр} = a/27b^2$; $V_{кр} = 3b$.



Рис. 1.2. Кривые, рассчитанные по уравнению Ван-дер-Ваальса, показывающие зависимость мольного объёма азота от давления для четырёх значений температур

1.1.8. Кинетическая теория газов

Молекулы газа при температуре T находятся в состоянии движения, причём различные молекулы в данный момент времени имеют различные скорости v и различные кинетические энергии поступательного движения $1/2mv^2$ (m – масса молекулы). Установлено, что средняя кинетическая энергия молекулы $1/2m(v^2)_{ср}$ одинакова для всех газов при одной и той же температуре и эта энергия возрастает с повышением температуры, причём прямо пропорционально абсолютной температуре T . Средняя скорость молекул водорода при 0°C равна $1,84 \cdot 10^3$ м/с. При более высоких температурах средняя скорость ещё выше, и для молекул водорода её



величина удваивается, достигая значения $3,68 \cdot 10^3$ м/с при 820°C , что соответствует повышению абсолютной температуры в 4 раза.

Поскольку различные молекулы обладают одинаковой средней кинетической энергией, то среднее значение квадрата скорости обратно пропорционально массе молекулы, следовательно, средняя скорость обратно пропорциональна корню квадратному из молекулярного веса. Молекулярный вес кислорода в 16 раз больше молекулярного веса водорода, следовательно, молекулы кислорода движутся в 4 раза медленнее, чем молекулы водорода при одной и той же температуре. Средняя скорость молекул кислорода при 0°C равна $0,46 \cdot 10^3$ м/с.

Кинетическая теория даёт простое объяснение закону Бойля-Мариотта. Молекула при ударе о стенку сосуда, в котором находится газ, отражается от стенки, передавая ей импульс, таким образом, удары молекул о стенку создают давление газа, которое уравнивается внешним давлением, оказываемым на газ. Если объём уменьшается вдвое, то каждая молекула ударяется о стенку сосуда в два раза чаще, а, следовательно, давление увеличивается в два раза. Закон Шарля-Гей-Люссака имеет также простое объяснение с точки зрения кинетической теории газов. Если абсолютная температура увеличивается вдвое, то скорость молекул возрастает в $2^{0,5}$ раза. Это приводит к увеличению числа ударов молекул о стенку в $2^{0,5}$ раза, и, таким образом, само давление удваивается: $2^{0,5} \cdot 2^{0,5} = 2$.

1.1.9. Закон распределения молекул по скоростям Максвелла-Больцмана

В 1860 году английский физик Джеймс Клерк Максвелл (1831-1979) вывел уравнение, позволяющее точно рассчитать долю молекул газа, скорость которых лежит в интервале от v до $v+dv$. Это уравнение называется законом распределения Максвелла-Больцмана и имеет вид:

$$dN = 4\pi N(m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-1/2mv^2/kT) v^2 dv, \quad (1.12)$$

k — $1/2mv^2/kT$ — множитель Больцмана;

k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град;

m — масса молекулы.

На рис. 1.3. показана функция распределения, рассчитанная по уравнению (1.12) для атомов гелия при 100 и 400K.

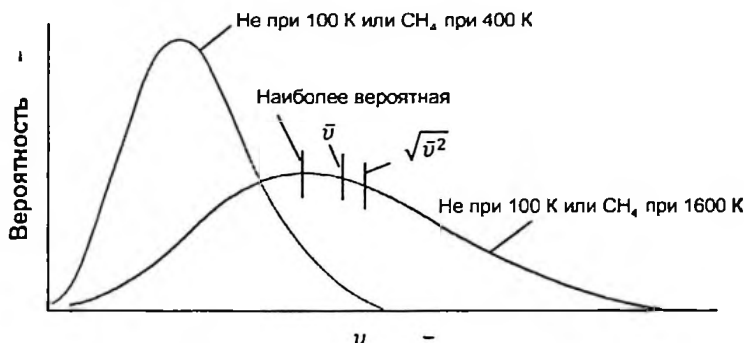


Рис. 1.3. Функция распределения атомов гелия по скоростям при 100 и 400К. Эти две кривые приложимы также к метану соответственно при температурах 400 и 1600К

Функция распределения имеет максимум при значении v , называемом наиболее вероятной скоростью $v_{\text{пл}}$: эта скорость равна $(2kT/m)^{1/2}$, или $128,95(T/M)^{1/2}$ м/с (здесь M – молекулярный вес). Значение наиболее вероятной скорости отмечено вертикальной чертой на кривой для гелия при 400К.

Среднее значение скорости составляет $(8kT/\pi m)^{1/2}$, что равно $145,51(T/M)^{1/2}$ м/с. Среднее квадратичное значение скорости, представляющее собой значение корень квадратный из средней величины v^2 , равно $(3kT/m)^{1/2}$ или $157,94(T/M)^{1/2}$ м/с.

Таким образом, можно считать доказанным, что *средняя кинетическая энергия молекулы $1/2m(v^2)_{\text{ср}}$ равна $(3/2)kT$* . Полученный результат, называемый равномерным распределением энергии, является одним из важнейших следствий кинетической теории. Можно рассуждать и так: молекула имеет три степени свободы поступательного движения, соответствующее трём составляющим скорости v_x , v_y , v_z , а следовательно, средняя кинетическая энергия молекулы при температуре T равна $(3/2)kT$.

ГЛАВА 1.2. РАСТВОРЫ

1.2.1 Общие положения. Гидратация

Всякий раствор представляет собой гомогенную систему (т.е. однородную систему), в которой частицы (ионы, молекулы или их агрегаты) одного или нескольких веществ равномерно распределены в той или иной среде. Если сам раствор представляет собой гомогенную систему, то система, состоящая из раствора и растворяемого вещества или осадка называется гетерогенной (неоднородной) системой. Отдельные части гетерогенной системы, разграниченные поверхностями раздела, называются фазами.

Широкая распространённость растворов и их особая роль в гидрометаллургии, геотехнологии и многих технологических процессах определяют важное значение этого раздела физической химии для металлургов.

При растворении происходит равномерное распределение молекул или ионов растворяемого вещества среди молекул растворителя. Если иметь в виду растворение в жидкой среде, то его нельзя рассматривать как чисто физический процесс диффузии, имеющий место при смешении газов: в большинстве случаев растворение в жидкости сопровождается химическим взаимодействием частиц растворённого вещества с молекулами растворителя. Указанное взаимодействие между растворённым веществом и растворителем называется *сольватацией*. В том случае, когда растворителем является вода, процесс называется *гидратацией*. Продукты взаимодействия растворённого вещества с растворителем называются *сольватами*, а в случае водных растворов – *гидратами*. В настоящее время гидратация ионов, т.е. их взаимодействие с водой, является общепризнанным фактом, а сама теория получила название *гидратной теории растворов* (основоположник – Д.И. Менделеев).

Вода хорошо растворяет соли, так как она обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью ($D=80$) и её молекулы имеют тенденцию соединяться с ионами с образованием *гидратных ионов*. Оба эти свойства обусловлены большим электрическим дипольным моментом молекулы воды (рис. 1.4).

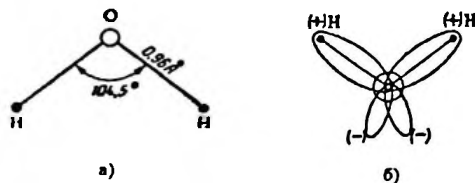


Рис. 1.4. Расположение атомных ядер в молекуле воды (а) и тетраэдрическая модель молекулы воды (б)

Сила притяжения или отталкивания электрических зарядов обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости среды, окружающей данные заряды. Это значит, что два противоположных электрических заряда взаимно притягиваются в воде с силой, равной $1/80$ силы их взаимного притяжения в вакууме. Ясно, что если кристалл NaCl находится в воде (рис. 1.4), то образующие его ионы отделяются от кристалла значительно легче, чем если бы кристалл находился в воздухе или вакууме, поскольку электростатическая сила, притягивающая ион обратно к поверхности кристалла из водного раствора составляет лишь $1/80$ силы притяжения данного иона из воздуха. Поэтому не удивительно, что при комнатной температуре тепловое движение не может вызвать переход ионов кристалла в воздух, но в то же время теплового движения ионов вполне достаточно для преодоления такого относительно слабого притяжения, когда кристалл окружен водой, а это приводит к переходу большого числа ионов в водный раствор.

Образование *гидратированных* ионов также приводит к стабилизации растворённых ионов. Каждый отрицательный ион соли притягивает положительные концы нескольких ближайших молекул воды и стремится удержать их около себя. Положительные ионы, имеющие обычно меньшие размеры, чем анионы, притягивают воду ещё сильнее; каждый катион притягивает отрицательные концы молекул воды и прочно связывает несколько молекул воды, удерживая их около себя; при этом образуется гидрат, который может быть весьма устойчивым, особенно в случае катионов, несущих двойной или тройной положительный заряд.

Число молекул воды, присоединённых к данному катиону, его *лигандность*, определяется размерами катиона. Небольшой катион, каким является,

например, Be^{2+} , образует тетрагидрат $\text{Be}(\text{OH}_2)^{2+}_4$, а Al^{3+} – гексагидрат $\text{Al}(\text{OH}_2)^{3+}_6$ (рис. 1.5).

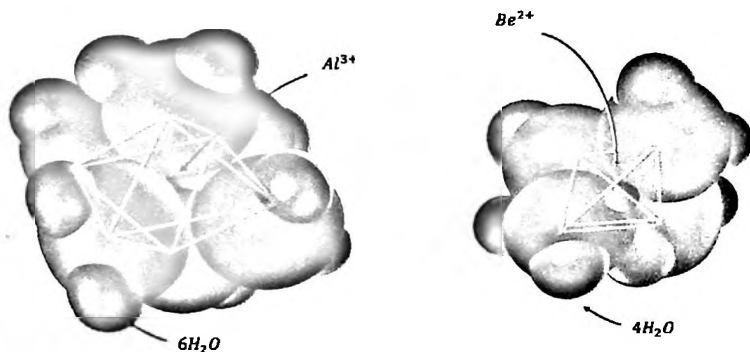


Рис. 1.5. Схемы структуры гидратированных ионов бериллия (слева) и алюминия

При изучении растворов относительно простыми оказались закономерности, выражающие зависимость свойств раствора от концентрации, в тех случаях, когда раствор является разбавленным, т.е. когда концентрация растворённого вещества мала.

В разбавленных растворах молекулы (или ионы) растворённого вещества отделены друг от друга настолько большим количеством молекул растворителя, что взаимодействие между ними выражено весьма слабо. В таких условиях природа частиц растворённого вещества не оказывает заметного влияния на свойства раствора. Этим объясняется тот факт, что некоторые свойства разбавленных растворов определяются только концентрацией раствора, т.е. числом частиц в единице объёма.

Свойства разбавленного раствора не зависят ни от состава частиц растворённого вещества, ни от их размеров, а только от их числа в данном объёме (т.е. от концентрации).

Истинными растворами называют растворы с размерами частиц менее 1 нм ($1 \cdot 10^{-9}$ м). При размерах частиц от 100 нм до 1 м соответствующие высокодисперсные системы называются *коллоидными растворами* или *золями*.

1.2.2. Растворимость твёрдых веществ. Произведение растворимости

При растворении твёрдого тела в жидкости идут одновременно следующие процессы: 1) разрушение структуры растворяемого вещества; 2) отрыв частиц с поверхности кристаллов растворяемого вещества, взаимодействие их с растворителем и переход их в раствор; 3) оседание частиц растворённого вещества на поверхности кристаллов и уход их из раствора. В начале растворения скорость второго процесса преобладает над скоростью третьего процесса, но по мере увеличения концентрации частиц в растворе скорость их оседания на поверхности кристаллов также увеличивается, пока не станет равной скорости отрыва частиц и перехода их в раствор. С этого момента дальнейшее растворение вещества прекращается, раствор становится насыщенным. Насыщенный раствор находится в состоянии *динамического равновесия* с кристаллами данного вещества.

Первые два процесса (рис. 1.6.) связаны с изменением энергии системы вещество-растворитель.

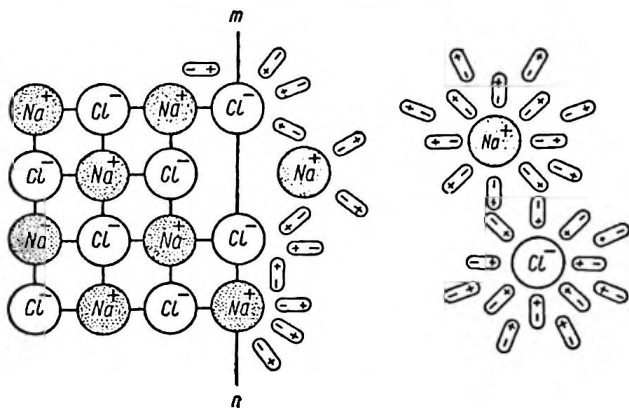


Рис. 1.6. Схема растворения хлорида натрия в воде (m – n) – поверхность кристалла

Для разрушения структуры растворяемого вещества необходимо затратить определённую энергию, а при взаимодействии растворителя с частицами растворённого вещества происходит выделение тепла. В зависимости

от соотношения этих тепловых эффектов процесс растворения веществ может быть эндо- или экзотермическим.

Если количество тепла, необходимое для разрушения структуры 1 моля вещества, обозначить Q_1 , количество тепла, выделяемого при взаимодействии растворителя с частицами 1 моля вещества – Q_2 , то теплота растворения 1 моля вещества составит:

$$Q_{\text{раст}} = Q_2 - Q_1. \quad (1.13)$$

Теплота растворения различных веществ различна. Так, при растворении в воде хлорида натрия температура практически не изменяется, при растворении нитрата калия или аммония температура резко снижается, а при растворении гидроокиси калия или серной кислоты температура значительно повышается.

Концентрация насыщенного раствора является выражением растворимости вещества при данных условиях.

На полноту растворимости твёрдых веществ в жидкостях влияют главным образом следующие факторы: температура, природа растворяемого вещества, природа растворителя, присутствие одноимённых и посторонних ионов в фазе растворителя и pH среды.

С повышением температуры растворимость твёрдых веществ в жидкостях в большинстве случаев увеличивается (рис. 1.74, а). Однако в некоторых случаях повышение температуры приводит к уменьшению растворимости вещества (рис. 1.7, б).

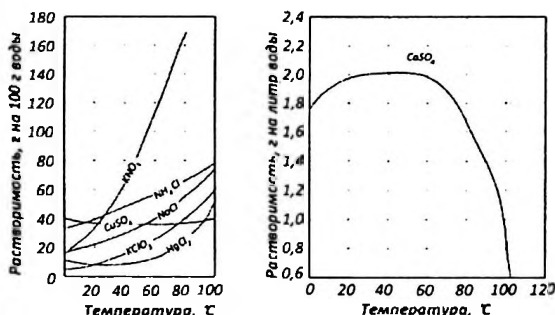


Рис. 1.7. Зависимости растворимости некоторых солей от температуры

Что касается влияния одноимённых и посторонних ионов на растворимость, то растворимость понижается при введении в раствор каких-

либо сильных электролитов с одноимённым ионом и возрастает при введении в раствор электролитов с посторонними ионами.

Сказанное иллюстрируется зависимостями, приведёнными на рис. 1.8. В присутствии Ti_2SO_4 и KCl растворимость $TiCl$ понижается. Наоборот, в присутствии солей, не содержащих одноимённого иона, растворимость повышается (солевой эффект) (рис. 1.8, а). Для Ag_2SO_4 введение в раствор соли с одноимённым ионом ($AgNO_3$) приводит к снижению растворимости, а введение солей с посторонними ионами – к повышению растворимости (рис. 1.8, б).

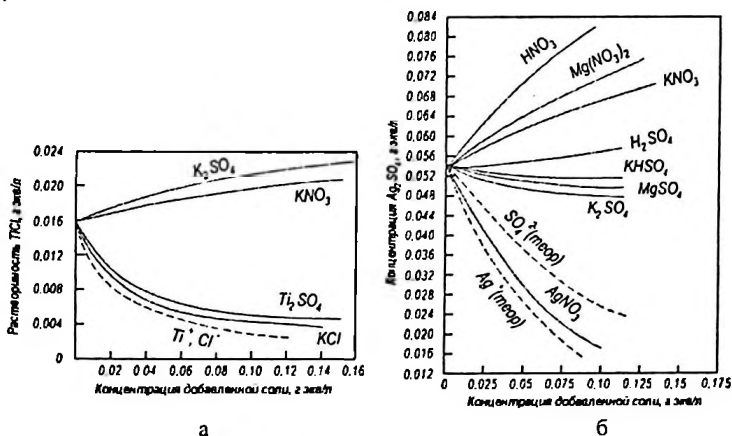


Рис. 1.8. Растворимость $TiCl$ (а) и Ag_2SO_4 (б) в присутствии солей с посторонними и одноимёнными ионами

Влияние pH растворов необходимо учитывать при растворении мало-растворимых гидроокисей металлов. Чем более гидроокись металла растворима, тем большее значение pH потребуется для начала её осаждения.

При растворении твёрдых веществ в жидкостях наблюдается во многих случаях образование пересыщенных растворов, т.е. таких растворов, в которых концентрация растворённого вещества больше его концентрации в насыщенном растворе при данной температуре. Пересыщение раствора характеризуют относительным пересыщением и выражают эмпирической формулой:

$$(C / 2 - P) / P, \quad (1.14)$$

где C – искомая концентрация каждого из реагентов;

P – растворимость малорастворимого вещества.

Из этого выражения следует, что если вещество малорастворимое (величина P мала) и выделяется из сравнительно концентрированных растворов (величина C – велика), то относительное пересыщение будет велико, и это будет способствовать быстрому образованию в растворе огромного количества первичных кристаллов, их быстрой агрегации и выделению аморфного осадка. Если относительное пересыщение мало (значение C мало, а P велико), то в процессе формирования осадка образуется сравнительно мало первичных кристаллов, создаются благоприятные условия для образования крупнокристаллического осадка.

Произведение растворимости. Как было отмечено выше, насыщенный раствор находится в состоянии *динамического равновесия* с соответствующей твёрдой фазой. Если мы имеем дело с малорастворимой солью, например, $AgCl$, то при соприкосновении её с водой ионы Ag^+ и Cl^- , испытывая притяжение со стороны близлежащих диполей воды, будут постоянно отрываться от поверхности кристаллов в виде гидратированных ионов и переходить в раствор. Но наряду с этим процессом растворения происходит, как было указано выше, и противоположный ему процесс осаждения $AgCl$ из раствора. Образовавшиеся гидратированные ионы Ag^+ и Cl^- , встречая при своём движении кристаллы $AgCl$ и испытывая притяжение со стороны противоположно заряженных ионов кристаллической решётки, в некоторых случаях дегидратируются (теряют воду) и снова осаждаются на поверхности кристаллов (рис. 1.9).

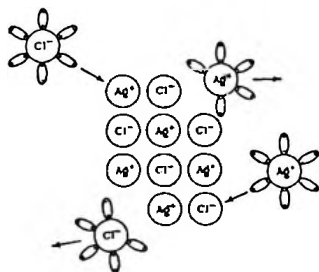


Рис. 1.9. Схема процесса растворения $AgCl$

При наступлении равновесия дальнейшее накопление Ag^+ и Cl^- в растворе, равно как и уменьшение количества твёрдой фазы, прекращается и получается насыщенный раствор.

Чтобы вывести общий закон, управляющий этим равновесием, принимаем скорость растворения соли постоянной величиной при неизменной температуре:

$$v_1 = k_1. \quad (1.15)$$

Скорость v_2 процесса осаждения ионов Ag^+ и Cl^- на поверхности кристаллов AgCl зависит от числа столкновений ионов Ag^+ и Cl^- с единицей поверхности в единицу времени. Если бы в растворе не существовало межйонных сил, уменьшающих скорость движения ионов, скорость была бы пропорциональна концентрации ионов Ag^+ и Cl^- в растворе. Чтобы учесть действие этих сил, нужно концентрации заменить активностями. Следовательно

$$v_2 = k_2 \cdot a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}, \quad (1.16)$$

где k_2 – коэффициент пропорциональности, т.е. величина постоянная при неизменной температуре (константа скорости реакции).

При равновесии $v_2 = v_1$, имеем:

$$k_2 \cdot a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = k_1. \quad (1.17)$$

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = k_1 / k_2 = \text{PR}_{\text{AgCl}}. \quad (1.18)$$

Таким образом, произведение активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе есть величина постоянная при неизменной температуре. Так как эта константа характеризует способность вещества растворяться, её называют произведением растворимости и обозначают PR . Чем меньше значение PR , тем менее растворимо вещество.

Так как активности ионов равны их концентрациям, умноженным на коэффициенты активности, выражение PR для AgCl можно написать следующим образом:

$$\text{PR}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot \varphi_{\text{Ag}^+} \cdot \varphi_{\text{Cl}^-}, \quad (1.19)$$

где $\varphi_{\text{Ag}^+}, \varphi_{\text{Cl}^-}$ – коэффициенты активностей ионов Ag^+ и Cl^- в растворе.

Учитывая, что AgCl – весьма малорастворимое соединение ($\text{PR} = 1,78 \cdot 10^{-10}$), концентрации ионов его в насыщенном растворе очень малы и межйонные силы практически не играют роли. Поэтому коэффициенты активностей можно принять равными единице. Отсюда получим приближённое уравнение:

$$\text{PR}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-], \quad (1.20)$$

которым обычно и пользуются в расчётах.

При решении примеров следует иметь в виду, что если $\text{PR} \leq 10^{-7}$, то можно не учитывать коэффициенты активности.

Пример 1.9. Вычислить PR соли AgCl , зная, что насыщенный раствор этой соли при 25°C содержит $1,86 \cdot 10^{-1} \text{ г}$ в 1 л . Находим молярную концентрацию, учитывая, что

М.в. = $143,3$; $C = 1,86 \cdot 10^3 / 143,3 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Так как каждая грамм – молекула AgCl даёт при растворении по 1 г-ион Ag^+ и Cl^- , таковы же будут и концентрации этих ионов в насыщенном растворе. Отсюда:

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 1.10. Вычислить растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 25°C , если $\text{ПР} = 6,0 \cdot 10^{-10}$. Обозначим растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ через x (моль/л). Эти x моль, перейдя в раствор, создадут в нём следующие концентрации ионов: $[\text{Mg}^{2+}] = x$; $[\text{OH}^-] = 2x$. $\text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = x \cdot [2x]^2 = 4x^3 = 6,0 \cdot 10^{-10}$. Откуда $x = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$.

1.2.3. Ионная сила растворов. Коэффициенты активности

Межионные силы в растворах весьма существенно влияют на способность ионов к химическим взаимодействиям. Для оценки этой способности употребляется термин «*активность*». Под *активностью иона (a)* понимают ту эффективную, кажущуюся концентрацию его, соответственно которой он действует в химических реакциях. Например, если активность H^+ и Cl^- – ионов в 0,1 N растворе HCl на 0,0814, это значит, что данные ионы действуют в химических реакциях так, как если бы концентрация их была не 0,1 г-ион/л, а 0,0814 г-ион/л. Активность выражается в тех же единицах, что и концентрация. Отношение активности к действительной концентрации иона называется *коэффициентом активности (φ)*. Так, в данном случае $\phi = 0,0814 / 0,1 = 0,814$.

В общем виде имеем:

$$\phi = a / C; \quad a = \phi \cdot C. \quad (1.21)$$

Понятие коэффициента активности впервые ввёл датский учёный Н. Бьерум в 1918 году. Для разбавленных растворов $a \leq 1$ и $a \leq C$. Для концентрированных растворов $\phi \geq 1$.

Закон ионной силы растворов, открытый американскими учёными Ж.Н. Льюисом и М. Рендалом, гласит: коэффициент активности данного электролита один и тот же во всех разбавленных растворах, имеющих одинаковую ионную силу.

Ионную силу раствора (μ) определяется из соотношения:

$$\mu = 1/2 C_1 z_1 + C_2 z_2 + \dots C_n z_n, \quad (1.22)$$

где C – концентрации отдельных ионов, г-ион/л;

z – заряды ионов.

Пример 1.11. Определить ионную силу раствора, состоящего из 0,1 М HCl и 0,2 М CaCl_2 . $\mu = 1/2 (0,1 + 0,2 \cdot 2^2 + 0,5) = 0,7$. Здесь 0,1 – концентрация H^+ ; 0,2 – концентрация Ca^{2+} и 0,5 – концентрация Cl^- . Величина z для H^+ и Cl^- равна 1, а для Ca^{2+} равна 2.

Математическую связь между ионной силой раствора и коэффициентом активности установили в 1923 году П. Дебай и Е. Гюккель. Для разбавленных растворов (0,01 – 0,05 N) действительна формула:

$$-\lg \phi = 0,5z^2(\mu)^{0,5}. \quad (1.23)$$

Для более концентрированных растворов (0,1-0,5 N) формула имеет вид:

$$-\lg \phi = 0,5z^2(\mu)^{0,5}/1 + (\mu)^{0,5}. \quad (1.24)$$

Приближённые значения средних коэффициентов активности приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Приближенные значения $\phi_{\text{ср}}$ от ионной силы раствора

Заряд иона	Ионная сила раствора						
	0	0,001	0,005	0,010	0,05	0,1	0,2
1	1	0,97	0,93	0,90	0,81	0,76	0,7
2	1	0,87	0,74	0,66	0,44	0,33	0,24
3	1	0,73	0,51	0,39	0,15	0,08	0,04
4	1	0,56	0,30	0,19	0,04	0,01	0,003
II'	1	0,98	0,95	0,92	0,88	0,84	0,83
OH'	1	0,98	0,95	0,92	0,85	0,81	0,80

Из всего сказанного о влиянии межионных сил следует, что коэффициенты активности зависят не только от концентрации данного электролита в растворе, но и от присутствия других электролитов. Значения коэффициентов активности понижаются с возрастанием ионной силы раствора, зависящей от концентраций и зарядов всех присутствующих в растворе ионов.

Пример 1.12. По растворимости CaSO_4 , равной примерно 1 г/л ($t = 25^\circ\text{C}$) вычислить ПР. Растворимость CaSO_4 , а, следовательно, и концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} настолько велики, что принимать коэффициенты активности ионов равными единице нельзя. Для нахождения ϕ подсчитаем μ . Для этого вычислим молярную концентрацию CaSO_4 , имеющего М.в. = 136. $C = 1/136 = 7,4 \cdot 10^{-3}$ М. Следовательно, $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 7,4 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л. $\mu = 1/2([\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2) = 1/2[7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 4] = 0,03$. Из табл. 1.1 находим $\phi_{\text{Ca}^{2+}} = \phi_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,5$. Следовательно $\text{ПР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \phi_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \phi_{\text{SO}_4^{2-}} = (7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5)^2 = 1,4 \cdot 10^{-5}$.

Пример 1.13. Произведение растворимости соли AgBrO_3 ПР = $5,5 \cdot 10^{-5}$ ($t = 25^\circ\text{C}$). Найти растворимость этой соли. Значение ПР велико, поэтому надо учитывать ϕ . Для вычисления μ рассчитаем приближённые значения концентраций ионов по упрощённой формуле: $\text{ПР} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-]$. Так как $[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-] = (5,5 \cdot 10^{-5})^{0,5} = 7,4 \cdot 10^{-3} = 0,007$ г-ион/л. Следовательно, $\mu = 1/2[0,007 \cdot 1^2 + 0,007 \cdot 1^2] = 0,007$. Из табл. 1.1 находим $\phi_{\text{Ag}^+} = \phi_{\text{BrO}_3^-} = 0,90$. Теперь более точно найдём растворимость AgBrO_3 . Обозначив её через x , и имея в виду, что $[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-] = x$, имеем: $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-] \cdot \phi_{\text{Ag}^+} \cdot \phi_{\text{BrO}_3^-} = x^2 \cdot 0,9^2 = 5,5 \cdot 10^{-5}$.

откуда $x = 8,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Переходя к растворимости, выраженной в г/л, получим: $y = 8,2 \cdot 10^{-3} \cdot 235,8 = 1,93$ г/л. Если бы при вычислении растворимости мы не учитывали ϕ , то вместо найденного значения получили бы $y = 7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 235,8 = 1,74$ г/л.

1.2.4. Растворимость газов в жидкостях

Газы способны растворяться в жидкостях, однако не безгранично, а лишь до известного предела, соответствующего образованию насыщенного раствора. После достижения состояния насыщения устанавливается динамическое равновесие между раствором и находящимся над ним газом. Это равновесие характеризуется тем, что в единицу времени количество молекул газа, входящих в жидкость через её поверхность, равно количеству молекул газа, выходящих из жидкости.

Концентрация насыщенного раствора газа является количественным выражением его растворимости в данной жидкости.

На растворимость газов в жидкостях оказывают влияние следующие факторы: природа газа и жидкости, температура, давление и концентрация растворённых веществ.

В табл. 1.2 приведены данные, характеризующие влияние природы газа и температуры на растворимость в воде.

Таблица 1.2

Растворимость некоторых газов в воде (л/л) при различных температурах

Газ	Температура, °C			
	0	20	40	60
N ₂	0,0239	0,0164	0,0118	0,0100
O ₂	0,049	0,031	0,023	0,019
CO ₂	1,713	0,878	0,53	0,36
NH ₃	1,300	710	-	-

Растворимость большинства газов в воде меньше их растворимости в менее полярных и неполярных растворителях, к которым относятся бензол в 10 раз больше, чем его растворимость в воде. Аммиак, в отличие от других газов, гораздо лучше растворим в воде, чем в органических жидкостях. Так, например, растворимость кислорода в бензоле в 10 раз больше, чем его растворимость в воде. Аммиак, в отличие от других газов, гораздо лучше растворим в воде, чем в органических жидкостях. Растворимость газа в жидкости связано с парциальным давлением газа уравнением Генри:

$$\Gamma = K \cdot p, \quad (1.25)$$

где Γ – растворимость газа в предельно разбавленном растворе;

K – коэффициент пропорциональности;

p – парциальное давление газа над раствором, и соответствует закону Генри: *растворимость газа в жидкости пропорциональна парциальному давлению данного газа.*

При относительно невысоких давлениях уравнение Генри не имеет существенных погрешностей. Однако, величина K значительно меняется с изменением температуры и состава растворов. На рис. 1.10 показана теоретическая, а на рис. 1.11 – экспериментальная зависимость растворимости кислорода в воде от температуры и давления. Как видно из рис. 1.11, зависимость растворимости кислорода от температуры при различных давлениях имеет сложный характер. Повышение температуры до 100-200°C сопровождается падением растворимости кислорода, а при дальнейшем увеличении температуры растворимость газа растёт.

Растворимость газов также зависит от концентрации растворенных веществ в соответствии с соотношением Сеченова:

$$\lg \frac{\Gamma_0}{\Gamma} = K \cdot C, \quad (1.26)$$

где Γ_0 и Γ – растворимости газа в чистом растворителе и растворе соли;

C – концентрация соли;

K – константа.

Это уравнение справедливо лишь для растворов сильных электролитов, а для слабых электролитов эта зависимость может иметь обратный характер (рис. 1.12).

Так, растворимость кислорода с увеличением концентрации аммиака падает, а с повышением концентрации сульфата аммония растёт (рис. 1.12, а). Что же касается зависимостей растворимости кислорода от его парциального давления в растворах аммиака и сульфата аммония, то они носят прямопропорциональный характер в соответствии с законом Генри (рис. 1.12, б).

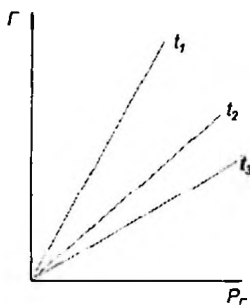


Рис. 1.10. Влияние парциального давления (p) на растворимость газа (Γ) при различных температурах по закону Генри ($t_1 < t_2 < t_3$).

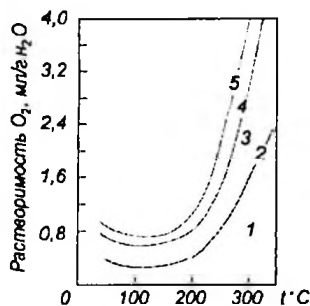
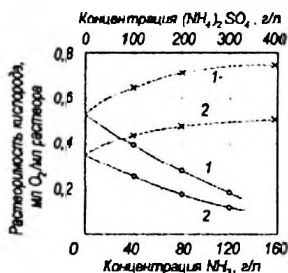
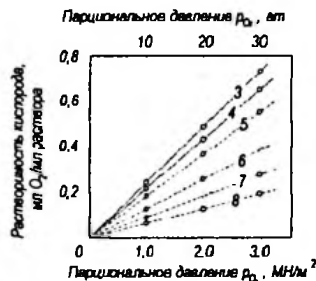


Рис. 1.11. Зависимость растворимости кислорода в воде от температуры при давлении, МПа: 1-0,69; 2-1,38; 3-2,67; 4-2,86; 5-3,45

В смешанных растворах, с которыми постоянно приходится иметь дело в производственных процессах, величина растворимости кислорода принимает самые разнообразные значения.



(а)



(б)

Рис. 1.12. Растворимость кислорода в водных растворах аммиака и сульфата аммония в зависимости от их концентрации (а) и парциального давления кислорода (б) при 130°C:

— растворы NH_3 ; — растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
 Давление кислорода, МПа: 1 — 3,0; 2 — 2,0; 3 — 83 г/л NH_3 ; 4 — 38 г/л NH_3 ;
 5 — вода; 6 — 100 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 7 — 200 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 8 — 300 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Растворимость кислорода от давления и температуры можно рассчитывать с использованием эмпирической формулы:

$$G_0 = \frac{0,064 \cdot P}{33,5 + t} (1,107 - 0,07 \lg P), \quad (1.27)$$

где G_0 – растворимость кислорода, г/л;

P – абсолютное давление в футах столба воды, (1 фут = 0,305 м);

t – температура, °C.

Для расчётов концентрации (растворимости) газов в растворе уравнение Генри (1.28) можно представить в виде:

$$n_{\text{газ}} = \psi \cdot p, \quad (1.28)$$

где $n_{\text{газ}}$ – молярная доля растворённого газа в растворе;

p – парциальное давление газа над жидкостью, атм;

ψ – константа (коэффициент) Генри, характеризующая данную систему.

Константа ψ с повышением температуры, как правило, уменьшается, она зависит также от природы газа и природы растворителя. Значения ψ для водных растворов некоторых газов приведены на рис. 1.13. Если давление газа над раствором равно 1 атм, то величина ψ будет выражать собой молекулярную долю газа в растворе ($\psi = n_{\text{газ}}$).

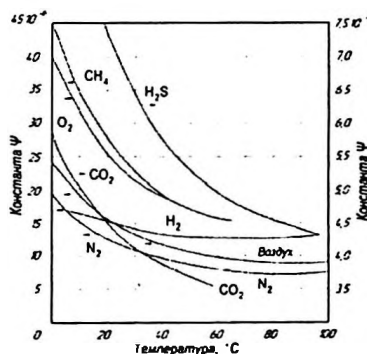


Рис. 1.13. Зависимость константы ψ для растворимости некоторых газов в воде от температуры

Пример 1.14. Вычислить, какой объём кислорода из воздуха будет растворён в 1 л воды при температуре 20°C под давлением 5 атм. По графику (рис. 1.13) находим константу ψ для кислорода при 20°C. $\psi = 25 \cdot 10^{-6}$. Давление кислорода (содержание 21% об.) в воздухе при 5 атм составляет $0,21 \cdot 5 = 1,05$ атм. Отсюда молекулярная доля

кислорода в растворе по формуле (2.15) составит: $n = 25 \cdot 10^{-6} \cdot 1,05 = 26,25 \cdot 10^{-6}$. Т.е. в 1 г-моле воды растворено $26,25 \cdot 10^{-6}$ г-моля кислорода. 1 л (1 кг) воды составляет 1/18 кг-моль. Следовательно, в 1 кг воды растворено $(1/18) \cdot 26,25 \cdot 10^{-6}$ кг-моля кислорода или $(1/18) \cdot 26,25 \cdot 10^{-6} \cdot 22400$ 32 см³ (приведённых к нормальным условиям).

1.2.5. Давление пара растворов. Закон Рауля

Растворение всегда сопровождается изменением свойств растворителя. В частности, изменяются давление его пара, температура кипения, температура замерзания. Растворение нелетучего вещества приводит к понижению давления насыщенного пара растворителя над раствором, к повышению температуры кипения и понижению температуры замерзания раствора.

Пользуясь упрощённой схемой, можно объяснить понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором уменьшением концентрации молекул растворителя на поверхности жидкости и, следовательно, уменьшением того их количества, которое переходит из жидкости в пар (рис. 1.14).

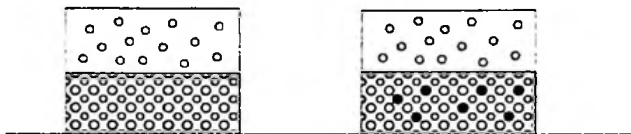


Рис. 1.14. Схема образования насыщенного пара:

а – над растворителем; б – над раствором; белые кружки – молекулы растворителя; чёрные кружки – молекулы растворённого вещества

Рауль исследовал влияние концентрации разбавленных растворов на понижение давления пара и установил следующий закон: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворённого вещества*. Закон Рауля выражается следующей формулой:

$$P_p - P/P_p = n/n_p + n, \quad (1.29)$$

где P_p – давление пара чистого растворителя;

P – давление пара растворителя над раствором, содержащим n молей растворённого вещества;

n – число молей растворённого вещества в растворе;

n_p – число молей растворителя.

Дробь n/n_p $n = N$ представляет собой молярную долю растворённого вещества, а дробь $n_p / n_p + n = N_p$ – молярную долю растворителя. Равенству (1.29) можно придать более простую форму:

$$P_p - P = \Delta P = P_p N. \quad (1.30)$$

Равенство (1.30) позволяет дать следующую формулировку закона Рауля: *понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором прямо пропорционально концентрации растворённого вещества.*

Из закона Рауля следует, что понижение давления пара разбавленного раствора не зависит от природы растворённого вещества, а зависит только от концентрации растворённого вещества в растворе.

Закон Рауля справедлив лишь для разбавленных растворов неэлектролитов; с увеличением концентрации раствора наблюдается отклонение от закона, тем сильнее, чем выше концентрация.

Закон Рауля для нелетучего растворённого вещества может быть также сформулирован следующим образом: *парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором равно давлению пара чистого растворителя, умноженному на его молярную долю в растворе:*

$$P_a = P_p \cdot n_p, \quad (1.31)$$

где P_a – парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором, содержащим компонент (а);

P_p – давление пара чистого растворителя;

n_p – молярная доля растворителя в растворе.

Пример 1.15. 10 г неизвестного нелетучего вещества растворяют в 100 г бензола C_6H_6 . После этого через раствор пропускают поток воздуха, в результате чего потеря веса раствора, обусловленная насыщением воздуха парами бензола, оказывается равной 1,205 г. Когда же объём воздуха пропускают через чистый бензол при той же температуре, то потеря его оказывается равной 1,273 г. Определить молекулярный вес растворённого вещества. Потеря веса в результате испарения бензола пропорциональна давлению насыщенного пара. Следовательно, молярная доля бензола в растворе равна $1,205/1,273 = 0,947$, а молярная доля растворённого вещества составит: $1,0 - 0,947 = 0,053$. Молекулярный вес бензола равен 78; число молей бензола в 100 г равно $100/78$. Если принять за x – молекулярный вес растворённого вещества, то число его молей в растворе, содержащем 10 г растворённого вещества, равно $10/x$, тогда $(10/x) : (100 : 78) = 0,053/0,947$. Откуда находим молекулярный вес растворённого вещества $x = 139$.

Если система представляет собой многокомпонентную жидкость, каждый из продуктов которой летуч, уравнение Рауля имеет вид:

$$p_a = P_a \cdot n_a \quad (1.32)$$

где p_a – парциальное давление насыщенного пара компонента (а) над раствором;

P_a – давление пара чистого компонента (а);

n_a – молярная доля компонента (а) в растворе.

Если смесь состоит из двух летучих компонентов А и В, то общее измеряемое давление этих компонентов в парах над раствором составит $P_{\text{общ}} = P_A + P_B$. Молярная доля компонента А рассчитывается по формуле:

$$n_A = (P_{\text{общ}} - P_B)/(P_A - P_B) \quad (1.33)$$

Равенство (1.33) применяют при расчётах процессов перегонки смесей двух жидкостей.

Пример 1.16. Раствор состоит из смеси 35% бензола, 40% толуола и 25% ксилола. Смесь нагревают до 100°C. Подсчитать равновесный состав пара над жидкостью, если известно, что при комнатной температуре давление паров чистого бензола равно 1340 мм рт.ст., толуола 560 мм рт.ст., ксилола 210 мм рт.ст. В 100 кг раствора содержится: бензола 35/78 = 0,449 кг-моль; толуола 40/92 = 0,435 кг-моль; ксилола 25/106 = 0,236 кг/моль, всего: 1,120 кг/моль. Молярная доля каждого компонента в растворе составит: бензола 0,449/1,120 = 0,401; толуола 0,435/1,120 = 0,388; ксилола 0,236/1,120 = 0,211, всего: 1,0. По уравнению (1.32) определяем парциальное давление каждого компонента паровой фазе: $P_{\text{бен}} = 1,340 \cdot 0,401 = 537$ мм.рт.ст.; $P_{\text{тол}} = 560 \cdot 0,388 = 217$ мм рт.ст.; $P_{\text{кс}} = 210 \cdot 0,211 = 44$ мм рт.ст.; Общее давление составит 798 мм рт.ст.

Паровая фаза содержит: бензола (537·100)/798 = 67,2%; толуола (217·100)/798 = 27,2%; ксилола (44·100)/798 = 5,6%; всего: 100,0%.

1.2.6. Температура замерзания и кипения растворов

Из опыта известно, что растворы замерзают при более низкой, а кипят при более высокой температуре, чем температура замерзания и кипения чистого растворителя. Измерения показали, что понижение температуры замерзания разбавленного раствора, равно как и повышение температуры его кипения, зависит только от концентрации раствора, но не зависит от природы растворённого вещества. Ещё в 1883 г. французский химик Ф. М. Рауль сделал вывод: *понижение температуры замерзания, вызываемое различными растворёнными веществами, взятыми в одинаковых молярных количествах, одинаково для данного растворителя*. Так, для 0,1 М водных растворов некоторых веществ наблюдается следующее понижение точки замерзания (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Понижение точки замёрзания

Вещество, 0,1 М	H_2O_2	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	CH_3COOH
Понижение точки замёр- зания, °С	-0,186	-0,181	-0,183	-0,186	-0,188	-0,187

Молярная константа понижения точки замёрзания воды (К) имеет значение 1,86°С, а точки замёрзания раствора, содержащего С молей растворённого вещества в 1000 г воды, равна – 1,86°С (в градусах Цельсия). Значения констант (их часто называют *криоскопическими*) некоторых веществ приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Значения криоскопических констант

Растворитель	Точка замёрзания, °С	Молярная константа понижения точки замёрзания, К
Вода	0	1,86
Бензол	5,478	4,90
Уксусная кислота	17	3,90
Фенол	40	7,27
Камфора	180	40

По понижению температуры замёрзания раствора можно определить молекулярный вес вещества, находящегося в растворе.

Пример 1.17. Температура замёрзания раствора, содержащего 0,244 г бензойной кислоты в 20 г бензола составила, 5,232°С. Точка замёрзания чистого бензола 5,478°С. Чему равен молекулярный вес бензойной кислоты. В 1000 г растворителя бензола содержится $(0,244 \cdot 1000) : 20 = 12,2$ г бензойной кислоты. Понижение точки замёрзания раствора $\Delta t_{\text{зам}} = 5,478 - 5,232 = 0,246$ °С. Тогда число молей бензойной кислоты составит $C = \Delta t_{\text{зам}} / K = 0,246 / 4,90 = 0,0502$. Молекулярный вес составит: $M = 12,2 / 0,0502 = 243$.

Таким образом, понижение температуры замёрзания разбавленного раствора прямопропорционально его концентрации:

$$\Delta t_{\text{зам}} = KC, \quad (1.34)$$

где К – молярная константа понижения точки замёрзания, °С.

Точка кипения раствора выше точки кипения чистого растворителя, причём это повышение точки кипения пропорционально молярной концентрации растворённого вещества. Значения коэффициента пропорцио-

нальности — молярной константы повышения точки кипения для некоторых растворителей приведены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Значения молярных констант повышения точки кипения

Растворитель	Точка замерзания, °С	Молярная константа повышения точки кипения, К
Вода	100	0,52
Бензол	79,6	2,65
Этиловый спирт	78,5	1,19
Этиловый эфир	34,5	2,11

Данные, относящиеся к температуре кипения раствора, можно использовать для определения молекулярного веса растворённого вещества таким же образом, как данные, относящиеся к точке замерзания.

Зависимость температуры кипения раствора от его концентрации выражается формулой, аналогичной формуле (1.34):

$$\Delta t_{\text{кип}} = Kc, \quad (1.35)$$

где K — молярная константа повышения точки кипения, °С.

1.2.7. Осмотическое давление растворов. Закон Вант-Гоффа

Если раствор какого-либо вещества отделён от чистого растворителя полупроницаемой перегородкой, т.е. перегородкой, свободно пропускающей молекулы растворителя, но не пропускающей молекулы растворённого вещества, то растворитель будет проникать в раствор, увеличивая его объём и понижая, таким образом, концентрацию. Такое же проникновение растворителя мы будем наблюдать, если разделим полупроницаемой мембраной два раствора неодинаковой концентрации, причём растворитель будет перемещаться из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией. Перемещение растворителя через полупроницаемую перегородку в сторону большей концентрации растворённого вещества называется *осмосом*.

Явление осмоса можно наблюдать на приборе, схема которого изображена на рис. 1.15.



Рис. 1.15. Схема определения осмотического давления:
А – чистая вода (растворитель); Б – раствор; М – мембрана; h – столб жидкости, определяющий осмотическое давление

В стеклянную трубку, нижнее расширенное отверстие которой затянато полупроницаемой перегородкой, сделанной, например, из целлофана, наливают раствор вещества, например, соли или сахара, с известной концентрацией. Трубку с раствором помещают в стакан, наполненный чистой водой. За счёт осмоса вода (растворитель) будет перемещаться из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией, т.е. из стакана через мембрану в трубку. Столб раствора в трубке начнёт повышаться до определённой высоты, пока не установится динамическое равновесие. Жидкость в трубке за счёт осмоса поднимется тем выше, чем выше исходная концентрация раствора.

Гидростатическое давление, соответствующее состоянию равновесия, называется *осмотическим давлением*.

Вант-Гофф установил закон, выражающий зависимость осмотического давления от концентрации раствора и от температуры, который выражается формулой:

$$P_{\text{осм}} = RCT, \quad (1.36)$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, атм;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 0,081$ л·атм/г·мол·град;

T – абсолютная температура, К.

Из формулы (1.36) следует, что *осмотическое давление разбавленного раствора прямо пропорционально его концентрации и абсолютной температуре.*

Между осмотическим давлением и понижением температуры замерзания растворов установлена взаимосвязь, которая выражается уравнением

$$P_{\text{осм}} = 12,04 \Delta t_{\text{зам}}, \quad (1.37)$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, атм;

$\Delta t_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания раствора.

Зная осмотическое давление раствора при 0°C , легко вычислить его давление при другой температуре, пользуясь законом Гей-Люссака:

$$P_{\text{осм}} = P_0 (T/T_0). \quad (1.38)$$

Обратный осмос – это процесс, при котором под воздействием давления растворитель (роль которого обычно играет вода), проходит частично проницаемую мембрану из раствора большей концентрации в раствор меньшей концентрации. Обратный осмос широко используется с целью опреснения или очистки воды.

На рис. 1.16 приведена схема использования обратного осмоса для очистки воды. Размер пор мембраны менее 0,1 нм.

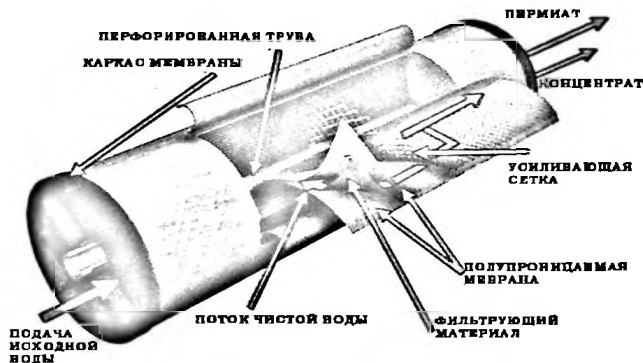


Рис. 1.16. Схема использования обратного осмоса для очистки воды

ГЛАВА 1.3. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОЁМКОСТЬ

1.3.1. Основные понятия

Изучение закономерностей превращения химической энергии в тепловую энергию составляет предмет *химической термодинамики*.

В термодинамике *системой* называют тело или группу тел, находящихся между собой во взаимодействии и мысленно обособленных от окружающей среды. Другими словами, вещество или смесь веществ в определённом ограниченном объёме, например, в объёме сосуда называется *химической системой*, а отдельные образующие данную систему вещества носят название её *компонентов*.

Фазой называется однородная по своим физическим и химическим свойствам часть системы, отделённая от других её частей поверхностью.

Система, состоящая из одной фазы, называется *гомогенной*; система, состоящая из двух или более фаз, называется *гетерогенной*.

Состояние системы определяется такими величинами, как температура, объём, давление, концентрация. Функции, которые однозначно определяют состояние системы, – это внутренняя энергия (U) и энтальпия (H). Теплота (Q) и работа (A) таким свойством не обладают, они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы.

Изменение хотя бы одной из величин или функций системы изменяет состояние всей системы; такое изменение системы называют *термодинамическим процессом*.

Процесс называется *изотермическим*, если он протекает при постоянной температуре; *изохорным* – при постоянном объёме; *изобарным* – при постоянном давлении. Процесс, при котором система не получает тепла извне и не передаёт его окружающей среде, называется *адиабатным* процессом.

1.3.2. Первое начало (первый закон) термодинамики

Работа (A) является одним из основных термодинамических понятий. Работа рассматривается как одна из форм передачи энергии от одной системы к другой. Другой формы передачи энергии является *теплота* (Q).

Из курса физики известно, что работа производится направленной силой, действующей на определённом отрезке пути. Количество работы, совершаемой силой в 1 Н, действующей на расстоянии 1 м, называется джоулем. Работа может превращаться в тепло, например, при остановке движущегося предмета за счёт трения происходит нагрев предметов.

Процесс, который при этом происходит, заключается в превращении кинетической энергии направленного движения тела в неупорядоченное движение молекул тех тел, между которыми осуществляется трение. Принято говорить, что теплота, переданная этим телам, вызвала повышение температуры.

Возникает вопрос, какое количество работы надо затратить, чтобы получить такое же количество теплоты. Ответ на этот вопрос дали опытные данные, полученные Дж. П. Джоулем (1818-1889) в период между 1840-1878 гг. после того как Р.Б. Томсон (1753-1814) сообщил в 1789 г., что рассверливание ствола пушки вызывает повышение температуры ствола и сверла. Исследования Джоуля позволили установить значение механического эквивалента теплоты и работы:

$$1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ Дж.}$$

Один джоуль равен также работе, совершаемой при прохождении одного кулона электричества между точками с разностью потенциалов в один вольт:

$$1 \text{ Дж} = 1 \text{ В} \cdot \text{К.}$$

Одной из важнейших величин (функций), определяющих состояние термодинамической системы, является её *внутренняя энергия* (U). Под внутренней энергией понимают общий запас энергии системы, куда входят все виды энергии: энергия поступательного и вращательного движения молекул, энергия колебательного движения атомов внутри молекул, энергия вращения электронов вокруг атома, энергия атомных ядер и др.

Под изменением внутренней энергии системы ΔU понимают разность между количеством внутренней энергии системы в конечном её состоянии U_2 и её количеством в начальном состоянии U_1 , что выражается равенством:

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (1.39)$$

Первый закон термодинамики связывает понятия работы, теплоты и внутренней энергии следующей формулой:

$$\Delta U = Q - A, \quad (1.40)$$

где ΔU – внутренняя энергия системы при переходе её из одного состояния в другое;

Q – количество сообщённой системе теплоты;

A – совершаемая системой работа.

В другом виде первый закон можно представить формулой:

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.41)$$

и сформулировать его так: *количество сообщённой системе теплоты расходуется на прирост внутренней энергии системы при переходе её из одного состояния в другое и работу, которая эта система выполняет.*

Теплота считается положительной, если она подводится к системе.

Если из всех внешних сил на систему действует только внешнее давление P , то при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 работу

расширения (сжатия) можно вычислить по уравнению

$$A = \int_1^2 P \cdot dV. \quad (1.42)$$

Выражения для зависимости теплоты и работы от параметров P , V , T системы в четырёх основных процессах с идеальным газом приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Выражения для работы и теплоты в четырёх основных процессах с идеальными газами

Процесс	Работа	Теплота	Уравнение состояния газов
Изотермический	$2,3nRT \lg V_2/V_1$	$2,3nRT \lg P_1/P_2$	$PV = \text{const}$
Изохорный	0	$n \cdot C_v(T_2 - T_1)$	$P/T = \text{const}$
Изобарный	$P(V_2 - V_1)$	$n \cdot C_p(T_2 - T_1)$	$V/T = \text{const}$
Адиабатический	$n \cdot C_v(T_1 - T_2)$	0	-

1.3.3. Теплоёмкость

Теплоёмкостью данного тела называется количество тепла, необходимое для нагревания единицы массы его на 1° .

Истинная теплоёмкость (C_S) определяется из соотношения

$$C_S = dQ / dt, \quad (1.43a)$$

где dQ – бесконечно малое количество тепла, затраченное на нагревание единицы массы тела;

dt – бесконечно малое повышение температуры тела.

Если количество тепла относится к 1 г (в кал или Дж) или 1 кг (в ккал или кДж) вещества, то теплоёмкость называется истинной удельной теплоёмкостью (c); если же к 1 молю вещества, то теплоёмкость называется истинной молекулярной теплоёмкостью (C).

Средней теплоёмкостью (C_{CP}) называется количество тепла, которое необходимо для повышения температуры единицы массы тела на 1° в температурном интервале $t_1 - t_2$:

$$C_{CP} = Q / t_2 - t_1. \quad (1.43)$$

В справочных таблицах C_{CP} даётся с указанием этого интервала температур.

Теплоёмкость почти всех тел зависит от температуры. Эта зависимость на основании экспериментальных данных имеет вид:

истинная удельная теплоёмкость:

$$c = a + bT + cT^2, \quad (1.44)$$

истинная молекулярная (или молярная) теплоёмкость:

$$C = a_1 + b_1T + c_1T^2, \quad (1.45)$$

где a и a_1 , b и b_1 , c и c_1 — эмпирические коэффициенты;

T — температура, при которой определяют значение теплоёмкости вещества, К.

Размерности теплоёмкостей:

удельной $c = \text{кал/г} \cdot \text{град}$ или $\text{Дж/г} \cdot \text{град}$;

молярной (или молярная или атомная) $C = \text{кал/моль} \cdot \text{град}$ или $\text{Дж/моль} \cdot \text{град}$.

Напомним, что $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

Среднее значение удельной теплоёмкости определяется из соотношения:

$$c = a + b/2 (T_2 + T_1) + c/3 (T_2^2 + T_1T_2 + T_1^2). \quad (1.46)$$

Среднее значение молекулярной теплоёмкости от температуры определяется из соотношения:

$$C_{\text{ср}} = a_1 + b_1/2 (T_2 + T_1) + c_1/3 (T_2^2 + T_1T_2 + T_1^2). \quad (1.47)$$

Теплоёмкость смесей, если между составляющими этих смесей не происходит химического взаимодействия, подчиняется свойствам аддитивности, т.е. её можно подсчитывать, пользуясь правилами смешения:

$$C = 1/100 (a_0C_1 + b_0C_2 +), \quad (1.48)$$

где a_0 , b_0 — процентное содержание отдельного компонента в смеси;

C_1 , C_2 — соответствующие удельные теплоёмкости.

При вычислении теплоёмкости твёрдых тел наиболее употребительной является эмпирическая формула:

$$C_{\text{ТВ}} = \sum p \cdot C_i, \quad (1.49)$$

где p — доля элемента, входящего в соединение;

C_i — соответствующая теплоёмкость данного элемента.

Учитывая, что теплоёмкость является функцией температуры, для расчёта количества теплоты используют уравнение

$$\Delta Q = n [a (T_2 - T_1) + 1/2b (T_2^2 - T_1^2) + c (T_2 - T_1) / (T_1T_2)], \quad (1.50)$$

где n — количество молей вещества.

Значения теплоёмкостей веществ даны в таблицах, которые можно найти в справочниках. Теплоёмкость обычно измеряют при постоянном

давлении. Молярная теплоёмкость равна теплоёмкости одного грамма вещества, умноженной на молекулярный вес.

Французские учёные Дюлонг и Пти в 1819 г. установили, что для тяжёлых элементарных веществ (металлов и неметаллов) в твёрдом состоянии (с атомным весом более 35) молярная теплоёмкость сохраняется примерно постоянной и имеет значение около 26 Дж/град-моль. Это положение называется *правилом Дюлонга и Пти*. В первой половине XIX века это правило находило применение при определении приближённых значений атомных весов некоторых элементов путём деления числа 26 на величину удельной теплоёмкости (на 1 г) твёрдого элементарного вещества. Так, теплоёмкость висмута равна 0,123 Дж/г. Деля 26 на эту величину, получаем 211 – атомный вес висмута, который в действительности равен 209.

В первом приближении величину молярной теплоёмкости сложного твёрдого вещества можно получить, суммируя значения теплоёмкостей для отдельных атомов, из которых это вещество состоит. Такой способ называется *правилом Коппа*. Например, теплоёмкость водорода составляет 10 Дж/град-моль, кислорода 18 Дж/град-моль, тогда расчётная теплоёмкость твёрдой воды (льда) составит $10 \cdot 2 + 18 = 38$ Дж/град-моль. Теплоёмкость жидкой воды составляет 75 Дж/град-моль.

1.3.4. Энтальпия

Экспериментально установлено, что любому химическому веществу при стандартных условиях можно приписать определённое числовое значение величины, обозначаемое символом H , благодаря чему, теплоту поглощаемую при химической реакции (проводимой при постоянном давлении), можно найти вычитанием суммы значений H для реагентов из соответствующей суммы для продуктов реакции. Называют эту величину *H теплосодержанием или энтальпией* (от греческого *enthalpein* – нагревать). Энтальпия определяется уравнением:

$$\Delta H = \Delta U + PV, \quad (1.51)$$

где ΔU – изменение внутренней энергии вещества.

Символ ΔH используют для выражения изменения энтальпии системы, например химической реакции. Положительная величина ΔH означает, что в ходе реакции тепло поглощается из окружающей среды. Символ ΔH_{298} используется для обозначения изменения энтальпии, сопровождающего реакцию (процесс) при 298K (25°C) и давлении 1 атм.

При любом переходе системы из начального в конечное состояние, совершаемом при постоянном давлении P , изменение энтальпии равно теплоте, полученной системой из окружающей среды (см. далее уравнение 1.55):

$$\Delta H = Q. \quad (1.52)$$

1.3.5. Теплота парообразования и теплота фазовых переходов

Нагревание жидкости при её температуре кипения не приводит к изменению температуры. Вместо этого некоторое количество жидкости переходит в газообразное состояние. Теплота, поглощаемая в процессе парообразования при температуре кипения, является *теплотой парообразования*; для воды в точке кипения она равна 40,6 кДж/моль.

Для многих веществ, приближённые значения теплоты парообразования в точке кипения можно предсказать на основании *правила Труттона*, согласно которому частное от деления мольной теплоты парообразования на абсолютную температуру кипения, является постоянной величиной, приблизительно равной 84 Дж/град·моль. Так, на основании этого правила мольная теплоёмкость парообразования сероуглерода, имеющего температуру кипения 319К, равна $84 \cdot 319 = 26,8$ кДж/град·моль. Экспериментальное значение равно 26,7 кДж/град·моль. Теплота парообразования воды больше, чем получается по правилу Труттона, ввиду сильного межмолекулярного притяжения молекул в жидкой воде, обусловленного наличием водородных связей.

Связь между давлением насыщенного пара и температурой кипения выражается уравнением Клапейрона – Клаузиуса

$$dP / dT = \Delta H_n / RT^2, \quad (1.53)$$

где P – давление насыщенного пара, мм.рт.ст.;

T – температура, К;

ΔH_n – теплота парообразования, кал/моль;

R – газовая постоянная, $R = 1,987$ кал/моль·град.

Переход вещества из одной кристаллической модификации в другую, устойчивую при более высоких температурах, сопровождается поглощением теплоты (т.н. теплота перехода).

ГЛАВА 1.4. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА. УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА

1.4.1. Основные понятия

Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением тепла. Изучением тепловых изменений, связанных с химическими реакциями, занимается *термохимия*.

Количество теплоты, выделенной или поглощённой системой в процессе реакции, называется *тепловым эффектом реакции*. Различают тепловой эффект реакции при постоянном давлении (Q_p – изобарный тепловой эффект) и тепловой эффект при постоянном объёме (Q_v – изохорный тепловой эффект).

Уравнения реакций, написанные с указанием их теплового эффекта, называются *термохимическими уравнениями*. При этом реакции, сопровождающиеся выделением тепла, называются *экзотермическими реакциями*; реакции, идущие с поглощением тепла, называются *эндотермическими*. В правой части уравнений указываются численные значения тепловых эффектов: экзотермических – со знаком (+), эндотермических – со знаком (-).

1.4.2. Закон Гесса

Согласно закону Гесса, тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы при условии, что давление и объём в течение всего процесса остаются неизменными. Математическая формулировка закона Гесса является непосредственным следствием первого начала термодинамики и выражается уравнениями:

$$Q_v = \Delta U, \quad (1.54)$$

$$Q_p = \Delta H. \quad (1.55)$$

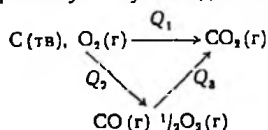
Таким образом, тепловой эффект при постоянном объёме Q_v и тепловой эффект при постоянном давлении Q_p являются функциями состояния, т.е. не зависят от пути процесса (закон Гесса).

Взаимосвязь изобарного и изохорного тепловых эффектов описывается уравнением:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (1.56)$$

где Δn – приращение числа молей газообразных веществ, принимающих участие в реакции.

Тепловой эффект реакции может быть определён по закону Гесса методом термохимических схем. Например, реакцию образования CO_2 из C и O_2 можно провести через промежуточную стадию образования CO :



Отсюда согласно закону Гесса

$$Q_1 = Q_2 + Q_3.$$

Из закона Гесса вытекают два следствия:

1) тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_{\text{прод}} - \sum n \cdot \Delta H_{\text{исх}}; \quad (1.57)$$

2) тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ реакции и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_{\text{сгор}}^{\text{исх}} - \sum n \cdot \Delta H_{\text{сгор}}^{\text{прод}}. \quad (1.58)$$

На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать, так же как и с алгебраическими.

1.4.3. Уравнение Кирхгофа

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры (при постоянных давлении или объёме) определяется уравнением Кирхгофа, которое в интегральной форме имеет вид

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int \Delta C_p dT \quad (1.59)$$

Зависимость теплоёмкости от температуры $C_p = f(T)$ выражается в виде одного из двух эмпирических степенных рядов (14.3 и 14.3 а).

Отсюда

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}. \quad (1.60)$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выражается соотношением

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + 1/2 \Delta bT^2 + 1/3 \Delta cT^3 - \Delta c'/T. \quad (1.61)$$

где ΔH_0 – постоянная интегрирования, которая определяется по полученному опытным тепловому эффекту при одной какой-либо температуре.

В интервале температур от T_1 до T_2 справедливо следующее соотношение:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a(T_2 - T_1) + 1/2 \Delta b(T_2^2 - T_1^2) + 1/3 \Delta c(T_2^3 - T_1^3) - \Delta c'(1/T_1 - 1/T_2). \quad (1.62)$$

ГЛАВА 1.5. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1.5.1 Основные понятия

Первое начало термодинамики позволяет решить многие вопросы химии и химической технологии, связанные с определением теплоты и работы при различных химических и физических процессах.

Однако в каком направлении будет в действительности протекать процесс, при каком соотношении концентраций реагентов установится состояние равновесия химической реакции и как температура и давление влияют на это состояние равновесия – на все эти вопросы первое начало не может ответить. Ответы на эти вопросы даёт второе начало термодинамики.

Процессы, которые совершаются в системе без «вмешательства извне» со стороны окружающей среды, называются *самопроизвольными*. Примерами самопроизвольных процессов могут служить переход теплоты от горячего тела к холодному, диффузия вещества из области большей концентрации в область меньшей концентрации.

Процессы, которые без «вмешательства извне» со стороны окружающей среды протекать не могут, называются *несамопроизвольными*. Примерами таких процессов являются переход тепла от холодного тела к горячему; переход вещества из области меньших концентраций в область большей концентрации.

Различают необратимые и обратимые процессы. *Необратимыми* называются такие процессы, после протекания которых систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние. *Обратимыми* называются такие процессы, после протекания которых систему и окружающую среду одновременно можно вернуть в прежнее состояние. Примеры: химическая реакция взаимодействия водорода и кислорода будет необратимой, если её провести путём взрыва, инициировав электрической искрой. Но эта реакция будет обратимой, если её провести в обратимо работающем электрохимическом элементе.

Различают неравновесные и равновесные процессы. В *равновесных* процессах система стремится к равновесному состоянию, эти процессы осуществляются при изменении внешних условий, определяющих состояние системы.

1.5.2. Второе начало термодинамики. Принцип Каратеодори. Энтропия

Второе начало термодинамики, также как и первое начало, является постулатом (утверждением, принимаемым без доказательств), обобщением опытных данных. Доказательством второго начала может служить то, что все выводы, вытекающие из него, до сих пор всегда находили подтверждение на опыте.

Второе начало термодинамики – это общий закон природы, действие которого простирается на самые разные системы. Этот закон носит статистический характер, и применим только к системам из большого числа частиц, т.е. таким, поведение которых подчиняется законам статистики.

Второй закон термодинамики гласит: *в изолированных системах самопроизвольно протекающие процессы могут идти только в направлении перехода энергии от более высокого уровня к более низкому. Процесс идёт до тех пор, пока уровни энергии во всех частях системы не уравниваются.* Применительно к теплоте закон гласит: *теплота не может переходить сама по себе от более холодного тела к более тепловому (формулировка Р. Клаузиуса, 1850 год).* Другими словами, тепловая энергия любого тела может совершать работу только при условии понижения температуры этого тела.

Рассмотрим процесс, в результате которого система переходит одним путём из состояния 1 в состояние 2 с поглощением тепла (рис. 1.17).

Принцип Каратеодори утверждает: возврат системы из состояния 2 в состояние 1 невозможен без теплообмена. Следовательно, система обладает новой функцией состояния, связанной с теплотой. Теплота не является функцией состояния, но сообщение теплоты системе меняет функцию состояния, называемую *энтропией* (S), которую нельзя привести к прежнему значению.

Представление об энтропии (от греческого слова *trope* – обращение, изменение) было введено около 1850 г. в качестве термодинамической величины при анализе эффективности тепловых двигателей. Через тридцать лет Больцман предложил отождествлять эту термодинамическую величину со значением $k \ln W$, где k – постоянная Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град; $k = R/N_A$), а W – мультиплетность данной системы (мультиплетность – это число квантовых состояний, соответствующих макросостоянию системы); W – начальная буква немецкого слова *Wahrscheinlichkeit* – вероятность).

$$S = k \ln W. \quad (1.63)$$

Из уравнения (1.63) следует, что увеличение W влечёт за собой увеличение S .

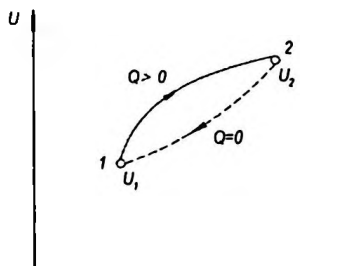


Рис. 1.17. К выводу принципа Каратеодори

Вселенную можно рассматривать как изолированную систему. Оба закона термодинамики отразил немецкий физик Рудольф Клаузиус (1822-1888) в следующей фразе: «Энергия мира остаётся постоянной; энтропия стремится к максимальному значению».

Из изложенного следует

$$\Delta S = \varphi(Q). \quad (1.64)$$

При переходе из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии определяется соотношением

$$dS \geq dQ / T, \quad (1.65)$$

где знак равенства относится к обратимому процессу, знак неравенства – к необратимому.

В связи с тем, что энтропия является функцией состояния, её изменение при протекании как обратимого, так и необратимого процесса одинаково. Для изменения конечного изменения энтропии необходимо пользоваться математическими формулами для обратимых процессов, т.к. только в случае обратимых процессов в выражении (1.65) стоит знак равенства.

Второй закон термодинамики имеет следующее математическое выражение:

$$dA / dT = Q / T = \Delta S, \quad (1.66)$$

или при бесконечно малом приращении теплоты

$$dQ / T = dS \text{ — для обратимых процессов;}$$

$$dQ / T \leq dS \text{ — для необратимых процессов,}$$

где S – энтропия системы, размерность [Дж/град·моль];

Q – теплота, сообщённая системе;

A – работа, совершённая системой.

В современной термодинамике второй закон формулируется как закон возрастания энтропии. Согласно этому закону, в замкнутой макрос-

копической системе энтропия при любом реальном процессе либо возрастает, либо остаётся неизменной, т.е. изменение энтропии ($dS \geq 0$) (равенство имеет место для обратимых процессов). В состоянии равновесия энтропия замкнутой системы достигает максимума и никакие макроскопические процессы в такой системе невозможны.

Рассмотрим в качестве примера систему, состоящую из двух колб, каждая из которых имеет постоянный объём. Колбы соединены трубкой, перекрываемой краном (рис. 1.18).

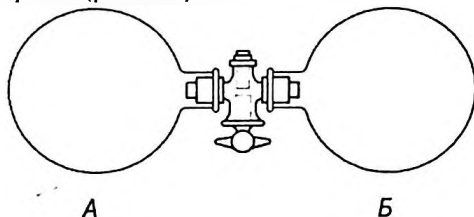


Рис. 1.18. Изолированная система из двух колб

Начальное макросостояние системы такое, что весь газ находится в колбе А. После того, как открывается кран, газ заполняет и объём Б. Т.е. занимает больший объём. Для одного моля идеального газа, который расширяется от объёма V_1 до объёма V_2 без совершения работы (т.е. в изолированной системе), увеличение энтропии составит

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln(V_2/V_1), \quad (1.67)$$

где R – газовая постоянная, равная $8,315$ Дж/град·моль ($R = k \cdot N_A$). При одинаковом объёме колб газ расширится в 2 раза, т.е. $V_2/V_1 = 2$. Тогда изменение энтропии составит $\Delta S = R \ln 2 = 8,315 \cdot 0,693 = 5,764$ Дж/град·моль.

Пример 1.18. Рассчитать энтропию льда, если учесть, что число конфигураций молекул воды для кристалла льда $W = (3/2)^N$. Для решения используем формулу (1.63). Учитывая, что $k = R/N_A$, имеем: $S = k \ln W = k \ln (3/2)^N = N \cdot k \ln(3/2) = R \ln(3/2) = 8,315 \cdot 0,4055 = 3,34$ Дж/град·моль. (Эта величина согласуется с экспериментальными данными).

Используя уравнение Больцмана (1.63), немецкие учёные О. Сакура и Х. Тетродей в 1912 г. на основе квантовой теории вывели уравнения, позволяющие рассчитать энтропию одноатомного идеального газа (уравнения О. Сакура-Х. Тетроде):

$$S = 3/2 R \ln M + 3/2 R \ln T + R \ln V + 11,11 \text{ Дж/моль·град}; \quad (1.68)$$

$$S = 3/2 R \ln M + 5/2 R \ln T - R \ln P - 9,69 \text{ Дж/моль·град}, \quad (1.69)$$

где M – молекулярный вес газа;

T – абсолютная температура, К;
 V – молекулярный объем, л/моль;
 P – давление, атм;
 R – газовая постоянная.

Представим себе систему с энтропией, равной нулю. В первом приближении это может быть идеальный газ в твердом (замороженном) состоянии. Для этого примем $S = 0$ при 1 атм для газа, имеющего $M = 4,003$ (гелий), и воспользуемся уравнением (1.69) для расчета T . Полученное значение $T = 1,44\text{К}$. В действительности гелий при давлении 1 атм переходит в жидкое состояние при 4,3К ещё до того, как достигает температурного интервала, в котором ожидаются серьёзные отклонения от поведения идеального газа, обусловленные небольшим числом доступных квантовых состояний.

Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса. Абсолютное значение энтропии какого-либо вещества при любой температуре можно рассчитать, если известна абсолютная величина S_1 при какой-либо одной температуре:

$$S_2 = S_1 + \Delta S. \quad (1.70)$$

Значение S_1 обычно находят из справочных таблиц при 25°C и стандартном давлении 1 атм.

Изменение энтропии при нагревании n молей любого вещества от температуры T_1 до T_2 при $P = \text{const}$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n \cdot T_1^{-1} \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT/T. \quad (1.71)$$

Если зависимость C_p от температуры описывается выражением:

$$C_p = a + bT + cT^2, \quad (1.72)$$

то

$$\Delta S = 2,3 \lg(T_2/T_1) + nb(T_2 - T_1) + nc/2(T_2^2 - T_1^2). \quad (1.73)$$

Изменение энтропии при фазовом переходе рассчитывается по формуле:

$$\Delta S = n \cdot \Delta H/T, \quad (1.74)$$

где ΔH – теплота фазового перехода одного моля вещества;

T – абсолютная температура фазового перехода.

Изменение энтропии при переходе n молей идеального газа из одного состояния в другое вычисляется по уравнениям:

$$\Delta S = 2,3nC_v \lg(T_2/T_1) + 2,3nR \lg(V_2/V_1), \quad (1.75)$$

$$\Delta S = 2,3nC_p \lg(T_2/T_1) + 2,3nR \lg(P_2/P_1), \quad (1.76)$$

Вычисление изменения энтропии по электрохимическим данным производится по уравнению:

$$\Delta S = \Delta H + zFE/T, \quad (1.77)$$

где ΔH – тепловой эффект химической реакции;

T – абсолютная температура фазового перехода.

z – число электронов, участвующих в элементарном акте электродной реакции;

F – число Фарадея;

E – электродвижущая сила (э.д.с.) реакции.

Изменение энтропии и тепловой эффект реакции связаны уравнением

$$\Delta S = (\Delta H + A)/T, \quad (1.78)$$

где ΔH – тепловой эффект химической реакции;

A – максимальная полезная работа реакции.

1.5.3. Термодинамическая T-S-диаграмма

В разделе 1.1.7 было рассмотрено уравнение состояния Ван-дер-Ваальса для реальных газов. Однако для практических расчётов наиболее удобна и надёжна термодинамическая диаграмма температура-энтропия, или T-S-диаграмма, которая строится на основании опытных данных.

На T-S-диаграмме (рис. 1.19) нанесена пограничная кривая АКВ, максимум на которой соответствует критической точке К.

В области, ограниченной этой кривой и осью абсцисс (область влажного пара), одновременно существуют две фазы – жидкость и пар. Левая ветвь КА пограничной кривой соответствует полной конденсации пара (исчезновению паровой фазы). Для неё степень сухости $x = 0$. Правая ветвь KB соответствует полному испарению жидкости (исчезновению жидкой фазы) и образованию сухого пара. Для ветви KB степень сухости $x = 1$. Слева от пограничной кривой находится область существования только жидкой фазы, справа – только паровой (газообразной) фазы. Координаты критической точки К характеризуют критические параметры газа.

В области влажного пара проведены линии постоянной влажности ($x = \text{const}$). Линии постоянных температур (изотермы) и энтропии ($T = \text{const}$ и $S = \text{const}$) параллельны соответственно абсциссе и ординате. Изобары ($P = \text{const}$) в области перегретого пара направлены круто вверх, а в области влажного пара совпадают с изотермами, так как тепло здесь расходуется на испарение жидкости без изменения температуры. В области жидкой фазы изобары почти полностью сливаются с пограничной кривой вследствие незначительной сжимаемости жидкостей и слабого влияния давления на их физические свойства.

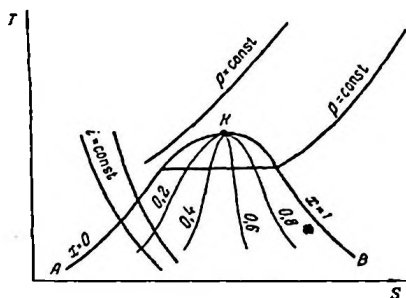


Рис.1.19. T-S-диаграмма

На диаграмме T-S нанесены также линии постоянной энтальпии ($i = \text{const}$). Энтальпия реальных газов зависит не только от температуры, но и от давления, поэтому изоэнтальпия реальных газов не совпадает с изотермой.

Все параметры газа на T-S диаграмме отнесены к 1 кг газа. В связи с термодинамическим определением энтропии ($dQ/T = dS$) можно вычислить теплоту изменения состояния газа по формуле $Q = \int T \cdot dS$. Таким образом, на диаграмме T-S площадь под кривой, описывающей изменение состояния газа, численно равна теплоте изменения состояния.

1.5.4. Изобарный и изохорный потенциалы

Многие процессы в металлургии и химической технологии протекают при постоянном давлении и температуре, если проводятся в открытых аппаратах или при постоянном объеме и температуре, если они проводятся в закрытых аппаратах, например, автоклавах. В данных процессах о направлении и равновесии процессов в системе судят по критериям – *термодинамическим потенциалам*.

Термодинамические потенциалы связаны с уже известными нам функциями состояния, следующими уравнениями:

$$G = H - TS, \quad (1.79)$$

$$F = U - TS, \quad (1.80)$$

где G – изобарно-изотермический потенциал, сокращенно изобарный потенциал или энергия Гиббса;

F – изохорно-изотермический потенциал, сокращенно изохорный потенциал или энергия Гельмгольца.

Эти термодинамические функции имеют важное значение в химической термодинамике и также являются функциями состояния системы.

Условием протекания химических реакций является

$$\Delta G \leq 0; \Delta F \leq 0. \quad (1.81)$$

Из неравенств (1.81) следует, что изменение изобарного потенциала является критерием направления процесса и равновесия в системе при изобарно-термических условиях и изменение изохорного потенциала – критерием направления при изохорно-изотермических условиях.

На рис. 1.20. представлено изменение трёх критериев направления процесса и состояния системы (S , G и F).

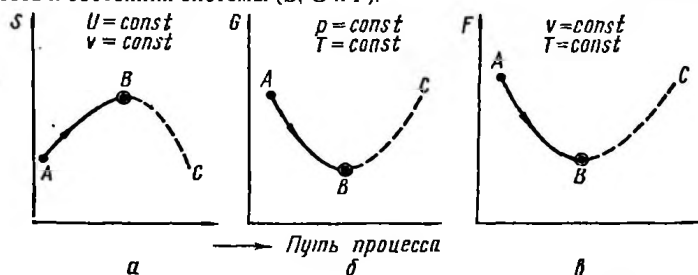


Рис. 1.20. Изменение энтропии (а), изобарного (б) и изохорного (в) потенциалов при протекании процесса:

AB – необратимый самопроизвольный процесс; BC – необратимый несамопроизвольный процесс; B – состояние системы

При изучении химической реакции в электрохимическом элементе изменение изобарного и изохорного потенциалов определяется по уравнениям:

$$\Delta G = -zFE, \quad (1.82)$$

$$\Delta F = -zFE - RT\Delta n, \quad (1.83)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных реагентов при протекании реакции.

При расширении или сжатии n молей идеального газа при постоянной температуре имеем

$$\Delta G = \Delta F = 2,3RT \lg P_2/P_1 = 2,3RT \lg V_1/V_2. \quad (1.84a)$$

Изменение изобарного потенциала химической реакции можно подсчитать с использованием стандартных таблиц по уравнениям:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (1.84)$$

где

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_{\text{прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх}}, \quad (1.85)$$

$$\Delta S^0 = \sum \Delta S^0_{\text{прод}} - \sum \Delta S^0_{\text{исх}}. \quad (1.86)$$

Приближённые данные о протекании реакции можно получить по стандартному изменению изобарного потенциала реакции, которое определяется по уравнению:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G^0_{\text{прод}} - \sum \Delta G^0_{\text{исх.}} \quad (1.87)$$

Если согласно расчёту $\Delta G^0 \leq 0$, то реакция будет протекать, если $\Delta G^0 \geq 0$, то реакция не пойдёт.

1.5.5. Химический потенциал

При протекании многих процессов число молей компонентов в системе во время процесса меняется. При изменении числа молей веществ во время процесса изобарный потенциал представляет собой функцию не только температуры и давления, но и числа молей (n): $G = f(T, p, n)$.

Обозначим

$$dG/dn_i = \mu_i, \quad (1.88)$$

где μ_i – химический потенциал i -го компонента.

Химический потенциал – важная термодинамическая функция, отражающая интенсивность любого физико-химического процесса. Химический потенциал i -го компонента равен приращению изобарного потенциала при добавлении одного моля этого компонента к большому объёму системы при постоянной температуре и давлении.

Химический потенциал определяют, исходя из того, что общая энергия Гиббса данной фазы $G_{\text{общ}}$ является суммой химических потенциалов её компонентов, умноженных на количества соответствующих компонентов:

$$G_{\text{общ}} = \sum n_i \mu_i, \quad (1.89)$$

и, следовательно, молярная энергия Гиббса данной системы равна:

$$G = \sum x_i \mu_i. \quad (1.90)$$

Для чистого идеального газа химический потенциал должен быть равен

$$\mu_g = \mu^0(T) + RT \ln p. \quad (1.91)$$

Для смеси идеальных газов химический потенциал i – го компонента равен

$$\mu_{gi} = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i. \quad (1.92)$$

Условие равновесия между различными агрегатными состояниями чистого вещества эквивалентно условию равенства химического потенциала. Так, в тройной точке водяной пар, жидкая вода и лёд имеют один и тот же химический потенциал, связанный с давлением насыщенного пара в тройной точке (0,00603 атм) уравнением (1.92). Для многокомпонентной системы, находящейся в состоянии равновесия, значение μ_i для каждого компонента должно быть одинаковым во всех фазах.

ГЛАВА 1.6. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

1.6.1. Закон действия масс и константа равновесия

Реакции, протекающие в процессах пиро- и гидрометаллургии, а также геотехнологии и химической технологии, в своём большинстве обратимы, т.е. протекают одновременно в двух взаимно противоположных направлениях.

Причиной установления *химического равновесия* является выравнивание скоростей прямой и обратной реакции. Допустим, что в растворе протекает обратимая реакция:



Для прямой реакции скорость выразится соотношением:

$$v_1 = k_1[A] \cdot [B], \quad (1.94)$$

где v_1 – скорость прямой реакции;

k_1 – константа скорости прямой реакции;

$[A]$ и $[B]$ – концентрации веществ A и B.

Аналогично для скорости обратной реакции можно написать

$$v_2 = k_2[C] \cdot [D] \quad (1.95)$$

По мере течения реакции концентрации веществ A и B уменьшаются, а концентрации веществ C и D возрастают. Следовательно, скорость прямой реакции должна со временем убывать, а скорость обратной реакции – возрастать. В конце концов, обе скорости станут равными.

Такое состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой, и является химическим равновесием.

При химическом равновесии имеем:

$$k_1[A] \cdot [B] = k_2[C] \cdot [D] \quad (1.96)$$

Перенесём теперь значения концентраций в одну часть уравнения, а постоянные величины k_1 и k_2 – в другую. Тогда получим:

$$k_1/k_2 = [C] \cdot [D] / [A] \cdot [B]. \quad (1.97)$$

Отношение двух констант k_1/k_2 представляет собой постоянную величину. Обозначив её через K_p , получим окончательно:

$$K_p = [C] \cdot [D] / [A] \cdot [B]. \quad (1.98)$$

В общем случае для реакции, когда участвуют и образуются по несколько молекул веществ, уравнение имеет вид:



где m, n, p, q – соответствующие коэффициенты стехиометрии.

Условие наступления равновесия химической реакции определяется уравнением:

$$K_p = [C]^p \cdot [D]^q / [A]^m \cdot [B]^n. \quad (1.100)$$

Уравнение (1.100) представляет собой математическое выражение одного из важнейших законов физической химии, именно закона действия масс: при установившемся равновесии частное от деления произведения концентраций продуктов, образовавшихся при реакции, на произведение концентраций исходных веществ представляет собой для данной реакции при данной температуре величину постоянную, называемую константой равновесия. При этом концентрации каждого вещества должны быть возведены в степень, равную соответствующему стехиометрическому коэффициенту.

Физический смысл константы равновесия K_p ясен из того, что она равна k_1/k_2 , т.е. показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной реакции. Если K_p очень велика, это означает, что прямая реакция идёт почти до конца, в то время как обратная реакция почти не идёт. Равновесие в этом случае сминуто вправо. При очень малом значении K_p идёт преимущественно обратная реакция, равновесие сминуто влево. Если $K_p = 1$, то реакция практически обратима.

В качестве простейшего примера экспериментального определения K_p могут быть приведены полученные при 445°C данные для реакции: $H_2 + I_2 = 2HI$. Найденные на опыте значения равновесных концентраций и вычисленные из них величины K_p приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Опытные значения равновесных концентраций и вычисленные из них величины K_p

[H ₂], моль/л	0,0268	0,0099	0,0032	0,0017	0,0003	$K_p = [HI]^2 / [H_2][I_2]$
[I ₂], моль/л	0,0002	0,0020	0,0078	0,0114	0,0242	
[HI], моль/л	0,0177	0,0328	0,0337	0,0315	0,0202	
K_p	58,8	55,6	45,4	50,0	55,6	

Как видно из приведённых данных, несмотря на значительные колебания относительных концентраций H_2 и I_2 , постоянство величины K_p сохраняется довольно хорошо. Среднее её значение может быть принято равным 53,1.

Рис. 1.21 показывает, что при подходе с обеих сторон в рассматриваемой системе приблизительно через 2 ч достигается одно и то же равновесное состояние (78% HI , 11% H_2 и 11% паров I_2 по объёму).

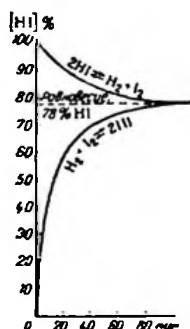


Рис. 1.21. Двусторонний подход к равновесию реакции

Константу равновесия химической реакции можно вычислить косвенным методом, пользуясь стандартными изменениями изобарных потенциалов. Изобарный потенциал является функцией состояния и его изменение не зависит от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояния системы. В уравнение, связывающее стандартные изменения изобарных потенциалов, подставляют известные константы равновесия

$$\Delta G^0 = -2,3RT \lg K_p \quad (1.101)$$

и решают его относительно неизвестной константы.

Пример 1.19. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при температуре 445°C равна 53,1, а начальные концентрации H_2 и I_2 составляют 0,02 моль/л. Вычислить равновесные концентрации H_2 , I_2 и HI . Константа равновесия этой реакции $K_p = [\text{HI}]^2/[\text{H}_2][\text{I}_2]$. Если концентрацию вступившего в реакцию H_2 обозначить через x , то концентрация прореагировавшего I_2 будет тоже x , а концентрация образовавшегося HI будет равна $2x$ (моль/л). Запишем выражение константы скорости реакции в виде $53,1 = (2x)^2/(0,02 - x)^2$. Решив это уравнение, находим $x = 0,017$ моль/л. Тогда равновесные концентрации H_2 и I_2 составят $0,02 - 0,017 = 0,003$ моль/л, а равновесная концентрация HI составит $0,017 \cdot 2 = 0,034$ моль/л.

1.6.2. Зависимость константы равновесия химической реакции от температуры

Константа равновесия химических реакций зависит от температуры: изменение температуры повлечёт за собой изменение K_p , т.е. $K_p = \varphi(T)$. Химическая термодинамика позволяет определить константу равновесия при какой-либо температуре, если известна константа равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции. Для этого используют следующее уравнение:

$$\lg (K_{p,2} / K_{p,1}) = \Delta H / 2,3R \cdot (T_2 - T_1) / T_1 T_2. \quad (1.102)$$

Для более точных расчётов следует учитывать, что $\Delta H = \varphi(T)$. Эту зависимость определяют по уравнению Кирхгофа (уравнение 1.59). Зная зависимость константы равновесия от температуры, можно вычислить тепловой эффект реакции по уравнению:

$$\Delta H = RT(d \ln K_p / dT). \quad (1.103)$$

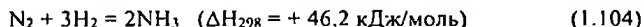
1.6.3. Принцип смещения равновесия Ле-Шателье-Брауна

Для качественного определения направления сдвига равновесия в химической реакции пользуются принципом Ле-Шателье-Брауна (1884г.): *если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе происходит такое смещение равновесия, которое ослабляет это воздействие.*

В отношении протекания равновесных химических реакций принцип можно сформулировать так: *если изменить одно из условий, при котором система находится в равновесии, — температуру, давление или концентрацию, — то равновесие сместится в том направлении реакции, которое противодействует этому направлению.*

Рассмотрим отдельно влияние изменений температуры, давления и концентрации на состояние химического равновесия.

Влияние температуры. Например, рассмотрим реакцию получения аммиака:



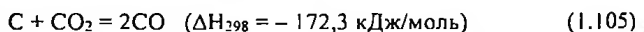
Из уравнения реакции видим, что процесс образования аммиака из водорода и азота является экзотермическим, а обратный процесс — разложение аммиака — эндотермическим. При повышении температуры равновесие этой реакции смещается влево, в направлении реакции разложения аммиака, которая проходит с поглощением тепла и поэтому

ослабляется внешним воздействием – повышением температуры. Наоборот, охлаждение смещает равновесие вправо, т.к. реакция идёт с выделением тепла и противодействует охлаждению.

Влияние изменения давления. Синтез аммиака (1.104) сопровождается уменьшением объёма, так как из четырёх молекул исходных веществ в результате реакции образуется только две молекулы аммиака. Очевидно, что в закрытом сосуде при постоянной температуре продукты этой реакции создают меньшее давление, чем создавали исходные вещества. Значит прямая реакция сопровождается уменьшением давления в системе. Если давление увеличится, то равновесие сместится слева направо, так как этот процесс приводит к уменьшению давления, следовательно, противодействует внешнему воздействию. Наоборот, уменьшение давления, т.е. ослабление внешнего воздействия, приведёт к смещению реакции влево.

Влияние изменения концентрации. Если при реакции (1.104) увеличить концентрацию одного из исходных компонентов, то равновесие сместится в направлении, при котором количество этого вещества уменьшается, т.е. вправо, в сторону образования аммиака.

Принцип смещения равновесия Ле-Шателье-Брауна можно применять также и по отношению к таким реакциям, в которых реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях. Например, в обратимой химической реакции



наряду с газообразными веществами CO и CO₂ принимает участие твёрдое вещество C (уголь). Повышение температуры будет смещать равновесие этой эндотермической реакции вправо, в сторону образования CO. Увеличение давления будет препятствовать прямой реакции, так как она сопровождается увеличением числа молекул газообразных веществ, т.е. идёт с повышением давления. Что касается концентраций, то на состоянии равновесия будет сказываться только концентрация газообразных компонентов (при условии 100% -ного содержания C в исходном угле). Повышение концентрации CO₂ или вывод из системы CO будут способствовать смещению равновесия вправо.

Применение принципа смещения равновесия Ле-Шателье-Брауна к обратимым химическим реакциям открывает путь к управлению химическими процессами.

ГЛАВА 1.7. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

1.7.1. Основные понятия и определения

Напомним, что система, состоящая из нескольких фаз, называется гетерогенной. *Фазой* называется совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и ограниченных от других частей поверхностью. Жидкие и твёрдые фазы называются конденсированными. Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется гетерогенным или фазовым.

Вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне её, называется составной частью или *компонентом системы*. Например, в водном растворе хлорида натрия H_2O и NaCl представляют собой компоненты.

Если в равновесной системе протекают реакции, то количества компонентов зависят друг от друга, и состав фаз можно определить по концентрациям не всех, а лишь части веществ. Наименьшее число компонентов, через которое выражается состав любой фазы, называется *числом независимых компонентов данной системы или вариантностью*. Число независимых компонентов равняется общему числу компонентов равновесной системы минус число уравнений, связывающих концентрации этих компонентов.

В смеси, состоящей из газообразных водорода, гелия и аргона, между которыми нет химического взаимодействия, число независимых компонентов равно числу компонентов, т.е. трём. В равновесной системе, образованной из произвольных количеств CaCO_3 , CaO и CO_2 , число независимых компонентов может быть меньше трёх, так как при определённой температуре возможна реакция



в ходе которой устанавливается равновесие. При этом состав любой фазы может быть выражен двумя компонентами, так как число независимых компонентов равно $3 - 1 = 2$, где 3 – число компонентов; 1 – число связывающих их уравнений.

Константа равновесия этой гетерогенной реакции $K_p = p_{\text{CO}_2}$, где p_{CO_2} – давление CO_2 в газовой фазе. Поэтому содержание CO_2 в газовой фазе при данной температуре – постоянная величина и CO_2 не является независимым компонентом. Если известны исходные массы CaCO_3 и CaO , температура и объём системы, то количество образовавшегося CO_2 и его давление в газовой фазе может быть вычислено.

Если трёхкомпонентная система, состоящая из NH_4Cl , NH_3 и HCl , образована разложением NH_4Cl по реакции:



то согласно закону действия масс

$$K_p = [\text{NH}_3] \cdot [\text{HCl}] = \text{const.} \quad (1.108)$$

Кроме того, концентрации $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$. В этой системе один независимый компонент, поскольку, если известно количество исходного NH_4Cl_T , температура и объём системы, то число независимых компонентов равно $3-2 = 1$, где 3 – число компонентов, 2 – число связывающих их уравнений (1.107 и 1.108). Для лучшего уяснения вышеперечисленных понятий разберём систему, представленную на рис. 1.22.

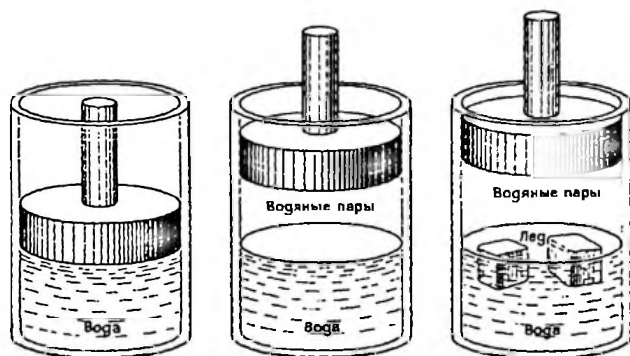


Рис. 1.22. Система, иллюстрирующая понятия числа фаз и степеней свободы

Система состоит из одного компонента ($K = 1$) – воды в различных её формах, которые находятся в цилиндре с подвижным поршнем. Поршень позволяет изменять давление в системе. Цилиндр с поршнем и водой помещён в термостат, температуру в котором также можно изменять. Если присутствует только одна фаза (левый рисунок, $\Phi=1$), то можно произвольно в широких пределах изменять как температуру, так и давление; число степеней свободы, $C=2$. Жидкая вода, например, может находиться при любой температуре между температурой замерзания и кипения и подвергаться любому давлению. Но если в системе присутствуют две фазы (центральный рисунок, $\Phi=2$), то давление автоматически определяется температурой; число степеней свободы уменьшается до $C=1$. Так, чистый водяной пар в равновесии с водой при данной температуре имеет определённое давление – давление насыщенного водяного пара при этой температуре.

Наконец, если в равновесии находятся три фазы (правый рисунок) – лёд, вода и водяной пар ($\Phi=3$), то, как температура, так и давление должны быть вполне определёнными; число степеней свободы, $C=0$. Такие условия соответствуют тройной точке льда, воды и водяного пара. Это наблюдается при температуре $+0,0099^\circ\text{C}$ и давлении $0,0060$ атм. Легко заметить, что для подобной системы с одним компонентом сумма числа фаз и степеней свободы равна 3 (при $K=1$, $\Phi+C = 3$).

1.7.2. Основной закон фазового равновесия. Уравнение Гиббса. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса

Рассматривая подобные системы, находящиеся в состоянии равновесия, Дж.У. Гиббс в 1876 г. установил простой единый принцип, а именно: *для каждой системы, находящейся в равновесии, сумма числа фаз и числа степеней свободы больше числа компонентов системы на 2. То есть число фаз + число степеней свободы = число компонентов + 2.*

Основной закон фазового равновесия, часто называемый *правилом фаз Гиббса*, является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращений в гетерогенных системах, в которых возможны как переходы веществ из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твёрдых веществ, перераспределение твёрдого вещества между двумя растворителями и др.), так и химические реакции.

Рассмотрим другую интерпретацию этого правила. Пусть система состоит из Φ фаз и содержит K независимых компонентов, которые

присутствуют во всех фазах. В равновесной системе температура и давление, а также химические потенциалы каждого компонента во всех фазах одинаковы.

Состояние каждой фазы определяется температурой, давлением и концентрациями всех независимых компонентов. Для определения состава любой фазы, содержащей K независимых компонентов, достаточно указать содержание $(K - 1)$ независимых компонентов. Для описания состояния Φ фаз системы требуется $\Phi(K - 1)$ переменных по составу и две переменные по температуре и давлению, следовательно, всего $\Phi(K - 1) + 2$ переменных, но не все эти переменные являются независимыми друг от друга, так как при равновесии распределение каждого компонента между различными фазами должно удовлетворять условию равенства его химических потенциалов во всех фазах.

Обозначив через C число независимых переменных или число степеней свободы, получим:

$$C = \Phi(K - 1) + 2 - (\Phi - 1)K$$

или

$$C = K - \Phi + 2. \quad (1.109)$$

Соотношение (1.109) называется *основным законом фазового равновесия* или *уравнением Гиббса*: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс два.

Число 2 указывает на возможность изменения в системе двух параметров – температуры и давления.

Число степеней свободы характеризует вариантность системы, т.е. число независимых переменных (давление, температура и концентрация компонентов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними.

Из основного закона фазового равновесия следует, что число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается при росте фаз. При $C=0$ в равновесии находятся наибольшее число фаз для данной системы.

При классификации систем их принято разделять по числу фаз на однофазные, двухфазные и т.д.; по числу компонентов – на однокомпонентные, двухкомпонентные, трёхкомпонентные и т.д.; по числу степеней свободы – на безвариантные ($C=0$), одновариантные ($C=1$), двухвариантные ($C=2$), трёхвариантные ($C=3$) и т.д.

В некоторых системах изменения давления или температуры практически не влияют на равновесие. Так, небольшое изменение давления не влияет на равновесие в конденсированных системах. Для конденсированных систем, у которых давление пара постоянное, число степеней свободы уменьшится на единицу и уравнение (1.109) приобретает вид:

$$C = K - \Phi + 1. \quad (1.110)$$

Пример 1.20. Рассчитать число степеней свободы в случае растворения в жидкости бинарной газовой смеси. Решение. Взаимодействуют две фазы $\Phi = 2$. Число компонентов $K = 3$. Согласно правилу фаз Гиббса $C = K - \Phi + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$.

Пример 1.21. Рассчитать число степеней свободы в системе, состоящей из льда, насыщенного раствора KCl и кристаллов KCl. Согласно уравнению Гиббса для конденсированных систем (1.110) $C = K - \Phi + 1$. При $K = 2(\text{H}_2\text{O} \text{ и } \text{KCl})$ и $\Phi = 3$ (лёд, раствор и кристаллы KCl) имеем: $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

Уравнение Клапейрона-Клаузиуса описывает переход чистых веществ из одного агрегатного состояния в другое, например плавление, испарение жидкости, возгонка твёрдого тела, кипение жидкости, переход твёрдого тела из одной аллотропной модификации в другую:

$$dP/dT = \Delta H / T \Delta V, \quad (1.111)$$

где dP/dT – изменение давления пара в зависимости от изменения температуры при равновесии существующих фаз для процессов возгонки и испарения;

ΔH – изменение энтальпии или теплота фазового перехода;

T – абсолютная температура;

$\Delta V = V_2 - V_1$ – изменение объёма при фазовом переходе.

Для процессов плавления и аллотропных переходов уравнение Клапейрона-Клаузиуса можно представить в виде:

$$dT / dP = T \Delta V / \Delta H, \quad (1.112)$$

где dT/dP – изменение температуры фазового перехода с изменением давления.

В интегральной форме уравнение (1.112) для процессов плавления и аллотропных переходов имеет вид:

$$\Delta T / \Delta P = T \Delta V / \Delta H, \quad (1.113)$$

Пример 1.22. Рассчитать мольную теплоту плавления дифениламина, если плавление 1 кг дифениламина сопровождается увеличением объема на $9,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$, а $dT/dP = 2,67 \cdot 10^{-7} \text{ град} \cdot \text{м}^2/\text{н}$. Температура плавления дифениламина 54°C , молекулярный вес 169. Решение. Применяя уравнение (1.113) и учитывая, что $\Delta V = 9,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot 169 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$, находим: $\Delta H = 327 \cdot (9,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot 169 \cdot 10^{-3} / 2,67 \cdot 10^{-7}) = 19,84 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 19,84 \text{ кДж/моль}$.

Для процессов испарения и возгонки уравнение Клапейрона-Клаузиуса имеет вид

$$d \ln P / dT = \Delta H / RT^2, \quad (1.114)$$

где ΔH – мольная теплота испарения (парообразования) или возгонки.

В интегральной форме уравнение (1.114) приобретает вид:

$$\lg P_2 / P_1 = \Delta H / 2, 3R(1 / T_1 - 1 / T_2). \quad (1.115)$$

Пример 1.23. Рассчитать количество сероуглерода, которое будет извлечено, если через него пропустить $0,005 \text{ м}^3$ воздуха при давлении $P_2 = 720 \text{ мм рт. ст.}$ и температуре 40°C ($T_2 = 313\text{K}$). Теплота парообразования сероуглерода при нормальной температуре кипения $46,5^\circ\text{C}$ ($T_1 = 319,5\text{K}$) составляет $\Delta H = 355,8 \text{ Дж/г}$. Молекулярный вес сероуглерода $M.в. = 76$. Решение. Используя уравнение (1.115), можем вычислить парциальное давление паров сероуглерода P_1 при $T_2 = 313\text{K}$.

$\lg P_1 = \lg 720 - (355,8 \cdot 76 \cdot 6,5/2,3 \cdot 8,314 \cdot 313 \cdot 319,5) = 2,79$. Откуда $P_1 = 615 \text{ мм рт.ст.}$ При общем давлении 720 мм рт.ст. парциальное давление воздуха согласно закону Дальтона (уравнение 1.8) равно $720 - 615 = 105 \text{ мм рт.ст.}$ Применяя закон Бойля-Мариотта, находим объём смеси газов, $P_1 V_1 = P_2 V_2$; $0,005 \cdot 720 = V_2 \cdot 105$, $V_2 = 0,0343 \text{ м}^3$. Количество паров сероуглерода рассчитывают по уравнению Менделеева-Клапейрона: $n = P_1 V / RT = 615 \cdot 0,0343 \cdot 1,0133 \cdot 10^5 / 760 \cdot 8,314 \cdot 313 = 1,16 \text{ моль}$. Масса сероуглерода $m = 1,16 \cdot M.в. = 1,16 \cdot 76 = 88,5 \text{ г}$.

Уравнение для вычисления давления насыщенного пара над жидкостью в широком интервале температур имеет вид:

$$\lg P = 1 / 2, 3R[2,3 \Delta a \lg T + 1 / 2 \Delta b \lg T + 1 / 6 \Delta c T^2 + 1 / 12 \Delta d T^3 + 2 \Delta c_1 / T^2 - B / T + I], \quad (1.116)$$

где: I – постоянная интегрирования, которая называется химической постоянной;

B – постоянная интегрирования.

1.7.3. Однокомпонентные гетерогенные системы. Диаграмма состояния воды

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного вещества, находящегося в различных агрегатных состояниях. Если вещество может давать различные кристаллические модификации, то каждая из них является особой фазой. Так, вода образует шесть различных модификаций льда, сера кристаллизуется в ромбической и моноклинной формах, существует белое и серое олово, известен белый, фиолетовый и чёрный фосфор, железо может находиться в α , β и γ – аллотропических формах. Каждая модификация устойчива в определённом интервале температуры и давления. Согласно уравнению Гиббса, $C=K-\Phi$ 2, при $K=1$ число степеней свободы будет $C=3-\Phi$.

Таким образом, для однокомпонентной системы число равновесных фаз не может быть больше трёх, т.е. могут существовать системы: однофазные, двухфазные и трёхфазные.

Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или её состава, называется диаграммой состояния или фазовой диаграммой; строится она по опытным данным.

На рис. 1.23 приведена диаграмма состояния воды в области средних давлений.

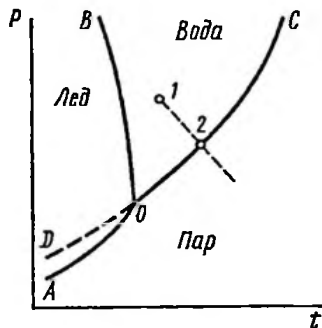


Рис. 1.23. Диаграмма состояния воды при средних давлениях

Три кривые разбивают диаграмму на поля, каждое из которых отвечает одному из агрегатных состояний воды – пару, жидкости и льду. Кривые отвечают равновесию между соответствующими двумя фазами. Кривая ОС характеризует зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры и называется кривой испарения; кривая ОВ – зависимость тем-

пературы замерзания воды от внешнего давления и называется кривой плавления; кривая ОА — зависимость давления насыщенного пара льда от температуры и называется кривой возгонки. Точка О выражает условия одновременного равновесия между паром, льдом и жидкой водой.

Для однофазной системы, обозначенной, например, точкой 1, число степеней свободы $C=3-1=2$. Это означает, что в известных пределах можно изменять независимо температуру и давление и это не вызовет изменения числа и вида фаз системы.

В точке 2 на кривой ОС число степеней свободы $C=3-2=1$. Это указывает на возможность произвольного изменения или температуры, или давления. При этом вторая переменная должна изменяться в соответствии с первой согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса. Кривая ОС описывается уравнением (1.114) Клапейрона-Клаузиуса для процесса испарения. Кривая ОВ отвечает уравнению (1.112) для процесса плавления, а кривая ОА, характеризующая процесс возгонки льда, может быть также описана уравнением (1.112). Кривая ОД определяет давление насыщенного пара над переохлаждённой водой. Такое состояние неустойчиво, так как переохлаждённая вода обладает более высоким давлением пара. Переохлаждённая вода находится в метастабильном равновесии с паром. При внесении в такую воду нескольких кристалликов льда произойдёт быстрое замерзание её.

В точке О в равновесии сосуществуют три фазы и число степеней свободы $C=3-3=0$, т.е. система безвариантна. Это означает, что фазы воды могут находиться в равновесии только при определённых условиях: $p=4,579$ мм рт. ст. и $t = 0,0076^{\circ}\text{C}$. При атмосферном давлении $p=760$ мм рт. ст. лёд тает при $t = 0,0^{\circ}\text{C}$, т.е. при более низкой температуре, чем в тройной точке.

Если к системе в тройной точке подводить тепло, то оно будет расходоваться на плавление льда, но ни температура, ни давление пара не изменятся до тех пор, пока в системе сосуществуют три фазы, так как $C=0$. Когда же весь лёд расплавится, то останутся две равновесные фазы: жидкость и пар; система становится одновариантной ($C=3-F=3-2=1$). При дальнейшем нагревании процесс пойдёт в соответствии с кривой испарения ОС. Охлаждение системы в тройной точке вызовет образование льда, и пока вся вода не превратится в лёд, температура и давление пара будут оставаться постоянными; при дальнейшем охлаждении системы, когда останутся только две фазы (лёд и пар), система станет одновариантной ($C=1$) и процесс конденсации пара пойдёт в соответствии с кривой ОА.

На рис. 1.24 представлена диаграмма состояния воды при высоких давлениях. Лёд имеет шесть модификаций I – VII.

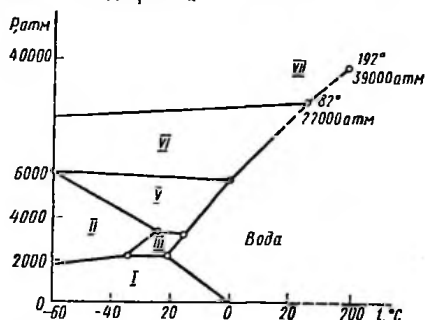


Рис. 1.24. Диаграмма состояния воды при высоких давлениях

Наименьшей плотностью обладает обычный лёд I, устойчивый при невысоких давлениях; его плотность меньше плотности воды. Плотность льда VI при 0°C почти в 1,5 раза больше, чем льда I.

1.7.4. Термический анализ

Историческая справка. Термический анализ – это один из старейших аналитических методов. С незапамятных времён люди использовали простейшие температурные испытания, чтобы отличить настоящие материалы от подделок. Термический анализ в современном его понимании зародился в 1887 году. Именно тогда великий французский учёный Анри Ле Шателье (1850-1936) провёл свои первые термометрические измерения на глинах. В 1886 году он изобрёл пирометр – прибор для определения температуры раскалённых тел по их цвету. Несколько лет спустя, в 1899 году британский учёный-металлург Робертс-Остин выполнил первые дифференциальные измерения температуры и тем самым положил начало развитию дифференциального термического анализа. В 1903 году русский учёный физикохимик Н.С. Курнаков (1860-1941) создал прибор для термического анализа, автоматически записывающий температурные кривые плавления и затвердевания сплавов. Однако коммерческого производства измерительных приборов не было вплоть до 60-х годов XX века. С тех пор начался пятидесятилетний период бурного развития термического анализа (ТА).

В основе термического анализа лежат принципы непрерывности и соответствия, введённые в химию Н.С. Курнаковым. Согласно принципу непрерывности при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (температура, давление, концентрации), свойства её

отдельных фаз изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или характер сѣ фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы изменяются скачком.

Термический анализ – это совокупность экспериментальных методов измерения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз. В качестве показателя в термическом анализе используется тепловой эффект реакции фазовых превращений, происходящих в исследуемом объекте. К фазовым превращениям относятся процессы плавления, перехода в другие модификации, термические процессы, связанные с потерей воды, двуокиси углерода, кислорода и т.п. В некоторых случаях это является косвенным указанием на состав исследуемого объекта.

В термическом анализе применяют построение и исследование кривых охлаждения и нагревания исследуемого объекта. Если при нагревании или охлаждении исследуемого объекта отсутствуют фазовые превращения, связанные с выделением или поглощением тепла, то кривые изменения температуры во времени идут плавно, без перегибов (рис. 1.25, а).

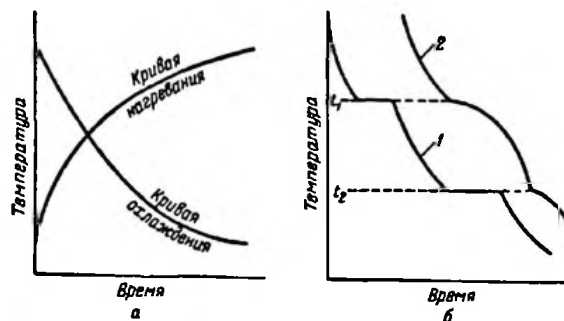


Рис. 1.25. Кривые нагревания и охлаждения:

а) фазовые превращения отсутствуют; б) при охлаждении объекты испытывают фазовые превращения

Если в системе происходят фазовые превращения, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла, то на кривой в зависимости от

характера этих превращений получаются участки с постоянной температурой на протяжении некоторого промежутка времени (кривая 1, рис. 1.25, б) или имеют место перегибы кривой (кривая 2 на рис. 1.25, б). По кривой 1 видно, что охлаждаемый объект испытывает два фазовых превращения, соответственно при температурах t_1 и t_2 . По кривой 2 видно, что охлаждаемый объект испытывает одно фазовое превращение в интервале температур от t_1 до t_2 .

На рис. 1.26 приведено несколько типов кривых охлаждения, соответствующих различным фазовым превращениям.

Кривая 1 является кривой охлаждения расплавленного олова. При 630°C происходит кристаллизация олова – фазовый переход из жидкого состояния в твердое, сопровождающийся выделением тепла, в результате чего в течение всего времени кристаллизации температура остается постоянной.

Кривая 2 представляет собой кривую охлаждения сплава серебра (30%) и меди (70%). На этой кривой обнаруживаются два перегиба. Первый перегиб – при 950°C соответствует началу выделения из сплава кристаллического серебра. Этот процесс продолжается до 780°C . При этой температуре из расплава начинает выделяться смесь кристаллов серебра и меди (эвтектика). Эвтектика образуется в течение некоторого времени. При дальнейшем понижении температуры фазовые превращения не происходят.

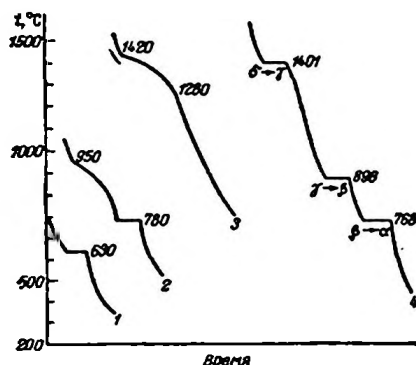


Рис. 1.26. Типы кривых охлаждения:

1 – олова, 2 – сплав серебра с медью; 3 – полевого шпата, 4 – железа

Кривая 3 соответствует процессу кристаллизации компонентов полевых шпатов: альбита $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ и анорита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Эти вещества образуют между собой твёрдые растворы. При кристаллизации расплава, содержащего 40% анорита и 60% альбита, при 1420°C начинается образование кристаллов твёрдого раствора, что соответствует первому перегибу на кривой. Полная кристаллизация твёрдого раствора заканчивается при 1280°C , что соответствует второму перегибу на кривой.

Кривая 4 представляет собой кривую охлаждения железа, на которой отчётливо видны три перехода одной аллотропической формы железа в другую. Форма δ -железа при 1401°C переходит в форму γ -железа, которая при 988°C превращается в β -форму; при 768°C β -форма железа переходит в α -форму. Каждому из этих превращений соответствует площадка на кривой охлаждения.

Таким образом, кривая охлаждения отражает все фазовые превращения, происходящие в исследуемой системе. Поэтому исследуя кривую охлаждения неизвестного вещества и зная температуры превращения различных компонентов, можно судить о том, присутствуют ли эти компоненты в исследуемом образце или нет. Характер кривых охлаждения даёт возможность определять природу фазовых превращений, происходящих с исследуемым образцом.

На рис. 1.27 показан способ построения диаграммы состояния (диаграммы плавкости) при помощи термического анализа.

На рис. 1.27 (а) представлены кривые охлаждения расплавов или растворов различного состава. По кривым охлаждения построена диаграмма состояния двухкомпонентной системы (рис. 1.27, б).

В заключение раздела отметим, что термический анализ далеко не ограничивается построением кривых охлаждения или нагревания. В современном его состоянии он трансформировался в следующие виды.

Дифференциальный термический анализ (ДТА или DTA) – метод, с помощью которого измеряется разница температур между испытуемым и контрольным (из термически инертного материала) образцами как функция времени и температуры, когда он подвергается воздействию температурной программы в контролируемой атмосфере.

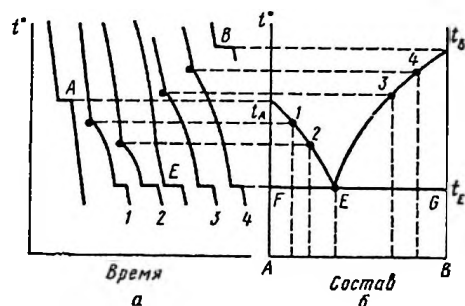


Рис. 1.27. Построение по кривым охлаждения диаграммы плавкости двухкомпонентной системы

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК или DSK) – метод, используемый для определения вариаций термических потоков, испускаемых или поглощаемых образцом, который подвергается температурному воздействию в контролируемой атмосфере. При нагревании или охлаждении, любое изменение, имеющее место в материале, сопровождается обменом тепла: DSK позволяет определить температуру этого изменения и определить количество тепла.

Термогравиметрия (ТГ или TGA) – метод, которым измеряется изменение массы образца в контролируемой атмосфере. Это изменение массы может характеризоваться её потерей (выделение пара, CO_2 и т.п.) или её увеличением (поглощение газа).

Термомеханический анализ (ТМА) – метод, с помощью которого измеряется деформация образца под нагрузкой, когда он подвержен температурному воздействию в контролируемой атмосфере. Прилагаемыми нагрузками могут быть сжатие, растяжение, изгиб.

1.7.5. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

К основным типам диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем относятся диаграммы с эвтектикой, с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями, с ограниченной и неограниченной растворимостью в твёрдой и жидкой фазах.

Согласно уравнению Гиббса для конденсированных систем (1.110) $C = K - \Phi + 1$, при $K=2$ число степеней свободы будет $C=3-\Phi$. При этом число

равновесных фаз не может быть больше $\Phi=3$ (при $C=0$), а число степеней свободы не может быть больше $C=2$ (при $\Phi=1$). Переменными являются температура и состав фаз.

Системы с эвтектикой. Одним из основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем является диаграмма состояния с эвтектикой, приведённая на рис. 1.28.

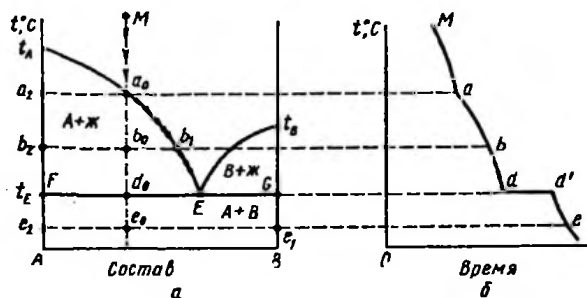


Рис. 1.28. Диаграмма состояния с эвтектикой

Такую диаграмму состояния дают компоненты А и В, которые в твёрдом виде не образуют между собой химические соединения или твёрдого раствора. Диаграмма состояния рассматривается для расплава. Всё сказанное о ней справедливо также для раствора.

Температуры плавления чистых компонентов А и В отмечены точками t_A и t_B . Кривая $t_A E$ соответствует составу расплава: каждая точка на ней характеризует равновесие расплава с кристаллами вещества А, т.е. показывает растворимость вещества А в расплаве при данной температуре. Кривая $t_B E$ указывает состав расплава, который при соответствующей температуре находится в равновесии с кристаллами вещества В; каждая точка на кривой $t_B E$ отражает растворимость вещества В в расплаве. Кривые $t_A E$ и $t_B E$ называются *линиями ликвидуса*.

Точка Е пересечения кривых $t_A E$ и $t_B E$ показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами вещества А и вещества В. Точка Е называется *эвтектической точкой*. Рас-

сплав, соответствующий точке Е, называется эвтектическим расплавом, а температура t_E называется *эвтектической температурой*.

Смесь кристаллов веществ А и В, которая одновременно выпадает при температуре t_E , называется *твёрдой эвтектикой*. Твёрдая эвтектика состоит из двух твёрдых фаз – кристаллов А и В.

Каждая точка на прямой FG показывает состав системы, состоящей из расплава (точка Е) и двух твёрдых фаз: кристаллов А и В. Линия FG называется *эвтектической прямой* или *линией солидуса*. Ниже этой прямой жидкая фаза отсутствует.

Линиями ликвидуса t_AE и t_BE и солидуса FG диаграмма делится на четыре площади (рис. 1.28, а). Площадь выше линии ликвидуса $t_AE t_B$ – одна фаза (расплав).

Остальные три площади t_AFE – расплав + кристаллы А; t_BGE – расплав + кристаллы В; AFGB – смесь кристаллов А и В.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой М на диаграмме (рис. 1.28, а). *Фигуративной точкой* называется любая точка на диаграмме, характеризующая температуру и состав системы в целом.

В точке М имеем двухвариантную систему $\Phi=1$ и $C=3-1=2$. т.е. можно менять произвольно температуру и состав расплава в определённых пределах), не меняя числа фаз.

При понижении температуры до точки a_0 начинается выпадение первых кристаллов вещества А. При этом $\Phi = 2$ и $C = 3-2 = 1$. т.е. имеем одновариантную систему. Это означает, что можно менять произвольно только температуру, а состав расплава при каждой температуре определяется кривой t_AE .

При дальнейшем понижении температуры начинается выпадение кристаллов А из расплава. В результате расплав обогащается компонентом В. В фигуративной точке b_0 система продолжает оставаться двухфазной одновариантной. Для определения состава расплава проводим через точку b_0 горизонтальную линию b_2b_1 , которая называется *коннодой*. По точкам b_2 и b_1 определяют температуру и состав равновесных (сопряжённых) фаз.

Кривая охлаждения (рис. 1.28, б) в интервале температур между точками а и d опускается более полого, чем на участке Ма. Это объясняется тем, что при кристаллизации вещества А из расплава выделяется теплота, которая замедляет падение температуры. При дальнейшем охлаждении

температура понижается до эвтектической температуры t_E (рис. 1.28, а) и система достигает фигуративной точки d_0 . При этом состав расплава в точке Е становится эвтектическим и начинается выпадение твёрдой эвтектики, т.е. смесь кристаллов А и В.

В точке d_0 (после выпадении первых кристаллов В) находятся в равновесии три фазы: одна жидкая и две твёрдые ($\Phi=3$) и число степеней свободы равно $C=3-3=0$, т.е. в точке d_0 имеется безвариантная трёхфазная двухкомпонентная система. Значение $C=0$ показывает, что три данные фазы могут находиться в равновесии только при вполне определённых условиях, когда температура равна эвтектической температуре t_E , а раствор имеет эвтектический состав (точка Е). Ни температуру, ни состав расплава нельзя менять произвольно, не меняя числа фаз. Согласно закону фазового равновесия Гиббса кристаллизация эвтектики из раствора должна происходить при постоянной температуре. Кроме того, соотношение масс кристаллов А и В в выпадающей эвтектике должно быть таким же, как весовое и весовое содержание веществ А и В в расплаве эвтектического состава. На кривой охлаждения (рис. 1.28, б) выпадение твёрдой эвтектики представлено прямой dd' . В связи с тем, что кристаллы А и В при кристаллизации твёрдой эвтектики выпадают одновременно и у них нет условий для роста, твёрдая эвтектика имеет мелкокристаллическое строение. Застывший расплав состава e_0 (при температуре t_E) состоит из сравнительно крупных кристаллов А, которые выпадали в интервале температур между точками a_0 и d_0 , и мелкокристаллической смеси кристаллов А и В в твёрдой эвтектической смеси.

Процесс кристаллизации в фигуративной точке d_0 при температуре t_E заканчивается полным застыванием жидкого расплава. После исчезновения в системе жидкой фазы остаются две фазы (кристаллы А и В; $\Phi=2$); число степеней свободы становится равным $C=3-2=1$. Это означает, что температура может меняться произвольно, так как состав фаз перестал быть переменным (имеются две твёрдые фазы из чистых веществ А и В). В точке e_0 продолжается охлаждение двух твёрдых фаз ($C=1$).

Линия, показывающая изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до её исчезновения, называется *путём кристаллизации*. На рис. 1.28, а путь кристаллизации при охлаждении расплава М изображается кривой Ma_0b_1E .

На рис. 1.29 представлена диаграмма состояния системы $H_2O - KCl$ с эвтектикой. При $0^\circ C$ растворимость KCl в воде 31,9% (точка а). При $180^\circ C$ и

1 атм насыщенный раствор KCl, содержащий 43,3% соли, закипает, поэтому дальнейший ход кривой EaB прерывается.

При смешении льда (или снега) с кристаллами KCl лёд начинает таять, соль растворяется в воде и при достаточном количестве льда и соли образуется трёхфазная система, состоящая из льда, кристаллов KCl и раствора KCl. Согласно уравнению Гиббса для конденсированных систем (1.110) $C = K - \Phi + 1$. При $K=2$ (H_2O и KCl) и $\Phi=3$ (лёд, раствор и кристаллы KCl) имеем: $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Таким образом, три фазы могут существовать при эвтектической температуре $-11,1^\circ C$ и составе раствора 19,8% KCl (точка E). Поэтому пока в системе имеются три фазы, в равновесной смеси поддерживается температура $-11,1^\circ C$. На этом принципе основано применение холодильных смесей.

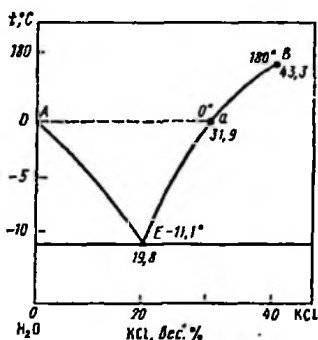


Рис. 1.29. Диаграмма состояния системы $H_2O - KCl$ с эвтектикой

Системы с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями. Правило рычага. Если компоненты А и В могут образовать твёрдое химическое соединение, плавящееся без разложения, т.е. *конгруэнтно*, то на диаграмме состояния, приведённой на рис. 1.30, кривая ликвидуса образует максимум в точке С, когда состав кристаллической фазы совпадает с составом жидкой фазы.

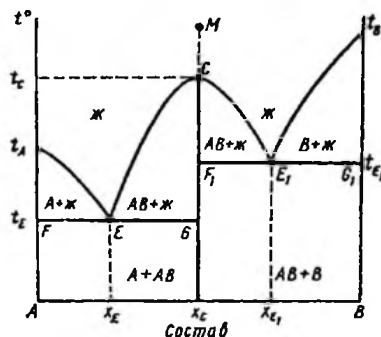


Рис. 1.30. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

По обе стороны от неё находятся эвтектики E и E_1 . Если состав системы находится между чистым компонентом A и химическим соединением AB , то при эвтектической температуре t_E расплав состава x_E сосуществует с кристаллами A и AB . Если состав системы лежит между химическим соединением AB и компонентом B , то при температуре, соответствующей эвтектической точке E_1 , расплав состава x_{E1} , сосуществует с кристаллами AB и B . Таким образом, рассматриваемая диаграмма состояния представляет собой сочетание двух диаграмм состояния $A - AB$ и $AB - B$.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой M и отвечающего составу конгруэнтно плавящегося химического соединения AB . При этом составе число независимых компонентов равно единице, так как система может быть образована из одного химического соединения AB . При температуре t_E из расплава выпадают кристаллы AB ($\Phi=2$) и число степеней свободы $C=1+2-1=0$, т.е. система безвариантна и кристаллизуется при постоянной температуре.

Твёрдое химическое соединение постоянного состава – это одна фаза, одна кристаллическая решётка, в которой частицы компонентов правильно чередуются, причём соотношение между компонентами в кристаллической решётке повсюду одно и то же.

На рис. 1.31 приведена диаграмма состояния системы медь-магний с двумя конгруэнтно плавящимися соединениями, на которой имеются два максимума на кривой ликвидус.

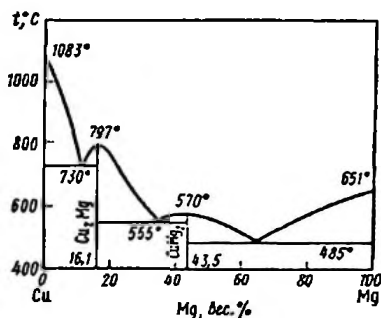


Рис. 1.31. Диаграмма состояния системы медь-магний

Максимум при 570°C отвечает соединению CuMg_2 , а максимум при 797°C – соединению Cu_2Mg . Диаграмму этой системы можно представить в виде диаграмм состояния с эвтектикой для трёх систем: $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{Mg}$; $\text{Cu}_2\text{Mg} - \text{CuMg}_2$; $\text{CuMg}_2 - \text{Mg}$.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы, на которой компоненты А и В могут образовывать соединение АВ, плавящееся *инконгруэнтно*, т.е. с разложением, приведена на рис. 1.32.

Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение АВ устойчиво только ниже температуры t_c . Поэтому при повышении температуры выше t_c это твёрдое соединение распадается и образуются две фазы: кристаллы компонента В и расплав состава x (точка С).

При охлаждении расплава состава М в точке a_0 , находящейся на линии ликвидуса СВ, начнется выделение кристаллов компонента В. В интервале температур между точками a_0 и b_0 система является двухфазной и одновариантной: $C = 3 - 2 = 1$.

В точке b_0 при температуре t_c начинается и продолжается кристаллизация соединения АВ, состав которого соответствует x_2 (точка D). При этом в равновесии находятся три фазы: расплав, кристаллы АВ и В; причём число степеней свободы равно нулю: $C = 3 - 3 = 0$, что указывает на постоянство температуры t_c состава x (точка С) и состава химического соединения x_2 (точка D).

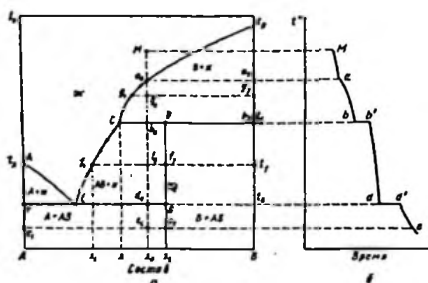


Рис. 1.32. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся incongruently

Чтобы состав расплава не изменялся, одновременно с кристаллизацией АВ ранее выпавшие кристаллы В должны растворяться, поддерживая постоянным содержание компонента В в расплаве. Точка С называется *перитектикой* (или *переходной*), температура t_c – перитектической температурой и расплав – перитектическим расплавом. В перитектической точке, так же как в эвтектической точке, в равновесии находятся расплав и две твёрдые фазы. Однако процессы при охлаждении трёхфазной системы существенно различаются. В эвтектической точке одновременно выпадают две твёрдые фазы, в перитектической точке одна твёрдая фаза выпадает, а другая растворяется. На кривые охлаждения при перитектической температуре наблюдается горизонтальный участок (линия bb' на рис. 1.32, б). Процесс охлаждения в точке b_0 (рис. 1.32, а) заканчивается растворением всех ранее выпавших кристаллов В. Остаётся двухфазная система, состоящая из расплава и кристаллов АВ. Число степеней свободы $C=3-2=1$. Температура при охлаждении двухфазной системы понижается и из расплава выпадают кристаллы АВ. При этом каждой температуре соответствует определённый состав расплава (кривая CE). Дальнейшее охлаждение расплава (фигуративные точки f_0, d_0, e_0) описывается диаграммой состояния А – АВ с эвтектикой.

Диаграмма состояния позволяет не только определить число равновесных фаз и их состав, но и соотношение между массами различных фаз при помощи так называемого *правила рычага*. Фигуративной точке f_0 соответствует система, содержащая x_0 % компонента В. Эта система состоит из двух фаз: кристаллов АВ и расплава, в которых содержание компонента В

составляет соответственно x_1 и x_2 %. Общий материальный баланс можно представить в виде уравнения:

$$P_0 = P_1 + P_2, \quad (1.117)$$

где P_0 – масса всей системы;

P_1 и P_2 – массы кристаллов АВ и расплава соответственно.

Материальный баланс компонента В можно описать уравнением

$$P_0 \cdot (x_0 / 100) = P_1 \cdot (x_1 / 100) + P_2 \cdot (x_2 / 100). \quad (1.118)$$

Исключая P_0 из уравнений (7.11) и (7.12), получаем соотношение:

$$P_2 / P_1 = (x_0 - x_1) / (x_2 - x_0), \quad (1.119)$$

называемое правилом рычага.

Решая совместно уравнения (1.118) и (1.119), можно найти две неизвестные величины P_1 и P_2 , если заданы P_0 , x_1 и x_2 .

Примером диаграммы состояния с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением может служить диаграмма состояния $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1.33). Кривая ЕВ характеризует зависимость растворимости $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ от температуры. Из рис. 1.33 видно, что растворимость $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в воде с повышением температуры растёт до перитектической температуры 32.4°C (точка В), в которой растворимость Na_2SO_4 в воде равна 33%. При этой температуре соль разлагается по уравнению

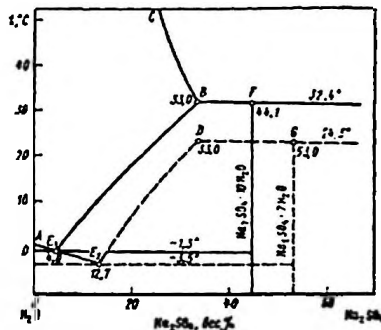
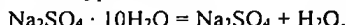


Рис. 1.33. Диаграмма состояния системы вода-сульфат натрия

После разложения декагидрата в равновесии находятся безводный сульфат натрия и насыщенный раствор. При дальнейшем повышении температуры концентрация Na_2SO_4 в растворе несколько уменьшается в соответствии с кривой ВС. Это объясняется тем, что растворение Na_2SO_4 в воде

сопровождается выделением тепла. Поэтому с ростом температуры его растворимость согласно принципу подвижного равновесия Ле-Шателье-Брауна понижается.

Кривая E_2D описывает зависимость растворимости неустойчивого гептагидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который может существовать в области температур $-3,5$ до $24,3^\circ\text{C}$. Гептагидрат при всех температурах является метастабильной фазой. Он образуется в результате пересыщения растворов и легко переходит в устойчивые фазы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SO_4 .

Пример 1.24. На диаграмме состояния системы $\text{Pt} - \text{Sb}$ (рис. 1.34): 1) указать смысл всех полей, линий и характерных точек на диаграмме; 2) вычислить состав интерметаллических соединений, образующихся в системе, и отметить их на диаграмме; 3) рассмотреть процесс охлаждения расплава с содержанием 45% Sb в интервале температур $300-2000^\circ\text{C}$. Что происходит в точках a_0 , b_0 , d_0 , e_0 , f_0 , h_0 ? Назвать и указать число равновесных фаз в этих точках. Найти число степеней свободы в этих точках. Что обозначает данное число степеней свободы? 4) начертить кривую охлаждения этого же расплава, 5) при 1000°C для этого же расплава вычислить массы равновесных фаз, полученных из 400 кг первоначального расплава.

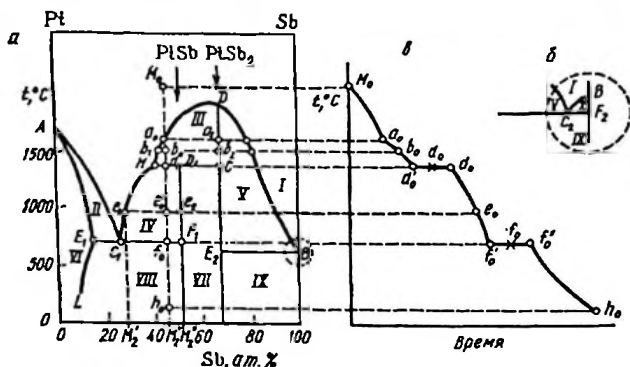


Рис. 1.34. Диаграмма состояния системы $\text{Pt}-\text{Sb}$ (а). Участок диаграммы состояния возле точки В в увеличенном масштабе (б). Кривая охлаждения расплава $\text{Pt}-\text{Sb}$ состава 45% Sb (в)

Решение 1. На исходной диаграмме обозначаем поля римскими цифрами и точки – буквами. Поле I – Ж; II – Ж + кр а; III – Ж + кр D; IV – Ж – кр D₁; V – Ж + кр D; VI – кр а; VII – кр D₁ + кр D; VIII – кр а + кр D₁; IX – кр D + кр Sb; X – Ж + кр Sb; где Ж – жидкость; кр – кристаллы; а – твердый раствор Sb в Pt; D – конгруэнтно плавящееся соединение PtSb_2 ; D₁ – инконгруэнтно плавящееся соединение PtSb .

Таблица 1.8

Процесс охлаждения

Обозначение точки	Что происходит в данной точке	Название фаз	Число		Что обозначает число степеней свободы С
			Ф	С	
M_0	Начинается охлаждение расплава	Ж	1	2	Можно произвольно изменять состав и температуру расплава
a_0	Выпадают первые кристаллы D	Ж, кр D	2	1	Каждой температуре соответствует определённый состав расплава
b_0	Продолжается кристаллизация	Ж, кр D	2	1	То же
d_0	Начинается кристаллизация D_1 , кристаллы D растворяются	Ж, кр D, кр D_1	3	0	Температура и составы равновесных фаз имеют определённое заданное значение
e_0	Продолжается кристаллизация D_1	Ж, кр D, кр D_1	2	1	Каждой температуре соответствует определённый состав расплава
f_0	Начинается и заканчивается кристаллизация эвтектики, исчезает последняя капля расплава	Ж, кр D_1 , кр α	3	0	Температура и состав равновесных фаз имеют определённое значение
h_0	Продолжается охлаждение твёрдых фаз и распад твёрдого раствора	кр D_1 , кр α		1	Каждой температуре соответствует определённый состав твёрдого раствора

Каждая точка линии AC_1 показывает состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с твёрдыми кристаллами α при данной температуре; каждая точка линии AE_1 – состав твёрдых кристаллов α , находящихся в равновесии с жидкостью; каждая точка линии C_1H – состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с кристаллами неустойчивого химического соединения D_1 .

Каждая точка линии HD и DC_2 (рис. 1.34, б) показывает состав жидкой фазы, находящийся в равновесии с кристаллами химического соединения; каждая точка линии BC_2 – состав жидкой фазы, находящийся в равновесии с кристаллами Sb; E_1F_1 , E_2F_2 – эвтектические линии; HG – линия перитектики.

Точки A, B, D – температуры плавления соответственно Pt, Sb и химического соединения D; C_1 и C_2 – эвтектические точки.

2. Определяем состав соединений. В точке D_1 $n_{Pt}/n_{Sb} = Pt(\%)/Sb(\%) = 50/50 = 1:1$; следовательно, состав соединения D_1 будет PtSb. В точке D $n_{Sb}/n_{Pt} = Sb(\%)/Pt(\%) = 67/33 = 2:1$; следовательно, состав соединения D будет PtSb₂.

3. Чтобы рассмотреть процесс охлаждения расплава заданного состава, выберем ряд точек, как показано на рис. 1.34 (а). Результаты рассмотрения процесса приведены в табл. 1.8.

4. Строим кривую охлаждения расплава в координатах температура – время, основываясь на правиле фаз, и принципах соответствия и непрерывности (рис. 1.34, в). Согласно этим правилам каждой совокупности фаз в системе ($C = \text{const}$) соответствуют непрерывные кривые охлаждения. Безвариантным состоянием системы ($C = 0$) на кривой охлаждения соответствуют температурные остановки ($t = \text{const}$) (линии $da'da''$ и $fb'fb''$).

5. Определяем соотношение масс твёрдой и жидкой фаз при 1000°C по правилу рычага: $R_{\text{тв}}/R_{\text{ж}} = g_2^0 - g_2'/g_2'' - g_2^0$, где g_2' , g_2'' , g_2^0 – содержание сурьмы в равновесных жидкой и твёрдой фазах и исходном расплаве соответственно % масс. Соответствующие этим концентрациям атомные проценты определяем по диаграмме состояния (рис. 1.34, а): $M_2' = 28$; $M_2'' = 50$. После перевода атомных процентов в весовые получаем $g_2^0 = 33,9$; $g_2'' = 38,5$. Подставляем полученные величины в выражение $R_{\text{тв}}/R_{\text{ж}} = g_2^0 - g_2'/g_2'' - g_2^0 = 3,11$. Учитывая, что $R_{\text{тв}} + R_{\text{ж}} = 400$ кг, находим $R_{\text{тв}} = 400(3,11/1 + 3,11) = 302$ кг; $R_{\text{ж}} = 98$ кг.

ГЛАВА 1.8. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

1.8.1. Удельная и эквивалентная электропроводности.

Подвижность ионов. Закон независимости движения ионов.

Ионная проводимость кристаллов

Свойством проводить электрический ток обладают не только проводники первого рода, например металлы, но и проводники второго рода, к которым относятся электролиты в водном растворе и расплавленном состоянии. Электропроводность металлов обусловлена перемещением электронов и поэтому называется электронной проводимостью.

В период с 1884 по 1887 года Сванте Аррениус разработал теорию, в соответствии с которой электролиты в водных растворах диссоциированы на электрически заряженные атомы или группы атомов, называемые ионами (катионами и анионами). В растворах электролитов перенос электричества производится ионами, и проводимость называется *ионной*.

Способность проводить электричество характеризуется сопротивлением R , электрической проводимостью или *электропроводностью* (величина, обратная сопротивлению) $1/R$. За величину электропроводности σ в системе СИ принят *сименс* (См). Сименс равен электрической проводимости проводника сопротивлением 1 Ом; размерность $[\sigma]$: $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$. Сопротивление проводника прямо пропорционально его длине l и обратно пропорционально площади его сечения S :

$$R = \rho \cdot (l / S), \quad (1.120)$$

где ρ – удельное сопротивление проводника, для раствора – это сопротивление столба жидкости при $l = 1 \text{ м}$ и $S = 1 \text{ м}^2$.

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электрической проводимостью* k (каппа), с размерностью См/м.

Из уравнения (1.120) следует:

$$\rho = R \cdot (S / l); k = 1 / \rho \text{ т.е. } k = (1 / R) \cdot (l / S) \quad (1.121)$$

Удельной электрической проводимостью называется проводимость 1 м³ раствора, заключённого между электродами с поверхностью 1 м².

находящимися на расстоянии 1 м. Удельная электрическая проводимость измеряется в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ или в См/м .

Удельная электрическая проводимость (электропроводность) зависит, с одной стороны, от концентрации ионов, а с другой – от скорости их движения.

Так как переносчиками электрических зарядов в растворах являются ионы, то удельная электропроводность раствора тем больше, чем больше концентрация ионов. Зависимость удельной электропроводности раствора от концентрации электролитов представлены на рис. 1.35.

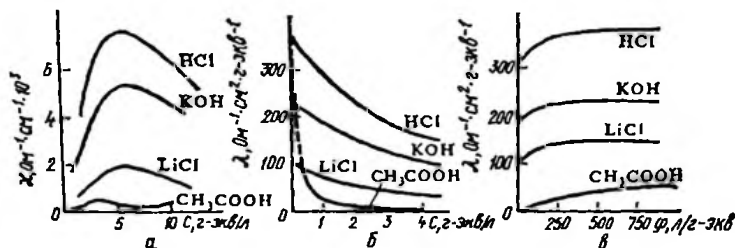


Рис. 1.35. Зависимость электропроводностей растворов от концентрации электролитов: а) удельной электропроводности от концентрации; б) эквивалентной электропроводности от концентрации; в) эквивалентной электропроводности от разбавления

Как видно из рис. 1.35 (а), удельная электропроводность увеличивается до известного предела с увеличением концентрации раствора. При достижении достаточно больших концентраций наблюдается обратная зависимость. Это явление объясняется тем, что при больших концентрациях сильно возрастает взаимодействие между ионами и силы, тормозящие движение ионов в электрическом поле, растут вместе с ростом концентрации, что приводит к уменьшению удельной электропроводности.

Для сравнения электропроводности различных растворов часто пользуются эквивалентной электропроводностью Λ , которую относят к 1 г-экв вещества. Эквивалентной электрической проводимостью называется электрическая проводимость столба жидкости, содержащего 1 г-экв электролита, заключенного между электродами, находящимися на расстоянии 1 м друг от друга. Формула, связывающая эквивалентную электропроводность с удельной, имеет вид:

$$\lambda_v = k \cdot 1000 \cdot V, \quad (1.122)$$

где V – разбавление, выраженное в литрах.

Эквивалентная электрическая проводимость выражается в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$. Зависимости эквивалентной удельной электропроводности раствора от концентрации представлены на рис. 1.35 (б).

Рассмотрим влияние скорости движения ионов под действием электрического поля на удельную электропроводность раствора. Скорость движения ионов в жидкой среде под действием внешнего электрического поля, напряжённость которого равна единице (1 В/см), выражается в соответствии с законом Стокса, формулой:

$$v = k \cdot (c / r \cdot \eta), \quad (1.123)$$

где v – скорость движения заряженной шарообразной частицы;

k – коэффициент пропорциональности;

c – заряд частицы;

r – радиус частицы;

η – вязкость среды.

Если рассматривать скорости движения ионов одинаковой валентности в одной и той же среде, например в воде, то в этом случае величины c и η будут постоянными, а меняется только величина радиуса иона r . Скорость движения ионов в этом случае обратно пропорциональна их радиусу.

В растворе ион окружён ориентированными молекулами воды, образующими *гидратную оболочку*. Количество молекул воды, связанных с данным ионом, а, следовательно, и толщина его гидратной оболочки зависит от концентрации раствора, от температуры и от радиуса гидратного иона.

Чем больше концентрация раствора, тем меньше возможность образования толстых гидратных оболочек, тем меньше гидратация раствора. При повышенной температуре усиливается тепловое движение молекул воды, нарушающее их ориентацию вокруг ионов. Это приводит к ослаблению связи молекул воды с ионами и уменьшению степени их гидратации.

Поскольку гидратация ионов обусловлена электростатическим взаимодействием их с диполями воды, степень гидратации находится в прямой зависимости от интенсивности силового поля ионов. Силовое поле иона тем больше, чем больше его валентность и чем меньше его радиус. О степени гидратации ионов можно судить по *энергии гидратации*. Напомним, что энергия гидратации – это энергия, которая выделяется при гидратации ионов. Чем меньше радиус иона, тем выше энергия гидратации (рис. 1.36).

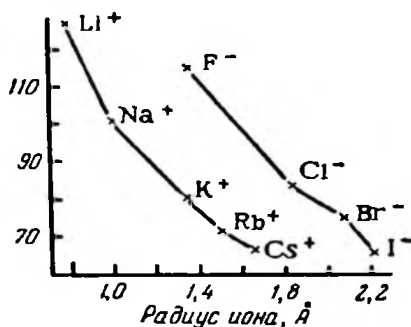


Рис. 1.36. Энергии гидратации одновалентных ионов в зависимости от их радиуса

Чем больше валентность иона, тем больше его энергия гидратации (у Fe^{+3} $E_{\text{гидр}} = 1056$ ккал/г-ион, у Fe^{+2} $E_{\text{гидр}} = 467$ ккал/г-ион). Чем сильнее гидратирован ион, тем менее он подвижен.

Скорость иона может быть замерена опытным путём. Выраженный в см/сек, проходимый ионом в течение 1 сек под действием напряжённости электрического поля 1 В/см, называется *абсолютной скоростью иона*. Кроме абсолютной скорости, применяется понятие о *подвижности ионов*. Подвижность иона определяется как произведение его абсолютной скорости на число Фарадея. В табл. 1.9 приведены значения абсолютных скоростей и подвижностей некоторых ионов.

Таблица 1.9

Абсолютные скорости и подвижности некоторых ионов при бесконечном разбавлении и температуре 18°C

Ион	Абсолютная скорость, см ² /В·с	Подвижность, см ² ·ом ⁻¹ ·г·экв ⁻¹	Ион	Абсолютная скорость, см ² /В·с	Подвижность, см ² ·ом ⁻¹ ·г·экв ⁻¹
H ⁺	0,003242	315	OH ⁻	0,001812	174
Li ⁺	0,000344	33,4	F ⁻	0,000483	46,6
Na ⁺	0,000456	43,5	Cl ⁻	0,000676	65,5
K ⁺	0,000665	64,6	NO ₃ ⁻	0,000642	62

Высокие значения скоростей ионов H⁺ и OH⁻ по сравнению со скоростями остальных катионов и анионов объясняют тот факт, что растворы кислот и щелочей имеют значительно более высокую электропроводность, чем растворы солей одинаковой ионной концентрации.

В заключении рассмотрим влияние температуры на удельную электропроводность растворов. С повышением температуры скорость движения ионов увеличивается, увеличивается и степень диссоциации ионов, следовательно, удельная электропроводность растворов возрастает. С возрастанием температуры на 1°C в водном растворе электропроводность увеличивается в среднем на 2-2,5%. Зависимость электрической проводимости от температуры может быть выражена эмпирической формулой

$$k_2 = k_1 [1 + \alpha (t_2 - t_1)], \quad (1.124)$$

где α – температурный коэффициент, равный для солей и щелочей 0,020-0,025; для кислот 0,01-0,016.

Влияние разбавления раствора на электропроводность. Как видно из рис. 1.35 (б), удельная электропроводность раствора с увеличением концентрации электролита уменьшается, а с увеличением разбавления – возрастает (рис. 1.35. в). Из рис. 1.35 (в) видно, что электропроводность растворов сильных электролитов (HCl, KOH) быстро увеличивается с разбавлением; уже при умеренном разбавлении она почти достигает предела. Растворы слабых электролитов (CH_3COOH) ведут себя иначе: их эквивалентная электропроводность при малом разбавлении невелика и затем медленно возрастает с увеличением разбавления. Разбавление, при котором достигается предельное значение эквивалентной электропроводности слабых электролитов, бесконечно велико; соответствующая этому разбавлению электропроводность называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении и обозначается символом λ_0 .

Для сильных электролитов, степень диссоциации которых $\alpha=1$, отношение электрической проводимости при данном разведении (λ_1) к электрической проводимости при бесконечном разведении называется коэффициентом электрической проводимости f_k :

$$f_k = \lambda_1 / \lambda_0. \quad (1.125)$$

Для слабых электролитов ($f_k=1$) отношение λ_1 / λ_0 равно степени диссоциации α :

$$\alpha = \lambda_1 / \lambda_0. \quad (1.126)$$

Увеличение эквивалентной электропроводности с разбавлением в растворах сильных электролитов имеет одни причины, а в растворах слабых электролитов – другие. Так по современным понятиям сильные электролиты

диссоциированы полностью даже в достаточно концентрированных растворах, падение электропроводности с ростом концентрации обусловлено здесь усилением электростатического взаимодействия между ионами, что тормозит движение ионов и уменьшает скорость этого движения. Уменьшение скорости движения ионов означает уменьшение количества переносимых в единицу времени зарядов, т.е. уменьшением электропроводности.

В растворах слабых электролитов возрастание эквивалентной электропроводности с разбавлением объясняется тем, что при этом увеличивается степень диссоциации электролита α , которая достигает предельного значения (пределом α является единица или 100%) при бесконечно большом разбавлении. Напомним, что *степень диссоциации* – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы к общему числу растворённых молекул.

В табл. 1.10 приведены значения степени диссоциации (α) некоторых электролитов в 0,1 N растворах.

Таблица 1.10

Значения степени диссоциации (α) некоторых электролитов в 0,1 N растворах

Электролиты	α	α , %	Электролиты	α	α , %
HNO ₃ , HCl	0,90-0,95	90-95	KOH, NaOH	0,90-0,95	90-95
H ₂ SO ₄	0,6	60	Ba(OH) ₂	0,77	77
HF	0,09	9	NH ₄ OH	0,014	1,4
HCN	0,0001	0,01	NaCl, KCl	0,8-0,9	80-90
H ₂ O	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$	CaCl ₂ , MgCl ₂	0,7-0,8	70-80

Примечание. Электролиты, диссоциированные при указанных условиях на 30% и больше, называют сильными электролитами, диссоциированные в пределах от 3 до 30% - электролитами средней силы, менее 3% - слабыми электролитами.

Измерение удельной электрической проводимости (УЭП) проводится с помощью специального прибора, называемого *кондуктометр*. Современные кондуктометры выпускаются как в стационарном, так и переносном исполнении. Отдельные модели приборов предназначены для одновременного определения УЭП и pH, или УЭП и солесодержания. На рис. 1.37 представлен кондуктометр pH-метр фирмы «Mettler Toledo».



Рис. 1.37. Кондуктометр pH-метр фирмы «Mettler Toledo»

Закон независимости движения ионов. Изучая эквивалентную электропроводность электролитов, Кольрауш пришёл к выводу, что электропроводность данного иона при бесконечном разбавлении не зависит от того, с каким другим ионом противоположного знака он находится в растворе. Это положение иллюстрируется данными табл. 1.11.

Таблица 1.11

Эквивалентная электропроводность электролитов при 18°C

Анионы	Катионы		Разность	Катионы	Анионы		Разность
	K ⁺	Na ⁺			Cl ⁻	NO ₃ ⁻	
Cl ⁻	130,1	109,0	21,1	K ⁺	130,1	126,3	3,8
NO ₃ ⁻	126,3	105,2	21,1	Na ⁺	109,0	105,2	3,8
IO ₃ ⁻	98,5	77,4	21,1	Li ⁺	98,9	95,1	3,8
F ⁻	111,25	90,15	21,1				

Как видно из табл. 1.11, электропроводность KCl больше электропроводности NaCl на 21,1 ом⁻¹ · см². Электропроводность KNO₃ больше электропроводности NaNO₃ точно на такую же величину. Это можно объяснить тем, что ион K⁺ движется быстрее иона Na⁺, и эта разница в скоростях их движения не зависит от того, находятся ли ионы K⁺ и Na⁺ в растворе вместе с ионом Cl⁻, или с ионом NO₃⁻, или с другим ионом. Каждый ион имеет, следовательно, свою электропроводность, не зависящую от другого, сопутствующего ему иона. Учитывая это положение, можно сказать, что электропроводность разбавленного электролита должна равняться сумме электропроводностей катиона и аниона.

Обозначив абсолютную скорость движения катиона буквой v_+ , а скорость движения аниона – буквой v_- и имея в виду, что 1 г-экв ионов переносит F (96500) кулонов электричества, легко подсчитать, сколько электричества будет переноситься в секунду через раствор, содержащий 1 г-экв электролита, при условии, что расстояние между электродами равно 1 см. Если бы скорость катиона равнялась 1 см/сек, то через раствор перенеслось бы катионами F кулонов электричества; если же скорость движения катиона равна v_+ см/сек, то через раствор будет перенесено катионами $v_+ \cdot F$ кулонов в 1 сек. Произведение абсолютной скорости движения иона на число Фарадея называется, как уже было сказано, подвижностью иона. Вместе с тем из сказанного выше ясно, что подвижность иона является в то же время и его эквивалентной проводимостью. Подвижность катиона $v_+ \cdot F$ обозначают буквой λ_+ , а подвижность аниона, равную $v_- \cdot F$, обозначают буквой λ_- .

Закон независимости движения ионов (закон Кольрауша, 1879 год) выражается следующей формулой:

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (1.127)$$

Эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей катиона и аниона.

Знание подвижностей ионов позволяет вычислить эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении не только сильных, но даже и самых слабых электролитов, что важно для нахождения степени электролитической диссоциации.

Ионная проводимость кристаллов. Металлы проводят электричество за счёт перемещения электронов от атома внутри кристалла. При повышении температуры проводимость снижается. Ввиду того что электроны всё более рассеиваются по мере неупорядоченного движения атомов, связанного с их термическим возбуждением. Металлоиды и другие полупроводники, которые также проводят электричество за счёт перемещения электронов, обладают меньшей проводимостью и положительным, а не отрицательным температурным коэффициентом проводимости. Некоторые кристаллические вещества имеют высокую ионную проводимость с положительным температурным коэффициентом.

Удельная электропроводность (k) металлов при 20°C лежит в пределах от примерно $k = 1 \cdot 10^{14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в случае плохих проводников, таких, как барий и гадолиний до лучшего проводника – серебра, $k = 0,7 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для ионных кристаллов, таких, как хлорид натрия, повышение удельной электропроводности с возрастанием температуры можно вычислить с использованием следующего уравнения

$$k(T) = k_0 \exp(E/RT), \quad (1.128)$$

где $k(T)$ – удельная электропроводность при температуре T , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;

k_0 – удельная электропроводность при температуре $T = 273\text{К}$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;

E – энергия возбуждения, необходимая для вывода иона натрия из нормального положения в кристалле, $E = 190 \text{ кДж/моль}$;

R – газовая постоянная.

Удельная электропроводность NaCl продолжает оставаться очень низкой ($k = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) даже при 800°C , а это всего лишь на один градус ниже точки плавления.

Иодид серебра может служить примером кристалла с большой удельной электропроводностью, достигающей $2,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 555°C , т.е. при температуре на 3° ниже точки плавления. В точке плавления удельная электропроводность кристалла выше удельной электропроводности жидкости.

Относительно высокая удельная электропроводность кристаллов AgI объясняется особенностями его кристаллической структуры. Эта соль образует кубические кристаллы с четырьмя иодид-ионами в кристаллической ячейке, занимающими положения, соответствующие плотной упаковке. Ионы серебра распределены между всеми этими позициями. Они передвигаются почти свободно из одного положения в другое. Потенциальный барьер, связанный с таким движением, невелик; наблюдаемый температурный коэффициент удельной электропроводности соответствует значению энергии возбуждения $E = 5,1 \text{ кДж/моль}$.

1.8.2. Кондуктометрия

Кондуктометрия основана на измерении электропроводности растворов. Этот метод широко применяется в производстве и лабораторной практике. Кондуктометрия позволяет автоматизировать контроль производства в ряде отраслей промышленности, имеющих дело с растворами электролитов или расплавами, определять содержание солей в различных растворах при испарении воды, что имеет значение для контроля качества воды.

При помощи кондуктометрии можно определять ряд физико-химических величин электролитов; например, степень диссоциации слабых электролитов, растворимость труднорастворимых электролитов и определять эквивалентную точку при титровании (кондуктометрическое титрование).

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении ($\alpha = 1$) выражается формулой (1.122). При разбавлении объема электролита меньше бесконечного, когда α меньше 1, эквивалентная электропроводность λ_v будет равна электропроводности при бесконечном разбавлении, умноженной на степень диссоциации α :

$$\lambda_v = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-). \quad (1.129)$$

Определяя из этой формулы α , получим:

$$\alpha = \lambda_v / (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (1.130)$$

Степень диссоциации электролита равна отношению эквивалентной электропроводности при данном разбавлении к эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении.

Формулой (1.130) известной под названием формулы Аррениуса, часто пользуются в практике для определения степени диссоциации. Величину λ_v вычисляют из найденного опытным путём значения УЭП (k) по формуле (1.122); $(\lambda_+ + \lambda_-)$ вычисляют, беря из справочника значения подвижностей ионов.

Измерение электропроводности чистой воды позволило определить константу диссоциации воды и чрезвычайно важное в химии ионное произведение воды $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ при 25° (Кольрауш).

Кондуктометрический метод анализа является одним из наиболее точных способов определения растворимости труднорастворимых соединений (электролитов). Он основан на измерении электропроводности раствора, находящегося в равновесии с твёрдым осадком малорастворимого сильного электролита. Зная подвижность ионов $\lambda_+ + \lambda_-$, на которые диссоциирует труднорастворимая соль в сильноразбавленном растворе, и определив экспериментально удельную электропроводность раствора k , можно вычислить растворимость электролита по уравнению

$$C_{\text{эл}} = 1000(k - k_{H_2O}) / (\lambda_+ + \lambda_-). \quad (1.131)$$

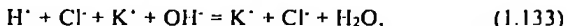
Большое практическое значение имеет кондуктометрическое титрование. Этот метод позволяет определить эквивалентную точку при титровании по электропроводности. Изменение электропроводности при кондуктометрическом титровании связано с тем, что в ходе реакции образуются малодиссоциированные или малорастворимые соединения. Чувствительность кондуктометрического титрования зависит от разности в подвижностях связываемых и появляющихся ионов, причём она будет тем выше, чем больше эта разница. В связи с тем, что подвижности ионов H^+ и OH^- значительно превышают подвижности других ионов (табл. 1.9),

кондуктометрическое титрование наиболее целесообразно применять для кислотно-основного титрования.

На рис. 1.38 показано изменение удельной электропроводности при титровании раствора сильной кислоты раствором сильного основания, например, соляной кислоты раствором гидроксида калия, по реакции



или в ионной форме



в результате которой более подвижные ионы водорода замещаются менее подвижными ионами калия. По достижении эквивалентной (нейтральной) точки В, где электропроводность раствора имеет минимальное значение, снова наступает увеличение электропроводности, так как в раствор дополнительно продолжают поступать ионы калия и гидроксиды.

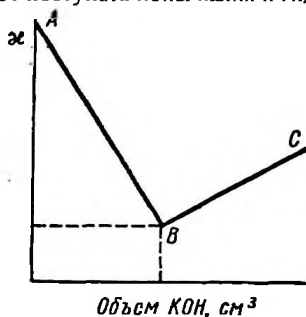


Рис. 1.38. Кривая кондуктометрического титрования

Помимо перечисленных прикладных методов применения кондуктометрии, метод электропроводности применяется также для решения ряда других практических задач. В частности, учитывая, что удельная электропроводность раствора пропорциональна концентрации раствора, разработаны и успешно используются приборы для определения засоленности почв. Измерение электропроводности является удобным методом контроля процесса очистки почв от электролитов.

1.8.3. Электродные потенциалы и электродвижущие силы

На границе двух фаз, содержащие заряженные компоненты (ионы, электроны), возникает межфазный потенциал: а) на границе металл-раствор — электродный потенциал; б) на границе двух различных металлов — кон-

тактный потенциал; в) на границе металл-газ — контактный потенциал второго рода. При изучении электрохимических систем и реакций решающую роль играет *электродный потенциал*. Величина электродного потенциала зависит как от природы металла, погружённого в раствор, так и концентрации раствора соли данного металла.

Непосредственно измерить разность потенциалов между металлом и раствором практически невозможно, но легко измерить разность потенциалов между двумя такими системами, соединив их в гальванический элемент (рис. 1.39).

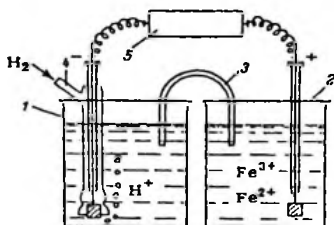


Рис. 1.39. Схема прибора для определения стандартного и окислительного потенциала пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 1, 2 — стеклянные сосуды; 3 — электролитический ключ; 4 — трубка для пропускания водорода; 5 — потенциометр

При этом потенциал одного из электродов условно должен быть принят за нуль. Международным эталоном сравнения электродных потенциалов является стандартный водородный электрод — платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью, насыщенная газообразным водородом под давлением в 0,1 мПа и опущенная в раствор, в котором активность ионов водорода равна 1 г-ион/л (на рис. 1.39 слева). Поэтому электрод действует так, как если бы он был сделан из водорода. Потенциал водородного электрода принят за нуль.

При экспериментальном определении окислительных пар приходится учитывать, что величина их зависит не только от силы входящей в состав данной пары окислителя и восстановителя, но и от отношения их концентрации (точнее, активностей). Для получения сравнимых результатов необходимо сделать концентрации одинаковыми, в общем случае равными единице. Получающиеся при этом окислительные потенциалы называются

стандартными (нормальными) окислительно-восстановительными потенциалами и обозначаются через E^0 .

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал (E^0) – важнейшая характеристика атомов и ионов, используемая для сравнения их окислительно-восстановительных способностей.

При определении стандартного потенциала какой-либо данной пары, например $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, её комбинируют со стандартным водородным электродом в гальванический элемент, как показано на рис. 1.39.

В сосуд (2) помещают смесь равных объёмов растворов FeCl_3 и FeCl_2 одинаковых молярных концентраций и погружают в неё платиновый электрод. Оба электрода соединяют проводником, включив в цепь прибор (5 – потенциометр) для измерения электродвижущей силы (ЭДС). Растворы соединяют U-образной трубкой (3) с раствором электролита (KCl). По трубке (3) ионы диффундируют из одного сосуда в другой (при этом замыкается внутренняя цепь).

Отрицательным полюсом такого элемента является стандартный водородный электрод, положительным полюсом – платиновый электрод; на первом происходит процесс отдачи электронов молекулами H_2 платине, т.е. реакция окисления их до H^+ :



Освобождающиеся при этом электроны перетекают по проводнику к платиновому электроду, где их присоединяют Fe^{+3} – ионы, восстанавливаясь при этом до Fe^{+2} :



Сложив почленно оба написанных уравнения, получим общее уравнение реакции, происходящей при работе данного элемента:



Измеренная потенциометром (5) ЭДС (ΔE) этого элемента оказывается равной 0,77 В. Поскольку же она представляет собой разность стандартных потенциалов обеих пар, можно написать:

$$\Delta E = E^0_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} - E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,77 \text{ В}. \quad (1.137)$$

Но величина $E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ условно принята за нуль. Следовательно

$$E^0_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0,77 \text{ В} \quad (1.138)$$

Знак плюс показывает, что данная пара играет при комбинировании её со стандартным водородным электродом роль положительного полюса. Наоборот, если она является отрицательным полюсом (т.е. при работе элемента отдаёт электроны H^+ – ионам, восстанавливая их до H_2), то

потенциал её считается отрицательным. Если вместо пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ скомбинировать стандартный водородный электрод с парой $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$, то получится элемент, работу которого можно изобразить схемой:



Величина стандартного потенциала пары $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ оказывается значительно большей, чем пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, и составляет +1,36 В. Следовательно, сродство к электронам (т.е. окислительная активность) у Cl_2 значительно больше, чем у Fe^{3+} . Соответственно, Cl^- является более слабым восстановителем, чем Fe^{2+} . Таким образом, чем больше стандартный потенциал данной пары, тем более сильным окислителем является её окисленная форма и тем более слабым восстановителем – восстановленная форма.

Потенциалы, измеренные в паре с нормальным водородным электродом при концентрации (активности) ионов, равной 1, и температуре 25°C, называются нормальными (E^0), их значения приведены в табл. 1.12 и в справочной литературе.

Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, полезно запомнить следующее правило: окислители, принадлежащие к окислительно-восстановительным системам с большими стандартными потенциалами, способны окислять любые восстановители, являющиеся компонентами систем с меньшими стандартными потенциалами.

Для определения направления той или иной реакции окисления-восстановления необходимо найти *электродвижущую силу реакции (ЭДС)*. Для нахождения ЭДС (ΔE) нужно из величины нормального потенциала окислителя вычесть величину нормального потенциала восстановителя.

$$\Delta E = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}} \quad (1.142)$$

Положительное значение ЭДС указывает на то, что реакция будет протекать.

Важно и то обстоятельство, что возможные по значениям потенциалов процессы далеко не всегда протекают с заметной скоростью. Например, HIO_3 окисляет HI уже в слабокислых средах, тогда как окислительное действие обладающей более высоким потенциалом HClO_3 начинается лишь в сильноокислых средах. Таким образом, окислительно-восстановительные потенциалы позволяют устанавливать лишь принципиальную возможность самопроизвольного протекания рассматриваемого процесса. Поэтому

практическая окислительно-восстановительная характеристика веществ может существенно отличаться от даваемой значениями потенциалов теоретической. Например, в водных растворах I_2 легко окисляет H_2S , SO_2 и т.д., тогда как $HClO_4$ с ними не реагирует.

Обратная задача – установление невозможности самопроизвольного протекания тех или иных процессов в заданных условиях – может быть решена с помощью окислительно-восстановительных потенциалов вполне определённо. Этим и обусловлено их основное практическое значение.

Окислительно-восстановительные потенциалы зависят от температуры, концентрации окислителя, восстановителя и pH среды. Количественно эта зависимость выражена уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}] [H^+]}{[\text{восст.}]}, \quad (1.143)$$

где E – окислительно-восстановительный потенциал, В;

E^0 – нормальный окислительно-восстановительный потенциал, В ;

R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·град.;

T – абсолютная температура раствора, К;

n – число теряемых или приобретенных электронов;

F – число Фарадея, равное 96500 Кулонов;

$[\text{окисл.}]$ – концентрация окислителя, г-ион/л;

$[\text{восст.}]$ – концентрация восстановителя, г-ион/л;

$[H^+]$ – концентрация ионов водорода, г-ион/л;

a , v , m – выражают численные значения коэффициентов при окислителе, восстановителе и ионах водорода.

Если в реакции окисления-восстановления ионы H^+ участия не принимают, то при расчетах $[H^+]^m$ из формулы исключается. Если заменить константы их числовыми значениями и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, при $T = 298K (+25^\circ C)$ уравнение примет вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл.}] [H^+]}{[\text{восст.}]} \quad (1.144)$$

Изменяя pH системы, можно уменьшать или увеличивать E , что дает возможность проводить желаемые реакции окисления-восстановления данных ионов в присутствии ионов других окислителей и восстановителей.

Влияние комплексообразования и образования осадков на окислительно-восстановительные потенциалы.

Если металлы, участвующие в окислительно-восстановительных процессах склонны к комплексообразованию, то следует помнить, что их

окислительно-восстановительные потенциалы сильно зависят от природы одновременно присутствующих анионов.

Например, для перехода $\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}^0$ в кислой среде имеем:

Анион	ClO_4^-	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-	CN^-	S^{2-}
$E^0, \text{В}$	+0,52	+0,14	+0,03	-0,18	-0,27	-0,43	-0,93

Подобным же образом для $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}^0$

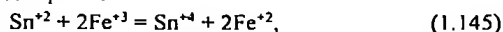
Анион	SO_4^{2-}	Cl^-	SCN^-	Br^-	CN^-	I^-	S^{2-}
$E^0, \text{В}$	+0,65	+0,22	+0,09	-0,07	-0,02	-0,15	-0,71

В качестве примера влияния комплексообразования металла на окислительно-восстановительный потенциал рассмотрим также систему $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Стандартный потенциал этой системы $E^0 = +0,77 \text{ В}$, однако в 1М растворах HClO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 при равенстве начальных концентраций Fe^{3+} и Fe^{2+} 0,1М соответствующие потенциалы равны 0,70; 0,65 и 0,61 В. Причиной этого является различная степень связывания Fe^{3+} и Fe^{2+} в комплексы в перечисленных средах. Подобные примеры можно привести и для других окислительно-восстановительных систем. Так, для пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ $E^0 = +0,366 \text{ В}$, между тем как в 1М растворах HClO_4 или HCl $E^0 = +0,71 \text{ В}$.

Образование в ходе окислительно-восстановительных реакций осадков существенно отражается на величине E^0 . Например, нормальный потенциал системы $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}^0$ равен + 0,80 В. В случае образования в ходе реакции труднорастворимого AgCl ($\text{ПР} = 1,78 \cdot 10^{-10}$) E^0 снижается до +0,22В.

Константы равновесия реакций окисления-восстановления. Возможность изменения направления реакций окисления-восстановления на прямопротивоположное является, очевидно, следствием обратимости этих реакций. Обратимые реакции, как известно, приводят к установлению химического равновесия. Константу равновесия нетрудно рассчитать, зная стандартные потенциалы обеих окислительно-восстановительных пар.

Сделаем такой расчет для реакции:



константа равновесия которой равна:

$$K_p = [\text{Sn}^{4+}] [\text{Fe}^{2+}]^2 / [\text{Sn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^2. \quad (1.146)$$

Напишем прежде всего выражения для окислительно-восстановительных потенциалов пар $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$E(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 + 0,058/2 \lg [\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}]; \quad (1.147)$$

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 + 0,058 \lg [\text{Fe}^{3+}]^2 / [\text{Fe}^{2+}]^2. \quad (1.148)$$

Из этих уравнений видно, что по мере увеличения концентраций Sn^{+4} и Fe^{2+} ионов и уменьшения концентраций Sn^{+2} и 2Fe^{+3} ионов в результате течения реакции потенциал первой пары, который был первоначально меньше, должен постепенно увеличиваться, а потенциал второй пары – уменьшаться. В конце концов, эти потенциалы сравняются.

Но, как известно, переход электронов возможен только при наличии разности потенциалов и должен прекратиться при её исчезновении. Следовательно, при

$$E(\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}) = E(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) \quad (1.149)$$

установится равновесие. Подставляя в это равенство значения E , получим:

$$0,15 + 0,058/2 \lg [\text{Sn}^{+4}] / [\text{Sn}^{+2}] = 0,77 + 0,058 \lg [\text{Fe}^{+3}]^2 / [\text{Fe}^{+2}]^2. \quad (1.150)$$

После несложных преобразований получим

$$\lg \{ [\text{Sn}^{+4}] [\text{Fe}^{+2}]^2 / [\text{Sn}^{+2}] [\text{Fe}^{+3}]^2 \} = (0,77 - 0,15) \cdot 2 / 0,058 \quad (1.151)$$

Так как выражение, стоящее под знаком логарифма, – это константа равновесия рассматриваемой реакции, то:

$$\lg K_p = 21, \text{ откуда } K_p = 10^{21}. \quad (1.152)$$

Найденный результат показывает, что в состоянии равновесия произведение концентраций Sn^{+4} и Fe^{+2} в 10^{21} раз превышает произведение концентраций Sn^{+2} и Fe^{+3} . Большое числовое значение константы равновесия показывает, что соответствующая реакция протекает практически до конца.

Используя приведённое вычисление константы равновесия K_p , получим для любого обратимого окислительно-восстановительного процесса (при 20 °C) следующее уравнение:

$$\lg K_p = (E^0_{\text{ок}} - E^0_{\text{вос}})n / 0,058, \quad (1.153)$$

где $E^0_{\text{ок}}$ и $E^0_{\text{вос}}$ – стандартные потенциалы пар соответствующих взятым окислителю E^0_1 и восстановителю E^0_2 ; n – число электронов.

Из формулы (1.153) видно, что константа равновесия должна быть тем больше, чем больше разность стандартных потенциалов обеих пар. Если эта разность велика, реакция идет практически до конца. Наоборот, при малой разности потенциалов химическое превращение взятых веществ до конца не дойдет.

Связь ЭДС с изобарно-изотермическим потенциалом реакции.

При протекании в электрохимическом элементе химической реакции на каждом электроде разряжается или растворяется z грамм-эквивалентов вещества, тогда закону Фарадея во внешней цепи протекает $z \cdot F$ кулон электричества. Если электрохимический элемент работает термодинамически обратимо при постоянных температуре и давлении, то согласно второму

началу термодинамики уменьшение изобарного потенциала равно максимальной полезной работе, которая равна электрической энергии $z \cdot F \cdot \Delta E$, получаемой от элемента:

$$-\Delta G = A_{\text{пол}} = z \cdot F \Delta E, \quad (1.154)$$

где ΔE – ЭДС элемента.

Напомним, что связь между значением $-\Delta G$ и соответствующей константой равновесия реакции определяется соотношением (1.101), а именно: $-\Delta G = RT \ln K_p$.

Тогда

$$\Delta E = -\Delta G / z \cdot F. \quad (1.155)$$

ЭДС – это разность потенциалов на полюсах обратимого электрохимического элемента. ЭДС элемента измеряют с помощью компенсационного метода, который заключается в том, что ЭДС вспомогательного нормального элемента (E_v) сравнивается с неизвестной ЭДС (E_x). В качестве вспомогательного элемента сравнения обычно применяется так называемый *нормальный элемент Вестона*, ЭДС которого определяется по равнению

$$E_v = 1,01830 - 3,8 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 6,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2. \quad (1.156)$$

Ряд напряжений элементов. Было обнаружено, что если кусочек одного металла опустить в раствор, содержащий ионы другого металла, то первый металл (если он более активный) может растворяться при одновременном выделении второго. Так, на пластинке цинка, опущенной в раствор соли меди, отлагается слой металлической меди, в то время как цинк переходит в раствор (уравнение 1.179). Но если медную пластинку опустить в раствор соли цинка, то отложения металлического цинка не происходит. На основании экспериментальных данных составлена таблица, показывающая способность одних металлов замещать ионы других металлов (табл. 1.12). Металл, обладающий наибольшей способностью замещать другие металлы, занимает первое место в ряду напряжений. Такой ряд называется *рядом напряжений*. В сокращённом виде он имеет вид:

Li...K...Ba...Ca...Na...Mg...Al...Zn...Fe...Ni...Sn...Pb...H₂...Cu...Hg...Ag...Au.

В ряд напряжений помещён также водород, который, как и металлы, отдаёт электрон, образуя положительно заряженный ион. На основании ряда напряжений можно сделать следующие заключения:

1) каждый металл вытесняет из солей другие металлы, расположенные в ряду напряжений правее него (а в табл. 1.12 – ниже него);

Таблица 1.12

Некоторые стандартные окислительно-восстановительные потенциалы.
Приведённые значения относятся к $t = 25^\circ\text{C}$, $[C] = 1\text{M}$ и $P = 1\text{ атм}$

Окислитель	+ n (e)	Восстановитель	$E^0, \text{В}$
Li^+	+e	Li	-3,05
Cs^+	+e	Cs	-2,92
Rb^+	+e	Rb	-2,92
K^+	+e	K	- 2,92
Ba^{2+}	+2e	Ba	-2,90
Sr^{2+}	+2e	Sr	-2,89
Ca^{2+}	+2e	Ca	-2,87
Na^+	+e	Na	-2,71
Mg^{2+}	+2e	Mg	-2,34
Be^{2+}	+2e	Be	-1,85
Al^{3+}	+3e	Al	-1,67
Mn^{2+}	+2e	Mn	-1,18
Zn^{2+}	+2e	Zn	-0,762
Cr^{3+}	+3e	Cr	-0,74
Fe^{2+}	+2e	Fe	-0,44
Cd^{2+}	+2e	Cd	-0,402
Co^{2+}	+2e	Co	-0,277
Ni^{2+}	+2e	Ni	-0,250
Sn^{2+}	+2e	Sn	-0,136
Pb^{2+}	+2e	Pb	-0,126
2H^+	+2e	H_2	0,000
Cu^{2+}	+2e	Cu	+ 0,345
Hg^{2+}	+2e	Hg	+ 0,799
Ag^+	+e	Ag	+ 0,800
Au^+	+e	Au	+1,68

2) все металлы, расположенные левее водорода (в табл. 1.12 – выше водорода), вытесняют его из кислот (могут растворяться в кислотах с выделением водорода);

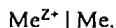
3) чем левее металл (чем выше его положение в табл. 1.12), тем он активнее, тем более сильным восстановителем он выступает.

Многие металлы, особенно те, которые хорошо взаимодействуют с водой или расположены слева от водорода (в табл. 1.12 – выше водорода), получают электролизом их расплавленных солей.

1.8.4. Электроды. Гальванические элементы

В зависимости от природы электродной реакции различают следующие типы электродов.

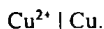
Электроды первого рода. Электродом первого рода называют металл или неметалл, погружённый в раствор, содержащий его ионы. Электрод первого рода можно представить в виде схемы



Ему отвечает электродная реакция



Примером электрода первого рода может служить медный электрод в растворе меди:



Реакция на этом электроде



Потенциал этого электрода согласно уравнению (8.24) можно записать

$$E = E^0 + 0,059 / 2 \cdot (\lg a_{Cu^{2+}}), \quad (1.159)$$

где $E^0 = 0,337$ В (нормальный окислительно-восстановительный потенциал реакции, табл. 1.12 или из справочника);

$a_{Cu^{2+}}$ – активность ионов меди в растворе.

Активность атомов в электроде из чистого металла принимается равной единице.

К неметаллическим электродам первого рода относится селеновый электрод



Реакция на этом электроде



Потенциал электрода первого рода согласно уравнению (1.144) можно записать

$$E = E^0 + 0,059 / 2 \cdot (\lg a_{\text{Se}^{2-}}), \quad (1.161)$$

где $E^0 = -0,92$ В (нормальный окислительно-восстановительный потенциал реакции 1.160, из справочника);

$a_{\text{Se}^{2-}}$ — активность ионов селена в растворе.

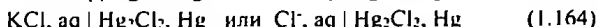
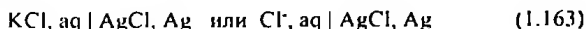
Электроды второго рода. Электрод второго рода состоит из металла, покрытого слоем его малорастворимого соединения и погружённого в раствор растворимой соли, содержащей тот же анион, что и малорастворимое соединение. Электрод второго рода и происходящая на нём реакция записываются в виде схемы



Реакцию можно записать так:



Примерами электродов второго рода могут служить *хлорсеребряный* и *каломельный* электроды:



На электроде (1.162) протекает реакция



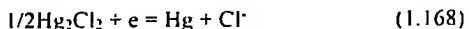
Его потенциал определяется по уравнению

$$E = E^0 + 0,059 / 1 \cdot (\lg a_{Ag^+}). \quad (1.166)$$

Соль $AgCl$ — труднорастворимое соединение, в его растворе сохраняется постоянство произведения растворимости $PR_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = \text{const}$. Поэтому изменение активности ионов хлора вызовет изменение активности ионов Ag^+ и повлечёт за собой изменение потенциала электрода. В таком случае можно считать, что электрод обратим не только относительно катиона, но и относительно аниона, а, следовательно, уравнение (1.166) можно представить в виде:

$$E = E^0 + 0,059 / 1 \cdot (\lg a_{Cl^-}). \quad (1.167)$$

На каломельном электроде протекает реакция



Электродный потенциал можно передать уравнением

$$E = E^0 - 0,059 / 1 \cdot (\lg a_{Cl^-}). \quad (1.169)$$

На рис. 1.40 представлена конструкция каломельного электрода.

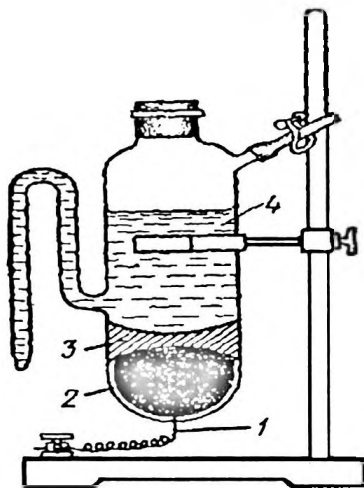


Рис. 1.40. Каломельный электрод: 1 – платиновая проволока; 2 – чистая ртуть; 3 – паста $Hg+Hg_2Cl_2$; 4 – раствор KCl

На дно сосуда помещают чистую ртуть (2) для контакта, покрывают её пастой (3), приготовленной растиранием чистой ртути с каломелью (Hg_2Cl_2). Платиновая проволока (1) служит для подвода и отвода электронов. Сосуд заполняется насыщенным 1N раствором хлорида калия (4). Каломель, растворяясь в небольшом количестве в воде, диссоциирует с образованием ионов Hg^{2+}_2 и Cl^- . В присутствии хлористого калия, содержащего одноименный с каломелью ион хлора, растворимость каломели снижается ещё больше, так что в растворе, насыщенном по отношению к каломели и содержащим определённое количество хлористого калия, находится небольшое, но строго постоянное при данной температуре количество ионов Hg^{2+}_2 . Между металлической ртутью и содержащим её ионы раствором возникает потенциал, который, ввиду малой способности ртути переходить в раствор, имеет положительный знак по отношению к потенциалу нормального водородного электрода. Величина потенциала каломельного электрода зависит от концентрации хлористого калия в растворе, влияющей на растворимость каломели и, следовательно, на концентрацию ионов Hg^{2+}_2 в растворе.

В практике применяют каломельные электроды обычно двух типов – с нормальным раствором хлористого калия и насыщенным раствором этой соли. Очевидно, что в случае нормального каломельного электрода раствор содержит больше ионов ртути, чем в случае насыщенного электрода, где растворимость каломели совсем мала. Следовательно, из нормального раствора, содержащего сравнительно большое количество ионов Hg^{2+} , соответственно большее их количество будет переходить в ртуть; поэтому потенциал нормального каломельного электрода больше потенциала насыщенного электрода. При температуре 298K величины этих потенциалов по отношению к потенциалу нормального водородного электрода равны: 0,2810 В для нормального и 0,2420 В – для насыщенного каломельного электрода.

К электродам второго рода относится также *хингидронный электрод* (рис. 1.41), который представляет собой гладкий платиновый электрод, погружённый в исследуемый раствор, содержащий ионы H^+ , в который до насыщения добавлен хингидрон.

Хингидрон – эквимолекулярная смесь хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$. Между этими реагентами протекает обратимая окислительно-восстановительная реакция с участием ионов H^+ . Потенциал системы зависит от концентрации ионов водорода. В кислых растворах потенциал хингидронного электрода определяется концентрацией ионов водорода или pH раствора по формуле:

$$E_{ХГ} = E^0_{ХГ} - 0,059 / 1 \cdot (lg C_{H^+}). \quad (1.170)$$

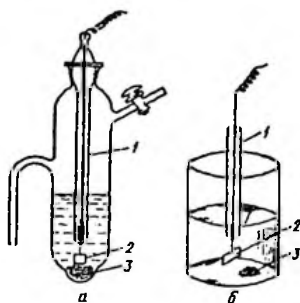
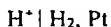


Рис. 1.41. Хингидронный электрод: 1 – стеклянная трубка с ртутью; 2 – платиновая пластинка; 3 – осадок хингидрона

Электродные потенциалы электродов второго рода определены относительно водородного электрода, легко воспроизводимы и устойчивы. Электроды второго рода часто применяются как электроды сравнения, так как стандартный водородный электрод не удобен в применении.

Газовые электроды. Газовый электрод состоит из инертного металла (обычно платины), контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газообразного вещества. Примерами газовых электродов могут служить водородный, кислородный и хлорный электроды.

Водородный электрод записывается в виде:



и протекающая в нём реакция:



Содержание газообразного вещества, участвующего в электродной реакции, принято выражать в единицах давления чистого газа или его парциального давления в газовой смеси. Потенциал водородного электрода при $p = 0,1$ мПа и $T = 298K$ равен:

$$E_{H^+/H_2} = 0,059 / 1 \cdot (\lg C_{H^+}) = -0,059 \text{ pH}. \quad (1.172)$$

Амальгамные электроды. Амальгамный электрод состоит из амальгамы данного металла в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла. Амальгамный электрод можно представить схемой:



Ему отвечает электродная реакция:



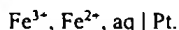
Выражение для потенциала амальгамного электрода выражается уравнением:

$$E_{AM} = E^0 + b_0 / z \cdot (\lg a_{+} / a_{M}), \quad (1.174)$$

где a_{+} и a_M – активности ионов металла соответственно в водном растворе и амальгаме.

Окислительно-восстановительные или редокс-электроды.

Представляют собой электроды, погружённые в окислительно-восстановительную среду, например,



Электрод выполняет роль проводника электрического тока, окислительно-восстановительный процесс протекает в растворе. Для ферри-ферроэлектрода электродный потенциал описывается уравнением

$$E = E^0 + 0,059 (\lg a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}}). \quad (1.175)$$

Стекланный электрод. Электродный процесс этих электродов связан с ионным обменом и протекает без участия электронов. Главной частью стекланныго электрода (рис. 1.42) является стекланный шарик, выполненный из специального сорта стекла с повышенной проводимостью.

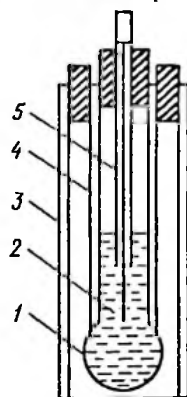


Рис. 1.42. Стекланный электрод: 1 – мембрана; 2 – внутренний раствор; 3 – защитная трубка для шарикового электрода; 4 – толстостенная трубка; 5 – внутренний электрод

Внутрь шарика наливают 0,1 N раствор соляной кислоты и вводят хлорсеребряный электрод (внутренний электрод), который проводит электроны обратимо во внутренний раствор и из него. Потенциал внутреннего электрода известен. Стекланная мембрана отделяет внутренний раствор с постоянным значением рН от внешнего раствора с измеряемым рНх. Электрохимическая схема стекланныго электрода:

Внешний раствор рНх	Стекланная мембрана	Внутренний раствор 0,1N HCl	Внутренний электрод AgCl, Ag
------------------------	------------------------	-----------------------------------	------------------------------------

ЭДС при работе стекланныго электрода возникает за счёт ионообменного процесса мембраны и раствора



Способность к обмену зависит от химического состава стекла. Различное энергетическое состояние ионов H^+ и Na^+ в стекле и растворе приводит к тому, что ионы H^+ так распределяются между ними, что между поверхностью мембраны возникает разность потенциалов. Так как $pH = \text{const}$,

то потенциал электрода зависит только от рНх внешнего раствора. При $T=298K$

$$E_{ст} = E^0_{ст} - 0,059pH. \quad (1.177)$$

Гальванические элементы. Гальванический элемент представляет собой систему, в которой энергия химической реакции преобразуется в электрическую энергию. Он состоит из двух электродов (полуэлементов), погружённых в растворы электролитов. Между растворами устанавливают контакт с помощью электрического мостика или пористой перегородки для устранения диффузионного потенциала. Если соединить электроды металлическим проводником, то на одном из них проходит реакция окисления, он заряжается отрицательно, а на другом – реакция восстановления, он заряжается положительно. По решению Международной конвенции (Стокгольм, 1953) при написании гальванического элемента электрод с меньшим значением электродного потенциала, т.е. отрицательный, пишется слева. Такие гальванические элементы называются также *химическими цепями*.

Элемент Якоби-Даниэля состоит (рис. 1.43) из двух электродов (полуэлементов), погружённых в растворы электролитов.

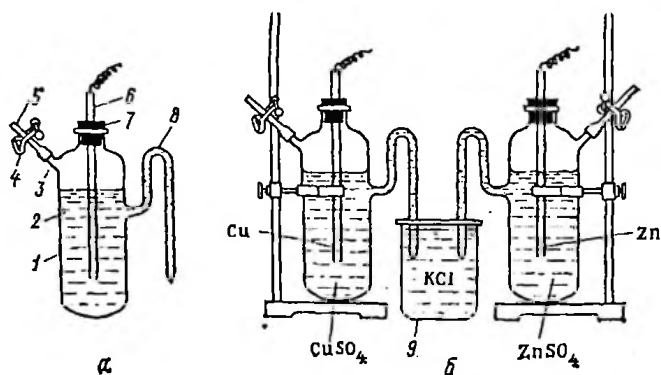


Рис. 1.43. Гальванический элемент Якоби-Даниэля: а – полуэлемент; б – гальванический элемент; 1 – сосуд; 2 – электролит; 3 – боковая трубка; 4 – зажим; 5 – резиновая трубка; 6 – металлический электрод; 7 – пробка; 8 – сифон; 9 – стакан

Медный электрод погружается в раствор сульфата меди (II), цинковый электрод – в раствор сульфата цинка. Соединение между полужелентами осуществляют погружением сифонов в стакан с насыщенным раствором KCl.

Электрическая схема элемента

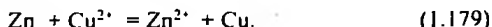


записывается по следующей форме:

на цинковом электроде (анод) $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$ – окисление;

на медном электроде (катод) $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ – восстановление.

Суммарная ионная реакция



Важнейшей количественной характеристикой гальванического элемента является его ЭДС (ΔE), равная разности электродных потенциалов, при этом из большего электродного потенциала вычитают меньший $\Delta E = E_2 - E_1$. Если ЭДС гальванического элемента измеряется при активности растворов $a = 1$, то она обозначается E^0 и называется стандартной ЭДС $\Delta E^0 = E_2^0 - E_1^0$. Для элемента Якоби-Даниэля $\Delta E^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$.

Элемент Якоби-Даниэля относится к сложным гальваническим элементам – химическим цепям с переносом.

Элемент Вестона относится к простым химическим цепям (цепям без переноса). Схема ртутно-кадмиевого электрода Вестона приведена на рис. 1.44.

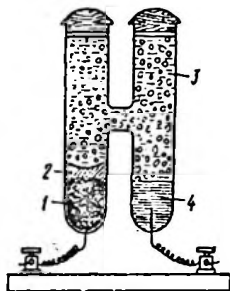
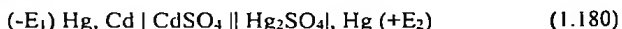


Рис. 1.44. Нормальный ртутно-кадмиевый элемент Вестона:

1 – ртуть; 2 – паста закисной ртути; 3 – насыщенный раствор и кристаллы CdSO_4 ; 4 – амальгама $\text{Cd} + \text{Hg}$

Левый электрод второго рода состоит из ртути и труднорастворимого сульфата ртути Hg_2SO_4 . Правый электрод первого рода – кадмиевый

(амальгама $\text{Cd}+\text{Hg}$). Оба электрода погружены в насыщенный раствор сульфата кадмия CdSO_4 , находящийся в равновесии с кристаллами $\text{CdSO}_4 \cdot 8 / 3\text{H}_2\text{O}$. Токопроводы изготовлены из платины. Электрическая схема элемента Вестона

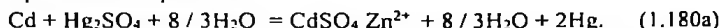


записывается по следующей форме:

на кадмиевом электроде (анод) $\text{Cd} - 2\text{e} = \text{Cd}^{2+}$ – окисление;

на ртутном электроде (катод) $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$ – восстановление.

Суммарная ионная реакция:

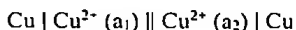


ЭДС элемента Вестона постоянная величина, $\Delta E^0 = 1,0183 - 4,100 \cdot 10^{-5}$

В при $T = 298\text{K}$, поэтому его используют в качестве эталона при измерении ЭДС других элементов.

Концентрационные цепи. Наряду с химическими цепями известны гальванические элементы (цепи), в которых электрическая энергия возникает не за счёт процесса окисления одного металла и восстановления другого, а за счёт разницы концентраций растворов, в которых опущен один и тот же металл. Такие цепи называются *концентрационными цепями*.

Концентрационную цепь можно приготовить, погрузив две пластинки из одного и того же металла в растворы его соли различной концентрации. Например, два медных электрода, погружённые в растворы с различными концентрациями CuSO_4 , образуют концентрационную цепь, схему которой можно представить так:



На электродах концентрационного элемента происходят следующие процессы. Атомы металла, погружённого в раствор с меньшей концентрацией соли, переходят в раствор в виде ионов, оставляя свои электроны в металле. Эти электроны движутся по проводнику к электроду с большей концентрацией соли, где они соединяются с находящимися в растворе ионами металла и превращают их в нейтральные атомы, осаждающиеся на электроде. Таким образом, концентрация соли в первом растворе увеличивается, а во втором растворе уменьшается. Процесс заканчивается тогда, когда концентрация соли в обоих растворах делается одинаковой.

Легко решить вопрос о том, какой из электродов концентрационной цепи будет положительным полюсом. Электродная пластина, опущенная в раствор с большей активностью, будет получать из раствора больше катио-

нов, чем пластинка в растворе с меньшей активностью, т.е. будет положительным полюсом элемента.

Из формулы Нернста (1.143) видно, что концентрацию ионов в данном растворе можно вычислить, если составить цепь, один из электродов которой опущен в исследуемый раствор, а другой – в раствор с известной концентрацией. Для этого надо измерить ЭДС составляющей цепи.

Диффузионный потенциал. Электрический потенциал возникает не только на границе между металлом и раствором, но и на границе между растворами различных электролитов, а также на границе между растворами одного и того же электролита в том случае, когда концентрация растворов неодинакова. Причина возникновения потенциала в подобных случаях заключается в неодинаковой скорости диффузии ионов в растворе.

Представим себе два соприкасающихся раствора соляной кислоты различной концентрации (рис. 1.45, а).

Допустим, что концентрация левого раствора больше концентрации правого раствора. В таком случае HCl будет диффундировать слева направо в направлении, показанной стрелкой. Так как ионы водорода гораздо подвижнее ионов хлора, они быстрее передвигаются влево, опережая ионы хлора. Таким образом, возле границы раздела растворов возникает двойной электрический слой, обращенный своей положительной обкладкой в сторону разбавленного раствора и отрицательной обкладкой – в сторону более концентрированного раствора. Наличие двойного электрического слоя приводит к возникновению скачка потенциала.

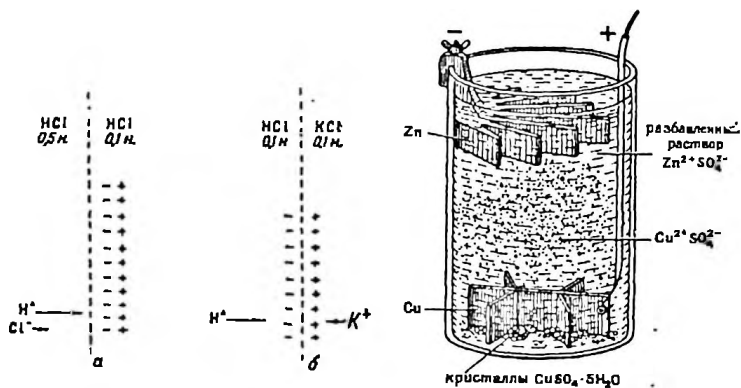


Рис. 1.45. Схема возникновения диффузионного потенциала (а и б) и концентрационный элемент (в)

Рассмотрим далее случай, когда соприкасаются растворы различных электролитов, имеющих одинаковую концентрацию. Допустим, взяты децинормальные растворы HCl и KCl (рис. 1.45, б). Ионы водорода будут диффундировать слева направо, а ионы калия – справа налево. Так как ионы водорода движутся быстрее, чем ионы калия, они перейдут в раствор KCl в большем количестве, чем ионы калия в раствор HCl. С правой стороны от границы раздела образуется избыток катионов, а с левой стороны – такой же избыток анионов. На границе раздела образуется двойной электрический слой и возникает скачок потенциала.

Скачок потенциала на границе между неодинаковыми по составу или по концентрации растворами называется диффузионным потенциалом.

Если гальванический элемент содержит два соприкасающихся между собой раствора, которые отличаются составом, или концентрацией, то на границе соприкосновения этих растворов возникают диффузионные потенциалы, которые оказывают влияние на величину ЭДС элемента (рис. 1.46, в). Хотя величина диффузионных потенциалов незначительна и, как правило, составляет несколько десятков милливольт, всё же для получения более точных результатов при измерении ЭДС элементов стремятся снизить диффузионные потенциалы до нескольких милливольт. С этой целью между растворами, в которые погружены электроды, помещают промежуточный

раствор такого электролита, у которого подвижности катиона и аниона мало отличаются между собой. Одним из таких электролитов является KCl, который обычно и применяется в практике в виде насыщенного раствора, помещённого в солевой мостик. Когда насыщенный раствор KCl соприкасается с электродными растворами, концентрации которых значительно меньше, то ионы калия и хлора диффундируют в электродный раствор. Так как их подвижности близки между собой, величина возникающего диффузионного потенциала незначительна и ею можно в большинстве случаев пренебречь.

1.8.5. Потенциометрия

Метод потенциометрии основан на определении электродных потенциалов измерением ЭДС различных электрохимических цепей. Потенциометрия подобно кондуктометрии, относится к электрохимическим методам исследования и физико-химическим методам анализа.

Потенциометрия применяется для определения стандартных термодинамических функций:

$$\Delta G^0 = -z \cdot F \Delta E^0, \quad (1.181)$$

$$\Delta S^0 = +z \cdot F dE^0/dT, \quad (1.182)$$

$$\Delta H^0 = -z \cdot F (\Delta E^0 - T dE^0/dT), \quad (1.183)$$

где ΔG^0 – стандартное изменение изобарного потенциала, Дж;

ΔS^0 – стандартное изменение энтропии, Дж/град;

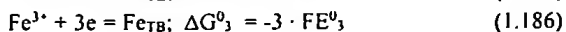
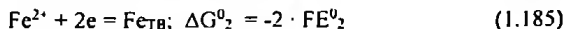
ΔH^0 – стандартное изменение энтальпии, Дж;

E^0 – стандартная ЭДС, В;

dE^0/dT – температурный коэффициент стандартной ЭДС.

При помощи потенциометрии определяют константы равновесия электрохимических реакций. Выше было подробно описано вычисление K_p реакции восстановления трёхвалентного железа двухвалентным оловом через определение стандартных значений потенциалов.

Потенциометрия позволяет определить стандартный потенциал электрода, если металл даёт ионы с несколькими степенями окисления. Для ионов железа Fe^{3+} и Fe^{2+} можно написать три электродные реакции и три соответствующих им стандартных изобарных потенциала:



Электродная реакция (1.186) равна сумме электродных реакций (1.184) и (1.185). Учитывая, что изобарный потенциал – функция состояния, получим

$$\Delta G^0_3 = \Delta G^0_1 + \Delta G^0_2, \quad (1.187)$$

или

$$3E^0_3 = E^0_1 + 2E^0_2. \quad (1.188)$$

Если два стандартных потенциала железа известны, то по уравнению (1.188) можно вычислить третий стандартный потенциал. Соотношение (1.188) называется *правилом Лютера*.

При помощи потенциометрии определяют также произведения растворимости малорастворимых солей и константы устойчивости комплексных ионов.

Потенциометрическое титрование. При потенциометрическом титровании определяют эквивалентную точку различных реакций (нейтрализации, осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления и др.) по характерному скачку потенциала.

Рассмотрим потенциометрическое титрование раствора хлорида калия раствором нитрата серебра:



Для этого составляем электрохимическую цепь из хлорсеребряного и насыщенного каломельного электродов:



и измеряем потенциал хлор-серебряного электрода (или ЭДС цепи) в процессе титрования. Строим график потенциал электрода – объём добавленного раствора AgNO_3 (рис. 1.46). В эквивалентной точке наблюдается скачок потенциала.

Пока концентрация ионов хлора в растворе сравнительно велика, изменение потенциала при приливании очередной порции раствора AgNO_3 равно практически нулю. Например, при изменении концентрации ионов хлора от 0,100 до 0,0991 моль/л потенциал меняется согласно (8.49) на 0,0006В. Вблизи эквивалентной точки, где концентрация ионов хлора мала, добавление такой же порции раствора AgNO_3 вызовет уже значительное изменение потенциала. Например, изменение концентрации ионов хлора от 0,001 до 0,0001 моль/л приведёт к изменению потенциала с 0,0006 до 0,06 В (в 100 раз).

Преимущество потенциометрического титрования в сравнении с объёмным методом состоит в возможности проведения анализа при отсутствии индикаторов или при титровании окрашенных растворов.

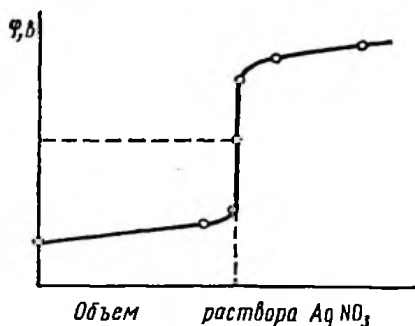
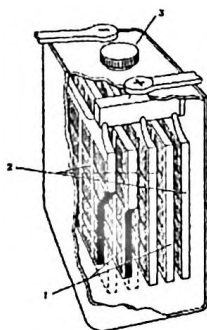


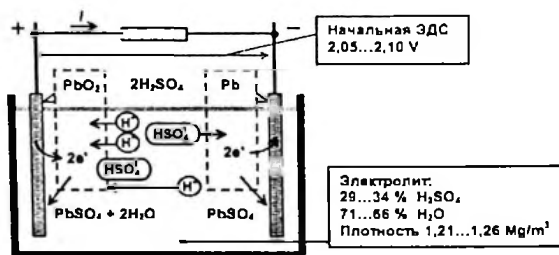
Рис. 1.46. Потенциометрическое титрование иона Cl^- (KCl) раствором AgNO_3

1.8.6. Свинцовый кислотный аккумулятор. Литий-ионный аккумулятор. Обычная сухая батарея

Свинцовый кислотный аккумулятор — один из широко распространённых химических источников электрического тока. Он был изобретён в 1859 году французским физиком Гастоном Планте. Аккумулятор и схема его работы представлены на рис. 1.47.



а)

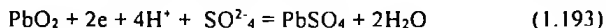


б)

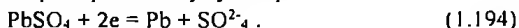
Рис. 1.47. Свинцовый аккумулятор (а): 1 – отрицательные решётчатые пластины, заполненные губчатым свинцом; 2 – положительные решётчатые свинцовые пластины, заполненные PbO_2 ; 3 – верхнее отверстие для отбора проб и добавления электролита: (б) – схема работы свинцового кислотного аккумулятора

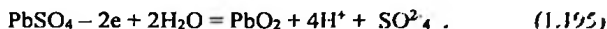
Положительный полюс аккумулятора представляет собой металлический свинец, покрытый слоем двуоксида свинца, а отрицательный полюс – металлический свинец. Тот и другой погружены в раствор серной кислоты с концентрацией 29-34%.

Реакции, происходящие при разрядке аккумулятора:



Реакции, происходящие при зарядке аккумулятора:





Суммарное уравнение:



Количество электроэнергии, которое может быть получено от аккумулятора при его разряде, называется *ёмкостью аккумулятора*. Ёмкость аккумуляторов – это произведение силы тока на продолжительность разрядки до предельно допустимого разряженного состояния. Измеряется ёмкость в ампер-часах (А·ч). ЭДС свинцового аккумулятора примерно 2 В.

Литий-ионный аккумулятор. Это самый популярный тип аккумуляторов в таких устройствах как сотовые телефоны, ноутбуки и электромобили. Изобретателями этого устройства являются Уиттингем, Гуденаф и Ёсино, которые в 2019 году получили Нобелевскую премию по химии с формулировкой «За изобретение и развитие литий-ионных аккумуляторов».

В этих аккумуляторах (рис. 1.48,а) в качестве отрицательного электрода (катода) выступает алюминий, а в качестве положительного электрода (анода) – медь. На алюминиевую фольгу наносят *катодный материал*: LiCoO_2 или LiMn_2O_4 или LiFePO_4 (наиболее безопасный).



Рис.1.48 (а). Схема устройства литий-ионного аккумулятора

В процессе зарядки такого аккумулятора, ионы лития перемещаются через электролит, и внедряются в кристаллическую решетку графита на аноде, образуя соединение графитит лития LiC_6 (рис.1.48, б). При разряде происходит обратный процесс – от анода ионы лития движутся к катоду (окислителю), а во внешней цепи к катоду движутся электроны, в результате процесс приобретает электрическую нейтральность.

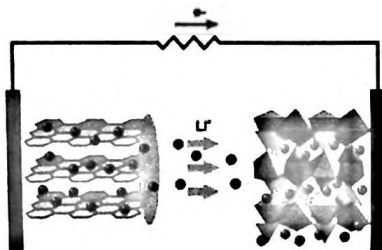


Рис. 1.48 (б). Движение ионов лития в процессе зарядки

Номинальное напряжение литий-ионного аккумулятора составляет 3,6 вольт, однако разность потенциалов при зарядке может достигать 4,23 вольт.

Обычная сухая батарея – очень удобный элемент (рис. 1.48, в), состоящий из цинкового цилиндра, заполненного электролитом в виде пасты из хлорида аммония (NH_4Cl), небольшого количества хлорида цинка (ZnCl_2), воды и диатомитовой земли или другого наполнителя.

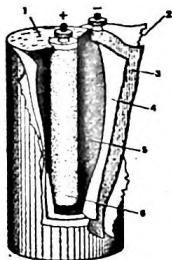


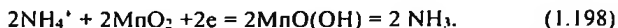
Рис.1.48, (в). Обычная сухая батарея:

- 1 – воск; 2 – бумажная оболочка; 3 – цинковый цилиндр; 4 – пористая перегородка;
5 – электролит и инертный наполнитель; 6 – центральный угольный стержень, окружённый MnO_2

Центральный электрод изготавливают из смеси угля с двуокисью марганца и окружают пастой из этих двух веществ. На электродах протекают следующие реакции, на цинковом катоде :



На угольном аноде:



Ион цинка частично соединяется с аммиаком и образует комплексный ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$. ЭДС этого элемента около 1,48 В.

1.8.7. Электролиз

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через раствор или расплав электролитов.

Для осуществления электролиза к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока присоединяют катод, а к положительному полюсу – анод, после чего погружают их в электролизер с раствором или расплавом электролита.

Электроды, как правило, бывают металлические, но применяются и неметаллические, например графитовые (проводящие ток).

На поверхности электрода, подключенного к отрицательному полюсу источника постоянного тока (катоде), ионы, молекулы или атомы присоединяют электроны, т. е. протекает реакция электрохимического восстановления. На положительном электроде (аноде) происходит отдача электронов, т. е. реакция окисления. Таким образом, сущность электролиза состоит в том, что на катоде происходит процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления.

В результате электролиза на электродах (катоде и аноде) выделяются соответствующие продукты восстановления и окисления, которые в зависимости от условий могут вступать в реакции с растворителем, материалом электрода и т. п., – так называемые вторичные процессы.

Металлические аноды могут быть: а) нерастворимыми или инертными (Pt, Au, Ir, графит или уголь и др.), при электролизе они служат лишь передатчиками электронов; б) растворимыми (активными), при электролизе они окисляются.

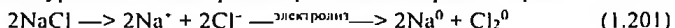
В растворах и расплавах различных электролитов имеются различные по знаку ионы, т. е. катионы и анионы, которые находятся в хаотическом движении. Но если в такой расплав электролита, например расплав хлорида натрия NaCl (рис. 1.49), опустить электроды и пропускать постоянный электрический ток, то катионы Na^+ будут двигаться к катоду, а анионы Cl^- – к аноду. На катоде электролизера происходит процесс восстановления катионов Na^+ электронами внешнего источника тока:



На аноде идет процесс окисления анионов хлора, причем отрыв избыточных электронов от Cl^- осуществляется за счет энергии внешнего источника тока:



Выделяющиеся электронейтральные атомы хлора соединяются между собой, образуя молекулярный хлор: $\text{Cl} + \text{Cl} = \text{Cl}_2$, который и выделяется на аноде. Суммарное уравнение электролиза расплава хлорида натрия:



Если электролизу подвергается расплав, который содержит несколько различных катионов металлов, то в этом случае последовательность восстановления определяется электродными потенциалами металлов в данных условиях. При этом в первую очередь восстанавливаются катионы металлов, обладающих большим значением электродного потенциала.

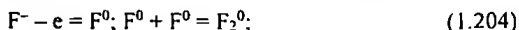
Окислительно-восстановительное действие электрического тока может быть во много раз сильнее действия химических окислителей и восстановителей. Меняя напряжение на электродах, можно создать почти любой силы окислители и восстановители, которыми являются электроды электролитической ванны или электролизера. Известно, что ни один самый сильный химический окислитель не может отнять у фторид-иона F^- его электрон. Но это осуществимо при электролизе, например, расплава соли NaF или CaF_2 . В этом случае на катоде (восстановитель) выделяется из ионного состояния металлический натрий или кальций:



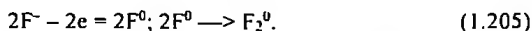
или



на аноде (окислитель) выделяется ион фтора F^- , переходя из отрицательного иона в свободное состояние:



или



Более сложные процессы электролиза протекают в водных растворах электролитов (рис. 1.50).

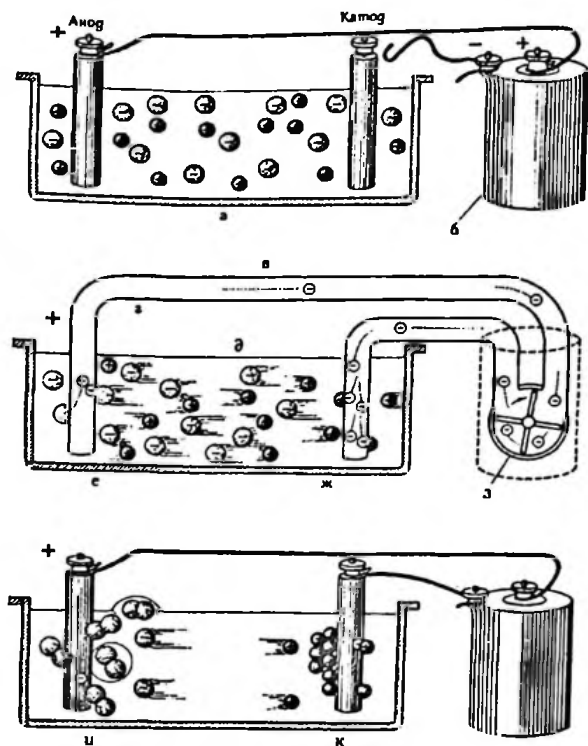


Рис. 1.49. Электролиз расплавленного хлорида натрия:

а – соль NaCl содержит одинаковое число анионов Cl^- и катионов Na^+ ; *б* – источник постоянного тока; *в* – если цепь замкнута, то движение электронов напоминает движение по кругу; *г* – анод притягивает анионы. *д* – катод притягивает катионы; *е* – анионы отдают избыточные электроны аноду и превращаются в нейтральные атомы; *ж* – катионы получают электроны от катода и также превращаются в нейтральные атомы; *з* – источник постоянного тока действует насос для электронов; *и* – нейтральные атомы хлора образуют молекулы Cl_2 , выделяющиеся в виде газообразного хлора; *к* – нейтральные атомы образуют слс металлического натрия

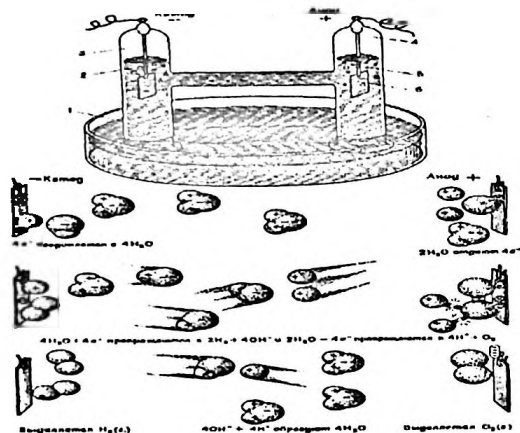


Рис. 1.50. Электролиз разбавленного раствора соли:

1 – разбавленный раствор соли; 2 – синий лакмус (щелочная среда); 3 – водород; 4 – кислород; 5 – красный лакмус (кислая среда); 6 – платиновый электрод

В качестве примера рассмотрим электролиз водного раствора хлорида натрия. При прохождении тока через раствор протекающие на электродах процессы существенно отличаются от реакций, идущих в расплаве. На катоде вместо ионов Na^+ будут восстанавливаться молекулы воды:



В данном случае два электрона, поступающие с катода, реагируют с двумя молекулами воды, образуя молекулу водорода и два иона гидроксидов. На аноде протекает реакция окисления хлорид-ионов с выделением хлора:



и реакция окисления воды с выделением кислорода:



Одновременно катионы переносятся в катодное пространство. На катоде будет выделяться водород, и образовываться щелочь:



Следовательно, при электролизе водного раствора NaCl на катоде выделится водород, а на аноде хлор и кислород, в растворе (в катодной зоне) будет накапливаться NaOH ; в анодной зоне – кислота. Общее уравнение

электролиза водного раствора хлорида натрия в ионной и молекулярной форме можно выразить так:



или



В случае если раствор, очень разбавленный и концентрация NaCl мала, на аноде вместе с ионами Cl^- могут окисляться молекулы воды:



Так, например, из смеси катионов Cu^{2+} , Ag^+ и Zn^{2+} при достаточном процессе образования кислорода играет большую роль во многих анодных процессах при электролизе водных растворов. Рассмотрим, как будет протекать восстановительный процесс на катоде в водных растворах. Руководствуясь таблицей стандартных электродных потенциалов металлов, можно указать следующие случаи:

1. Катионы металлов со стандартным электродным потенциалом, большим, чем у водорода, расположены в ряду напряжений после него: Cu^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pt^{2+} , ..., до Pt^{4+} . При электролизе они почти полностью восстанавливаются на катоде и выделяются в виде металла.

2. Катионы металлов с малой величиной стандартного электродного потенциала (металлы начала ряда напряжений Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , ..., до Al^{3+} включительно). При электролизе на катоде эти металлы не восстанавливаются, вместо них восстанавливаются молекулы воды.

3. Катионы металлов со стандартным электродным потенциалом меньшим, чем у водорода, но большим, чем у алюминия (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , ..., до H). При электролизе эти катионы, характеризующиеся средними величинами электроноакцепторной способности, на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

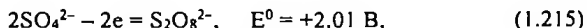
На катоде легче всего разряжаются катионы того металла, которому отвечает наиболее положительный потенциалнапряжения на клеммах электролизера вначале восстанавливаются ионы серебра ($E^0 = +0,79 \text{ В}$), затем меди ($E^0 = +0,337 \text{ В}$) и, наконец, цинка ($E^0 = -0,76 \text{ В}$).

Процессы, протекающие на аноде, зависят как от электролита, так и от материала (вещества), из которого сделан анод. Нерастворимые аноды не претерпевают окисления в ходе электролиза. В определенных условиях роль нерастворимых анодов могут выполнять Fe, Ni, Pb, Sn и др. Растворимые аноды в процессе электролиза могут окисляться (разрушаться) и переходить в раствор в виде ионов. Они изготавливаются из меди, серебра, цинка, кадмия, никеля и других металлов.

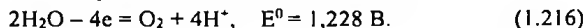
На нерастворимом аноде в процессе электролиза происходит окисление анионов или молекул воды. При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HF и фторидов) у анода будут окисляться (разряжаться) анионы. Так, например, при электролизе растворов кислот и их солей (HI, HBr, HCl и т. п.) на аноде будет окисляться соответствующий ион галогена и передавать свои электроны во внешнюю цепь электролизера. В случае HI реакция на аноде:



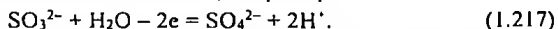
При электролизе кислородсодержащих кислот и их солей (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и т. п.) с максимальной степенью окисления неметалла на аноде окисляются не анионы, а молекулы воды с выделением кислорода, так как потенциал окисления воды значительно меньше, чем для таких анионов. Например:



что на много превышает стандартный потенциал окисления воды



Анионы, содержащие неметалл в промежуточной степени окисления (SO_3^{2-} , NO_2^- и др.), сами окисляются на аноде, например:



При электролизе расплавленного гидроксида натрия NaOH процесс электролиза может быть выражен следующими уравнениями:



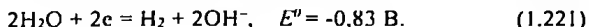
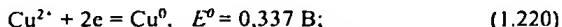
Продукты, выделяющиеся на электродах, могут вступать между собой в химическое взаимодействие, поэтому анодное и катодное пространство разделяют диафрагмой.

Ниже рассмотрим наиболее характерные случаи электролиза с химической точки зрения.

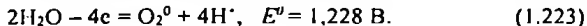
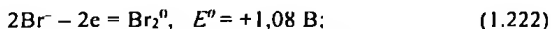
Электролиз водного раствора соли, образованной малоактивным металлом и бескислородной кислотой с инертным анодом. Рассмотрим электролиз водного раствора бромиды меди (II) с угольными электродами. В водных растворах электролитов кроме их катионов и анионов имеются также ионы H^+ и OH^- , получающиеся при диссоциации воды. Поэтому при электролизе на катоде могут восстанавливаться катионы электролита и катионы водорода (воды), а на аноде могут окисляться не только анионы электролита, но и гидроксильные ионы воды. В случае если концентрация H^+ и OH^- мала, в окислительно-восстановительных реакциях принимают участие молекулы воды.

При электролизе CuBr_2 на электродах произойдут следующие процессы.

На катоде:



На аноде:

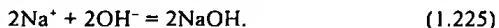
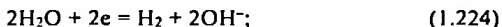


Так как потенциал перехода Cu/Cu^{2+} значительно больше, на катоде будет происходить восстановление ионов меди.

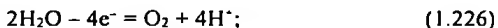
Потенциал перехода $2\text{Br}^-/\text{Br}_2^0$ меньше, следовательно, на аноде будут окисляться преимущественно ионы брома до свободного брома.

Электролиз водного раствора соли, образованной активным металлом и кислородсодержащей кислотой. Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата натрия с нерастворимыми платиновыми электродами. Реакции, происходящие при электролизе водного раствора Na_2SO_4 , на катоде и аноде могут быть выражены следующим образом.

На катоде:



На аноде:



Таким образом, на катоде выделяется водород, а на аноде – кислород; в катодном пространстве получается гидроксид натрия, в анодном пространстве серная кислота. При смешении растворов (католита и анолита) получится Na_2SO_4 и H_2O . Следовательно, количества ионов натрия и SO_4^{2-} остаются неизменными (соль не расходуется), т. е. в данном случае при электролизе водного раствора Na_2SO_4 происходит разложение воды.

Электролиз водного раствора соли, образованной активным металлом и бескислородной кислотой. В качестве примера рассмотрим электролиз водного раствора йодида калия KI с угольными электродами. Йодид калия в водном растворе содержит ионы K^+ и I^- . Катодный процесс аналогичен катодному процессу при электролизе Na_2SO_4 . На аноде отрицательно заряженные ионы йода притягиваются к нему и, отдавая свои электроны, превращаются в молекулярный йод. Следовательно, на катоде выделяется водород, а на аноде – йод.

Электролиз раствора соли малоактивного металла с анодом из того же металла. Рассмотрим электролиз водного раствора сульфата меди CuSO_4 с анодом из неочищенной меди. Стандартный потенциал меди Cu/Cu^{2+} $E^\circ = +0,337$ В, т. е. значительно больше, чем потенциал процесса восстановления молекул воды $E^\circ = -0,83$ В. Поэтому при электролизе нейтрального раствора CuSO_4 на катоде происходит разряд ионов Cu^{2+} и выделение меди. На аноде протекает противоположный процесс — окисление металла меди, так как потенциал меди намного меньше потенциала окисления воды, а тем более — потенциала окисления иона SO_4^{2-} . Таким образом, при электролизе CuSO_4 на катоде осаждается чистая медь — происходит восстановление катионов меди из раствора, а примеси остаются в растворе, и одновременно — растворение (окисление) металла анода. Этот случай электролиза применяется для очистки металлов.

Законы электролиза. Количественные соотношения при электролизе между выделившимся веществом и прошедшим через электролит электричеством выражаются двумя законами Фарадея.

I закон Фарадея. Количества веществ, выделяющихся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит.

Количество вещества, выделяющегося при прохождении через электролит 1 кулона электричества, называется электрохимическим эквивалентом ($K_{эл}$):

$$\Delta m = K_{эл} Q, \quad (1.228)$$

где Δm — количество прореагировавшего вещества;

$K_{эл}$ — электрохимический эквивалент;

Q — количество электричества.

II закон Фарадея. Количества веществ, выделившихся на электродах при прохождении одинакового количества электричества, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам. Следовательно, для восстановления на катоде и окисления на аноде одного грамм-эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, а именно 96487 кулонов. Эта константа называется числом Фарадея и обозначается буквой F . Из законов Фарадея вытекает

$$g = \mathcal{E} I \tau / F = \mathcal{E} I \tau / 96487, \quad (1.229)$$

где g — масса вещества; $\mathcal{E}$ — грамм-эквивалент; I — сила тока, А; τ — продолжительность электролиза, ссек.

Согласно второму закону Фарадея, при определённом количестве прошедшего электричества отношение масс прореагировавших веществ равно отношению их химических эквивалентов (А):

$$\Delta m_1 / A_1 = \Delta m_2 / A_2 = \Delta m_3 / A_3 = \text{const.} \quad (1.230)$$

Пример 1.25. Через две последовательно соединённые электролитические ячейки пропускают электрический ток (рис. 1.51). Первая ячейка (элемент А) содержит водный раствор сульфата серебра и имеет платиновые электроды (не участвующие в реакции). Ячейка Б содержит раствор сульфата меди и имеет медные электроды.

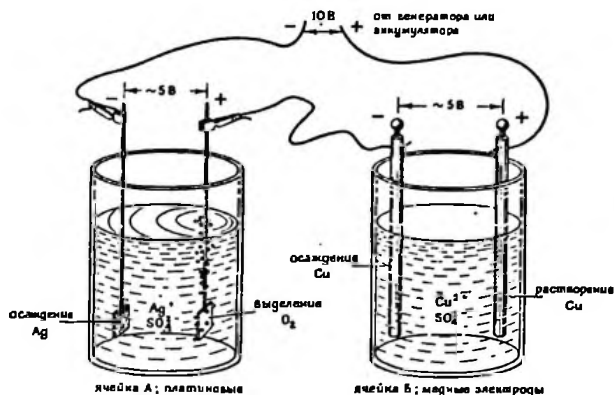


Рис. 1.51. Две последовательно соединённые ячейки

Ток пропускают до тех пор, пока на аноде (ячейка А) не выделилось 1,6 г кислорода. Что произошло на других электродах? Решение. На аноде А идёт реакция $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} = \text{O}_2(\text{г.л.з}) + 4\text{H}^+$. Отсюда следует, что при прохождении 4 фарадеев электричества выделяется 32 г кислорода, следовательно 1,6 г кислорода выделится при прохождении 0,2 фарадея. На катоде А идёт реакция $\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}^0(\text{к.})$. 1 г-атом серебра, равный 107,880 г, отложится при прохождении 1 фарадея, а при прохождении 0,2 фарадея – выделится 21,576 г серебра. На катоде ячейки Б идёт реакция $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}^0(\text{к.})$. Один г-атом меди (63,57г) отложится на катоде при прохождении 2 фарадеев электричества, а 6,357 г – при прохождении 0,2 фарадея. Такое же количество меди 6,357 г растворится на аноде ячейки Б, так как через анод пройдёт такое же количество электронов, как через катод. На аноде ячейки Б протекает реакция $\text{Cu}^0(\text{к.}) - 2\text{e} = \text{Cu}^{2+}$.

Электрохимическая поляризация при электролизе. На практике при электролизе нередко сила рабочего тока, пропускаемого через электролитическую ванну за счет внешней электродвижущей силы, постепенно

падает, несмотря на то, что напряжение на клеммах электродов поддерживается постоянным. Вследствие этого процесс электролиза затормаживается, а иногда и совсем может приостановиться. Это обусловлено поляризацией (или электрохимической поляризацией) электродов, т.е. отклонением потенциала электрода от его равновесного значения. Важнейшими видами поляризации являются химическая и концентрационная.

Химическая поляризация – связана с процессами, изменяющими химический состав поверхности электродов. Так, например, благодаря адсорбции или осаждению на них продуктов электролиза химическая природа поверхности электродов в той или иной степени изменяется. В электролизере возникает гальваническая цепь так называемой поляризационной э. д. с., направленной противоположно рабочему току, вследствие чего сила последнего уменьшается, а следовательно, затрудняется и работа электролизера. Иногда продукты электролиза образуют на поверхности электрода пленку труднорастворимого вещества (пленочная поляризация).

Концентрационная поляризация – возникает за счет неодинакового изменения концентраций электрохимически активных веществ в тонком слое раствора, прилегающего к поверхности электродов. Например, при электролизе раствора AgNO_3 с серебряными электродами концентрация электролита в катодном пространстве уменьшается, а в анодном увеличивается, что приводит к возникновению концентрационного элемента, ЭДС которого направлена против рабочей разности потенциалов.

В связи с поляризацией необходимо дополнительное повышение напряжения на клеммах электролизера, чтобы он работал бесперебойно. Вот почему на практике всегда принимают меры для деполяризации, т.е. уменьшения или почти полного устранения поляризации.

Для устранения химической поляризации в качестве деполяризаторов используют соединения, взаимодействующие с веществами, адсорбируемыми электродами и, следовательно, вызывающими поляризацию. В случае концентрационной поляризации используют по возможности невысокую плотность тока, что обуславливает не слишком интенсивное протекание процесса электролиза, а это уменьшает опасность возникновения концентрационной поляризации. Концентрационную поляризацию можно также снизить энергичным перемешиванием электролита.

Потенциал разложения. Перенапряжение. Для того чтобы протекал процесс электролиза, разность потенциалов, приложенная к электродам, должна быть не меньше некоторой определенной величины, характерной для этого процесса.

Наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения данного процесса электролиза, называется потенциалом разложения или напряжением разложения. Эта величина обычно выражается в вольтах и равна э.д.с. элемента, построенного на продуктах электролиза.

Потенциалы разложения находят опытным путем. Потенциалы разложения простых веществ (HI, HBr, HCl) почти совпадают с их стандартными потенциалами. Менее отчетливо это совпадение наблюдается в более сложных случаях.

Как указано выше, процессы, протекающие в гальванических элементах и при электролизе, являются окислительно-восстановительными. Но их направленность в обоих сопоставляемых случаях взаимно обратная. Следовательно, для проведения электролиза теоретическое напряжение должно быть равно э.д.с. гальванического элемента, но иметь противоположное направление. Так, например, э.д.с. гальванического элемента

$(-)\text{Ni} / \text{Ni}^{2+} // 2\text{Cl}^- / \text{Cl}_2(+)$ равна 1.59 В. Данной величине теоретически равен и потенциал разложения. Однако фактически величина потенциала разложения соли NiCl_2 равна несколько большей величине, а именно 1.85 В. Разность между опытным (экспериментальным) и теоретическим значением потенциала разложения называют перенапряжением. Иначе, перенапряжением называют разность между потенциалом разложения, действительно необходимым для протекания электролиза в данной электрохимической системе, и э. д. с. гальванического элемента, отвечающего этой системе. В приведенном нами примере оно равняется $1.85 - 1.59 = 0.26$ В.

Катодное перенапряжение можно рассматривать как дополнительное напряжение, прикладываемое к катоду (при этом происходит смещение потенциала катода далее в отрицательную сторону), а анодное – к аноду (при этом потенциал анода также смещается далее в положительную сторону). Так, перенапряжение на катоде обусловлено тем, что переход гидратированного иона из водного раствора на катод связан с затратами энергии на перенос ионов металла из раствора к поверхности катода, на разряд катионов с образованием тех или иных химических процессов и т. д.

Величина перенапряжения зависит от ряда факторов: материала электродов (положения металла в ряду напряжений), состояния их поверхности, состава электролита, концентрации раствора, плотности тока и т.д.

Практическое применение электролиза для проведения процессов окисления и восстановления. Электрохимические процессы широко

применяются в различных областях современной техники, в аналитической химии, биохимии и т. д. В химической промышленности электролизом получают хлор и фтор, щелочи, хлораты и перхлораты, надсерную кислоту и персульфаты, химически чистые водород и кислород и т. д. При этом одни вещества получают путем восстановления на катоде (альдегиды, парааминофенол и др.), другие электроокислением на аноде (хлораты, перхлораты, перманганат калия и др.).

В цветной металлургии электролиз используется для извлечения металлов из руд и их очистки. Электролизом расплавленных сред получают алюминий, магний, титан, цирконий, уран, бериллий и др.

При катодном осаждении металлов на структуру и свойства образующегося слоя металла влияет ряд факторов: 1) состав и природа электролита; 2) плотность тока; 3) температура электролита; 4) природа металла, служащего электродом, и др.

Для рафинирования (очистки) металла электролизом из него отливают пластины и помещают их в качестве анодов в электролизер. При пропускании тока металл, подлежащий очистке, подвергается анодному растворению, т. е. переходит в раствор в виде катионов. Затем эти катионы металла разряжаются на катоде, благодаря чему образуется компактный осадок уже чистого металла. Примеси, находящиеся в аноде, либо остаются нерастворимыми (анодный шлам), либо переходят в электролит и удаляются.

Гальванотехника – область прикладной электрохимии, занимающаяся процессами нанесения металлических покрытий на поверхность как металлических, так и неметаллических изделий при прохождении постоянного электрического тока через растворы их солей. Гальванотехника подразделяется на гальваностегию и гальванопластику.

Гальваностегия (от греческого – покрывать) – это электроосаждение на поверхность металла другого металла, который прочно связывается (сцепляется) с покрываемым металлом (предметом), служащим катодом электролизера.

Перед покрытием изделия необходимо его поверхность тщательно очистить (обезжирить и протравить), в противном случае металл будет осаждаться неравномерно, а кроме того, сцепление (связь) металла покрытия с поверхностью изделия будет непрочной.

Гальванопластика – получение путем электролиза точных, легко отделяемых металлических копий относительно значительной толщины с различных как неметаллических, так и металлических предметов, называемых матрицами.

С помощью гальванопластики изготавливают бюсты, статуи и т. д. Гальванопластика используется для нанесения сравнительно толстых металлических покрытий на другие металлы (например, образование "накладного" слоя никеля, серебра, золота и т. д.).

Другие применения электролиза. Кроме указанных выше областей применения электролиз нашел применение и в других областях. Укажем некоторые из них: а) получение оксидных защитных пленок на металлах (анодирование); б) электрохимическая обработка поверхности металлического изделия (полировка); в) электрохимическое окрашивание металлов (например, меди, латуни, цинка, хрома и др.); г) очистка воды – удаление из нее растворимых примесей. В результате получается так называемая мягкая вода (по своим свойствам приближающаяся к дистиллированной); д) электрохимическая заточка режущих инструментов (например, хирургических ножей, бритв и т. д.).

1.8.8. Электролитическое получение элементов

Электрохимическими методами получают многие металлы и некоторые неметаллы. Кислород и водород получают электролизом воды, содержащей электролит. Щелочные металлы, щелочноземельные металлы, алюминий и многие другие металлы производят для нужд промышленности и специальных целей почти исключительно электрохимическим восстановлением их соединений.

Производство натрия и хлора. Расплавленный хлорид натрия (обычно с некоторым количеством карбоната натрия, добавляемого для понижения температуры плавления) загружают в электролитическую ванну с угольным анодом и железным катодом; анод и катод разделены железной диафрагмой, ведущей к трубопроводам, как показано на рис. 1.52.

Газообразный хлор выходит через одну из труб, а расплавленный натрий всплывает, поскольку он легче электролита, и поступает в сборник.

Этим способом вырабатывается примерно 10% хлора. Основная часть хлора производится попутно в процессе электролиза раствора NaCl при получении гидроксида натрия и водорода. При электролизе концентрированного рассола на аноде образуется хлор, а на катоде ионы гидроксидов:



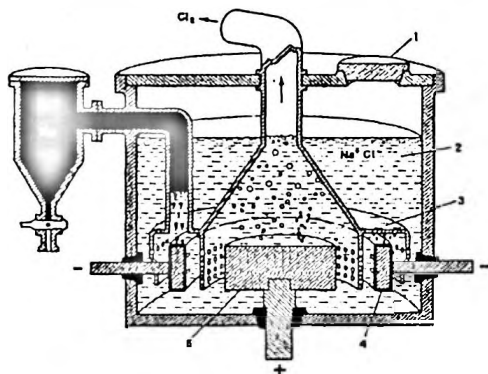
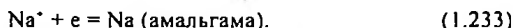


Рис. 1.52. Электролитическое получение натрия и хлора:
 1 – подача соли; 2 – расплавленная соль; 3 – железная диафрагма; 4 – железный катод; 5 – угольный анод

Получающаяся щелочь остаётся в растворе вместе с некоторым количеством неразложившейся соли, от которой её можно отделить кристаллизацией. Эта довольно трудоёмкая стадия исключается при применении способа Кастнера-Келлнера. В этом процессе используют бак, изготовленный из шифера и разделённый на три отсека шиферными перегородками, немного не достигающими до дна (рис. 1.53).

Дно покрывают слоем ртути. Разбавленный раствор едкого натрия вливают в средний отсек, а рассол – в два крайних отсека. Электролиз рассола идёт между графитовыми анодами и ртутью, которая служит катодом. Хлор образуется на аноде по реакции (1.231). На катоде протекает следующая реакция:



Амальгама натрия – это раствор натрия в ртути. В процессе электролиза электролизёр покачивают, благодаря чему амальгама перетекает с одной стороны электролизёра к другой. Этот способ позволяет получить чистый раствор гидроокиси натрия.

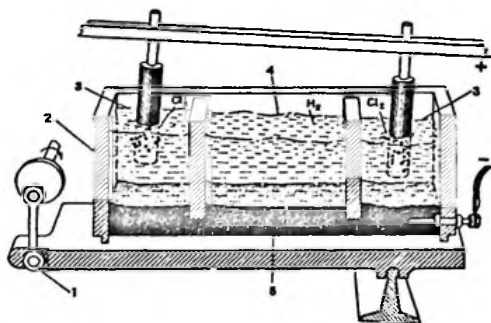


Рис. 1.53. Электролитическое получение гидроксида натрия и хлора:
 1 – качающий механизм; 2 – шиферный бак; 3 – рассол; 4 – вода и гидроксид натрия;
 5 – натрий, растворённый в ртути

Производство алюминия. Весь выпускаемый промышленностью алюминий получают электролитическим методом, разработанным и запатентованным в 1886 году американским изобретателем Чарлзом М. Холлом и независимо от него в том же году французским изобретателем П.Л.Т. Эру.

По этому способу футерованную углём железную ванну, которая служит катодом, заполняют электролитом – расплавом минерала криолита Na_3AlF_6 , в котором растворена окись алюминия Al_2O_3 (рис. 1.54). Окись алюминия получают из боксита путём его очистки.

Аноды в электролизёре изготавливают из угля. В результате пропускания электрического тока выделяется большое количество тепла, позволяющее поддерживать электролит в расплавленном состоянии примерно при 1000°C . Металлический алюминий накапливается на дне электролизёра в результате реакции на катоде:



На аноде протекает реакция с участием углерода электродов, который превращается в двуокись углерода по реакции:



Электролизёр работает при разности потенциалов на электродах, равной примерно 5 В.

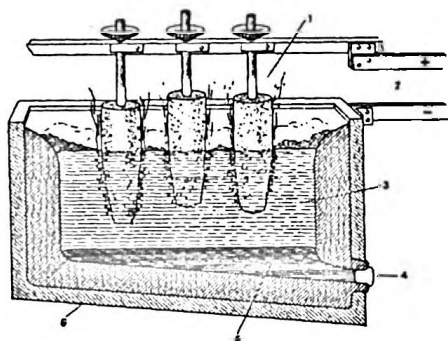
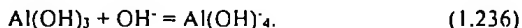


Рис. 1.54. Электролитическое получение алюминия: 1 – угольные электроды, расходуемые под действием выделяющегося кислорода; 2 – клеммы к источнику постоянного тока; 3 – окись алюминия, растворённая в расплавленном криолите; 4 – пробка; 5 – расплавленный алюминий; 6 – железный бак, футерованный углём (катод)

Боксит представляет собой смесь соединений минералов алюминия $[\text{AlHO}_2, \text{Al}(\text{OH})_3]$, содержащую некоторое количество окиси железа. Очистку боксита производят путём обработки его раствором NaOH , в котором гидроокись алюминия растворяется с образованием алюминат – иона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, а окись железа в раствор не переходит:



Раствор фильтруют и затем подкисляют двуокисью углерода, в результате чего реакция (1.236) идёт в обратном направлении с образованием HCO_3^- :



Затем выпавшую в осадок гидроокись алюминия обезвоживают прокаливанием; очищенную таким образом окись алюминия можно добавлять к электролиту.

ГЛАВА 1.9. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

1.9.1. Основные понятия

Химическая кинетика представляет собой учение о скоростях химических реакций, о факторах, определяющих эти скорости, а также о механизме химических реакций. Знание кинетических характеристик химических процессов имеет большое практическое значение, так как позволяет рассчитывать реакторы и другую различную химическую аппаратуру.

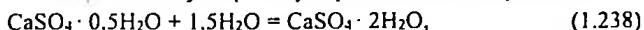
Простые вещества и химические соединения, вступающие в реакцию друг с другом, называются *исходными веществами*. Конечные вещества, возникшие в результате реакции, называются *продуктами реакции*. Вещества, появляющиеся в одних и исчезающие в других стадиях химического процесса, называются *промежуточными веществами*, а реакции образования и расходования этих веществ – *промежуточными реакциями*.

Гомогенной химической реакцией называется процесс, протекающий в одной фазе. *Гетерогенной реакцией* называется процесс, протекающий на поверхности раздела фаз. Любая реакция в растворе или реакция горения природного газа на воздухе будет гомогенной реакцией, реакция окисления SO_2 в SO_3 на твёрдом катализаторе – гетерогенной реакцией.

Если одна стадия сложной реакции – гомогенная, а другая – гетерогенная, то эта реакция называется *гомогенно-гетерогенной*. Примером такой реакции может служить получение KCl , которое состоит во взаимодействии газообразных водорода и хлора с образованием HCl , который далее реагирует с кристаллами KOH .

Различают *гомофазные* и *гетерофазные* процессы. Процессы, в которых исходные, промежуточные и конечные вещества образуют одну фазу, называют гомофазными. Гетерофазными называют процессы, где компоненты образуют две или три фазы.

Понятия гомогенности и гетерогенности нужно отличать от понятий гомофазности и гетерофазности. Например, реакция нейтрализации водного раствора щёлочи раствором кислоты является гомогенным и гомофазным процессом. Реакция взаимодействия газообразных HCl и NH_3 с образованием кристалликов (дыма) NH_4Cl относится к гомогенно-гетерофазным процессам. Процесс образования гипса из полугидрата сульфата кальция по реакции



где участники реакции образуют три фазы, и реакция идёт на поверхности раздела фаз, относится к гетерогенным гетерофазным.

Скорость химической реакции является важнейшей количественной характеристикой химического взаимодействия (химической реакции). Различные реакции идут с различными скоростями. Причём скорость одной и также реакции меняется от условий её протекания – температуры, давления, концентраций. Скорость реакции зависит также от времени её протекания – для большинства реакций она уменьшается, для цепных реакций – увеличивается.

Согласно некоторым определениям скорость реакции характеризуется количеством вещества, вступающего в реакцию в единицу времени. Такое определение не является точным, поскольку в реакции участвует несколько химических соединений: исходные, промежуточные вещества и продукты реакции. Поэтому в химической кинетике принято говорить не о скорости химической реакции вообще, а о *скорости по некоторому компоненту*.

На практике имеют место реакции, протекающие в статических условиях и в потоке. Реакции в статических условиях протекают при постоянном объёме. Рассмотрим гомофазную реакцию



Скоростью реакции w_A по веществу A в момент времени t в статических условиях называется изменение количества вещества A в единицу времени в единице объёма или изменение концентрации вещества в единицу времени:

$$w_A = -dc_A/dt. \quad (1.240)$$

Скорость реакции всегда положительная величина, а производная dc_A/dt – отрицательная, так как концентрация исходного вещества с течением времени уменьшается (рис. 1.55). Поэтому в правой части уравнения (1.238) указан знак минус.

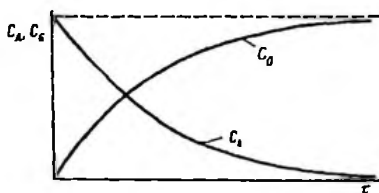


Рис. 1.55. Зависимость концентрации c_A исходного вещества и концентрации c_G продукта реакции от времени

Скорость реакции w_B по веществу В равна:

$$w_B = -dc_B/dt. \quad (1.241)$$

Между скоростями w_A и w_B существует соотношение:

$$1/a(w_A) = 1/b(w_B), \quad (1.242)$$

где a и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции (1.239).

Скорость реакции может быть выражена также по изменению концентрации продукта реакции. Например, скорость реакции w по веществу G в уравнении реакции (1.239) можно определить по уравнению:

$$w_G = dc_G/dt. \quad (1.243)$$

Производная dc_G/dt положительная, так как с течением времени концентрация продукта c_G увеличивается (рис. 1.55).

Скорость реакции зависит от ряда факторов. При заданных внешних условиях, к которым относится температура, давление и среда, в которой совершается процесс (растворитель, катализатор и т.п.) скорость является функцией концентрации реагирующих веществ. Скорость реакции w равна разности скоростей прямой w_1 и обратной w_2 реакций:

$$w = w_1 - w_2. \quad (1.244)$$

Такие реакции называются обратимыми. Если скоростью обратной реакции пренебречь, то такие реакции называются необратимыми.

Скорость необратимой реакции, протекающей в статических условиях, обычно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в соответствующих степенях. Например, скорость реакции между веществами А и В можно записать в виде уравнения

$$w = k \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}, \quad (1.245)$$

где k – константа скорости реакции;

n_1 – порядок реакции по веществу А;

n_2 – порядок реакции по веществу В.

Сумма ($n_1 + n_2$) называется *порядком реакции*.

Если $c_A=c_B=1$, то $w=k$. Таким образом, константа скорости химической реакции равна скорости реакции, если концентрации реагирующих веществ равны единице; её называют иногда удельной скоростью реакции.

Химическая реакция, протекающая в одну стадию, называется *элементарной или простой реакцией*. В элементарной реакции показатели в степени в уравнении (1.254) равны стехиометрическим коэффициентам.

Правило, выраженное уравнением (1.254), называется основным постулатом химической кинетики. Для элементарных реакций оно было установлено Гульдбергом и Вааге (1864-1867) и называется *законом действующих масс в химической кинетике*.

В химической кинетике химические реакции разделяются или по признаку молекулярности, или по признаку порядка реакции.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется акт химического превращения.

К мономолекулярным реакциям относятся реакции термического распада одной молекулы на атомы:



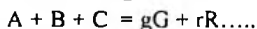
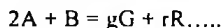
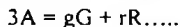
одной молекулы на две молекулы:



К бимолекулярным реакциям относятся такие реакции, в которых элементарный акт осуществляется при столкновении двух одинаковых или разных молекул:



Тримолекулярные реакции могут быть трёх видов:



В отличие от молекулярности реакции, порядок реакции определяется по уравнению, выражающему зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Не осложнённые какими-либо побочными процессами элементарные мономолекулярные реакции являются реакциями первого порядка, бимолекулярные – второго порядка и тримолекулярные – третьего порядка. Различные осложнения в ходе химических реакций вызывают отклонения от такого совпадения. Так, например, при протекании элементарной необратимой реакции бимолекулярной реакции между веществами А и В в статических условиях молекулярность совпадает с порядком реакции ($n=2$). Но если вещество В находится в избытке по сравнению с веществом А и его

концентрацию в ходе реакции можно считать постоянной, то процесс протекает по кинетическому уравнению реакции первого порядка.

Для сложных реакций совпадение между молекулярностью и порядком реакции является исключением.

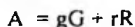
Совокупность всех стадий, из которых складывается процесс превращения исходных веществ в конечные продукты, называется механизмом химической реакции.

В многостадийных реакциях общая скорость процесса определяется стадией с самой малой скоростью. Такая стадия называется *лимитирующей*. Выявление лимитирующей стадии в сложной многостадийной реакции – одна из важнейших задач химической кинетики.

1.9.2. Кинетика необратимых реакций простых типов, протекающих в статических условиях

Реакциями простых типов называются реакции, скорость которых выражается степенной функцией с целыми показателями степени над концентрацией исходных веществ.

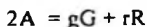
Для реакции первого порядка:



скорость w согласно (1.240) и (1.241) выражается уравнением:

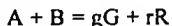
$$w_A = -dc_A / dt = kc_A. \quad (1.250)$$

Для реакции второго порядка типа:



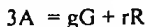
$$w_A = -dc_A / dt = kc_A^2. \quad (1.251)$$

Для реакции второго порядка типа:



$$w_A = -dc_A / dt = -dc_B / dt = kc_A \cdot c_B. \quad (1.252)$$

Для реакции третьего порядка типа:



$$w_A = -dc_A / dt = kc_A^3. \quad (1.253)$$

Определим константу скорости, время, за которое прореагирует определенное количество вещества, и другие кинетические величины для реакций первого, второго и третьего порядка.

Для реакций первого порядка используем уравнение (1.250), представив его в виде:

$$k dt = -dc_A / c_A dt. \quad (1.254)$$

Интегрируя левую часть уравнения (9.17) в пределах от 0 до τ и правую часть уравнения в пределах от c_0

$$k\tau = \ln c_0 / c; \quad (1.255)$$

$$k = 2.303 / \tau \cdot \lg c_0 / c; \quad (1.256)$$

$$c = c_0 \cdot e^{-k\tau}. \quad (1.257)$$

где c_0 — начальная концентрация вещества, отвечающая моменту времени, равному нулю:

c — концентрация вещества к моменту времени τ .

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерности сек^{-1} , мин^{-1} , ч^{-1} . Величина, обратная константе скорости реакции первого порядка, имеет размерность времени и называется *средней продолжительностью жизни отдельной частицы*.

Для характеристики скорости реакции первого порядка наряду с константой скорости часто пользуются так называемым временем полураспада $\tau_{1/2}$, равным промежутку времени, в течение которого реагирует (или распадается) половина взятого количества вещества.

Из уравнения (1.257) при $c=0,5c_0$ получаем для времени полураспада $\tau_{1/2}$ реакции первого порядка выражение:

$$\tau_{1/2} = 0.6932 / k \quad (1.258)$$

Время полураспада не зависит от количества или концентрации исходного вещества и обратно пропорционально константе скорости реакции.

На рис. 1.56 представлены кривые, показывающие уменьшение во времени количества нераспавшегося вещества, разлагающегося по реакции первого порядка (значения на кривых k — константы скорости).

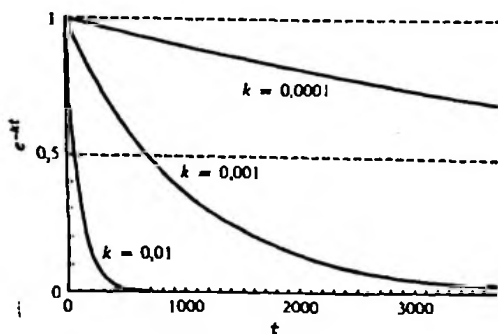


Рис. 1.56. Уменьшение во времени количества нераспавшегося вещества

Легко заметить, что ординаты каждой кривой снижаются на половину первоначального значения за каждый последующий постоянный интервал времени.

Периодом полураспада пользуются широко при изучении скоростей процессов радиоактивного распада, поскольку эти процессы аналогичны мономолекулярным реакциям в том отношении, что единичный акт превращения состоит в обоих случаях в распаде одной частицы (атома или молекулы) на несколько новых частиц. Указанную аналогию можно иллюстрировать следующими примерами:

$$I_2 = I + I \text{ (химическая реакция);} \quad (1.259)$$

$${}_{88}\text{Ra}^{226} = {}_{86}\text{Rn}^{222} + {}_2\text{He}^4 \text{ (радиоактивный распад).} \quad (1.260)$$

Пример 1.26. Период полураспада ${}_{88}\text{Ra}^{226}$ равен 1590 лет. Чему равно значение константы скорости реакции распада? Какая часть радия распадётся за один год? Для решения используем формулу (1.258), откуда $k=0,6932/1590=0,000436 \text{ год}^{-1}$. Следовательно, значение константы скорости равно $k = 4,36 \cdot 10^{-4} \text{ лет}$. Для решения второго вопроса используем формулу (1.257): $c = c_0 e^{-kt}$. Предварительно экспоненциальный член, входящий в уравнение разложим в степенной ряд:

$$e^{-kt} = 1 - kt + 0 / 5k^2 t^2 - \dots$$

Для небольших значений t можно ограничиться только линейным членом. Тогда $e^{-kt} = 1 - kt = 1 - 0,000436 \text{ год}^{-1} \cdot 1 \text{ год} = 0,999564$. Следовательно, за год останется (в %) $c = c_0 \cdot e^{-kt} = 100 \cdot 0,999564 = 99,9564\%$ радия. Распадётся: $100 - 99,9564 = 0,0436\%$ радия.

Для реакции второго порядка типа $2A \xrightarrow{k} gG + rR$ после интегрирования уравнения (1.251) получаем:

$$k = 1/t \cdot (c_0 - c) / c_0 \cdot c. \quad (1.261)$$

Для реакции второго порядка типа $A+B \xrightarrow{k} gG+rR$ после интегрирования уравнения (1.254) получаем:

$$k = 2,3/\tau(c_{01} - c_{02}) \cdot \lg[c_{02}(c_{01} - x) / c_{01}(c_{02} - x)]. \quad (1.262)$$

Размерность константы скорости второго порядка обычно выражают л/моль·сек.

Для реакции третьего порядка типа $3A \xrightarrow{k} gG + rR$ после интегрирования уравнения (1.257) получим:

$$k = 1/\tau \cdot (c_0^2 - c^2) / 2c_0^2 c^2. \quad (1.263)$$

Размерность константы скорости реакции третьего порядка
 $л^3 \cdot моль^{-2} \cdot сек.$

1.9.3. Способы определения порядка реакции

Порядок химической реакции может быть определён несколькими способами.

1. Метод подстановки. По этому способу экспериментальные данные для концентрации реагирующих веществ в разные моменты времени протекания реакции подставляют в кинетические уравнения реакций первого, второго и третьего порядков и определяют, которое из них приводит к практически постоянному значению константы скорости реакции.

2. Графический метод. Перепишем вышеперечисленные уравнения в виде:

$$\lg c_0 - \lg c = k\tau / 2.303; \quad (1.264)$$

$$1/c - 1/c_0 = k\tau; \quad (1.265)$$

$$\lg c_1 / c_2 - \lg c_{01} / c_{02} = (c_{01} - c_{02}) \cdot k\tau / 2.303; \quad (1.266)$$

$$1/c^2 - 1/c_0^2 = 2k\tau. \quad (1.267)$$

По экспериментальным данным с n и τ строят графики в координатах $\lg c - \tau$; $1/c - \tau$; $\lg c_1 / c_2 - \tau$; $1/c^2 - \tau$. Каждое кинетическое уравнение даёт прямую линию только в соответствующих координатах. Если, например, опытные точки расположились на прямой линии в координатах $\lg c - \tau$, а на других графиках получились кривые, это указывает на то, что рассматриваемая реакция протекает по кинетическому уравнению первого порядка. По угловому коэффициенту этой прямой можно определить константу скорости реакции.

Пример 1.27. Исследования по определению кажущегося порядка реакции по одному из реагентов при выщелачивании руды ведут при постоянном числе оборотов мешалки, соответствующем кинетическому режиму. Экспериментально определяют зависимость степени извлечения ценного компонента (E) от продолжительности процесса выщелачивания (τ) для нескольких (4-6) значений концентраций данного реагента при постоянных температуре и концентрациях остальных реагентов (рис. 1.57). По тангенсу угла наклона касательных определяют начальные скорости выщелачивания для каждой температуры и строят зависимость в координатах $\lg dE / d\tau - \lg C_0$ (рис. 1.58). Кажущийся порядок реакции по реагенту (n) определяют из соотношения $\lg \beta = n$.

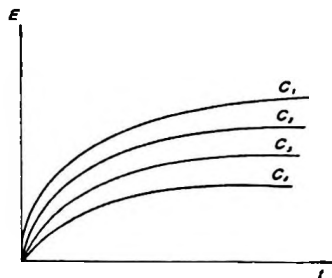


Рис. 1.57. Зависимость степени извлечения от продолжительности выщелачивания при различных концентрациях реагента ($C_1 < C_2 < C_3 < C_4$)

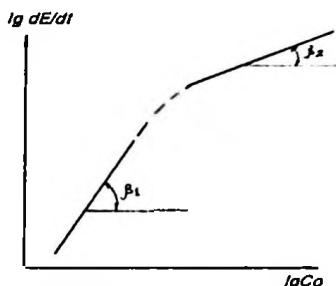


Рис. 1.58. Зависимость логарифма начальной скорости

1.9.4. Влияние температуры на скорость реакции. Энергия активации. Уравнения Аррениуса

Скорость химической реакции сильно изменяется с изменением температуры. С повышением температуры она растёт и лишь у некоторых многостадийных реакций уменьшается. Температурная зависимость скорости реакции в основном определяется изменением константы скорости реакции. Примером увеличения константы скорости реакции с температурой может служить процесс разложения HI на водород и йод:

t, °C	398	508	600	700
k · 10 ³ , ссек ⁻¹	0.21	40	625	8300

Для приблизительной оценки влияния температуры на скорость реакции в небольшом температурном интервале и при сравнительно низких температурах может служить правило Вант-Гоффа, согласно которому повышение температуры на 10°C увеличивает скорость гомогенной химической реакции в 2-4 раза:

$$\gamma = k_{t+10} / k_t = 2-4. \quad (1.268)$$

где γ – температурный коэффициент скорости химической реакции.

Правило Вант-Гоффа – приближённое, так как температурный коэффициент γ изменяется с температурой.

Более точную зависимость скорости химической реакции от температуры экспериментально установил Аррениус, который ввёл в химическую кинетику понятие *энергии активации*. Остановимся на этом подробнее.

Реакция между молекулами может произойти только в случае столкновения их друг с другом. Исследования показали, что не всякое столкновение между способными вступать в реакцию молекулами сопровождается химическим взаимодействием между ними. Число эффективных столкновений, т.е. таких, которые приводят к химическому взаимодействию, составляет обычно лишь небольшую часть общего числа столкновений.

Как известно, различные молекулы одного и того же вещества движутся при данной температуре с различными скоростями. На рис. 1.59 представлено распределение молекул газа по скоростям при двух абсолютных температурах: $T = 273\text{K}$ (сплошная линия) и $T = 373\text{K}$ (пунктирная линия).

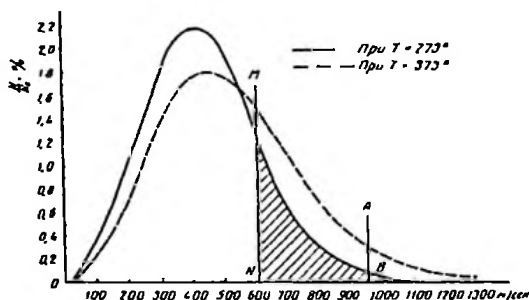


Рис. 1.59. Распределение молекул по скоростям

По оси абсцисс отложены значения скоростей молекул в м/сек, по оси ординат — процентное содержание молекул, обладающих данной скоростью, по отношению к общему числу молекул. Из приведённых зависимостей видно, что число молекул, имеющих очень малые и очень большие скорости, относительно невелико. Так, например, при $T=273\text{K}$ число молекул, имеющих скорость 100 м/сек, составляет примерно 0,4% от общего числа; число молекул, скорость которых равна 950 м/сек, составляет около 0,1%. Наибольшее число молекул при $T=273\text{K}$ имеют скорости в пределах 350-450 м/сек.

При повышении температуры скорости движения молекул увеличиваются; это находит своё отражение в том, что кривая при $T=373\text{K}$ сдвинута по отношению к кривой для температуры $T=273\text{K}$ вправо, т.е. в сторону больших скоростей. При $T=373\text{K}$ число молекул с малыми скоростями меньше, чем при $T=273\text{K}$, тогда как число молекул с большими скоростями больше там, где выше температура.

В соответствии с различными скоростями движения отдельные молекулы вещества обладают различным запасом кинетической энергии: чем больше скорость движения молекулы, тем больше её кинетическая энергия. Разделив общий запас энергии молекул газа на число всех молекул, получим величину средней энергии молекул при данной температуре.

Столкновение между молекулами может быть эффективным только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают определённым избытком энергии по сравнению со средней энергией молекул для данной температуры.

Избыточная по сравнению со средней величиной энергия молекул, необходимая для химического взаимодействия между ними, называется энергией активации. Другими словами, энергия, необходимая для активирования исходных молекул, называется энергией активации.

Каждая реакция характеризуется определённой величиной энергии активации, зависящей от природы реагирующих молекул. Если энергия активации реакции невелика, то это значит, что химическое взаимодействие между сталкивающимися молекулами будет происходить при наличии у них даже небольшого количества избытка энергии по сравнению со средним значением. В этом случае реакционноспособными являются все молекулы, избыток энергии которых равен или больше энергии активации.

Очевидно, чем меньше избыток энергии, необходимый для химического взаимодействия между молекулами (а этот избыток и есть энергия активации), тем большее число молекул из общего числа обладает энергией, достаточной для взаимодействия. Следовательно, *чем меньше энергия активации, тем больше число эффективных столкновений, тем больше скорость реакции.*

Рассмотрим в качестве примера две реакции с различными энергиями активации. Допустим, что энергия активации одной реакции соответствует тому значению энергии, которым обладают молекулы, скорость движения которых равна 600 м/сек . Это значит, что в реакцию будут вступать как те

молекулы скорость которых равна 600 м/сек, так и те, скорость которых больше 600 м/сек; число таких молекул равно площади, лежащей под кривой вправо от линии MN (рис. 1.59).

Теперь допустим, что энергия активации другой реакции больше, чем первой реакции, и соответствует, например, тому значению энергии, которым обладают молекулы, движущиеся со скоростью 950 м/сек. В этом случае в реакцию будут вступать только те молекулы, скорость которых равна или больше 950 м/сек; число таких молекул равно площади, лежащей под кривой вправо от линии АВ (рис. 1.59).

Ясно что число молекул, столкновения между которыми эффективны, т.е. сопровождаются химическим взаимодействием, в первом случае, т.е. при малой энергии активации, значительно больше, чем во втором случае, следовательно, скорость первой реакции значительно больше скорости второй реакции. Очевидно, что *из двух рассматриваемых реакций (если их проводить при одинаковых условиях) с большей скоростью идёт та реакция, которая характеризуется меньшей величиной энергии активации.*

Как правило, реакции с энергиями активации менее 10 ккал/моль (41,8 кДж/моль) при обычных температурах протекают очень быстро, а с энергиями активации более 30 ккал/моль (125,4 кДж/моль) — очень медленно.

От величины энергии активации зависит также температурный коэффициент скорости реакции. Значениям его 2, 3 и 4 при обычных температурах соответствует энергия активации 14, 21 и 28 ккал/моль.

Скорость реакции, зависящая от энергии активации, может быть увеличена путём увеличения запаса энергии молекул. Одним из способов увеличения энергии молекул, является повышение температуры. Зависимость скорости химической реакции от температуры установил шведский учёный Сванте Аррениус в 1889 г., предложивший уравнения

$$k = B \cdot e^{-E/RT}, \quad (1.269)$$

$$\ln k = -E/RT + \ln B, \quad (1.270)$$

где k — константа скорости;

B — предэкспоненциальный множитель, учитывающий число соударений молекул и другие факторы;

E — энергия активации.

Из уравнения 1.270 видно, что $\ln k$ является линейной функцией $1/T$, причём наклон прямой равен $-E/R$

$$\ln k / d(1/T) = -E/R. \quad (1.271)$$

Экспериментальные значения k для реакции между H_2 и I_2 в температурном интервале 550-800K приведены на рис. 1.60.

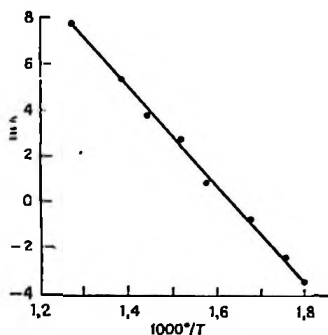


Рис. 1.60. График экспериментально установленной зависимости между логарифмом константы скорости реакции k и $1/T$: $[k] = \text{л/моль} \cdot \text{с}$

Дифференцируя уравнение 1.270 по T , получим следующее выражение для температурного коэффициента скорости реакции k :

$$d \ln k / dT = E / RT^2. \quad (1.272)$$

Пример 1.28. Экспериментальная зависимость для скорости реакции между водородом и йодом приведённая на рис. 1.60, имеет наклон -21,6 в указанных единицах. Чему равна энергия активации для данной реакции? Если по оси x вместо $1000/T$ отложить $1/1000$, то наклон линии будет равен $d \ln k / d(1/T) = -21,6 \cdot 1000 = -21600$ град. Из уравнения 1.271 (6) видно, что $-E/R = -21600$ град. следовательно $E = 21600 \text{ град} \cdot R = 21600 \text{ град} \cdot 8,315 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль} = 180 \text{ кДж/моль}$.

Формула (1.269) показывает, что чем больше энергия активации реакции, тем больше отрицательный показатель числа $e^{-E/RT}$, тем меньше само число, тем меньше и константа скорости.

Из формулы (1.269) также видно, что с повышением температуры константа скорость реакции увеличивается.

Взаимосвязь теплового эффекта реакции и энергии активации реакции иллюстрирует рис. 1.61. Определяемая разностью энергий начальных и конечных продуктов, теплота реакции от энергии активации не зависит.

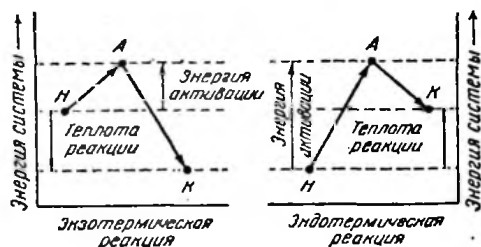


Рис. 1.61. Зависимость теплового эффекта реакции от энергии активации для экзотермической (а) и эндотермической (б) реакций

Для осуществления реакции каждая пара молекул должна пройти через конфигурацию (Б на рис. 1.62), которая является промежуточной между начальной А и конечной В конфигурациями. Такая конфигурация называется активированным комплексом.

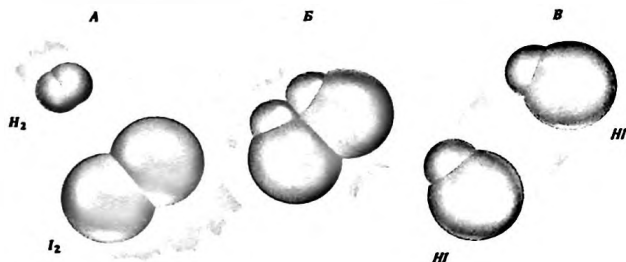


Рис. 1.62. Механизм реакции между водородом и йодом, приводящий к образованию йодистого водорода

На рис. 1.63 схематически показано изменение энергии, сопровождающее реакцию. Для образования активированного комплекса из молекул исходных реагентов необходима энергия активации E (прямой реакции). Анализ показывает, что энергия активации E_1 (обратной реакции) отличается от E (прямой реакции) на разность энтальпий исходных реагентов и продуктов реакции. Для рассматриваемой реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ эта разность энтальпий составляет $\Delta H = 10$ кДж/моль. Следовательно можно утверждать, что для обратной реакции $2HI = H_2 + I_2$ значение энергии активации $E_1 = 180 + 10 = 190$ кДж/моль.



Рис. 1.63. Схематическое представление изменений энергии, сопровождающих химическую реакцию. Максимум на кривой соответствует активированному комплексу

Катализ и энергия активации. Есть мнение, что катализаторы ускоряют реакции благодаря тому, что сближают реагирующие молекулы и удерживают их в положении, благоприятном для реакции. Однако об истинной природе каталитической активности известно ещё мало. Поэтому катализаторы подбирают преимущественно эмпирически.

Имеются экспериментальные данные, которые говорят о том, что некоторые катализаторы обладают структурой, которая обуславливает сильное взаимодействие с активированным комплексом и лишь слабое взаимодействие с исходными реагентами и продуктами реакции. Сильное взаимодействие с активированным комплексом приводит к снижению энергии активации, как показано на рис. 1.64 и, следовательно, к увеличению скоростей данной реакции.

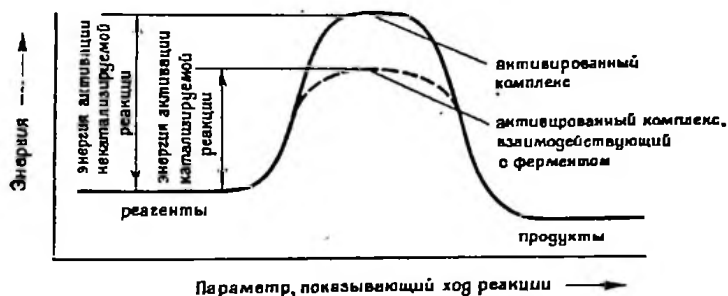


Рис. 1.64. Схема возможного влияния катализатора на уменьшение величины энергии активации для реакции и, следовательно, на увеличение скорости как прямой, так и обратной реакций

1.9.5. Кинетика гетерогенных процессов

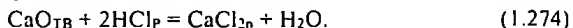
Гетерогенные процессы при нестационарной диффузии

Гетерогенные процессы – это процессы, протекающие на границе двух фаз. Примерами гетерогенных процессов в гидрометаллургии и геотехнологии могут служить процессы выщелачивания, сорбции и экстракции. Гетерогенные процессы при нестационарной диффузии – это процессы, идущие без перемешивания растворов. При нестационарной диффузии концентрация вещества в любой точке пространства меняется со временем.

Пусть твёрдое вещество $A_{тв}$ реагирует на поверхности с веществом в растворе B_r с образованием продукта реакции AB_p в растворе:



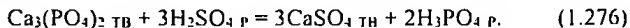
К такому типу реакций относится, например, реакция между твёрдой оксидом кальция и раствором соляной кислоты:



Процесс усложняется, если твёрдое вещество A_t реагирует на поверхности с веществом в растворе B_r с образованием твёрдого продукта реакции $C_{тв}$ и продукта реакции D_r в растворе:



К такому типу реакций относится реакция взаимодействия фосфата кальция с серной кислотой:



Процесс включает следующие стадии:

- 1) диффузионный перенос реагента к поверхности твёрдой фазы через слой жидкости, примыкающей к поверхности;
- 2) диффузионный перенос реагента через слой твёрдого продукта реакции;
- 3) химическую реакцию на поверхности твёрдого вещества (B);
- 4) диффузионный перенос растворённого вещества от поверхности реакции через слой вновь образовавшегося твёрдого продукта реакции;
- 5) диффузионный перенос растворённого продукта реакции через слой жидкости, примыкающий к поверхности твёрдой фазы.

Схематически модель процесса и все обозначения приведены на рис. 1.65.

В том случае, когда растворение протекает без образования новой твёрдой фазы (уравнения 1.273 и 1.274), стадии 3 и 4 исключаются.

Перенос вещества внутри фазы может происходить за счёт молекулярной диффузии либо путём конвекции, либо путём конвекции и молекулярной диффузии. Конвекцией называется перемещение всей среды в целом. Конвекция раствора на границе с твёрдой фазой может происходить из-за разной плотности раствора в объёме раствора и на границе твёрдого тела, что вызывается неодинаковой концентрацией или температурой раствора. Конвекцию можно создать также перемещением твёрдого тела в растворе или раствора вблизи поверхности твёрдого тела.

Диффузией (или молекулярной диффузией) называется перемещение молекул вещества в неподвижной среде под влиянием градиента концентрации. Скоростью диффузии называется количество вещества, проходящее через данное поперечное сечение в единицу времени.

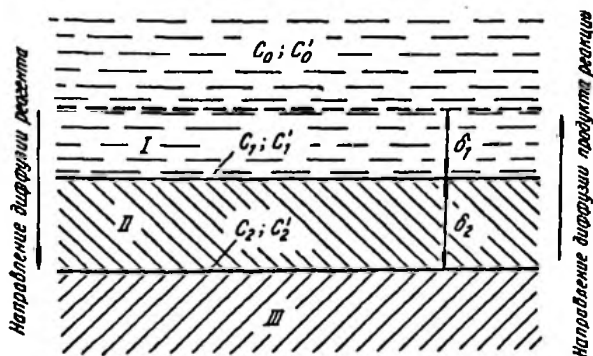


Рис. 1.65. Схематическое изображение гетерогенного процесса:

I — слой раствора, прилегающий к поверхности твёрдой фазы, толщина слоя δ_1 , II — слой твёрдого продукта реакции, толщиной δ_2 , III — непрореагировавшая часть; C_0 и C'_0 — соответственно концентрации реагента и продукта реакции в растворе; C_1 и C'_1 — концентрации реагента и продукта реакции на границе между твёрдой фазой и раствором; C_2 и C'_2 — концентрации реагента и продукта реакции на поверхности непрореагировавшей части

Количественно закономерности диффузии описываются двумя уравнениями Фика. Согласно первому уравнению Фика масса вещества dM , продиффундировавшего за время dt через элементарную поверхность S (нормальную к направлению диффузии), пропорциональна градиенту концентрации dc/dx этого вещества:

$$dM = -DSdt \cdot dc / dx, \quad (1.277)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$.

Знак «минус» показывает, что диффузионный поток направлен в сторону меньших концентраций.

Для скорости диффузии (удельного потока, j) первое уравнение Фика имеет вид:

$$j = M/S\tau = -D(dc / dx). \quad (1.278)$$

Считая, что в пределах внешнего диффузионного слоя концентрация реагента изменяется от C_0 до C_1 линейно (рис. 1.65), получим

$$j_1 = D_1 \cdot (C_0 - C_1) / \delta_1, \quad (1.279)$$

где D_1 – коэффициент диффузии реагента в растворе.

Скорость диффузии (удельный поток) реагента через слой продукта реакции (внутренний диффузионный слой) определяется аналогичным выражением:

$$j_2 = D_2 \cdot (C_1 - C_2) / \delta_2, \quad (1.280)$$

где D_2 – коэффициент диффузии реагента в слое продукта реакции.

Коэффициент диффузии прямопропорционально зависит от температуры согласно уравнению Стокса-Эйнштейна:

$$D = RT/N_A \cdot 1 / 3\pi\eta d, \quad (1.281)$$

где R – газовая постоянная, равная $8,3143 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}$;

N_A – число Авагадро, $6,02252 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$;

T – абсолютная температура, $^{\circ}\text{K}$;

η – динамический коэффициент вязкости среды, $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ или $\text{Па} \cdot \text{с}$;

d – диаметр частиц, м.

Если температурный коэффициент скорости химической реакции $\gamma_x = 2-4$ (т.е. при повышении температуры на 10° скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза), то температурный коэффициент скорости диффузионного процесса $\gamma_D = 1,1-1,4$ (т.е. для диффузионного процесса повышение температуры на 10° увеличивает скорость процесса всего в 1,1-1,4 раза).

Опыт подтверждает линейную зависимость $\lg D - 1/T$. При изменении температуры на 1°C коэффициент диффузии многих веществ меняется на 3-4%.

Второй закон (второе уравнение) Фика устанавливает связь между изменением концентрации вещества и скоростью потока, или описывает скорость обусловленного диффузией изменения концентрации, и носит название *дифференциальное уравнение конвективной диффузии*:

$$dC / d\tau = D(d^2c / dx^2). \quad (1.282)$$

Это уравнение выражает закон распределения концентрации вещества в движущейся стационарно среде при неустановившемся процессе массообмена. Скорость нестационарного гетерогенного процесса, лимитируемого линейной диффузией, также будет пропорциональна поверхности твёрдой фазы (S) и выражается уравнением:

$$v = dM / d\tau = S \cdot C_n \cdot (D / \pi) \cdot (1 / \tau). \quad (1.283)$$

1.9.6. Гетерогенные процессы при стационарной конвективной диффузии

Гетерогенные процессы при стационарной конвективной диффузии осуществляются в перемешиваемых растворах. В этих процессах поток жидкости движется относительно твёрдой поверхности. Поэтому задача состоит в изучении закономерностей переноса вещества в движущейся жидкости к поверхности твёрдого тела или от неё.

Первоначальные представления о массопередаче в слое жидкости, прилегающем к твёрдому телу, были разработаны на основании закономерностей растворения твёрдых тел.

А.Н. Цукарев (1891 г.) установил следующий закон растворения:

$$G = K(C_n - C_0) \cdot S, \quad (1.284)$$

где G – количество вещества, растворяющееся в единицу времени;

K – коэффициент пропорциональности;

C_n – концентрация насыщенного раствора у поверхности;

C_0 – концентрация в объёме раствора;

S – поверхность.

Нернст (1894 г.) показал, что коэффициент пропорциональности в уравнении (1.284) пропорционален коэффициенту диффузии D и обратно пропорционален некоторой постоянной δ , имеющей размерность длины, что приводит к выражению:

$$G = [D(C_n - C_0) \cdot S] / \delta. \quad (1.285)$$

По представлениям Нернста δ – толщина тонкого неподвижного слоя жидкости, прилегающего к поверхности.

Однако экспериментальными данными и расчётами было доказано, что неподвижного слоя у поверхности твёрдого тела нет.

Перенос частиц растворённого в жидкости вещества к поверхности обусловлен *конвективной диффузией*, т.е. двумя одновременно протекающими процессами:

1) молекулярной диффузией, вызываемой наличием разности (градиента) концентраций;

2) переносом вещества с потоком жидкости (конвекцией) как в направлении движения, так и перпендикулярно к нему.

Упрощённая схема конвективной диффузии приведена на рис. 1.66.

Допустим, что на поверхности твёрдого вещества вследствие быстрого протекания химической реакции концентрация реагента C равна 0, а вдали от поверхности $C=C_0$. В точке, а, расположенной от поверхности на расстоянии y_a , концентрация C_a определяется двумя одновременно идущими процессами:

$$1) \text{ подводом вещества с потоком жидкости (конвективным переносом):} \\ j_{\text{конв}} = v(C_0 - C_a), \quad (1.286)$$

где v – скорость потока жидкости;

2) отводом вещества от точки а к поверхности вследствие молекулярной диффузии:

$$j_{\text{мол}} = D(C_a - 0) / y_a. \quad (1.287)$$

При установившемся режиме ($C_a = \text{const}$)

$$j_{\text{конв}} = j_{\text{мол}}; C_a = C_0 / (1 + D / v \cdot y_a). \quad (1.288)$$

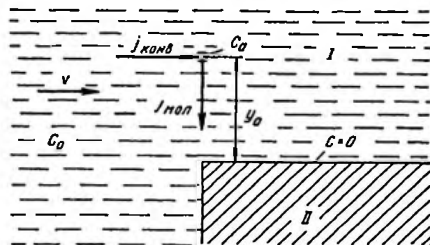


Рис. 1.66. Упрощённая схема конвективной диффузии:

I – раствор; II – твёрдое тело; C_0 и C_a – концентрации реагента в объёме раствора и в точке а; v – скорость раствора; $j_{\text{мол}}$ и $j_{\text{конв}}$ – поток молекулярной диффузии и конвективный поток

Поскольку в жидкостях коэффициенты диффузии вещества очень малы ($D=10^{-5}-10^{-6}$ см²/сек), то даже при очень большой скорости жидкости, $C_a \approx C_0$. Таким образом, во всём объёме жидкости, вплоть до расстояний порядка $10^{-4} - 10^{-5}$ см от поверхности твёрдого вещества, концентрация реагента одинакова. Лишь при меньших расстояниях от поверхности концентрация реагента резко снижается от C_0 до 0. Изменение концентрации от 0 до C_0 с увеличением расстояния от поверхности происходит нелинейно.

Однако для упрощения вводят понятие *эффективной толщины диффузионного слоя*, в пределах которого зависимость концентрации от расстояния до поверхности принимается линейной.

Эффективная толщина диффузионного слоя – это значение толщины прилегающего к поверхности слоя раствора δ_d , при подстановке которого в уравнение молекулярной диффузии $j_{\text{мол}} = D(C_0 - C_{\text{пов}}) / \delta_d$ (где $C_{\text{пов}}$ – концентрация на поверхности) величина потока получается равной действительной.

Эффективная толщина диффузионного слоя тем больше, чем меньше скорость жидкости и чем больше скорость жидкости (рис. 1.66) и чем больше коэффициент диффузии, вязкость раствора и расстояние, пройденное жидкостью вдоль твёрдой поверхности.

В случае, если твёрдое вещество представляет пластину, а движение жидкости осуществляется в ламинарном режиме ($Re \leq 2320$, где $Re = v d \rho / \eta$; Re – критерий Рейнольдса; v – скорость движения жидкости через диаметр d ; ρ – плотность жидкости; η – динамический коэффициент вязкости жидкости), эффективную толщину диффузионного слоя можно приближённо рассчитать по уравнению:

$$\delta_d \approx D^{1/3} (\eta / \rho)^{1/6} (x / v)^{1/2}, \quad (1.289)$$

где η – динамический коэффициент вязкости жидкости, Н·с/м² или Па·с;

ρ – плотность жидкости, кг/м³;

x – расстояние от края пластины, м.

1.9.7. Влияние температуры на гетерогенные процессы

При повышении температуры лимитирующая стадия и соответственно механизм гетерогенного процесса могут измениться. Это связано с разным характером зависимости константы скорости k_x химической реакции и константы скорости k_D диффузионного процесса от температуры и с разной величиной их температурных коэффициентов. Константа скорости химической реакции в соответствии с уравнением Аррениуса (1.269) имеет вид:

$$k_x = B \cdot e^{-E/RT}, \quad (1.290)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg k_x = \lg B - E_x / 2,3R \cdot 1/T, \quad (1.291)$$

где E_x – энергия активации химической реакции гетерогенного процесса.

Температурный коэффициент химической реакции в соответствии с выражением (1.268) составляет $\gamma_x = k_{i-10} / k_i = 2-4$.

Зависимость от температуры константы скорости диффузионного процесса определяется аналогичным выражением

$$k_D = B \cdot e^{-E_D/RT}, \quad (1.292)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg k_D = \lg B - E_D / 2,3R \cdot 1/T, \quad (1.293)$$

где E_D – энергия активации процесса диффузии.

Температурный коэффициент диффузионного процесса составляет $\gamma_D = k_2 \cdot 10 / k_1 = 1,1-1,4$.

Пусть при низкой температуре лимитирующая стадия гетерогенного процесса – химическая реакция (кинетическая область гетерогенного процесса). При повышении температуры константа скорости быстро увеличивается и, начиная с некоторой температуры, когда константа скорости химической реакции становится больше константы скорости процесса диффузии, лимитирующей стадией, становится диффузионный процесс (диффузионная область гетерогенного процесса). При этом происходит переход из кинетической области гетерогенного процесса в диффузионную область (рис. 1.67).

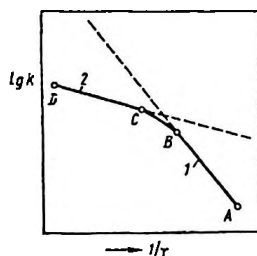


Рис. 1.67. Влияние температуры на константу гетерогенного процесса:

1 – кинетическая область; 2 – диффузионная область

При переходе из кинетической области в диффузионную наблюдается излом и изменение углового коэффициента. По величине углового коэффициента можно судить о механизме гетерогенного процесса. Если энергия активации, определённая из углового коэффициента, равна 5-20 кДж/моль, то процесс диффузионный (диффузионная область, прямая CD). Если энергия активации равна 50-200 кДж/моль, то имеем кинетическую область гетерогенного процесса (прямая AB). В промежуточной области (кривая CB) гетерогенный процесс лимитируется как диффузией, так и химическим процессом на границе фаз.

1.9.8. Признаки протекания гетерогенного процесса во внешнедиффузионной области

Если гетерогенный процесс протекает без образования новой твёрдой фазы, и скорость процесса лимитируется внешней диффузией, то закономерности определяются выражением:

$$j = D \cdot C_0 / \delta_d. \quad (1.294)$$

Анализ выражения (1.294) позволяет сформулировать следующие основные признаки протекания процесса во внешнедиффузионной области:

1. Скорость процесса зависит от скорости жидкости относительно поверхности твёрдых тел, так как $\delta_d = f(v)$ (см. уравнение 1.294), т.е. от скорости перемешивания твёрдой и жидкой фаз (рис. 1.68).

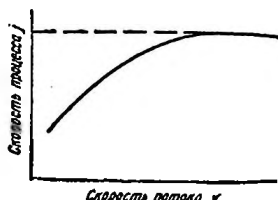


Рис. 1.68. Зависимость скорости гетерогенной реакции от скорости жидкости

2. Скорость процесса находится в линейной зависимости от концентрации реагента.

3. Скорость процесса относительно мало зависит от температуры.

Если гетерогенный процесс протекает с образованием новой твёрдой фазы, то диффузия через оболочку нового твёрдого продукта («внутренняя диффузия») может оказаться самой медленной стадией процесса. В этом случае говорят, что процесс протекает во внутредиффузионной области и основными признаками его являются:

1. Снижение удельной скорости образования нового продукта при увеличении продолжительности процесса.

2. Скорость процесса прямопропорциональна концентрации реагента.

3. Скорость сравнительно мало зависит от температуры.

Зависимости скорости от концентрации реагента и температуры одинаковы для внешнедиффузионной и внутредиффузионной областей протекания процесса.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Предмет и задачи коллоидной химии. Краткая история развития коллоидной химии как науки

Коллоидная химия – это физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений (Резиндер).

Коллоидная химия, будучи одной из важнейших физико-химических дисциплин, изучает свойства высокодисперсных гетерогенных систем на основе поверхностных явлений, а также физико-химические свойства высокомолекулярных соединений и их растворов (Жуков).

Изучение законов и закономерностей при переходе от химических веществ и предельных систем к реальным телам и материалам и составляет предмет коллоидной химии. Коллоидную химию можно назвать химией реальных тел.

Современная коллоидная химия превратилась в фундаментальную науку, которая определяет закономерности мира частиц, т.е. всех систем, в которых вещество находится в раздробленном состоянии.

«Вопросы коллоидной химии должны считаться передовыми и могущими иметь значение во всей химии и физике» (Менделеев).

Задачи коллоидной химии – прогнозирование направления и изучение особенностей протекания физико-химических процессов в дисперсных системах.

Коллоидная химия использует особые методы исследования, как электронная микроскопия, ультрамикроскопия, ультрацентрифугирование, электрофорез, нефелометрия и др.

Быстрое развитие химии коллоидов обусловлено большим значением изучаемых этой наукой явлений для самых различных областей человеческой практики. Такие, казалось бы, совершенно различные вопросы, как жизненные процессы в организмах, образование в природе некоторых минералов, флотация минеральных частиц, урожайность почв,

возникновение гроз и т. д., оказываются тесно связанными с коллоидным состоянием вещества.

Коллоидная химия служит также основой ряда промышленных производств (молочных продуктов, резины, искусственного волокна, флотации, осветления суспензий, электроочистки газов и др.).

Краткая история развития коллоидной химии. Коллоидные системы начали изучать в середине 19 века. В 1845 г. итальянский ученый Франческо Сельми установил, что некоторые нерастворимые в воде вещества (например, AgCl , S , берлинская лазурь), в определенных условиях растворяются, образуют однородные растворы, выпадение осадка не сопровождается изменением температуры, т.е. аномальное поведение вещества. Он назвал их псевдорасторами. Позднее они по предложению К. Негели получили название «золь». В 1857 году М.Фарадей открыл отличительный признак псевдорастворов – рассеяние света.

Основоположником коллоидной химии считается английский ученый Томас Грэм. Он изучил растворы Сельми и установил (1861 г.), что они отличаются от хорошо растворимых в воде соединений. Эти соединения в растворе образуют не кристаллические, а рыхлые аморфные осадки, диффундируют медленно, не проходят через полупроницаемые мембраны с отверстиями молекулярного размера. Это указывало на большой размер частиц таких соединений. Растворы и вещества, которые их образуют, Грэм назвал коллоидами (от гр. *kolla* – клей + *eidos* вид), т.к. он проводил эксперименты с желатиной, растворы которой используют в качестве столярного клея и считал, что клей является одним из представителей этих соединений. Одним из недостатков высказанных концепций Т. Грэма было разделение им всех веществ на два мира. Грэм считал, что коллоиды по своей природе отличаются от обычных веществ и все вещества разделил на две группы – кристаллоиды (обычные вещества, кристаллизующиеся при насыщении раствора) и коллоиды (клееподобные вещества).

В начале XX века П.П. Веймарн (1907-1912 гг.) изучил около 200 веществ и показал, что одно и то же вещество может в одних условиях обладать свойствами кристаллоида, а в других – коллоида. Так, канифоль в спирте образует истинный раствор, а в воде – коллоидный раствор, или при растворении NaCl в воде образуется истинный раствор, а в бензоле – коллоидный. Таким образом, установлено, что правильнее говорить не о коллоидном веществе, а о *коллоидном состоянии вещества*.

В 1903 г. австрийский ученый Р. Зигмонди и немецкий ученый Г. Зидентопф сконструировали ультрамикроскоп, с помощью которого можно проводить прямые наблюдения за частицами коллоидного раствора.

Позднее (1907 г.) Ф.Ф. Рэлей, М. Смолуховский, А. Эйнштейн установили, что вещество коллоидных растворов находится не в виде отдельных молекул или ионов, а в виде скоплений – агрегатов молекул, названных мицеллами (от лат. *micella* крошка, крупинка). А. Эйнштейн и М. Смолуховский развили молекулярно-статистическую теорию броуновского движения коллоидных частиц и теорию флуктуаций. Ж.Б. Перрен, Т. Сведберг провели проверку данной теории, определив независимыми путями число Авогадро. В. Оствальдом в начале XX века достаточно полно было изучено влияние агрегативного состояния и дисперсности на свойства коллоидных объектов.

В 1920 году Н.П. Песковым были введены 2 понятия (вида) устойчивости дисперсных систем: агрегативная и седиментационная устойчивости. Теория строения двойного электрического слоя была развита в работах Х. Гельмгольца и Ж. Перрена (80-ые годы XX века), Г. Гуи и Д. Чапмена (1910 и 1913 гг.), О. Штерна (1924 г.) и позднее в середине XX века в работах А.Н. Фрумкина.

П.П. Веймарн детально изучал конденсационные методы образования лиозолов. Теорией образования аморфных и кристаллических частиц при синтезе коллоидных систем занимался В.А. Каргин. Ф.Ф. Рэлей, а позднее Л.И. Мандельштам, П. Дебай разработали основы теории светорассеяния на неоднородностях среды и успешно применяли эти концепции для анализа коллоидных систем. В 1908 г. Г. Фрейндлих сформулировал основные положения адсорбционной теории коагуляции. Б.В. Дерягин, А.Д. Ландау, Е. Фервей, Т. Овербек разрабатывали (1939-1943 гг.) и развивали физическую теорию коагуляции. Г. Кройтом предложена теория коагуляции ВМС.

Изучение пределов существования коллоидных частиц и систематизация их в отдельную область знания принадлежит Вильгельму Вольфангу Оствальду.

ГЛАВА 2.1. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1.1. Дисперсные системы, их классификация

Коллоидное состояние характеризуется определённой *дисперсностью* (раздробленностью или измельчённостью) вещества. Под дисперсностью (раздробленностью) вещества D понимается величина, обратная поперечному размеру вещества частицы d раздробленного вещества:

$$D = 1 / d, \text{ см}^{-1} \text{ или } \text{м}^{-1}. \quad (2.1)$$

Поскольку раздробленное вещество всегда находится в какой-либо среде, с которой она взаимодействует, свойства его нельзя рассматривать в отрыве от этой среды.

Фазой называют совокупность частей системы, тождественной по составу, физическим и химическим свойствам и отделённым от других частей системы поверхностью раздела. Следовательно, коллоидные или *дисперсные системы* состоят из двух фаз: *дисперсной фазы (диспергированное вещество)* – совокупности тонкораздробленных частиц, и *дисперсионной среды – гомогенного вещества, в котором дисперсная фаза распределена*, т.е. коллоидные системы являются гетерогенными. Дисперсная фаза и дисперсионная среда *составляют дисперсионную систему*. Таким образом, *коллоиды это не вещества, а гетерогенные системы, содержащие вещества в высокодисперсном состоянии*.

Таблица 2.1.

Классификация дисперсных систем в зависимости от размера частиц дисперсной фазы

Класс систем	Размер частиц дисперсной фазы			Дисперсность, $D, \text{ м}^{-1}$	Отдельные представители
	м	мкм	нм		
Грубодисперсные системы	более $1 \cdot 10^3$	более 10	более 10000	менее 10^4	Песчаные грунты
Среднедисперсные системы (суспензии промежуточной дисперсности)	$10^2 - 10^3$	0,1-10	100-1000	$10^5 - 10^7$	Пылевые грунты, эритроциты крови
Высокодисперсные системы или золи (собственно коллоиды)	$10^0 - 10^{-1}$	0,001-0,1	1-100	$10^7 - 10^9$	золи золота

Примечания: а) минимальный размер частиц дисперсной фазы определён и не может быть ниже 1 нм; б) размеры молекул, как правило, не превышают 1 нм (10^{-9} м); так, диаметр молекулы воды составляет 0,276 нм.

Понятие дисперсности мы будем применять лишь к крупным (относительно обычных молекул) частицам и макромолекулам. В соответствии с этим все дисперсные системы по размеру частиц можно классифицировать следующим образом (табл. 2.1):

В общем случае высокодисперсные системы называют *золями* (от немецкого «*sole*» – коллоидный раствор).

По характеру дисперсной среды дисперсионные среды различают *гидрозоли* (дисперсионная среда – вода), *органозоли* (дисперсионная среда – органическая жидкость), *аэрозоли* (газообразная среда). Аэрозолями являются дымы и туманы.

Грубодисперсные системы типа Т/Ж носят название *суспензий или пульп*, типа Ж/Ж – *эмульсий*, к типу Т/Г относятся *пыли* различного происхождения.

Ниже приведены примеры дисперсных систем с указанием наибольшего размера частиц дисперсной фазы (табл. 2.2):

Таблица 2.2

Примеры размеров частиц дисперсной фазы

Примеры дисперсной фазы	Размер
Песчаные грунты	50 мкм ($50 \cdot 10^3$ нм или $50 \cdot 10^{-4}$ см)
Хлебная мука высшего сорта	1-30 мкм ($1-30 \cdot 10^3$ нм или $1-30 \cdot 10^{-4}$ см)
Пылеватые грунты	1-50 мкм ($1-50 \cdot 10^3$ нм или $1-50 \cdot 10^{-4}$ см)
Эритроциты крови человека	7 мкм ($7 \cdot 10^3$ нм или $7 \cdot 10^{-4}$ см)
Вирус гриппа	1 мкм (1000 нм)-100 нм
Муть в природных водах	10-100 нм
Дым	30-40 нм
Золь Au (красный)	20 нм
Вирус ящура	10 нм
Золь Au (зародышевый)	5 нм
Тонкие поры угля	1-10 нм

Так как диаметр пор обычной фильтровальной бумаги составляет 25000-3000 нм (или 3-25 мкм), сквозь неё легко проходят частицы всех коллоидных растворов, но задерживаются песчаные и пылеватые грунты. То же относится и к «уплотнённым» фильтрам с диаметром пор до 1000 нм (1 мкм). Стекланные фильтры обычно имеют диаметр пор в интервале 100000-10000 нм, специальные фарфоровые и глиняные – до 100 нм. Последние уже полностью задерживают тонкие взвеси, но пропускают частицы коллоидных растворов. Помимо животных и растительных перепон, коллоидные частицы могут быть задержаны также искусственными плёнками некоторых

веществ (например, коллодия), служащими для изготовления так называемых ультрафильтров. Наиболее плотные ультрафильтры имеют диаметр пор до 1 нм и задерживают уже не только коллоидные частицы, но и большие молекулы истинных растворов.

Дисперсных систем много. Разобраться в их многообразии помогают коренные основные признаки, в частности агрегатное состояние диспергированной фазы и агрегатное состояние дисперсионной среды. Агрегатное состояние может быть жидким (Ж), твёрдым (Т) и газообразным (Г). В зависимости от агрегатного состояния диспергированного вещества и дисперсионной среды различают восемь групп коллоидных систем, указанных в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Классификация коллоидных систем в зависимости от агрегатного состояния диспергированного вещества и дисперсионной среды (по Оствальду)

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Название	Пример
Твёрдое вещество	Твёрдое вещество	Твёрдые золи (стеклозоли, кристаллозоли)	Рубиновое стекло
	Жидкость	-	-
	Газ	Твёрдые коллоидные пены	Пемза
Жидкость	Твёрдое вещество	Коллоидные растворы или золи	Коллоидный раствор золота, аквадаг, ойлдаг и др.
	Жидкость	Коллоидные эмульсии (эмульсонды)	Молоко, раствор желатины
	Газ	Коллоидные пены	Мыльная пена
Газ	Твёрдое вещество	Аэрозоли	Дым боевых веществ
	Жидкость	Туман	Атмосферный туман, туман серной кислоты

Дисперсные системы могут быть полидисперсными и монодисперсными. Если размер, определяющий дисперсность, у всех частиц одного и того же размера, то подобную систему называют *монодисперсной* (пыльца некоторых растений). Чаще встречаются *полидисперсные системы*, т.е. имеющие различный размер частиц дисперсной фазы (нити, волокна и др.). Шарообразная форма частиц трёхмерных тел характерна для *эмульсий*.

Раздробленность дисперсной фазы сообщает дисперсным системам особые качества, связанные в первую очередь с величиной поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Поэтому для сопоставления различных дисперсных систем поверхность раздела фаз S относят к единице массы дисперсной фазы m и получают *значение удельной поверхности $S_{уд}$* (в $\text{м}^2/\text{кг}$):

$$S_{уд} = S / m. \quad (2.2)$$

Монолитный кусок сахара массой 1 кг имеет поверхность всего $0,05 \text{ м}^2$. Сахарный песок той же массы содержит примерно $1,6 \cdot 10^6$ сахаринок диаметром 1 мм; удельная суммарная поверхность всех сахаринок составит $5 \text{ м}^2/\text{кг}$, т.е. в 100 раз больше. Если 1 кг сахара измельчить в сахарную пудру с диаметром частиц 15 мкм, то её удельная поверхность составит $500 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Итак, первая и очень важная особенность дисперсных систем заключается в *огромной площади поверхности раздела фаз*, которая в свою очередь определяется дисперсностью, т.е. размерами раздробленной дисперсной фазы.

Наиболее характерные свойства коллоидного состояния присущи *коллоидным растворам* или *золям*, именно они являются важнейшими и наиболее изученными среди коллоидных систем.

В зависимости от проявления сил межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз в коллоидных системах, последние разделяют на *лиофильные* и *лиофобные*. Для первых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой, а для вторых – слабое. Это взаимодействие приводит к образованию *сольватных (гидратных, если средой является вода) оболочек* из молекул дисперсионной среды вокруг дисперсной фазы и, как в обычных растворах, называется *сольватацией (гидратацией)*.

Подразделение коллоидов на лиофильные и лиофобные стремится оттенить лишь крайние случаи, между которыми может быть намечен ряд переходных коллоидов. Например, в ряду – гуммиарабик – желатина – кремневая кислота – окись железа – сернистый мышьяк – имеет место последовательное ослабление гидрофильного характера коллоидов и усиление гидрофобного. Кроме перечисленных, гидрофильными коллоидами являются окислы большинства металлов, белковые вещества и т. д. К гидрофобным коллоидам относятся сульфиды тяжёлых металлов и железа, свободные металлы и т.д.

Во многих случаях изменение отношения к воде того или иного вещества может быть достигнуто искусственно. Например, поверхность

стекла гидрофильна, но при взаимодействии стекла с некоторыми кремнийорганическими соединениями на поверхности образуется прочная гидрофобная плёнка. Подобная *гидрофобизация* находит широкое применение для придания водоотталкивающих свойств многим материалам (стеклу, бетону, бумаге, тканям и др.). С другой стороны, обработка сажи посредством раствора гипохлорита натрия (NaOCl) её обычная гидрофобность может быть изменена на гидрофильность.

2.1.2. Получение и очистка дисперсионных систем

Дисперсионные (или диспергационные) методы. Эта группа методов объединяет, прежде всего, механические способы – дробления, измельчения и истирания.

Работа, необходимая для диспергирования твёрдого тела, затрачивается на деформирование тела ($A_{\text{деф}}$) и образование новой поверхности раздела фаз ($A_{\text{нп}}$). Деформирование является необходимой предпосылкой разрушения твёрдого тела. Согласно П.А. Ребиндеру, работа диспергирования ($A_{\text{дис}}$) равна:

$$A_{\text{дис}} = A_{\text{деф}} + A_{\text{нп}} = kV + \sigma \cdot \Delta S, \quad (2.3)$$

где k – коэффициент, эквивалентный работе деформирования единицы объёма;

V – объём исходного твёрдого тела;

σ – поверхностное натяжение на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды;

ΔS – увеличение площади раздела фаз.

Уравнение (2.3) даёт возможность оценить затраты на диспергирование. Расчёты показывают, что для измельчения 1 тонны угля и получения угольной пыли с диаметром частиц 10 мкм необходимо около 2000 кДж энергии.

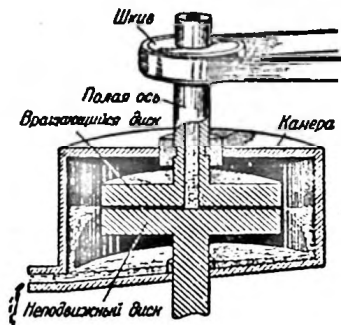
Снижение энергии диспергирования достигается сочетанием различных методов, например, измельчением путём истирания в жидкой среде. На этом принципе основана работа коллоидной мельницы.

При получении эмульсий также пользуются этим методом, растирая одну жидкость в другой путём их перемешивания.

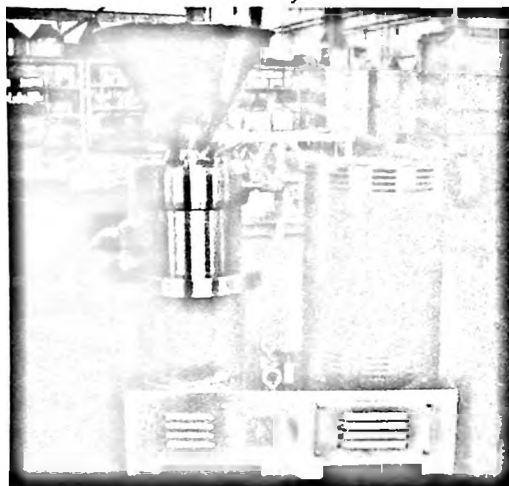
В лабораторной практике и промышленности для получения эмульсий методом диспергирования применяют коллоидные мельницы.

Схема основной рабочей части одной из конструкций коллоидной мельницы показана на рис. 2.1 (а), общий вид промышленной коллоидной мельницы представлен на рис. 2.1 (б).

Коллоидная мельница состоит из прочного металлического цилиндра (камеры), где размещаются два очень быстро (250 об/мин) вращающихся в противоположные стороны металлических дисков (иногда нижний диск устанавливают неподвижным, рис. 2.1) с небольшим зазором между ними.



а)



б)

Рис. 2.1. Коллоидная мельница: а – схема; б – общий вид

Заранее тонкоизмельчённый продукт совместно с жидкой фазой нагнетается насосом через отверстие в оси полого верхнего диска. Частицы взвеси попадают в зазоры между дисками. Здесь они размельчаются. Через отверстие внизу коллоидный раствор выходит из камеры. Одну и ту же порцию исходного материала повторно обрабатывают до достижения желаемой степени дисперсности. Коллоидные мельницы используют для приготовления графитовых смазок и карандашей, приготовления красок и медицинских веществ и т.д.

Перевести вещество в коллоидный раствор можно также путём механического очень тонкого распыления с использованием в качестве разбавителя (дисперсионной среды) нейтрального органического разбавителя. Например, органополимеры, серы, селена, теллура и различных металлов были получены с использованием тростникового сахара в качестве нейтрального разбавителя.

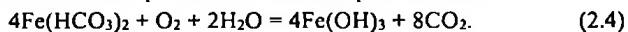
Конденсационные методы. В основе конденсационных методов лежат процессы возникновения новой фазы путём соединения молекул, ионов или атомов в гомогенной среде. Эти методы подразделяются на физические и химические.

Физическая конденсация осуществляется конденсацией из паров или заменой растворителя. Наиболее наглядным примером конденсации из паров является образование тумана. При понижении температуры в газовой фазе возникает новая, твёрдая фаза. Начинает образовываться туман или дым. Таким путём получают маскировочные аэрозоли, образующиеся при охлаждении паров ZnO .

Метод замены растворителя основан на изменении такого параметра системы как состав среды. Так, если в насыщенный молекулярный объём серы в этиловом спирте влить большой объём воды, то полученный раствор спирто-водной смеси оказывается пересыщенным. Пересыщение приведёт к агрегатированию молекул серы с образованием частиц новой фазы – дисперсионной.

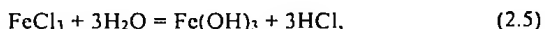
Химическая конденсация осуществляется за счёт химических реакций, которые могут протекать как в газообразной среде, так и в растворе.

Реакции гидролиза. В природе широко распространены процессы окисления и гидролиза гидрокарбоната железа, растворённого в гидротермальных водах, происходящие при выходе их в поверхностные зоны:



Получающийся золь гидроокиси железа придаёт красно-коричневую окраску природным водам и является источником ржавых отложений в нижних слоях почвы.

Практически при получении золей по способу гидролиза добавляют постепенно к воде разбавленный раствор соответствующей соли, например.

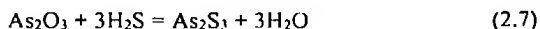


С помощью реакций гидролиза получают не только гидрозоли, но и аэрозоли. Если пар SiCl_4 привести в соприкосновение с водяным паром в воздухе, происходит реакция гидролиза:



Молекулы SiO_2 соединяются в мелкие твёрдые частицы, образующие дым.

Реакции двойного обмена. Для получения гидрозоля As_2S_3 к раствору As_2O_3 при перемешивании добавляют небольшими порциями сероводородную воду до появления жёлтой окраски жидкости. Нагревание в данном случае применять нельзя. Напротив, тёмно-бурый гидрозоль окиси железа готовят, добавляя по каплям разбавленный раствор FeCl_3 в кипящую воду:



Реакции окисления могут быть использованы для получения золы серы:



Реакции восстановления используются для получения золы золота, серебра и других металлов.

Золото, присутствующее в растворе в виде комплексов типа $[\text{AuCl}_2]^-$, легко восстанавливается до металла.

Если восстановление ведется в определенных условиях, образуется коллоидный раствор золота. Коллоидные растворы золота окрашены в красный, голубой или фиолетовый цвета в зависимости от среднего размера частиц золота и их формы; эти растворы известны с давних времен.



Рис. 2.2. Коллоидные растворы золота с номинальным размером частиц 5-50 нм

Для приготовления коллоидных растворов золота можно использовать целый ряд восстановителей, причем самыми первыми с этой целью применялись танин и фосфор; «питьевое золото» алхимиков, которому приписывали легендарное исцеляющее действие, получали восстановлением раствора золота в царской водке эфирными маслами. В настоящее время в качестве восстановителей обычно используют формальдегид и гидразингидрат. Практическое значение имеет «кассиев пурпур», который долгое время применяли для окраски глазури и стекла. Полагают, что «кассиев пурпур» представляет собой смешанный коллоид гидратированного оксида олова (IV) и золота, образующегося при восстановлении $[\text{AuCl}_4]^-$ хлоридом олова(II). При нагревании раствора, содержащего эти компоненты, образуется пурпурный или рубиново-красный осадок. Образование этого осадка – чувствительная проба на золото; так, пурпурная окраска наблюдается при прибавлении раствора, содержащего $[\text{AuCl}_4]^-$ в концентрации $10^{-8}\%$ г-ион/л, к насыщенному раствору хлорида олова (II) (рис. 2.2).

Коллоидное золото получают также при помощи высокотехнологичного *электроколлоидного* метода или электролиза, при котором очищенная (тройной деионизацией) вода пропускается над поверхностью чистого (0,999) золота, находящегося под током высокой частоты и высоким напряжением. Ионы золота с поверхности чистого золота переходят в воду, которая затем обрабатывается озоном (кислородом) и пропускается через мощное магнитное поле. В результате получается чистое золото в чистой воде. Электроколлоидный метод используют также для получения коллоидных растворов серебра – протаргола и колларгола – лекарственных препаратов. Для этого в сосуд с водой (рис. 2.3) погружают две серебряные палочки и соединяют их с источником постоянного электрического тока.

При включении тока между палочками возникает электрическая дуга. При этом развивается такая высокая температура, что серебро превращается в пар. Отдельные атомы серебра конденсируются в воде и собираются в коллоидные частицы. Чтобы вода в сосуде не закипела, дугу зажигают на короткий срок, а сосуд охлаждают льдом.

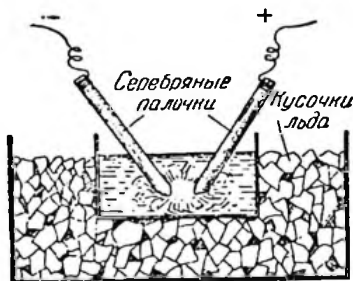


Рис. 2.3. Электроколлоидный метод получения коллоидного серебра

Иногда процесс образования коллоидных частиц может быть прослежен во времени (снята кинетика полимеризации). Например, если воздействовать на раствор жидкого стекла (Na_2SiO_3) раствором соляной кислоты, то образованная в результате реакции кремневая кислота (H_4SiO_4), в первое время представляет собой истинный раствор, который хорошо фильтруется через пергамент. При стоянии жидкости первоначальный молекулярный вес H_4SiO_4 , равный 96, постепенно увеличивался и через 5-6 дней превышал 1000.

Особенно легко коллоидные растворы образуют следующие вещества:

- 1) сульфиды мышьяка, сурьмы, олова, висмута, меди, ртути, никеля, цинка и кадмия;
- 2) окислы и гидроокиси железа и алюминия;
- 3) двуокиси кремния, германия, олова, титана и циркония; пятиокиси сурьмы и ванадия, а также трёхокиси молибдена и вольфрама;
- 4) благородные металлы: золото, платина, палладий и серебро;
- 5) некоторые тяжёлые металлы: ртуть, медь, висмут;
- 6) многие органические вещества, например, белок, крахмал и др.

Вещества, перечисленные в пунктах 1-3, настолько склонны к образованию золей, что при осаждении их из растворов необходимо создавать

особые условия: нагревание, присутствие электролита, иначе они частично или полностью останутся в растворе. Это особенно важно учитывать при осаждении этих веществ из концентрированных растворов.

Очистка дисперсионных систем. Получаемые тем или иным методом коллоидные растворы содержат, как правило, посторонние электролиты, оказывающие влияние на свойства этих растворов, в первую очередь на их устойчивость.

Метод очистки золь от электролитов, предложенный Грэмом, основан на применении мембраны, пропускающей ионы и небольшие молекулы истинно растворённых веществ, но задерживающий более крупные коллоидные частицы. Грэм назвал этот метод *диализом*, а служащий для этой цели прибор – *диализатором*.

В настоящее время в качестве мембраны используют мембрану, изготовленную из коллодия, раствора нитроцеллюлозы в спиртоэфирной смеси (изобретение А.В. Думанского).

На рис. 2.4 (а) показано устройство простого диализатора. Подлежащий очистки золь наливают в мешочек из коллодия, который помещают в сосуд, наполненный дистиллированной водой. Частицы истинно растворённых веществ диффундируют через мембрану в воду, которую время от времени меняют. Большим достижением в области диализа было изобретение электродиализа, представляющего собой сочетание обычного диализа с электролизом. На рис. 2.4 (б) показано устройство одного из более простых электродиализаторов.

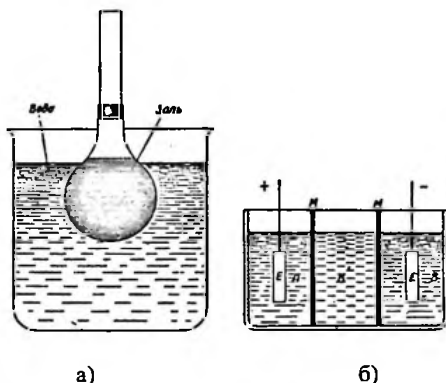


Рис. 2.4. Диализатор (а) и электродиализатор (б)

Сосуд прямоугольной формы разделён двумя вертикальными мембранами ММ на три отделения – А, К и В. Исходный золь помещают в среднее отделение К, оба крайних отделения заполняют водой. В отделения А и В опущены электроды Е, соединённые с источником постоянного тока. Под влиянием приложенной к электродам ЭДС ионы электролитов, содержащиеся в золе, перемещаются к противоположно заряженным электродам: катионы – в катодное пространство В, анионы – в анодное отделение А. Применение электролиза не только ускоряет процесс очистки, но и позволяет добиться более глубокой очистки золя от электролитов.

Для очистки дисперсных систем используют и метод *ультрафильтрации*. Этот метод основан на фильтровании коллоидной системы через мембраны под давлением или под вакуумом. Ультрафильтр можно изготовить, покрыв фильтровальную бумагу тонким слоем коллодия. Имеются также мембранные фильтры с различной пористостью. В отличие от обычных коллоидных фильтров их можно сушить, не нарушая пропускающей способности.

Для ультрафильтрации применяют специальные устройства, работающие преимущественно под вакуумом. На рис. 2.5 показана схема одного из таких устройств – ультрафильтр Гольдмана, в котором используется в качестве мембраны ацетат целлюлозы.

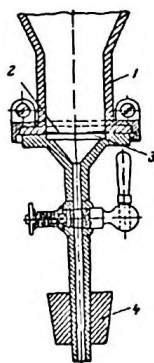


Рис. 2.5. Ультрафильтр Гольдмана:

- 1 – стеклянная воронка; 2 – мембрана из ацетата целлюлозы;
3 – пластинка из пористого стекла; 4 – резиновая пробка

Для фильтрования ультрафильтр Гольдмана укрепляют на колбе Бунзена, которую подсоединяют к вакууму.

2.1.3. Определение размеров частиц в дисперсионных системах. Седиментационный анализ

Для определения размеров частиц в грубодисперсных системах с размером частиц от 40 до 100 и более мкм широко используется *ситовый анализ*, основанный на использовании сит с определённым размером отверстий.

При необходимости определения размеров частиц размером менее 40 мкм (а в отдельных случаях и менее 70 мкм) и относительного содержания отдельных фракций в системе (различных классов крупности) выполняют *седиментационный (или дисперсионный) анализ* с построением кривой распределения частиц по размерам.

Взаимосвязь между скоростью осаждения круглой частицы в жидкости и размером этой частицы определяется законом Стокса

$$v = K_c \cdot d_p^2 \cdot g \cdot (\rho_m - \rho_{ж}) / \eta, \quad (2.10)$$

где v – скорость осаждения минеральной частицы в свободных условиях, м/с;

K_c – коэффициент, пропорциональный плотности минералов;

d_p – эквивалентный диаметр частицы, м;

g – ускорение свободного падения;

ρ_m – плотность минеральной p частицы, кг/м³;

$\rho_{ж}$ – плотность жидкости, кг/м³;

η – динамическая вязкость жидкости, Н · с/м².

Эта взаимосвязь скорости оседания частиц от их диаметра используется для определения распределения частиц по размерам. Раньше этот принцип измерения, известный как *седиментация*, требовал большой продолжительности измерения.

В современных лабораториях используют приборы, в основе которых заложен принцип действия, сканирующего фотоседиментографа. Этот принцип основывается на так называемом методе «fast-scanning» (быстрого сканирования). Управляемое компьютером фотометрическое устройство (рис. 2.6.) движется вверх вдоль седиментационной кюветы и измеряет оптическую плотность.

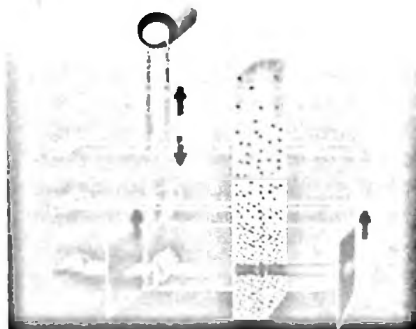


Рис. 2.6. Схема седиментационного анализа с помощью фотометрического устройства

В зависимости от высоты регистрируется изменение концентрации осаждающихся частиц в жидкости. Данные обрабатываются с помощью компьютерной программы, и по результатам рассчитывается гранулометрический состав частиц. Диапазон измерения размеров частиц руды от 0,5 мкм до 500 мкм. Время измерения составляет 3-10 мин.

Прибор (рис. 2.7.) состоит из ёмкой стеклянной кюветы (200 мл), которая с исследуемой суспензией частиц помещается в теплоизолированную измерительную камеру. Для диспергирования пробы имеется ультразвуковая ванна. Для представительного деления проб прибор снабжён ротационным конусным делителем проб. Компьютер служит для управления измерением, определения данных измерения и расчёта распределения частиц по размерам.

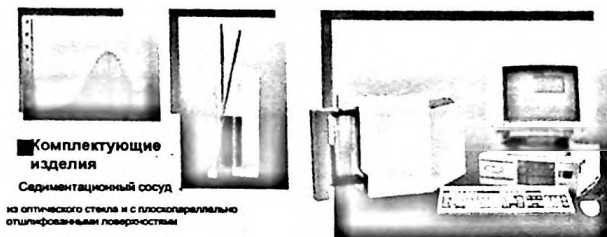


Рис. 2.7. Прибор для седиментационного анализа: слева — кривая распределения частиц по фракциям; в центре — седиментационный сосуд; справа — общий вид

Прибор применяется как для измерения распределения частиц по размерам, так и для быстрого анализа в промышленности при управлении технологическими процессами и контроле качества продукции.

Седиментационный способ определения распределения размеров частиц твёрдого материала в суспензии предполагает единую плотность пробы твёрдого материала.

Прибор позволяет проводить определение распределений частиц по размерам следующих органических и неорганических твёрдых материалов: пробы грунта и минералы; уголь и кокс; летучая зола; керамика; синтетические материалы и смолы; металлический порошок; цемент; графит и алмаз.

Градуйровка прибора производится с помощью стандартных испытательных порошков с размерами частиц от 0,35 мкм до 550 мкм.

ГЛАВА 2.2. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

2.2.1. Броуновское движение

В 1785 году нидерландский учёный Ян Ингенхауз (1730-1799) с помощью микроскопа открыл хаотичное движение частиц угольной пыли на поверхности этилового спирта, что позволяет считать его первооткрывателем того, что стало известно как Броуновское движение.

В 1828 году английский ботаник Роберт Броун (1773-1858) вторично открыл на примере цветочной пыльцы явление непрерывного беспорядочного движения взвешенных в жидкости частиц. При дальнейшем изучении этого явления было установлено, что это движение безостановочно, проявляется всегда одинаковым образом, неизменно во времени. Крупные частицы смещаются незначительно, для более мелких характерна сложная траектория.

Гуи (1888 г.) и Экснер (1900 г.) предположили, что броуновское движение имеет молекулярно-кинетическую природу, т.е. является следствием теплового движения молекул.

Итак, броуновское движение – это непрерывное, хаотическое и равновероятностное для всех направлений движение высокодисперсных частиц, взвешенных в жидкости или в газе, за счёт воздействия молекул дисперсионной среды.

В 1905 г. Альберт Эйнштейн опубликовал работу о броуновском движении, в которой были даны теоретические обоснования молекулярной гипотезы. Он дал определенные количественные предсказания, однако необходимые для их проверки эксперименты требовали настолько большой точности, что Эйнштейн сомневался в их осуществимости.

В 1905-1906 годах Эйнштейн и Смолуховский предложили броуновское движение характеризовать при помощи *сдвига*. Сдвиг – это изменения координаты частицы дисперсной фазы за определённый отрезок времени τ .

Средний сдвиг ($X_{\text{ср}}$) равен:

$$X_{\text{ср}} = (RT/N_A \cdot \tau / 3\pi\eta)^{1/2}, \quad (2.11)$$

где R – универсальная газовая постоянная;
 T – абсолютная температура;
 N_A – число Авагадро;
 τ – время;
 η – вязкость дисперсионной среды;
 r – радиус частицы дисперсной фазы.

Эта формула отражает особенности дисперсных систем: RT / N_A – характеризует молекулярно-кинетические свойства дисперсионной среды; η и r отражают свойства дисперсионной среды и дисперсной фазы соответственно; τ отражает время воздействия молекул дисперсионной среды на частицы дисперсной фазы.

С 1908 по 1913 гг. французский физико-химик Ж.Б. Перрен (вначале не зная о работе Эйнштейна) выполнил тончайшие наблюдения над броуновским движением, которые подтвердили предсказания Эйнштейна.

Перрен понял, что если движение взвешенных частиц вызывается столкновениями с молекулами, то, основываясь на хорошо известных газовых законах, можно предсказать их средние смещения за определенный промежуток времени, если знать их размер, плотность и некоторые характеристики жидкости (например, температуру и плотность). Требовалось только правильно согласовать эти предсказания с измерениями, и тогда появилось бы веское подтверждение существования молекул. Однако получить частицы нужных размеров и однородности было не так просто. После многих месяцев кропотливого центрифугирования Перрену удалось выделить несколько десятых грамма однородных частиц гуммигута (желтоватого вещества, получаемого из млечного сока растений) с точно известным радиусом, равным примерно 1 мкм (в отдельных опытах – 0,21 мкм). Наблюдая движение этих частиц в микроскоп и путём серии последовательных фотоснимков одной частицы через равные промежутки времени Перрен построил траекторию движения частицы. Пример такой траектории приведён на рис. 2.8, где прямыми линиями соединены координаты частицы через каждые 30 секунд.

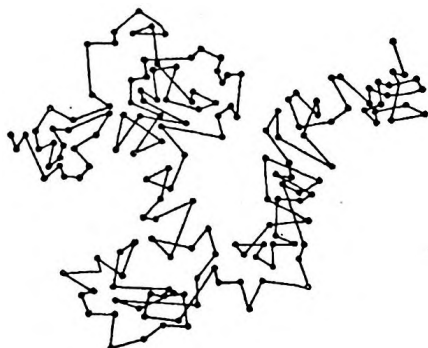


Рис. 2.8. Броуновское движение частицы с радиусом 1 мкм

После измерения характеристик броуновского движения этих частиц результаты оказались вполне соответствующими молекулярной теории.

Такая картина представляет собой, по выражению Оствальда «зримый отблеск мира молекулярного хаоса».

Перрен также изучал седиментацию, или оседание, мельчайших взвешенных частиц (рис. 2.9).

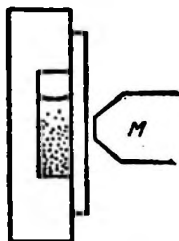


Рис. 2.9. Схема опытов Перрена (М – микроскоп)

Если молекулярная теория верна, рассуждал он, частицы, размеры которых меньше определенного, вовсе не будут опускаться на дно сосуда: направленная вверх компонента импульса, полученного в результате соударений с молекулами, будет постоянно противодействовать направленной вниз силе тяжести. Если суспензия не подвергается возмущениям, то в конце концов установится седиментационное равновесие, после чего концентрация частиц на различной глубине не будет изменяться.

Перрен провел несколько тысяч наблюдений, весьма изощренно и остроумно пользуясь микроскопической техникой и подсчитывая число частиц на разной глубине в одной капле жидкости с шагом по глубине всего в двенадцать сотых миллиметра. Он обнаружил, что концентрация частиц в жидкости экспоненциально убывает с уменьшением глубины, причем числовые характеристики столь хорошо согласовались с предсказаниями молекулярной теории, что результаты его опытов были широко признаны как решающее подтверждение существования молекул. Позже он придумал способы измерения не только линейных смещений частиц в броуновском движении, но и их вращения. Так было открыто и вращательное броуновское движение.

Исследования Перрена по седиментации частиц известных размеров, но выполненных из одного материала, позволили установить, что:

а) коллоидные системы, частицы которых находятся в состоянии теплового движения (броуновского движения), не оседают под действием силы тяжести; такие системы называются *седиментационно кинетически устойчивыми*; расчёт и опыт показывают, что частицы размером 1-100 нм удерживаются тепловым движением во взвешенном состоянии;

б) коллоидные системы кинетически устойчивы в отличие от *грубодисперсных систем*, в которых наблюдается осаждение частиц под действием силы тяжести.

Результаты, полученные для частиц различной природы и размеров, явились блестящим подтверждением молекулярно-кинетической теории, доказательством реальности существования молекул и статистического характера второго начала термодинамики.

Исследования Перрена позволили ему также вычислить размеры молекул и число Авогадро. Он проверил полученное им значение числа Авогадро с помощью пяти различных типов наблюдений и нашел, что оно удовлетворяет им всем с учетом минимальной экспериментальной ошибки.

2.2.2. Диффузия и осмотическое давление в коллоидных системах

Диффузия – самопроизвольный процесс переноса вещества (ионов, молекул, частиц дисперсных систем) из области большей в область меньшей концентрации.

Поскольку коллоидные частицы в растворах находятся в непрерывном хаотическом движении, они должны передвигаться от мест с большей

концентрацией к местам с меньшей концентрацией, т.е. диффундировать. В соответствии с первым законом Фика масса диффундирующего вещества (m) равна:

$$m = -D(dc / dx) \cdot S \cdot \tau, \quad (2.12)$$

где D – коэффициент диффузии показывает изменение концентрации c , когда расстояние между сечениями потока равно x , [m^2/c];

dc / dx – градиент концентрации;

S – площадь диффундируемого потока;

τ – время диффузии.

В связи с тем, что c_1 больше, чем c_2 , а $c_2 - c_1$ меньше 0, градиент концентрации отрицателен. Масса (m) не может быть отрицательной, поэтому в правой части этой формулы ставится знак минус. Диффузию количественно характеризуют коэффициентом диффузии (D), который равен скорости переноса массы диффундирующего вещества. Размерность коэффициента диффузии в (m^2/c) соответствует объёму вещества в (m^3) на расстояние 1 м за 1 с ($m^3/m^2 \cdot (m/c) = m^2/c$).

Долгое время диффузию для коллоидных частиц обнаруживать не удавалось. Это объясняется тем, что коллоидные частицы имеют размер во много раз превышающий размер частиц истинных растворов.

Напомним, что в соответствии с формулой Стокса-Эйнштейна

$$D = RT / N_A \cdot l / 3\pi\eta d, \quad (2.13)$$

где D – коэффициент диффузии;

R – газовая постоянная, равная 8,3143 Дж/моль·град;

N_A – число Авагадро, $6,02252 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$;

T – абсолютная температура, К;

η – динамический коэффициент вязкости среды, Н·с/м 2 или Па·с;

d – диаметр частиц, м;

Коэффициент диффузии D обратно пропорционален диаметру частиц d .

Расчёты показывают, что для обычных молекул $D \approx 10^{-9} m^2/c$ (см. раздел 1.96), а для коллоидных систем на 2-4 порядка меньше, т.е. $D \approx 10^{-11} - 10^{-13} m^2/c$. Следовательно, коллоидные частицы обнаруживают лишь незначительную диффузию.

Для коллоидных частиц время прохождения 1 см в воде составит около трёх лет, тогда как для молекул – несколько часов. Наиболее интенсивен процесс диффузии газов, где $D \approx 10^{-4} m^2/c$.

Однако, поскольку D могут быть непосредственно определены экспериментальными методами, то используя уравнение (2.13) можно рас-

считать размер коллоидных частиц, которые характеризуют *дисперсность*. Поскольку коллоидные частицы в растворах находятся в *непрерывном* хаотическом движении, они должны передвигаться *от* мест с *большой* концентрацией к местам с меньшей концентрацией, т.е. *диффузировать*. Однако долгое время диффузию для коллоидных частиц *обнаруживать* не удавалось. Это объясняется тем, коллоидные частицы имеют размер во много раз превышающий размер частиц истинных растворов.

Осмоз. Для идеальных растворов осмотическое давление описывается уравнением Вант-Гоффа (1.36)

$$P_{\text{осм}} = RCT, \quad (2.14)$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, атм;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 0,081$ л·атм/г·моль·град;

T – абсолютная температура, К;

C – молярная концентрация, моль/л;

Расчёт по уравнению (2.14) показывает, что если $C=1$ моль/л, $T=273$ К, то $P=22,4$ атм. Применимо ли это уравнение к коллоидным растворам? Ведь многие исследователи отмечают практическое отсутствие осмотического давления для коллоидных растворов.

Для ответа на этот вопрос необходимо, прежде всего, определить понятие *концентрации дисперсной системы*. Для этого ввели понятие *частичный* или *мицеллярный вес* M_d . (Мицеллой называли коллоидную частицу).

Мицеллярный вес M_d – это число, показывающее во сколько раз масса коллоидной частицы больше $1/16$ атома кислорода. Например, для золя Au с размером частиц $d=10^{-6}$ см, $M_d=12 \cdot 10^6$. Для растворов высокомолекулярных соединений понятие мицеллярного веса совпадает с молекулярным весом и для систем с высокими значениями M осмотическое давление может быть экспериментально определено.

Например, для измерения молекулярного веса яичного альбумина взяли навеску 34 г и растворили в 1 л воды. Измеренное осмотическое давление этого раствора яичного альбумина оказалось весьма ощутимым: $P_{\text{осм}}=22$ см вод. ст. По формуле (2.14) рассчитали концентрацию белка, которая оказалась равной 0,001 моль/л. Следовательно молекулярный вес белка $M=34/0,001=34000$ г. Соответствие этой величины значениям M , найденными другими независимыми методами, показывает, что уравнение (1.36) применимо не только к молекулярным, но и коллоидным растворам.

Таким образом, в отношении осмоса не обнаруживается никаких принципиальных качественных различий между коллоидными и молеку-

лярными растворами. Большие количественные различия в величине концентрации приводят к слабому проявлению осмоса в коллоидных растворах.

2.2.3. Оптические свойства дисперсных систем

Луч света, встречающий на своём пути частицы дисперсной фазы, ведёт себя различно в зависимости от того, в каком соотношении находятся между собой длина волны пучка света и размеры частиц дисперсной системы. Для видимой части спектра длина волны λ лежит в пределах $\lambda=0,38-0,76$ мкм (фиолетовый свет 380 нм и 760 нм – малиновый). В грубодисперсных системах размер частиц более 1 мкм (см. раздел 10.1). Следовательно, в этих системах свет будет отражаться. Для коллоидных систем с размером частиц менее 0,1 мкм наблюдается другое оптическое явление – *светорассеяние*. Рассеянный свет распространяется от данной частицы во всех направлениях, в то время как отражённый свет распространяется в одном направлении, определяемый углом падения.

Это явление открыл великий английский учёный и изобретатель Майкл Фарадей (1857 г.), а затем более подробно изучил английский физик Джон Тиндаль (1868 г.). Поэтому данное явление называется эффектом (конусом) Фарадея-Тиндаля.

Для наблюдения светорассеяния пучок световых лучей, сконцентрированный с помощью собирательных линз, пропускают через коллоидный раствор, помещённый в сосуд с плоскопараллельными стенками. При рассмотрении этого раствора сбоку в нём наблюдается светящаяся полоса в форме конуса (рис. 2.10).

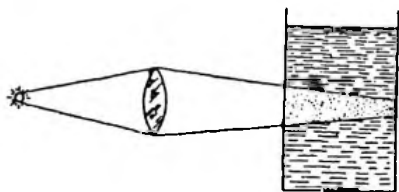


Рис. 2.10. Конус Фарадея-Тиндаля

Явление светорассеяния, наблюдающееся в дисперсных системах при боковом освещении, называется *опалесценцией*.

Интенсивность свечения конуса, т.е. интенсивность светорассеяния, зависит от ряда факторов и выражается формулой английского физика Рэлея (1871 г.), называемой законом светорассеяния:

$$I_r = k(n\nu^2 / \lambda^4), \quad (2.15)$$

где I_r – интенсивность рассеянного света;

k – константа, зависящая от интенсивности падающего света и от разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;

n – число частиц в единице объёма;

ν – объём частицы дисперсной фазы;

λ – длина волны падающего света.

Если известна интенсивность падающего света, показатели преломления дисперсионной среды и диспергированного вещества, то уравнение Рэлея имеет следующий вид:

$$I_r = 24\pi^3 / \lambda^4 [(n_1^2 - n_0^2 / n_1^2 + 2n_0^2)^2] c_v \nu I_0, \quad (2.16)$$

где I_r – интенсивность рассеянного света;

I_0 – интенсивность падающего света;

n_1 – показатель преломления диспергированного вещества;

n_0 – показатель преломления дисперсионной среды;

c_v – объёмное содержание диспергированного вещества.

Из приведённой формулы (2.15) видно, что интенсивность светорассеяния при прочих равных условиях прямо пропорциональна квадрату объёма частиц. Это значит, что истинные растворы, содержащие частицы очень малого размера (объёма), проявляют очень слабый эффект светорассеяния. Максимум интенсивности рассеянного света наблюдается в коллоидно-дисперсных системах; при дальнейшем увеличении размеров частиц светорассеяние уступает место отражению. Эффект Фарадея-Тиндаля является, таким образом, отличительным признаком коллоидной степени дисперсности; по наличию или отсутствию этого конуса судят о том, является ли данный раствор коллоидным или истинным.

Помимо качественного определения коллоидных систем, явление светорассеяния используется также для количественных оптических методов исследования этих систем, а именно для определения концентрации золь и размеров коллоидных частиц. Ведь пользуясь формулой Рэлея, можно экспериментально определить объём, а, следовательно, и размер частицы.

Метод определения концентрации коллоидов и размера коллоидных частиц по интенсивности рассеянного света носит название *нефелометрии*.

Напомним также, что свет, проходя через слой окрашенного раствора, ослабляется по закону Бугера (1729 г.) – Ламберта (1760 г.) – Бера (1852 г.):

$$D = \lg(I_0/I_n) = \epsilon l C, \quad (2.17)$$

где I_n – интенсивность проходящего света;

I_0 – интенсивность падающего света;

$D = \lg(I_0 / I_n)$ – оптическая плотность раствора;

ϵ – коэффициент пропорциональности или коэффициент поглощения;

l – слой раствора, через который проходит свет;

C – концентрация поглощающего вещества.

Для коллоидных («мутных») систем уравнение (2.17) можно представить в виде:

$$D = \lg(I_0 / I_n) = \epsilon' l, \quad (2.18)$$

где ϵ' – мутность системы.

Мутность, а отсюда и оптическая плотность в соответствии с уравнением (2.18) пропорциональны концентрации и квадрату объема частиц. Это позволяет определять размеры частиц и их концентрации по оптической плотности системы методом сравнения со стандартными системами с помощью фотоэлектроколориметра. Этот метод носит название *турбидиметрия*.

Пример 2.1. Поток света с длиной волны $\lambda = 528$ нм, проходя через эмульсию CCl_4 в воде толщиной слоя $l = 5$ см, ослабляется в результате светорассеяния и поглощения в два раза. Рассчитайте радиус частиц диспергированного вещества (дисперсной фазы), если её объёмное содержание $c_v = 0,8\%$, показатель преломления CCl_4 $n_1 = 1,460$, воды $n_0 = 1,333$. Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера – Ламберта – Бера. Решение. Используем уравнение (2.16): $I_r = 24\pi^3 / \lambda^4 [(n_1^2 - n_0^2 / n_1^2 + 2n_0^2)^2] c_v n_0 = 24\pi^3 / \lambda^4 [(n_1^2 - n_0^2 / n_1^2 + 2n_0^2)^2] c_v n_0 / 3\pi^3 = \epsilon_0 I_0$. Интенсивность света при прохождении через белый золь уменьшается в соответствии с уравнением (2.18): $D = \lg I_0 / I_n = \epsilon' l$. Учитывая, что по условиям задачи $I_0 / I_n = 2$, находим $\epsilon' = \lg 2 / l = 0,3 / 0,05 = 6 \text{ м}^{-1}$.

Принимаем, что $\epsilon' = \epsilon$ в уравнении Рэлея, тогда находим $r = [\epsilon' \lambda^4 / 32\pi^4 c_v (n_1^2 + 2n_0^2 / n_1^2 - n_0^2)^2]^{1/3} = 18,58 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 18,58 \text{ нм}$.

Приборы, применяемые для измерения светорассеяния, называются нефелометры. Впервые нефелометрия для аналитических целей была применена Ричардсом в 1894 г., построившим первый нефелометр. Устройство этого прибора было усовершенствовано в 1914 г. Кобером и в 1919 г. Клейнманном. С этого времени началось быстрое развитие нефелометрии. По принципу устройства нефелометры близки к колориметрам, с той

лишь разницей, что наблюдение ведётся на тёмном фоне при боковом освещении (рис. 2.11).

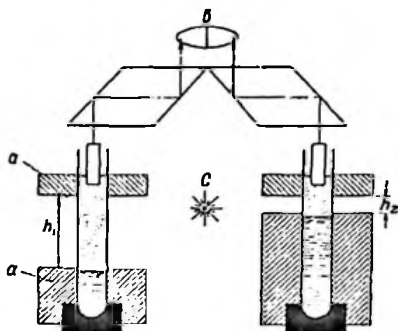


Рис. 2.11. Схема нефелометра

Позади двух пробирок находится экран с двумя щелями, ширина которых может меняться. За экраном помещается источник света С. В одну из пробирок наливают стандартный раствор золя с известной концентрацией, а в другую – исследуемый раствор того же вещества, с неизвестной концентрацией золя. При рассмотрении растворов в окуляр в них будет наблюдаться светорассеяние определённой интенсивности. Изменяя длину щелей, можно добиться одинаковой интенсивности светорассеяния в обеих пробирках, которая будет иметь место при одинаковом количестве частиц, рассеивающих свет. Очевидно, что толщина слоя раствора, определяемая шириной щели, обратно пропорциональна его концентрации, или, иначе говоря, произведение концентрации c на ширину щели h есть величина постоянная, т.е. $c_1 h_1 = c_2 h_2$, откуда

$$c_2 = c_1 h_1 / h_2. \quad (2.19)$$

Из формулы Рэлея также следует, что интенсивность рассеянного света I обратно пропорциональна длине света λ^4 . Это означает, что при прохождении пучка белого света преимущественно должны рассеиваться наиболее короткие волны – синей и фиолетовой частей спектра. Действительно, опыт показывает, что рассеянный неокрашенными коллоидными частицами свет при наблюдении сбоку имеет голубоватый оттенок, а проходящий – приобретает красную окраску. С этим связан голубой цвет

табачного дыма. Голубой цвет неба также обусловлен рассеянием света мельчайшими капельками воды и флуктуациями плотности газов атмосферы.

Зависимость I от λ^4 имеет и практическое значение. Например, красный свет был выбран знаком опасности именно потому, что он виден в туманную погоду, вследствие малого рассеивания.

Уравнение Рэлея применимо при следующих условиях:

- а) должно соблюдаться определённое соотношение между размером частицы и длиной волны света, а именно отношение периметра частицы к длине волны не должно превышать 0,3, т.е. $2\pi r / \lambda \leq 0,3$;
- б) частица не должна заметно поглощать свет;
- в) золи должны иметь белую окраску.

Вследствие этого уравнение Рэлея применимо к золям диэлектриков и не может быть применимо к золям металлов (без существенных коррективов).

Окраска золей металлов. Для золей металлов характерна избирательность поглощения, являющаяся функцией дисперсности: с увеличением последней максимум поглощения сдвигается в сторону более коротких волн. Поэтому высокодисперсные золи золота ($r = 20$ нм), поглощающие преимущественно зелёную часть спектра, имеют интенсивно-красную окраску; с увеличением частиц до $r=50$ нм золи золота приобретают синюю окраску в проходящем свете и буро-лиловую в боковом освещении. Золи золота чрезвычайно высокой дисперсности обладают жёлтой окраской, весьма сходной с окраской ионов Au^{3+} в растворах $AuCl_3$.

Помимо размера частиц, на окраску влияют ещё и другие факторы, например, форма частиц. Поэтому только по окраске нельзя судить о размере частиц.

С явлениями избирательного поглощения и рассеяния света связана окраска ряда минералов, в частности, драгоценных камней и самоцветов, содержащих высокодисперсные металлические включения. Так, рубин – это коллоидный раствор хрома или золота в Al_2O_3 . Искусственные рубиновые стёкла также представляют собой коллоидные растворы золота в стекле и получают путём восстановления Au^{3+} в расплавленном стекле.

Золи с проводящими частицами часто обладают исключительно высокой интенсивностью окраски, например, у красного золь золота интенсивность окраски во много раз больше, чем у красителя фуксина (при одинаковых концентрациях).

2.2.4. Ультрамикроскоп

Явление светорассеяния в коллоидных системах, открытое Фарадеем-Тиндалем, было использовано немецким физиком Генри Ф. Зидентопфом и австрийским физико-химиком Рихардом А. Зигмонди для изобретения ими в 1903 г. щелевого ультрамикроскопа, сыгравшего важную роль в развитии коллоидной и физической химии.

На рис. 2.12 показана схема прохождения лучей в ультрамикроскопе.

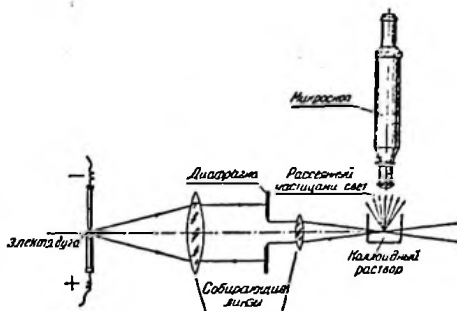


Рис. 2.12. Схема прохождения лучей в щелевом ультрамикроскопе

Для оптической микроскопии граница разрешающей способности не может быть меньше $0,1 \text{ мкм}$ (100 нм); таким образом, вся коллоидная область оказывается недоступной для оптической микроскопии.

В то время как в обычном микроскопе луч света, пройдя через осветительную систему и тубус, попадает в глаз наблюдателя, в щелевом ультрамикроскопе лучи от источника света, сконцентрированные в осветительной системе, попадают на исследуемый раствор под прямым углом к тубусу, не попадая в глаз наблюдателя. При таком боковом освещении в глаз наблюдателя попадают только лучи, рассеянные коллоидными частицами. Наблюдатель видит на темном фоне то исчезающие, то вновь появляющиеся сияющие точки, находящиеся в непрерывном беспорядочном движении (броуновское движение) (рис. 2.13).



Рис. 2.13. Сверкающие точки – это свет, рассеянный отдельными коллоидными частицами

Внешний вид щелевого ультрамикроскопа представлен на рис. 2.14.

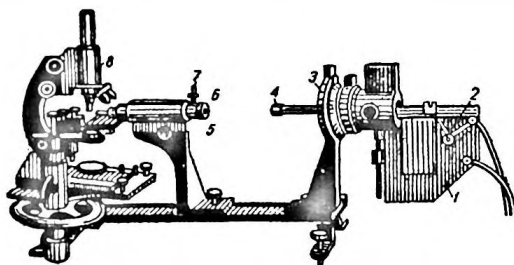


Рис. 2.14. Внешний вид щелевого ультрамикроскопа:

*1 – металлическая коробка; 2 – подвижная пластика; 3 – диск; 4 – линза;
5 – раздвижная прямоугольная щель; 6 – объектив; 7 – кювета с коллоидным раствором;
8 – микроскоп*

В металлической коробке (1) получают электрическую дугу, пучок света от которой через отверстие (3) попадает на линзу (4). Посредством линзы (4) изображение кратера дуги отбрасывается на раздвижную прямоугольную щель (5). Далее свет проходит через объектив (6) и кювету с коллоидным раствором (7), где образует реальное изображение щели в виде тонкого луча прямоугольного сечения. Подсчёт светящихся частиц коллоидного раствора производится с помощью микроскопа (8),

расположенного перпендикулярно пучку света, освещающего раствор. Определение объёма V , в котором производится подсчёт частиц, проводят с помощью раздвижной щели (5) (рис. 2.14 и 2.15).

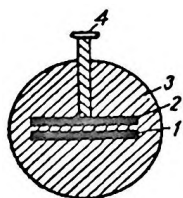


Рис. 2.15. Схема раздвижной щели ультрамикроскопа

На диске (3) (рис. 2.15), имеющем в середине отверстие, закреплена пластинка (1), над которой помещена подвижная пластинка (2), соединённая микрометрическим винтом (4). Вращая микрометрический винт, можно изменять расстояние между пластинками (1) и (2) и тем самым глубину пучка света, освещающего раствор. Счётный объём V (обычно прямоугольный параллелепипед) выделяется оптически из всего поля зрения, при помощи окуляромикрометра с квадратной сеткой. Один из квадратов сетки принимают за основание параллелепипеда. Высоту его, равную глубине пучка света, можно установить с помощью микрометрического винта (4) (рис. 2.15) или путём поворота диска (3) на 90° . При таком повороте у пучка света прямоугольного сечения, как это видно на рис. 2.16, глубина становится шириной и может быть измерена.

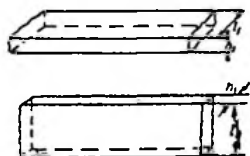


Рис. 2.16. Схема выделения счётного объёма

Тогда, если сторона квадрата l_1 , а высота параллелепипеда h , то объём, взятый для подсчёта частиц:

$$V = l_1^2 \cdot h. \quad (2.20)$$

Для определения V пользуются исходным неразбавленным золем, так как при этом более резко выделяются границы светового луча.

Определив глубину пучка света, поворачивают диск в исходное положение и производят подсчёт частиц, находящихся в каждом квадрате. Так как коллоидные частицы совершают интенсивное броуновское движение, то рекомендуется производить их подсчёт при условии, чтобы в счётном объёме в среднем содержалось не больше пяти частиц. Вследствие того, что число частиц в данном объёме всё время меняется, необходимо провести большое число подсчётов (не менее 100) и взять среднее значение n . Определив средние значения V и n , вычисляют размер частиц по уравнению:

$$D = 2r = 2(3cV / 4\pi np), \quad (2.21)$$

где D – диаметр частиц;

r – радиус частиц;

c – концентрация коллоидного раствора, т.е. число F коллоидного вещества в единице объёма;

V – счётный объём;

p – плотность коллоидного вещества в массивном состоянии;

n – число частиц в объёме V .

Применение ультрамикроскопа позволяет наблюдать частицы с размером до 3 нм, т.е. отодвигают границы видимости почти на два порядка, охватывая почти всю коллоидную область.

Возможность непосредственного наблюдения движущихся частиц, приближающихся по своим размерам к крупным молекулам, явилась наглядным подтверждением молекулярно-кинетической теории строения вещества.

Иногда степень дисперсности можно грубо оценить по окраске золь в проходящем свете. Например, высокодисперсные золи металлического золота ($r \approx 20$ нм) имеют красивый красный цвет, низкодисперсные ($r \approx 50$ нм) – синий и фиолетовый.

При увеличении размеров коллоидных частиц возникает и опалесценция золь, чем также можно пользоваться для грубой оценки степени дисперсности. Результаты изучения золь оптическими методами показали, что коллоидные частицы имеют в большинстве случаев не шарообразную, а палочковидную или пластинчатую форму.

Число частиц в золях, как и в истинных растворах, может изменяться в широком интервале. В золях обычной концентрации оно колеблется от 10^8 до 10^{14} в 1 см^3 . В наиболее тонкодисперсных золях число частиц редко превышает 10^{16} в 1 см^3 . Такая верхняя граница приблизительно соответствует ионной концентрации в 1 см^3 0.00001 N раствора NaCl .

2.2.5. Электронная микроскопия

В 1931 году немецкий инженер Р. Руденберг изобрёл просвечивающий электронный микроскоп, а немецкие учёные М. Кноль и Э. Руска – электронный микроскоп с фокусировкой магнитными линзами. В этих микроскопах пучок электронов, проходящий через объект, фокусируется посредством электромагнитных полей. Увеличенное изображение просцируется на светящийся экран или фотографируется. С помощью этих приборов удастся видеть частицы в сотни раз меньше, чем в обычном микроскопе, вплоть до молекул. Электронный микроскоп позволяет, в отличие от ультрамикроскопа, наблюдать не отблески, а действительные частицы, их размеры и форму. Фотоснимки коллоидных частиц, полученные с помощью электронного микроскопа, приведены на рис. 2.17 и 2.18.



Рис. 2.17. Так выглядят коллоидные частицы серебра в электронный микроскоп (увеличение в 100000 раз)

Форма частиц оказывает влияние на свойства дисперсных систем. Неправильная форма частиц, особенно палочкообразная и пластинчатая, способствуют образованию рыхлой структуры, возникающей в результате взаимного сцепления частиц.

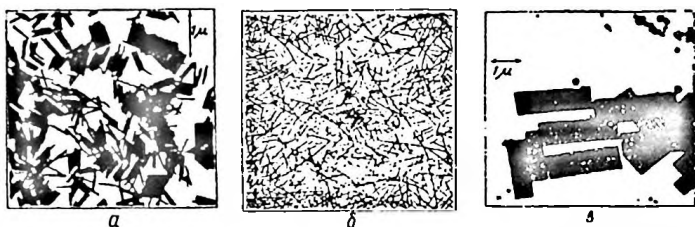


Рис. 2.18. Снимки коллоидных частиц: а – частицы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\times 15000$); б – частицы золя Fe_2O_3 ($\times 25000$); в – частицы золя WO_3 ($\times 30000$)

Электронная микроскопия имеет существенный недостаток, а именно: она применима только для исследования сухих образцов и не может быть использована для исследования жидких сред.

2.2.6. Рентгенография

Методом рентгенографии можно получать информацию о внутренней структуре коллоидных частиц. Данные исследований их внутренней структуры при помощи рентгеновских лучей говорят о том, что они являются, как правило, образованиями микрокристаллическими. Это относится даже к таким веществам, как кремневая кислота, крахмал, каучук и т.п.

Хорошие результаты были получены при исследовании золь тяжёлых металлов и их соединений, так как способность рассеяния лучей тяжёлыми атомами весьма велика, а дисперсионная среда здесь сравнительно мало мешает анализу. При этом было выяснено, что структура дисперсной фазы сильно зависит от метода приготовления и возраста золя.

Рентгенография имела огромное значение при исследовании высокомолекулярных соединений. Именно методами рентгеноструктурного анализа было установлено сложнейшее строение молекул таких веществ, как пенициллин, витамин В, гемоглобин и др.

Модификацией рентгенографической методики исследования является определение среднего размера частиц путём рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Этим методом были получены ценные сведения о размерах молекул белка и степени их гидратации.

2.3.1. Поверхностное натяжение. Поверхностная энергия

Для рассмотрения количественных показателей, характеризующих такие важные явления как смачивание и адсорбция, необходимо, прежде всего, остановиться на понятии поверхностного натяжения. Проще всего уловить характер сил поверхностного натяжения, наблюдая образование капли у плохо закрытого крана. Пока капля мала, она не отрывается: ее удерживают силы поверхностного натяжения (поверхностный слой выполняет роль свособразного мешочка). Чем больше капля, тем большую роль играет сила тяжести. Отрыв капли происходит в тот момент, когда ее вес становится равным силе поверхностного натяжения, действующей вдоль окружности шейки капли. Вода как бы заключена в эластичный мешочек, и этот мешочек разрывается, когда вес превысит его прочность.

Поверхностное натяжение (σ) – это свободная поверхностная энергия единицы площади на границе жидкость-воздух (газ) (Ж-Г). Другими словами, это сила (энергия), стягивающая плёнку (аналогично эластичной плёнке) на поверхности жидкости и препятствующая её растеканию. Обозначается $\sigma_{ж-г}$, индекс «ж-г» обозначает – на границе жидкость-газ (воздух).

Термин «поверхностное натяжение» возник исторически, в связи с гипотезой об упругой плёнке, покрывающей слой жидкости. Понятие «поверхностное натяжение» впервые ввёл венгерский учёный Янош Сегнер в 1752 г. Это понятие выражает представление о величине поверхностного натяжения как о силе, действующей тангенциально (т.е. в плоскости, касательной к поверхности). Поясним это на примере рис. 2.19. Молекула в объёме жидкости (Б) испытывает действие себе подобных, и эти действия взаимно уравниваются. Подобное уравнивание отсутствует в отношении молекулы (А), находящейся на границе раздела фаз, так как со стороны жидкости воздействие соседних молекул больше, чем со стороны газа (воздуха). На рис. 2.19 особенности взаимодействия молекулы (А) представлены различной длиной стрелок. Нескомпенсированность межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз приводит к тому, что поверхностные молекулы втягиваются вглубь жидкости. Вследствие этого возникает сила, действующая по касательной (тангенциально)

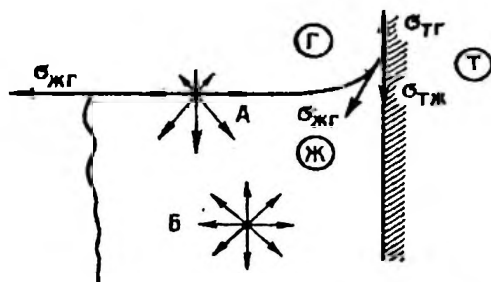


Рис. 2.19. Нескомпенсированность межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз:

А – молекула на границе Ж-Г; Б – молекула в объёме жидкости

поверхности раздела фаз. Под действием этой силы поверхность жидкости на границе раздела фаз Ж-Г становится предельно гладкой и сокращается до минимальных размеров. Описанное явление и называется поверхностным натяжением σ .

Величину σ можно определить равным образом как энергию и выразить через Дж/м², и как силу и выразить через Н/м. (Умножая числитель и знаменатель последнего выражения на м, получим Н·м/м·м = Дж/м²). Величина σ определяется работой, произведённой против сил молекулярного взаимодействия жидкости. Поэтому, как правило, более полярные жидкости, характеризуются более высокими значениями σ . В учении о поверхностных явлениях термином полярность обозначают *интенсивность поля молекулярных сил*. Эта характеристика межмолекулярного сцепления связана с такими параметрами жидкости, как дипольный момент μ и диэлектрическая проницаемость ϵ .

В табл. 2.4 приведены справочные значения поверхностного натяжения σ для жидкостей, имеющих разную полярность. Из табл. 2.4 видно, что полярность жидкостей растёт с увеличением перечисленных параметров, однако простой связи между ними нет. Отметим, что ртуть не является электрически полярной (дипольной) жидкостью. Однако интенсивность силового поля для Hg очень велика.

Таблица 2.4

Значения $\sigma_{ж-г}$, μ и ϵ для различных жидкостей при 20°C

Жидкость	σ , Дж/м ² или Н/м	ϵ	μ
Гексан	$18,4 \cdot 10^{-3}$	1,9	0
Этиловый спирт	$22,8 \cdot 10^{-3}$	25,8	1,7
Ацетон	$23,7 \cdot 10^{-3}$	21,4	2,95
Глицерин	$63,4 \cdot 10^{-3}$	56,2	-
Вода	$72,75 \cdot 10^{-3}$	81,0	1,84
Ртуть	$460 \cdot 10^{-3}$	очень велика	-

Величина поверхностного натяжения зависит от температуры, и уменьшается с ростом последней (табл. 2.5). Это объясняется ослаблением сил молекулярного притяжения с увеличением среднего расстояния между молекулами.

Таблица 2.5

Значения $\sigma_{ж-г}$ жидкостей при различных температурах

Жидкость	Значения $\sigma_{ж-г} \cdot 10^{-3}$ (Дж/м ² или Н/м) при различных температурах, °C			
	10	20	30	40
Гексан	19,51	18,43	17,40	16,31
Глицерин	59,42	59,40	59,00	58,50
Вода	74,22	72,75	71,15	69,55

Рассматриваемый в термодинамике принцип минимума свободной энергии относится и к свободной энергии, возникающей на границе раздела фаз. Молекулы поверхностного слоя жидкости обладают избыточным запасом энергии по сравнению с молекулами внутри жидкости. При сокращении поверхности избыточная энергия может произвести работу, равную той, которая была затрачена на увеличение поверхности.

Избыточная энергия молекул поверхностного слоя называется свободной поверхностной энергией. Величина свободной поверхностной энергии в данной системе равна произведению поверхностного натяжения на величину поверхности, т.е.:

$$E = \sigma_{ж-г} \cdot S, \quad (2.22)$$

где E – свободная поверхностная энергия системы;

$\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение;

S – поверхность.

Уменьшение поверхностной энергии может произойти как за счёт уменьшения поверхностного натяжения, так и за счёт уменьшения величины поверхности. Рассмотрим ряд примеров.

Рассмотрим туман – систему, состоящую из большого количества мелких капель воды, взвешенных в воздухе. Общая поверхность всех капелек жидкости в тумане велика, она во много раз больше той поверхности, которой обладала бы жидкость, полученная в результате слияния всех капелек в общую массу. Поскольку общая поверхность капелек в тумане велика, велика и величина свободной энергии данной системы, что вытекает из равенства (2.22). Этим объясняется тот факт, что туман является системой неустойчивой: мелкие капельки сливаются при столкновении в более крупные капли, что приводит к выпадению их в виде дождя. Процесс укрупнения капель идёт самопроизвольно, так как сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии (в связи с уменьшением её общей поверхности) и переходом этой системы в более устойчивое состояние. В этом случае мы наблюдаем проявление действия второго закона термодинамики – принципа минимума свободной энергии. *Экспериментальное определение силы поверхностного натяжения.* Значения поверхностных натяжений жидкостей $\sigma_{ж-г}$ приводятся в справочной литературе. Экспериментально сила поверхностного натяжения жидкостей на границе с газом $\sigma_{ж-г}$ измеряется с помощью методов: 1) наибольшего давления пузырьков; 2) счёта капель; 3) капиллярного поднятия; 4) отрыва кольца и др. Эти методы описаны в литературе. Подробно рассмотрим некоторые из этих методов.

Метод наибольшего давления пузырьков основан на том, что давление P , необходимое для проскакивания пузырька воздуха через капилляр, опущенный в жидкость, прямопропорционален её поверхностному натяжению:

$$\sigma_{ж-г} = K \cdot P, \quad (2.23)$$

где K – постоянная данного прибора, зависящая от радиуса капилляра. Численное значение K находят, измеряя давление P_0 , необходимое для проскакивания пузырька воздуха через воду, поверхностное натяжение которой известно σ_0 (табл. 2.4). Тогда из равенства $\sigma_0 = K \cdot P_0$ находим $K = \sigma_0 / P_0$. Определив константу прибора K , переходят к измерению поверхностного натяжения исследуемой жидкости. Определяют опытным путём давление пузырька воздуха, проскакивающего через эту жидкость P_x . И затем по формуле $\sigma_x = K \cdot P_x$, определяют поверхностное натяжение исследуемой жидкости.

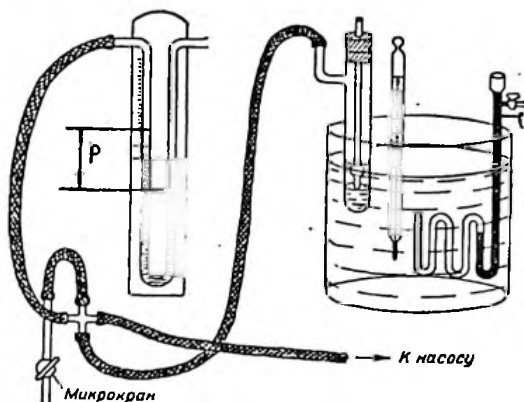


Рис. 2.20. Схема прибора Ребиндера

Для измерения поверхностного натяжения по методу наибольшего давления пузырьков используют прибор П.А. Ребиндера (рис. 2.20). В пробирку с отводной трубкой вставлена через пробку стеклянная трубка, заканчивающаяся внизу капилляром. Отводная трубка в пробирке служит для откачки из неё воздуха и создания в пробирке разряжения. Пробирка помещается в термостат, с помощью которого в пробирке поддерживается заданная температура, например, 20°C. Сначала в пробирку наливают дистиллированную воду и опускают в неё капилляр до соприкосновения с водой. Отводную трубку подключают к насосу и создают в пробирке разряжение. При определённой разности давлений атмосферного и того, которое создаётся в пробирке, воздух проскакивает пузырьками через капилляр. С помощью манометра измеряют давление P_0 . Определяют K данного прибора. Затем воду из пробирки удаляют, пробирку сушат и заполняют исследуемой жидкостью. Опыт повторяют и находят P_x . Рассчитывают $\sigma_x = K \cdot P_x$.

Метод счёта капель. Сущность этого метода заключается в том, что при вытекании жидкости из капиллярного отверстия она отрывается в виде отдельных капель. На каплю действуют две противоположно направленные силы: сила тяжести, которая тянет каплю вниз и увеличивает её поверхность, и сила поверхностного натяжения, которая стремится уменьшить поверхность капли и удержать её от падения. Капля не отрывается до тех пор, пока её вес меньше силы поверхностного натяжения. Отрыв капли происходит в

тот момент, когда её вес делается немного больше силы поверхностного натяжения. Чем больше поверхностное натяжение жидкости, тем крупнее отрывающиеся капли, и наоборот.

Обозначив вес капли в момент отрыва буквой p , а поверхностное натяжение σ , напомним равенство:

$$p = 2\pi\sigma r, \quad (2.24)$$

где r – радиус капли. На практике обычно определяют не вес капли, а число капель, вытекающих из строго определённого объёма жидкости, что удобнее. Если из данного объёма жидкости V вытекает n капель, то вес одной капли равен:

$$p = (V / n) \cdot \rho, \quad (2.25)$$

где ρ – удельный вес жидкости. Уравнивая выражения, имеем:

$$(V / n) \cdot \rho = 2\pi\sigma. \quad (2.26)$$

Отсюда

$$\sigma = [(V / n) \cdot \rho] / 2\pi. \quad (2.27)$$

Измерение поверхностного натяжения производят с помощью прибора стагмометра, который схематически изображён на рис. 2.21.

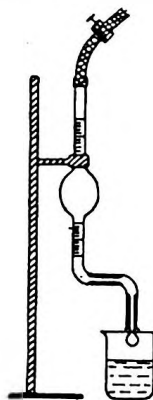


Рис. 2.21. Стагмометр

Пользуясь стагмометром, сначала измеряют число капель для стандартной жидкости (воды) – n_0 , поверхностное натяжение которой известно – σ_0 . Затем измеряют число капель исследуемой жидкости из того же объёма – n_x . Поверхностное натяжение исследуемой жидкости (σ_x) рассчитывают, исходя из соотношения:

$$\sigma_{\pi} = \sigma_0 [(p_{п0} / p_{0п})]. \quad (2.28)$$

Сталагмометрический метод ввиду его простоты и быстроты определения находит широкое применение, однако он недостаточно точен.

Смачивание. Уяснив понятие поверхностного натяжения жидкости ж-г, рассмотрим условия равновесия при смачивании твёрдого тела жидкостью. На рис. 2.22 приведён поперечный разрез капли жидкости (ж), помещённой на поверхность твёрдого тела (т) в атмосфере газа (г).

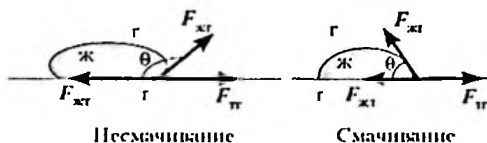


Рис. 2.22. Краевые углы: несмачивание ($\theta > 90^\circ$); смачивание ($\theta < 90^\circ$)

Соответственно трём соприкасающимся фазам, мы имеем в данном случае, три поверхности раздела: твёрдое тело-газ (г-г), твёрдое тело-жидкость (т-ж) и жидкость-газ (ж-г). На каплю действуют три силы поверхностного натяжения. На границе раздела т-г действует сила вдоль границы твёрдого тела $F_{тг} = \sigma_{тг}$. Эта сила стремится растянуть каплю вдоль границы твёрдого тела. Сила, действующая на границе т-ж ($F_{тж} = \sigma_{тж}$), стремится стянуть каплю. Сила, действующая на границе раздела ж-г ($F_{жг} = \sigma_{жг}$), направлена по касательной к поверхности капли. Эта касательная образует с поверхностью твёрдого тела угол θ , направленный в сторону жидкости. Этот угол называется *углом смачивания* или *краевым углом (смачивания)*. (Limiting wetting angle or contact angle).

Величина этого угла определяется условием механического равновесия. Согласно уравнению Лапласа, величина $\cos\theta$ при равновесии связана с межфазными поверхностными натяжениями следующим соотношением:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cdot \cos\theta \quad \text{или} \quad \cos\theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}. \quad (2.29)$$

Величина краевого угла или величина $\cos\theta$ является количественной оценкой смачиваемости и служит мерой смачиваемости. Если угол $\theta < 90^\circ$, а $\cos\theta > 0$, то происходит смачивание поверхности жидкостью (рис. 2.22, справа). При $\theta = 0$ и $\cos\theta = +1$ будет происходить полное смачивание. Когда $\theta > 90^\circ$, а $\cos\theta < 0$, (рис. 2.22, слева) капля не смачивает поверхности твёрдого тела. При полной несмачиваемости $\theta = 180^\circ$, а $\cos\theta = -1$.

Для определения работы адгезии на границе Т-Ж пользуются уравнением Юнга-Дюпре:

$$\Delta\tau_{\text{ж}} = \sigma_{\text{ж-г}}(1 + \cos\Theta), [\text{Дж/м}^2]. \quad (2.30)$$

Уравнение даёт возможность, зная краевой угол (определяется экспериментально) и поверхностное натяжение на границе Ж-Г (справочные данные), вычислить величину работы адгезии между твёрдым телом и жидкостью.

Если смачивающая жидкость — вода, то через понимание угла смачивания, легко усвоить понятия гидрофильности и гидрофобности поверхностей. У гидрофильных поверхностей $\Theta < 90^\circ$, а величина $\cos\Theta$ изменяется от 0 до +1.

У гидрофобных поверхностей величина краевого угла изменяется в пределах от 90 до 180° , а величина $\cos\Theta$ изменяется от 0 до -1.

В качестве примера можно указать, что к гидрофильным веществам относятся карбонаты (кальцит — CaCO_3 , доломит — $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), сульфаты (гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; целестин — SrSO_4), окислы (гематит — Fe_2O_3 , пиролюзит — MnO_2), силикаты (муллит — $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) и др., т.е. вещества, имеющие полярный характер.

Примерами гидрофобных веществ являются: уголь, сера, металлы, парафин, и др. Все они относятся к неполярным веществам. Не смачиваясь водой, поверхности этих веществ хорошо смачиваются неполярными органическими жидкостями (гексан, керосин и др.).

Для обогащителей необходимо знать, что в процессах дробления и тонкого измельчения руд происходит разрушение минералов и разрыв связей между молекулами. На поверхности вновь образованных частиц возникают ненасыщенные химические связи. Если на поверхности минерала появляются сильные связи (ионные), то минерал хорошо смачивается водой. Если на поверхности образуются слабые молекулярные связи, то такая поверхность плохо смачивается водой.

Для металлургов полезно помнить, что металлы по своей молекулярной структуре имеют гомеопольную атомную решётку, и относятся к гидрофобным телам. Однако поверхность металлов почти всегда покрыта тончайшей плёнкой окислов, благодаря чему поверхность металла в той или иной степени оказывается гидрофильной. Для того, чтобы удалить окисную плёнку, необходимо путём обработки (шлифовки) обнажить свежую металлическую поверхность. Наиболее надёжным способом получения чистой, неизменной твёрдой поверхности является раскалывание кристалла.

Природу твёрдой поверхности можно изменить и превратить гидрофильную поверхность в гидрофобную, а гидрофобную — в гидрофильную.

Например, гидрофильную поверхность дерева можно превратить в гидрофобную поверхность, если покрыть её лаком или краской. Воздействовать на смачиваемость поверхности можно также путём изменения свойств жидкости. Например, глина бентонит в обычном состоянии гидрофильное вещество, хорошо смачивается водой. Но, если к воде добавить небольшое количество аминов, то бентонит такой жидкостью не смачивается, т.е. становится гидрофобным. Роли поверхностно-активных веществ на адгезию жидкостей (смачивание) мы посвятим отдельный раздел, а пока рассмотрим методики количественной оценки смачивания.

Метод проекции капли. Каплю жидкости на горизонтальной исследуемой поверхности просцируют на экран и по фотографии или рисунку определяют угол между касательной к капле в точке соприкосновения трех фаз и поверхностью образца. Точность такого определения оценивается в 1-5 градусов.

Угол θ определяют по высоте (h) капли и радиусу площади контакта капли с исследуемой поверхностью (r_k) (рис. 2.23), пользуясь формулой:

$$\cos \theta = r_k^2 - h^2 / r_k^2 + h^2$$

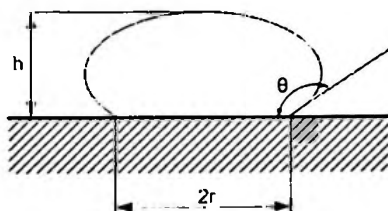


Рис. 2.23. Размеры капли

Измерение угла смачивания гониометрическим методом. Для измерения краевых углов смачивания поверхности используется гониометр, смонтированный на основе микроскопа МИН-4. Схема гониометра показана на рис. 2.24. Процедура измерений угла смачивания состоит в следующем. Исследуемый образец (1) помещают на предметный столик (2) гониометра. На поверхность образца с помощью пипетки наносят каплю смачивающей жидкости (3). Радиус капли (r) не должен превышать капиллярную постоянную для данной жидкости:

$$r \leq a = \sqrt{\sigma_{жг} / \rho_{ж} \cdot g}, \quad (2.31)$$

чтобы свести к минимуму искажение формы капли за счет гравитации: $S_{жг}$ и $\gamma_{ж}$ — поверхностное натяжение и плотность смачивающей жидкости соответственно, g — ускорение свободного падения.

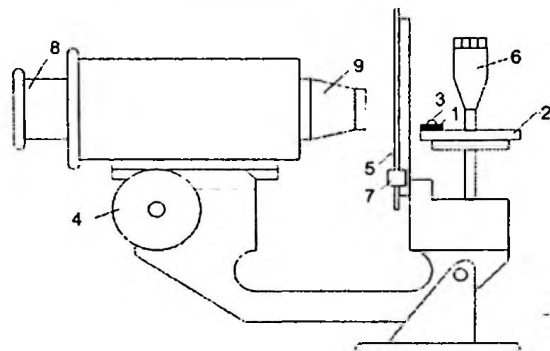


Рис. 2.24. Схема гониометра на основе микроскопа МИН-4:

1 – образец, 2 – предметный столик, 3 – капля жидкости, 4 – винт настройки резкости изображения, 5 – вращающийся лимб, 6 – микрометрический винт вертикального перемещения столика, 7 – конус, 8 – окуляр, 9 – объектив

Оценки по условию дают для воды $r \leq 3,8$ мм (масса капли не более – 230 мг, а для глицерина – $r \leq 3,2$ мм (170 мг). С помощью винта настройки (4) добиваются резкого изображения капли воды и проволоочки, натянутой по диаметру вращающегося лимба (5). Вращая лимб (5) и микрометрический винт (6) регулирующий высоту предметного столика, совмещают изображение проволоочки – диаметра с границей раздела поверхность образца – воздух, регистрируют соответствующий этому положению исходный угол поворота угломерного устройства (θ_0), отсчитывая его с помощью шкалы лимба (5) и нониуса (7). Нониус позволяет отсчитывать угол с точностью до 0,1 градуса.

Вращая лимб (5) по часовой стрелке и слегка перемещая вправо или влево предметный столик с образцом, устанавливают проволочку – диаметр в положение касательной к поверхности капли в точке соприкосновения трех фаз (твёрдой, жидкой и газообразной). Отсчитывают соответствующий этому положению лимба угол θ_1 . Результирующий угол смачивания определяется как модуль разности θ_0 и θ_1 :

$$\theta = |\theta_0 - \theta_1|. \quad (2.32)$$

Опыт показывает, что равновесное (стационарное) значение краевого угла смачивания устанавливается не сразу: в течение некоторого времени θ изменяется за счет растекания капли. Время установления стационарного значения угла смачивания для каждой пары поверхность-жидкость следует определять экспериментально, измеряя величину θ через определенные промежутки времени после нанесения капли. Кинетика растекания жидкости по поверхности наряду с равновесным значением θ может быть полезной характеристикой поверхности.

Для оценки воспроизводимости экспериментальных результатов θ целесообразно измерять 5-10 раз на одной и той же поверхности, рассчитывая на основании этих измерений среднее значение θ и границы доверительного интервала θ .

Основным недостатком описанного выше гониометрического метода измерения угла смачивания, отмечаемым в литературе, является известный субъективизм в построении касательной к поверхности капли в точке соприкосновения фаз.

Вместе с тем, в силу энергетической неоднородности поверхности твердых образцов периметр смачивания может заметно отличаться от окружности, а значит, и углы смачивания в разных точках периметра капли будут различны.

Измерение угла смачивания с помощью танзиометров. Экспериментальное определение краевого угла проводят с помощью приборов – танзиометров. Один из таких современных тензиометров – MobileDrop – представлен на рис. 2.25.



Рис. 2.25. Танзиометр с ноутбуком

Измеряющее устройство весит всего 500 г и легко управляется одной рукой. В нем компактно умещаются оптическая призма, камера и быстро заменяемый дозирующий элемент. Управление осуществляется ноутбуком. Измеряющее устройство помещается на образец любого размера. Дозирующий рычаг опускает иглу и захватывает жидкость (объем капли около 2 мкл). Призма передает данные о капле на встроенную камеру, подсоединенную к ноутбуку.

Рекомендуемая форма записи результатов измерений краевых углов и рассчитанных на его значения работ адгезии приведена в табл. 2.5 (а)

Таблица 2.5 (а)

Рекомендуемая форма записи результатов измерений

Твёрдое тело	Жидкость	Параллельные измерения Θ				Среднее значение Θ	$\cos\Theta$	Ат-ж, Дж/м ²
		Θ_1	Θ_2	Θ_3	Θ_4			
Стекло	Вода	33	35	34	34	34	+0,82	132 $\cdot 10^{-3}$
Бакелит	Вода	84	84	81	82	83	+0,12	82 $\cdot 10^{-3}$

Расчёт проводится по формуле $A_{т-ж} = \sigma_{ж-г}(1 + \cos\Theta)$, [Дж/м²]. Для воды при $t = 20^\circ\text{C}$ $\sigma_{ж-г} = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Пример 2.2. При выщелачивании определённое значение имеет смачивание материала руды и растворителем. Рассчитайте работу адгезии (свободную энергию поверхности) $A_{л}$ воды к SiO_2 при 313K (40°C), если известен краевой угол смачивания $\Theta=34^\circ$. Решение. Из справочника находим поверхностное натяжение воды на границе жидкость-газ при 313K (40°C), $\sigma_{ж-г} = 69,55 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Выражение для работы адгезии через краевой угол смачивания определяется уравнением Юнга-Дюпре

$$A_{л} = \sigma_{ж-г} (1 + \cos \Theta) = 69,55 \cdot 10^{-3} (1 + \cos 34^\circ) = 69,55 \cdot 10^{-3} (1 + 0,82) = 126,58 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Пример 2.3. Стекла́нная пластина размером 20х20х0,1 мм подвешена к кварцевой пружине с коэффициентом жёсткости (коэффициент пропорциональности между силой, необходимой для растяжения пружины, и удлинением пружины) $K=1,43$ Н/м. Грань пластины ($a=20$ мм и $b=0,1$ мм) горизонтальна. При соприкосновении с жидкостью пластина вытягивается в неё на глубину $h=2$ мм. Определить поверхностное натяжение жидкости, если её плотность $\rho=1 \cdot 10^3$ кг/м³, а краевой угол смачивания $\Theta=0^\circ$ (полное смачивание). Решение. Вычисление $\sigma_{ж-г}$ проводим в единицах силы (Н/м), т.к. $K=1,43$ Н/м, и сила Архимеда также выражается в Н. Следовательно, при соприкосновении с жидкостью пластина будет вытягиваться под действием силы смачивания $F_{см}$, равной произведению $\sigma_{ж-г}$ на длину границы контакта пластины, жидкости и воздуха, т.е. $2(a+b)$, т.е. $F_{см} = \sigma_{ж-г} \cdot 2(a+b)$. На частично погружённую пластину будет действовать также

выталкивающая сила по Архимеду $F_{\text{Ар}} = \rho_{\text{ж}} V g$. При механическом равновесии эти две силы будут уравновешены силой жёсткости пружины $F_{\text{ж}} = Kh$ с действительной $F_{\text{ж}} = F_{\text{ж}} - F_{\text{Ар}} = 2 \cdot \sigma_{\text{ж-г}} \cdot 2(a + b) - \rho_{\text{ж}} V g = Kh$. Из этого уравнения получаем $\sigma_{\text{ж-г}} = \{ (20 \cdot 10^{-3} - 5) \cdot (9,8 + 9,8 + 1,43) \cdot 2 \cdot 10^{-3} \} / 2(20 \cdot 10^{-3} + 0,1 \cdot 10^{-3}) = 72 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

2.3.2. Смачивание и флотация. Смачивание и вымывывание. Смачивание и пирометаллургия

Условия смачивания очень важны для осуществления процесса флотации широко применяемого при обогащении полезных ископаемых. Флотация представляет собой процесс обогащения полезных ископаемых основанный на избирательном прилипании тонкоизмельченных частиц минералов к поверхности раздела фаз: вода-воздух (пенная флотация); вода-масло (масляная флотация); вода-твёрдое тело (флотация твёрдой стеной). Наибольшее распространение получила пенная флотация. Рассмотрим процесс на теории смачивания при пенной флотации.

Для осуществления процесса пенной флотации необходимо, чтобы воздух частично вытеснял воду с поверхности минерала (рис. 2.26).

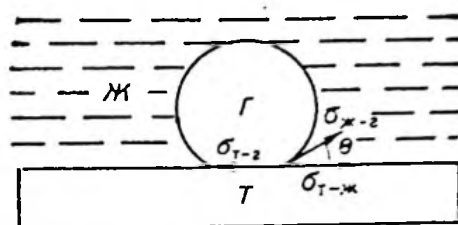


Рис. 2.26. Соотношение поверхностных сил для системы твёрдое тело-жидкость-газ

Работа адгезии или прилипания пузырька воздуха к твёрдой поверхности выражается уравнением:

$$A_{\text{Т-г}} = \sigma_{\text{Т-г}} + \sigma_{\text{ж-г}} - \sigma_{\text{Т-ж}}. \quad (2.33)$$

Решая это уравнение совместно с уравнением Лапласа

$$\sigma_{\text{Т-г}} = \sigma_{\text{Т-ж}} + \sigma_{\text{ж-г}} \cdot \cos \Theta \quad \text{или} \quad \cos \Theta = (\sigma_{\text{Т-г}} - \sigma_{\text{Т-ж}}) / \sigma_{\text{ж-г}}. \quad (2.34)$$

получаем:

$$A_{\text{Т-г}} = \sigma_{\text{ж-г}} (1 - \cos \Theta). \quad (2.35)$$

Уравнение показывает, что способность прилипать к пузырьку воздуха и флотироваться зависит от величины краевого угла смачивания Θ . Если $\Theta = 0$, $\cos \Theta = 1$, то $A_{\text{Т-г}} = 0$. Это означает, что прилипание и флотация

отсутствует. При $\Theta=180^\circ$, $\cos\Theta=-1$, то $A_{т.г}=2\sigma_{ж.г}$, т.е. достигает максимальной величины. В этом случае минерал обладает максимальной флотиремостью. Таким образом, минерал обладает флотиремостью при любом угле Θ , отличном от 0° . При этом, чем больше величина угла Θ , тем более ярко выражена флотиремость минерала. Отсюда становится понятной важность определения краевых углов для процесса флотации. Все факторы, способствующие увеличению краевого угла смачивания минералов, будут положительно сказываться на их флотации.

На практике для повышения краевого угла смачивания Θ и тем самым делающими поверхность минерала более гидрофобной используют *собиратели*. Собирателями обычно являются вещества, молекулы которых содержат полярную и неполярную группы. Наиболее часто употребляемыми собирателями являются ксантогенаты с общей формулой $S=C(OR)(SM)$. Благодаря своему дифильному характеру, молекулы собирателя располагаются так, что их полярные части направлены к поверхности минерала, а неполярные – в сторону жидкости (см. рис. 2.26 и рис. 2.32).

Выщелачивание – процесс избирательного извлечения металлов (или других ценных неметаллических компонентов, например, P_2O_5) из руды, рудного концентрата или полуфабриката в водный раствор. Выщелачивание – гетерогенный процесс, в котором участвуют, по меньшей мере, две фазы: твёрдое вещество и раствор. При участии в процессе выщелачивания в качестве окислителя газа (кислорода или кислорода воздуха), гетерогенный процесс становится трёхфазным: твёрдое тело-жидкость-газ.

В гидрометаллургии скорость химической реакции лимитирует суммарную скорость выщелачивания лишь в сравнительно ограниченном числе случаев, в частности при переработке весьма упорных руд. Для большинства руд лимитирующая стадия процесса – диффузия выщелачивающих реагентов из объёма раствора к поверхности минералов. В этом случае скорость процесса выщелачивания описывается известным уравнением диффузии Фика:

$$dQ / dt = DSdC / dx, \quad (2.36)$$

где dQ/dt – скорость диффузии, количество реагента (Q), продифундировавшего к поверхности соприкосновения фаз (S) за время dt ; D – коэффициент диффузии; dC/dt – градиент концентрации.

Градиент концентрации dC/dx , может быть выражен через разность концентраций реагента на граничных поверхностях диффузионного слоя, отнесенных к толщине слоя:

$$dC/dx = (C_1 - C_2) / \delta,$$

где C_1 – концентрация в объеме пульпы; C_2 – концентрация на поверхности; δ – толщина диффузионного слоя.

В это уравнение не входит значение скорости самой химической реакции взаимодействия растворимого вещества и растворителя. Оно предполагается достаточно большой, оно характеризует только процесс полностью определяемый диффузией.

Таким образом скорость процесса выщелачивания при прочих равных условиях (температура, время, соотношение Т:Ж) будет определяться величиной δ – толщиной диффузионного слоя.

На величину δ при выщелачивании в первую очередь и в значительной мере влияет смачиваемость минерала выщелачивающим раствором, т.е. величина краевого угла смачивания. При выщелачивании, чем меньше величина угла Θ , тем больше значение $\cos\Theta$, и тем больше работа адгезии:

$$A_{т-ж} = \sigma_{ж-г}(1 + \cos\Theta)$$

Отсюда становится понятной важность определения краевых углов для процесса выщелачивания. Все факторы, способствующие снижению краевого угла смачивания минералов будут положительно сказываться на выщелачивании из них ценных компонентов.

Как видим, при выщелачивании роль краевых углов прямо противоположна процессам пенной флотации.

Роль краевых углов смачивания на показатели выщелачивания рассмотрим на ряде конкретных примеров.

Выщелачивание золота из сульфидных руд. Вследствие плохой смачиваемости сульфидных минералов, в которых диспергировано золото, растворами цианида натрия, выщелачивания золота практически не происходит. Для повышения смачиваемости сульфидных минералов, т.е. для снижения краевого угла смачивания и увеличения $\cos\Theta$ предложено в выщелачивающий раствор добавлять гидрофильные коллоиды типа сапонина

и танина. Эти ПАВ известны как флотационные «яды», т.е. вещества, превращающие сульфиды из гидрофобных минералов в гидрофильные.

В табл. 2.6 приведены данные по влиянию концентрации сапонины в растворе 1,0 г/л NaCN (pH = 10,5) на величину угла смачивания поверхности сульфидного минерала.

Таблица 2.6

Влияние концентрации сапонины в растворе 1,0 г/л NaCN (pH = 10,5) на величину угла смачивания поверхности сульфидного минерала

Концентрация сапонины, %	0	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20
Угол смачивания Θ , град	54,0	44,0	40,5	33,5	19,5	19,5
$\cos\Theta$	0,59	0,72	0,76	0,83	0,94	0,94
Извлечение золота, E, %	4,5	19,7	28,5	47,0	61,2	61,2

Из данных табл. 2.6 видно, что угол смачивания на поверхности сульфидного минерала раствором 1,0 г/л NaCN (pH = 10,5) равен 54° . Введение в выщелачивающий раствор 0,01% сапонины снижает угол смачивания на 10° и при введении сапонины в количестве 0,1% угол смачивания составляет $19,5^\circ$. Величина $\cos\Theta$ соответственно также возрастает и увеличивается работа адгезии, т.е. смачиваемость сульфидного минерала. Как следствие, извлечение золота в раствор возрастает с 4,5% (без добавки сапонины) до 61,2% (при оптимальной добавке сапонины 0,1%).

Теперь рассмотрим пример с выщелачиванием урана. Для повышения извлечения урана из руд рекомендовано добавлять в качестве ПАВ лигносульфонаты при расходе ЛСТ 1-2 г/л. Установлено, что введение ЛСТ в выщелачивающий раствор (3 г/л H_2SO_4), приводит к повышению извлечения урана на 6-7% (рис. 2.27).

Пирометаллургия. Композиционный материал пеноалюминий-титан получают жидкофазной технологией. Для обеспечения адгезионной связи между пеноалюминием и титаном титановые листы предварительно активируют флюсом. Для исследования влияния состава флюсов на прочность сцепления (адгезии) между пеноалюминием и титаном используют метод определения силы смачивания образцов. Определение силы смачивания проводят на установке, схема которой приведена на рис. 2.28.

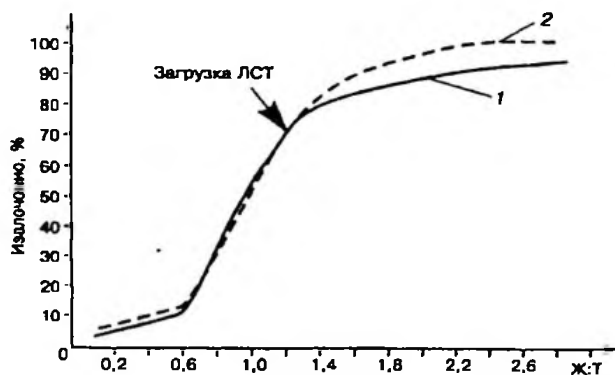


Рис. 2.27. Извлечение урана от Ж:Т без добавки (1) и с добавкой ЛСТ (2)

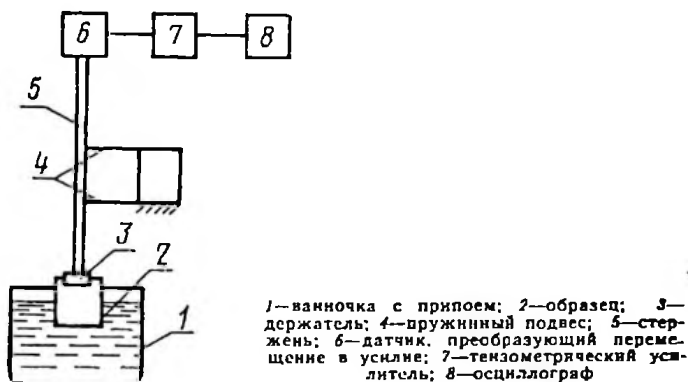


Рис. 2.28. Принципиальная схема установки

Образец опускают в расплавленный припой на глубину 2 мм. При погружении образца в расплав необходимо соблюдать перпендикулярность его боковой поверхности плоскости зеркала ванны. Силы взаимодействия, возникающие при погружении образца, фиксируют на ленте самописца прибора. Типичная форма записи кривой показана на рис. 2.29.

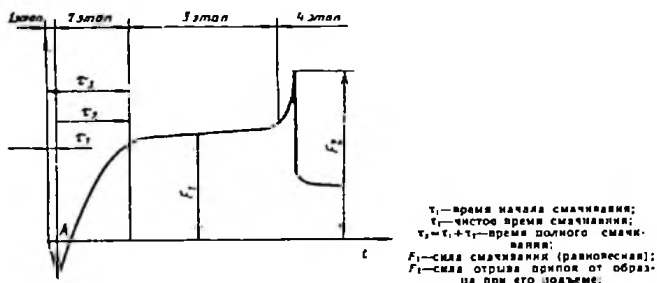


Рис.2.29. Форма записи кривой

Значение адгезии натяжения ($\sigma_{ж-г} \cos \Theta$) определяется по формуле

$$\sigma_{ж-г} \cos \Theta = F_1/L, \quad (2.39)$$

где F_1 — сила смачивания, Н (рис.14);

L — периметр смачиваемого образца, м;

$\sigma_{ж-г}$ — поверхностное натяжение припоя, Н/м.

По данным измерений выбирают оптимальный состав флюса и температуру. Для рассматриваемого примера рекомендован флюс состава K_2TiF_6 и температура $950^\circ C$. Значение прочности сцепления составило 80-87 МПа.

2.3.3. Смачивание и капиллярные явления

Капиллярные явления — это явления, вызываемые влиянием сил межмолекулярного взаимодействия на равновесие и движение границ жидкостей с твердыми телами. Наиболее распространенный пример капиллярных явлений — это поднятие или опускание жидкости в узких трубках (капилляра) и в пористых средах, обуславливающие, например, миграцию воды в почве.

Погрузим стеклянную капиллярную трубку в воду, жидкость, которая хорошо смачивает стенки капилляра. В результате столб воды в капилляре поднимется на высоту h , а на верхней поверхности столба воды образуется искривленная поверхность (вогнутый мениск) (рис. 2.30, а). Из курса физики известно, что давление пара над вогнутой поверхностью жидкости меньше, чем над плоской поверхностью, и притом тем меньше, чем тоньше капилляр.

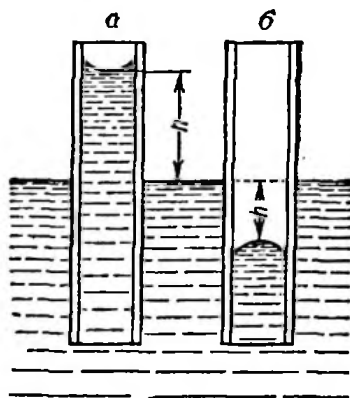


Рис. 2.30. Капиллярные явления:

*а – поднятие жидкости, смачивающей стенки капилляра;
б – опускание жидкости, не смачивающей стенки капилляра*

Во втором опыте погрузим стеклянную капиллярную трубку в ртуть, - жидкость, которая не смачивает стенки капилляра. В этом случае жидкость опустится на глубину h , а на поверхности жидкости образуется искривлённая выпуклая поверхность. В случае выпуклой поверхности жидкость находится под большим давлением, чем та же жидкость под плоской поверхностью. Смещение мениска вниз называют *капиллярной депрессией*.

Описанные капиллярные явления объясняются добавочным, т.н. *капиллярным давлением* p_c , создаваемым поверхностным натяжением на искривлённой поверхности жидкости в капилляре. Градиент капиллярного давления всегда направлен к центру кривизны поверхности. Поэтому для жидкости с вогнутой поверхностью капиллярное давление всегда уменьшает внутреннее давление, а для жидкости с выпуклой поверхностью – увеличивает. В первом случае капиллярное давление считается отрицательным, а во втором – положительным. Для установления количественной зависимости высоты поднятия столба жидкости h от радиуса трубки r , краевого угла смачивания θ , поверхностного натяжения σ и плотностей жидкости и её пара обратимся к рис. 2. 31.

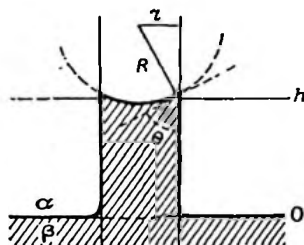


Рис. 2.31. Равновесное состояние капиллярного поднятия жидкости

Величина капиллярного давления зависит от поверхностного натяжения и кривизны поверхности и определяется формулой Лапласа

$$p_0 = 2\sigma / R, \quad (2.40)$$

где R – средний радиус кривизны поверхности жидкости.

Учитывая, что

$$R = r / \cos\theta, \quad (2.41)$$

а также, что

$$p_0 = gh(\rho_j - \rho_g), \quad (2.42)$$

где ρ_j , ρ_g – плотность жидкости и плотность её газа;

g – ускорение свободного падения,

получим формулу Жюрена:

$$h = 2\sigma \cdot \cos\theta / rg(\rho_j - \rho_g). \quad (2.43)$$

В случае несмачивания $\cos\theta \leq 0$ и, согласно уравнению (2.43), $h \leq 0$, т.е. уровень жидкости должен опускаться. Это и происходит на примере, приведённом на рис. 2.30 (б).

Поверхностное натяжение жидкости можно рассчитать по формуле:

$$\sigma = l / 2(rhgs), \quad (2.44)$$

где s – поверхность капилляра.

На основании формул (2.43 и 2.44) поверхностное натяжение жидкости можно рассчитать, зная высоту подъёма жидкости в капилляре h и его радиус r . В ряде опытов нет надобности измерять радиус капилляра, а достаточно провести калибровку по жидкости с известным поверхностным натяжением σ_0 (например, по воде, $\sigma_0 = 72,75$ при 20°C). Вычисление неизвестной σ производится по формуле:

$$\sigma_x = (h_x \cdot \rho_x / h_0 \cdot \rho_0) \cdot \sigma_0, \quad (2.45)$$

где ρ_x , ρ_0 — плотность исследуемой жидкости и воды.

Метод капиллярного поднятия позволяет получить наиболее точные по сравнению с другими методами значения поверхностного натяжения, что объясняется как простотой теории, так и возможностью постановки точного эксперимента.

Капиллярное поднятие глубинных вод в почвах и грунтах обеспечивает существование растительного покрова Земли. Для предотвращения высыхания почвы (испарения воды с поверхности почвы) применяют агротехнические мероприятия, например, боронование, с целью разрушения капиллярных каналов поверхностного слоя почвы.

Одно из важнейших следствий капиллярности — поднятие влаги в стенах зданий. Для борьбы с сыростью прокладывают гидроизоляцию между стеной и фундаментом.

Рассмотренная теория капиллярного поднятия приводит к следующему представлению о механизме явления и его связи со смачиванием: смачивание задаёт определённый краевой угол (принудительную кривизну мениска), а возникающая разность давлений, действуя по всему сечению столба, поднимает жидкость на определённую высоту.

Пример 2.4. Вертикально установленная капиллярная трубка с внутренним диаметром $d = 3 \cdot 10^{-2}$ мм одним концом погружена в жидкость на глубину $h = 3$ см, а вторым концом соединена с сосудом, в котором поддерживается избыточное давление. Определить, при каком давлении в сосуде будет происходить отрыв пузырька воздуха от нижнего, погружённого в жидкость конца капилляра. Поверхностное натяжение и плотность жидкости соответственно равны $\sigma = 72 \cdot 10^{-3}$ Н/м и $\rho_x = 1 \cdot 10^3$ кг/м³. Решение. Пузырёк оторвется, когда давление в сосуде станет равным сумме гидростатического давления столба жидкости, высота которого равна глубине погружения капилляра, и капиллярного давления, действующего на поверхность пузырька: $p = h(\rho_x - \rho_0)g + 2\sigma / r$, где r — радиус капилляра, равный в момент отрыва пузырька радиусу кривизны его поверхности. Учитывая, что $\rho_x \geq \rho_0$, имеем: $p = h\rho_x g + 2\sigma / r = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 \cdot 9,8 + (2,72 \cdot 10^{-2} / 1,5 \cdot 10^{-4}) = 1254$ Н/м².

2.3.4. Капиллярная конденсация

Понижение давления пара над вогнутой поверхностью может привести к тому, что в очень тонких капиллярах, например, в высушенном геле и других пористых телах (древесный уголь и др.), наступает конденсация ненасыщенного пара. Это явление называют *имбибицией* или *капиллярной конденсацией*. Как было упомянуто в предыдущем разделе, давление пара

над вогнутой поверхностью жидкости меньше, чем над плоской поверхностью, и притом тем меньше, чем тоньше капилляр. Различие величин давления насыщенного пара над поверхностями различной формы приводит к тому, что пар ненасыщенный по отношению к плоской поверхности, может оказаться насыщенным и даже пересыщенным по отношению к вогнутой поверхности. Этим объясняется тот факт, что в веществах с сильно развитой поверхностью капилляров (например, в почвах), конденсация паров жидкости происходит при условиях, когда эти пары не являются насыщенными по отношению к плоской поверхности.

Ход процесса капиллярной конденсации следует представлять себе так, что сначала в результате адсорбции на стенках капилляров образуется мономолекулярный слой адсорбтива, который, постепенно утолщаясь, переходит в полимолекулярный слой; дальнейший ход процесса приводит к заполнению жидкостью всего сечения капилляра. Жидкость, заполняющая капилляр, состоит из двух частей: адсорбционной плёнки, связанной со стенками капилляра, и конденсата, заполняющего внутренность капилляра.

Рассмотрим процесс капиллярной конденсации при поглощении паров воды высушенным студнем кремневой кислоты при постоянной температуре и возрастающем давлении пара (рис. 2.32).

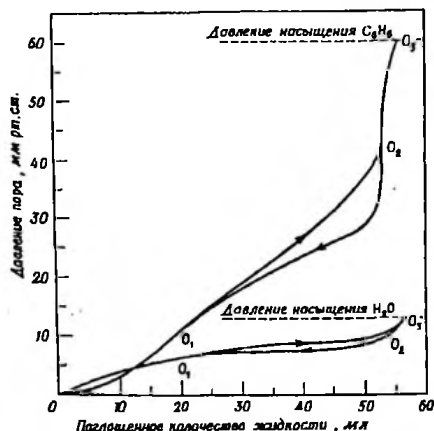


Рис. 2.32. Увеличение и уменьшение давления пара над гелем кремневой кислоты

В начале водяные пары адсорбируются высушенным гелем, точнее – поверхностью его капилляров. При этом давление пара довольно быстро повышается. Гель остаётся прозрачным. Однако, начиная с точки O_1 , гель мутнеет, а в точке O_2 снова становится прозрачным. Обе точки носят название «точек превращения». В области между этими точками с увеличением поглощения воды давление пара возрастает незначительно. Если в геле содержится воздух, процесс поглощения и отдачи паров воды не строго обратим. А именно, поглощению и выделению пара воды, как показано на рис. 2.32, соответствуют различные кривые давления пара («гистерезис»). Выше точки O_2 обе кривые сливаются снова в одну, т.е. поглощение и выделение паров воды опять происходит обратимо. Одновременно наблюдается значительный рост давления пара с увеличением содержания воды, пока в точке O_3 не будет достигнуто давление насыщенного пара при данной температуре. Естественно, начиная с этой точки, пар воды может в любом количестве конденсироваться на геле при постоянном давлении.

Участок кривой между точками O_1 и O_2 обусловлен капиллярной конденсацией пара воды. Той работой, которую следует затратить на удаление воздуха из капилляров, и обусловлено возникновение «гистерезиса». Если перед опытом из геля удалить воздух гистерезис исчезает.

Если вместо паров воды на гель действуют пары другого вещества, например, пары бензола, точка O_2 достигается в тот момент, когда образовался равный объём жидкости, т.е. когда заполнены пустоты (рис. 2.32, верхняя кривая).

Зная давление пара, при котором происходит капиллярная конденсация, можно вычислить диаметр капилляров. У геля в точке O_1 диаметр капилляра получился 2,6 нм, в точке O_2 – 5,6 нм. Найденные величины показывают, что капиллярная конденсация имеет существенное значение только для очень тонко пористых веществ и только в том случае, если они попадают в область давления пара, близкую к давлению насыщения адсорбируемого вещества.

ГЛАВА 2.4. АДСОРБЦИЯ

2.4.1. Основные понятия. Уравнения Гиббса и Ленгмюра

Адсорбцией называется концентрирование (сгущение) газообразных или растворённых веществ на поверхности раздела фаз. Вещество, которое адсорбируется называется *адсорбатом* или *адсорбтивом*; вещество, которое адсорбирует – *адсорбентом* (рис. 2.33)

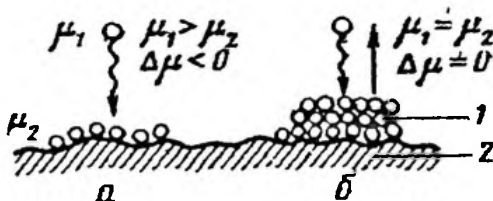


Рис. 2.33. Адсорбция в начале процесса (а) и в условиях равновесия (б):
1 – молекулы адсорбата; 2 – адсорбент

Адсорбция относится к поверхностным явлениям. Адсорбция – очень распространённое явление, которое широко используется в промышленности и быту.

В зависимости от агрегатного состояния адсорбата и адсорбента различают адсорбцию на границах твёрдого тела и газа Т-Г (адсорбция вредных газов из воздуха в противогазе); жидкости и газа Ж-Г (адсорбция газа в пенных скрубберах); твёрдого тела и жидкости Т-Ж (очистка растворов от красителей на глинах).

Величину адсорбции обозначают через Γ .

При адсорбции на поверхностях, когда их площадь можно измерить, величину Γ определяют относительно площади адсорбента. Если измерить площадь не представляется возможным (адсорбция на активированном угле), то адсорбцию выражают по отношению к единице массы адсорбента.

Таким образом, величина адсорбции в отношении какого-либо вещества, равна

$$\Gamma_i = n_i / S \text{ [моль / м}^2\text{]}; \Gamma_i = n_i / m \text{ [моль / кг]}. \quad (2.46)$$

где Γ – величина адсорбции;

n_i – число молей адсорбата;

S – площадь раздела фаз, м^2 ;

m – масса адсорбата, кг .

Выразим условия адсорбции молекулы адсорбата через его химический потенциал. В соответствии с рис. 2.33 в случае адсорбции изменение химического потенциала равно

$$\Delta\mu = (\mu_2 - \mu_1) \leq 0. \quad (2.47)$$

При соблюдении условия (2.47) знак «меньше» характеризует самопроизвольный процесс, знак «равно» – равновесный. Согласно уравнению (2.47) на поверхности раздела фаз пройдут процессы, когда химический потенциал какого-либо вещества на поверхности (μ_2) меньше, чем вне её (μ_1). Не является исключением и адсорбция. Необходимое условие адсорбции как самопроизвольного процесса – повышенное значение химического потенциала адсорбата в объёме по сравнению с его химическим потенциалом на поверхности (рис. 2.34, а).

Рассмотрим, от каких конкретных величин (параметров) зависит величина адсорбции (Γ).

1. Величина адсорбции зависит от концентрации растворённого вещества, если процесс идёт на границе твёрдого тела и жидкости (Т-Ж); и от величины парциального давления газа, если процесс идёт на границе твёрдого тела и газа (Т-Г). Графическое изображение этой зависимости в условиях постоянной температуры называют *изотермой адсорбции*. На рис. 2.34 (б) в качестве примера приведён один из видов изотермы адсорбции. С увеличением концентрации (c) адсорбата до известного предела величина адсорбции (Γ) возрастает. И при определённом значении концентрации (c) величина адсорбции становится постоянной величиной.

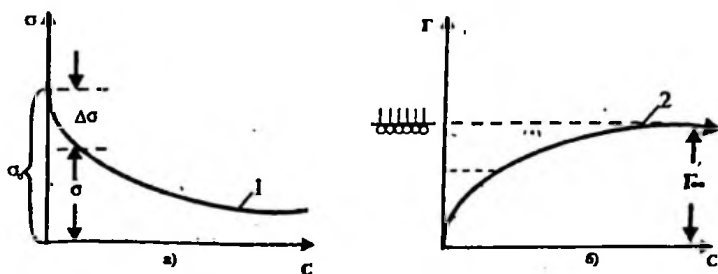


Рис. 2.34. Изотермы поверхностного натяжения (а) и адсорбции (б)

2. Поскольку адсорбция протекает на границе раздела фаз, то величина (Γ) будет также зависеть от поверхностного натяжения, возникающего между адсорбатом и адсорбентом, и от изменения поверхностного натяжения адсорбата в сравнении с поверхностным натяжением чистого растворителя, которое определяется уравнением Шишковского:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \cdot \ln(1 + bc), \quad (2.48)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя;

σ – поверхностное натяжение раствора с концентрацией (c);

c – концентрация адсорбата в растворе;

a, b – коэффициенты.

Зависимость поверхностного натяжения между адсорбатом и адсорбентом от концентрации адсорбата в растворе представлена на рис. 2.34, а. Эта зависимость также называется изотермой, только *изотермой поверхностного натяжения*. В противоположность изотерме адсорбции поверхностное натяжение (σ) снижается с ростом концентрации (c).

3. Температура (T) также сказывается на величине адсорбции (Γ): с повышением температуры величина адсорбции снижается. В качестве примера в табл. 2.7 приведены данные по адсорбции окиси углерода на активированном угле при различных температурах. Из табл. 2.7 видно, что при всех равновесных концентрациях окиси углерода адсорбция СО активированным углём снижается с повышением температуры.

Таблица 2.7

**Влияние температуры на адсорбцию окиси углерода
активированным углём**

Равновесная концентрация СО, мМоль/л	Количество поглощённой СО, мМоль/г				
	$t = -77,5^\circ\text{C}$	$t = -33,5^\circ\text{C}$	$t = 0^\circ\text{C}$	$t = 20^\circ\text{C}$	$t = 46^\circ\text{C}$
10,0	14,0	5,5	2,8	1,9	1,2
20,0	18,6	8,0	4,0	3,2	1,7
30,0	21,6	10,2	5,7	3,9	2,0

Итак, величины, определяющие адсорбцию: $\Gamma = f(c, \sigma, T)$. Эти величины взаимосвязаны и представлены в виде *фундаментального уравнения адсорбции Гиббса*

$$\Gamma = -c / RT \cdot d\sigma / dc, \text{ моль/м}^2, \quad (2.49)$$

где Γ – величина адсорбции (избыток вещества в моль на 1 м^2 поверхности раздела фаз);

c – концентрация адсорбата в растворе, моль;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·град;

T – температура, К;

σ – поверхностное натяжение, Дж/м².

Величину $d\sigma/dc$ называют поверхностной активностью, которая характеризует снижение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации адсорбата. Она определяется тангенсом угла наклона кривой изотермы поверхностного натяжения (рис. 2.34, а).

Кратко установленную зависимость (*закон адсорбции Гиббса*) можно сформулировать так: *если газ или находящееся в растворе вещество понижает поверхностное натяжение, то оно концентрируется на поверхности жидкости (положительная адсорбция); если газ или находящееся в растворе вещество повышает поверхностное натяжение, то оно концентрируется в объёме жидкости (отрицательная адсорбция).*

В зависимости от природы адсорбционных сил различают физическую и химическую адсорбцию, последнюю называют *хемосорбцией*.

Физическая адсорбция связана с взаимодействием между молекулами адсорбата и адсорбента. При этом молекулы сохраняют свою индивидуальность. Этот вид адсорбции обратим, уменьшается с ростом температуры.

Химическая адсорбция (*хемосорбция*) обусловлена образованием химической связи между молекулами адсорбента и адсорбата. В результате этого вида адсорбции образуются поверхностные химические соединения.

На рис. 2.34, б, приведена изотерма мономолекулярной адсорбции, когда на поверхности образуется один слой молекул адсорбата. Для неё Лэнгмюр вывел следующее выражение:

$$\Gamma = \Gamma_{\max}(K \cdot C / 1 + K \cdot C), \quad (2.50)$$

где $\Gamma_{\max}$ – предельная адсорбция или полное количество адсорбата (моль/м²) поверхностного слоя (ёмкость монослоя);

K – константа адсорбционного равновесия;

C – концентрация адсорбата, моль.

Ёмкость монослоя можно определить из соотношения:

$$\Gamma_{\max} = 1 / S_0 \cdot N, \quad (2.51)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ, м²;

N – число Авагадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$.

Предельная адсорбция определяется из уравнения Шишковского:

$$\Gamma_{\text{max}} = a / RT, \quad (2.52)$$

где a – коэффициент в уравнении (2.51).

Коэффициент (b) в уравнениях Шишковского и Ленгмюра имеет определённый физический смысл – он характеризует константу равновесия адсорбционного процесса, когда скорость процесса адсорбции равна скорости процесса десорбции, и отсутствует изменение химического потенциала, т.е. $\Delta\mu = 0$.

2.4.2. Влияние ПАВ на адсорбцию

Итак, для повышения адсорбции можно изменять три параметра: увеличивать концентрацию адсорбата, снижать температуру процесса и повышать поверхностную активность ($d\sigma / dc$), которая характеризует снижение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации адсорбата. В производственных условиях, когда приходится иметь дело с большими объёмами растворов, первые из перечисленных параметров изменять сложно. Поэтому для повышения адсорбции используют третий параметр – увеличивают поверхностную активность ($d\sigma / dc$).

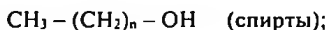
При растворении в жидкости различных веществ наблюдается изменение величины поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{ж-г}$. При растворении в воде таких органических соединений, как спирты, кислоты, альдегиды, кетоны и др. происходит уменьшение поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{ж-г}$. При растворении большинства неорганических солей происходит незначительное увеличение $\sigma_{ж-г}$. Например, при растворении в воде 0,5 моля NaCl поверхностное натяжение воды при 20°C увеличивается с $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² до 73,55 Дж/м², т.е. всего на $0,8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Поскольку при растворении неорганических солей в воде её поверхностное натяжение относительно воздуха увеличивается, концентрация соли непосредственно на поверхности раствора меньше, чем внутри объёма; известно, что в растворах некоторых солей поверхностный слой образован чистой водой.

При растворении в воде уксусной кислоты в количестве 0,5 моль при той же температуре поверхностное натяжение уменьшается с $72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² до 65,00 Дж/м², т.е. на $7,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Изучение сущности этого явления показало, что растворённое вещество распределяется неравномерно. Количество растворённого вещества, содержащееся в 1 см² поверхностного слоя, больше или меньше количества этого вещества, содержащегося в таком же по величине слое внутри жидкости. Как уже отмечалось, изменение

концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с концентрацией внутри фазы, отнесённое к единице площади поверхности, называется адсорбцией. Если концентрация вещества в поверхностном слое больше, чем внутри фазы, то адсорбция данного типа называется *положительной*. Органические кислоты, спирты, альдегиды, кетоны адсорбируются на поверхности воды положительно. Так как поверхностное натяжение этих веществ значительно меньше, чем у воды то положительная адсорбция этих веществ, приводит к уменьшению поверхностного натяжения раствора.

Вещества, адсорбирующиеся из раствора на поверхность раздела фаз положительно и в силу этого снижающие поверхностное натяжение растворителя, называются *поверхностно-активными веществами (ПАВ)*. Поскольку мы имеем дело с различными поверхностями раздела фаз, то в обобщающем виде можно сказать, что ПАВ – это вещества, способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз и понижать вследствие этого поверхностное натяжение.

Рассмотрим механизм действия ПАВ на примере таких органических соединений как спирты и жирные кислоты. Особенность строения молекул этих соединений заключается в том, что они состоят из двух частей, отличных по своим свойствам. Одна часть молекулы представляет собой углеводородный радикал, другая часть – гидроксильную или карбоксильную группу, что можно изобразить схемами:



Полярные группы – OH и – COOH обладают большим сродством к полярным жидкостям, в частности, к воде. Углеводородные радикалы $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n$ – неполярны, поэтому их сродство к воде незначительно. Но эти радикалы проявляют большое сродство к неполярным жидкостям, таким, как бензол, толуол и др. Поверхностный слой раствора ПАВ в воде, имеющий повышенную концентрацию, называют *адсорбционным слоем* или *адсорбционной плёнкой*. Молекулы ПАВ, находящиеся в адсорбционном слое, располагаются в этом слое так, что их полярные группы направлены в сторону полярной среды, т.е. воды, а неполярные группы – в сторону неполярной среды, т.е. в сторону воздуха (рис. 2.35). Такая ориентация молекул в адсорбционном слое, на поверхности раздела фаз, связана со

стремлением системы уменьшить свободную поверхностную энергию, т.е. снизить поверхностное натяжение.

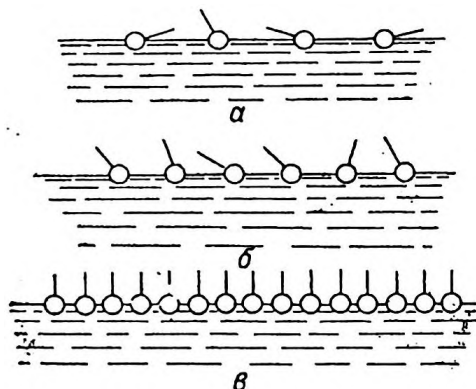


Рис. 2.35. Расположение ПАВ в адсорбционном слое (кружки – полярные группы; штрихи – неполярные группы). Концентрация ПАВ увеличивается от (а) к (в)

Количественно зависимость между концентрацией ПАВ в адсорбционном слое на границе раздела фаз с изменением поверхностного натяжения выражается уравнением Гиббса.

Уравнение Гиббса позволяет построить кривую зависимости Γ от c . Для этого сначала снимают зависимость σ от c . Одним из перечисленных выше методов измеряют поверхностное натяжение растворов с различными концентрациями ПАВ. По данным опытов строят кривую $\sigma = \varphi(c)$. Определяют разность между σ_1 и σ_2 , замеренных при концентрациях c_1 и c_2 . Определяют Γ_1 по формуле

$$\Gamma_1 = -c/RT \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)/(c_2 - c_1). \quad (2.53)$$

Данное значение Γ_1 откладывают на графике при $c_1 = (c_2 + c_1) / 2$. Определение разностей и ход зависимости вычисленных значений Γ от c показаны на рис. 2.36.

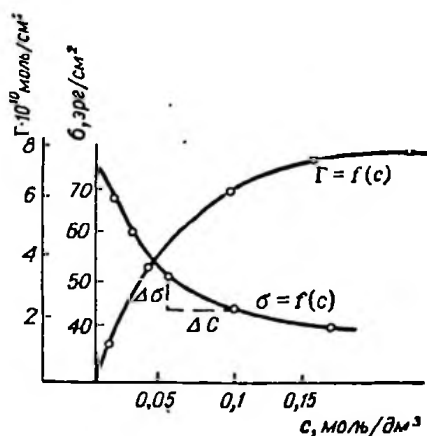


Рис. 2.36. Кривые зависимости поверхностного натяжения (σ) и адсорбции (Γ) от равновесной концентрации ПАВ (c) в растворе

На рис. 2.37 представлены экспериментальные зависимости поверхностного натяжения растворов от концентрации жирных кислот.

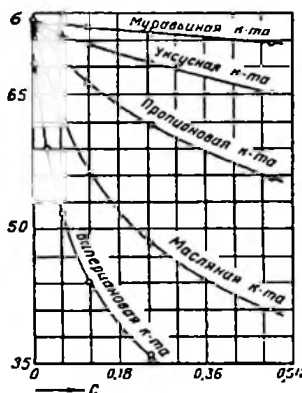


Рис. 2.37. Зависимости поверхностного натяжения растворов от концентрации жирных кислот

Из рис. 2.37 видно, что поверхностное натяжение растворов жирных кислот с повышением концентрации уменьшается. Причём, для раствора муравьиной кислоты скорость уменьшения поверхностного натяжения наименьшая, а для раствора валериановой кислоты – наибольшая. Здесь мы имеем иллюстрацию *правила Траубе* о том, что для данного гомологического ряда органических веществ поверхностное натяжение уменьшается по мере удлинения углеводородной цепи вещества.

При исследовании влияния концентрации ПАВ на величину краевого угла смачивания поступают следующим образом. Сначала производят измерение угла Θ при смачивании поверхности чистой водой. Затем готовят растворы с различными концентрациями ПАВ. Снимают зависимость $\cos \Theta = f(c)$, начиная с малых концентраций. По полученным данным строят изотерму смачивания, откладывая на оси абсцисс концентрации ПАВ, а по оси ординат значения $\cos \Theta$. На рис. 2.38 приведена изотерма смачивания. Из изотермы видно, что до определённых значений концентраций ПАВ $\cos \Theta < 0$, что указывает на несмачиваемость (гидрофобность) поверхности. С ростом концентрации ПАВ поверхность становится смачиваемой (гидрофильной), $\cos \Theta > 0$. Такой вид зависимости называется инверсией смачивания.

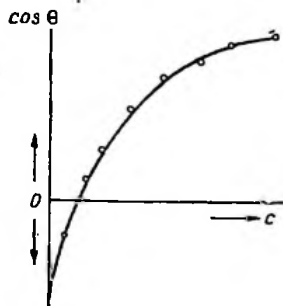


Рис. 2.38. Изотерма смачивания поверхности (кривая инверсии смачивания)

Возможность изменять природу поверхности твёрдого тела и придавать ей в зависимости от концентрации ПАВ гидрофобность или гидрофильность имеет большое практическое значение в самых различных областях промышленности.

Изменение (снижение) поверхностного натяжения на границе Т-Ж за счёт введения в жидкую фазу ПАВ может привести к значительному понижению прочности твёрдого тела. На этом основан эффект Ребиндера (1928 год), сущность которого заключается в облегчении деформации (понижении прочности) твёрдого тела в растворах ПАВ вследствие снижения поверхностного натяжения. Акт адсорбции должен происходить одновременно с актом разрыва связи в момент образования новой элементарной ячейки поверхности. Таким образом, для адсорбционного понижения прочности (в отличие от коррозии) характерно обязательное сочетание действия среды и механических напряжений. Примером понижения прочности может служить известный опыт, в котором ножницами режут листовое стекло, погружённое в мыльную пену или использование мыльной пены при бритье.

Совместное решение адсорбционного уравнения Гиббса с уравнением Ленгмюра для ПАВ даёт уравнение Шишковского (1908 год), связывающее изменение поверхностного натяжения раствора, с концентрацией растворённого ПАВ в объёме этого раствора:

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\text{MAX}} \cdot RT \cdot \ln(1 + K \cdot C). \quad (2.54)$$

Уравнения Юнга-Дюпре, Гиббса, Ленгмюра и Шишковского по экспериментальным данным о поверхностном натяжении растворов позволяют рассчитать следующие величины и характеристики: адсорбцию ПАВ на межфазных границах; толщину адсорбционного слоя; линейные размеры ПАВ; предельную адсорбционную поверхность мономолекулярного слоя и др.

Пример 2.5. Адсорбция растворённого в воде ПАВ на поверхности ртуть-вода подчиняется уравнению Ленгмюра. При концентрации ПАВ 0,2 моль/л степень заполнения поверхности ($\Gamma/\Gamma_{\text{MAX}}$) составляет 50%. Рассчитайте поверхностное натяжение ртути на границе с раствором при 298К и концентрации ПАВ в растворе 0,1 моль/л. Предельное значение площади, занимаемой одной молекулой ПАВ $S_0 = 0,2$ нм (20·10-20 м). Поверхностное натяжение ртути на границе с водой $\sigma_0 = 0,373$ Дж/м². Для решения задачи используем уравнение Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\text{MAX}} \cdot RT \cdot \ln(1 + K \cdot C).$$

Константу равновесия адсорбции K определяем из уравнения Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{MAX}}(K \cdot C / 1 + K \cdot C).$$

$$\Gamma / \Gamma_{\text{MAX}} = K \cdot C / 1 + K \cdot C = 0,5, \text{ откуда при } C = 0,2 \text{ моль/л, } K = 5 \text{ л/моль.}$$

Ёмкость монослоя находим из соотношения

$$\Gamma_{\text{MAX}} = 1 / S_0 \cdot N = 1 / 20 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2.$$

Зная K и Γ_{MAX} по уравнению Шишковского рассчитываем поверхностное натяжение ртути на границе с раствором:

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\max} \cdot RT \cdot \ln(1 + K \cdot C) = 0,373 - 8,3 \cdot 10^{-6} \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot \ln(1 + 5 \cdot 0,1) = 0,365 \text{ Дж/м}^2.$$

Пример 2.6. Используя зависимость $\Gamma = \varphi(C)$, приведённую на рис. 2.39, предложите графический метод определения $\Gamma_{\max}$ и K . Преобразуем уравнение Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\max} (K \cdot C / (1 + K \cdot C)),$$

чтобы получить уравнение прямой. Для этого разделим обе части уравнения на C . После сокращения получаем уравнение

$$C / \Gamma = 1 / \Gamma_{\max} \cdot K + (1 / \Gamma_{\max}) \cdot C,$$

т.е. получаем уравнение прямой типа $Y = A + B \cdot x$. Строим график в координатах $C / \Gamma \sim C$ (рис. 2.39). Построив график, находят разности величин ΔC и $\Delta(C / \Gamma)$. Определяют $\sigma_{\text{ад}} = \Gamma_{\max}$. Вторую константу K находят по отрезку $1 / \Gamma_{\max} \cdot K$, отсекаемую на оси ординат.

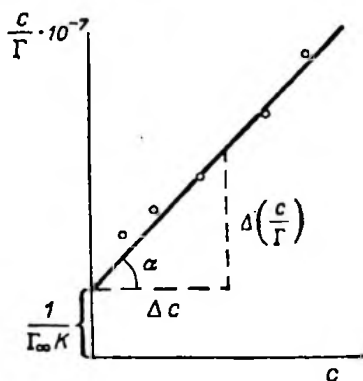


Рис. 2.39. График в координатах $C/\Gamma - C$

2.4.3. Практическое применение адсорбции

Адсорбция находит широкое применение в промышленности для очистки газов и растворов от вредных (нежелательных) примесей, для сушки газов (воздуха), для выделения ценных металлов из растворов и т.д.

В качестве адсорбентов используют естественные или синтетические материалы микрокристаллической структуры, имеющие площадь поверхности пор $100 \text{ м}^2/\text{см}^3$ и более, с диаметром пор менее $200 \text{ \AA}$.

Наибольшее распространение получили активированный уголь, силикагель, алюмогель, фуллерова земля, инфузорная земля (диатомит), окись титана и др.

В табл. 2.8 приведены физические свойства некоторых адсорбентов.

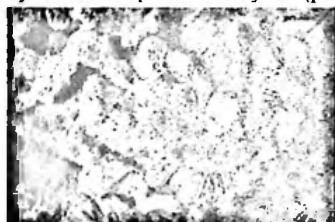
Таблица 2.8

Физические свойства некоторых адсорбентов

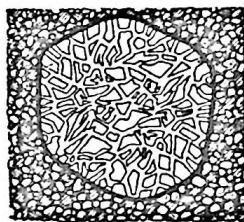
Адсорбент	Размеры частиц, мм	Средний диаметр пор, $\text{\AA}^0$	Площадь адсорбирующей поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Ёмкость, г/г	Применение
Оксид алюминия	2,4-6,0	—	210	0,14	Сушка газов и очистка жидкостей
Активированный уголь из скорлупы орехов	Различные	20	800-1100	45	Водо- и газоочистка, извлечение металлов из растворов
Фуллерова земля	Различные	—	250	0,22	Очистка масел
Инфузорная земля (диатомит)	Различные	—	1.2 - 20	0,13	Очистка нефтяных фракций
Силикагель	Различные	20	700	0,4-0,5	Осушка газов

Примечание: Диатомитовая земля – это порода, по большей части состоящая из окаменевшего планктона. Для продажи её измельчают практически в порошок. Частицы инфузорной земли очень твердые, содержат до 90% кремния, а также множество других минералов (около 20) в своем составе.

На рис. 2.40 приведены фото диатомитовой земли (рис. 2.40, а) и гранулы активированного угля (рис. 2.40, б).



а



б

Рис. 2.40. Фото диатомитовой земли (а) и гранулы активированного угля (б) со средним диаметром пор $5 \cdot 10^{-6}$ мм

В качестве адсорбентов используют также *молекулярные сита* – класс синтетических адсорбентов, получаемых из алюмосиликатов, подвергнутых

нагреванию для удаления гидратационной воды. Они обладают высокой пористостью; поры одинакового размера, близкого к размерам молекул.

Процессы адсорбции могут проводиться периодически (в аппаратах с неподвижным слоем сорбента) и непрерывно – в аппаратах с движущимся или кипящим слоем сорбента.

В качестве аппаратов с неподвижным слоем сорбента используют цилиндрические адсорберы вертикального или горизонтального типов. На рис. 2.41 показана схема однополочного адсорбера горизонтального типа.

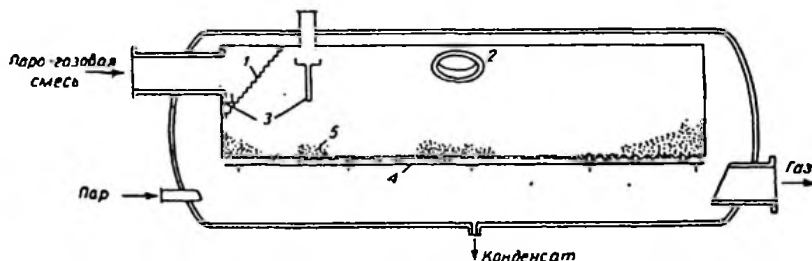


Рис. 2.41. Схема однополочного адсорбера горизонтального типа:
1 – экран; 2 – лаз; 3 – коллектор каплей; 4 – поддерживающая решётка; 5 – слой адсорбента

Аппарат имеет большое поперечное сечение и загружен относительно тонким слоем адсорбента, чтобы гидравлическое сопротивление было минимальным. Скорость газа через такой слой обычно составляет 0,3-0,6 м/сек. Слой довольно крупных частиц адсорбента поддерживается с помощью укрепленной перфорированной решётки; кожух приспособлен для подачи пара низкого давления с целью регенерации адсорбента.

При работе таких аппаратов на первой стадии осуществляется собственно адсорбция, т.е. насыщение адсорбента адсорбатом. Для этого в корпус аппарата подаётся парогазовая смесь через штуцер. С помощью экрана (1) скорость парогазовой смеси падает, и она равномерно направляется на слой адсорбента (5), уложенного на поддерживающей решётке (4). Пройдя через слой адсорбента, парогазовая смесь удаляется из аппарата через штуцер (правый на рис. 2.41). Таким образом, происходит насыщение адсорбента адсорбатом до проскока последнего.

Далее проводят вторую стадию – операцию десорбции (регенерации) насыщенного адсорбента. Учитывая, что в соответствии с уравнением Гиббса

адсорбция обратно пропорциональна температуре, десорбцию проводят при повышенных температурах. Для этого в аппарат подаётся водяной пар через нижний левый штуцер. Конденсат пара выводится из аппарата через нижний штуцер.

На третьей стадии проводят сушку адсорбента. Перекрывается вход и выход водяного пара, после чего влажный адсорбент сушится горячим воздухом, поступающим в аппарат через верхний левый штуцер, который удаляется из аппарата через правый нижний штуцер.

На четвёртой стадии проводят охлаждение адсорбента, для чего в аппарат подаёт сухой холодный воздух таким же образом, как на третьей стадии.

По окончании четвёртой стадии цикл работы аппарата начинается снова. Загрузку и выгрузку адсорбента производят периодически через люк.

Установка для периодической адсорбции, помимо основного аппарата адсорбента, включает вспомогательное оборудование.

На рис. 2.42 приведена схема установки для адсорбции паров органических веществ из их смеси с воздухом.

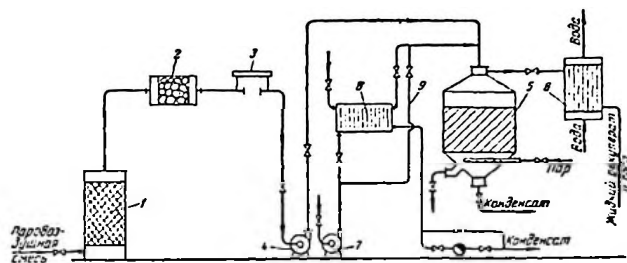


Рис. 2.42. Схема установки для адсорбции паров органических веществ из смеси с воздухом: 1 – фильтр. 2 – гравийный огнепреградитель. 3 – предохранительное устройство с разрывными мембранами. 4, 7 – вентиляторы. 5 – адсорбер. 6 – конденсатор. 8 – калорифер. 9 – обводная линия

Перед поступлением в адсорбер паровоздушная смесь проходит через фильтр (1), где очищается от пыли. Это предотвращает засорение трубопроводов и быстрое снижение активности поглотителя. Смеси паров органических веществ с воздухом часто взрывоопасны, поэтому после фильтра смесь проходит огнепреградитель (2) – ёмкость, заполненную материалом с высокой теплоёмкостью (обычно гравием). В случае загорания

смеси в этом аппарате поток охлаждается до температуры, значительно меньшей температуры её воспламенения, и этим предотвращается распространение пламени внутри установки. Далее смесь проходит через предохранительное устройство (3), основной частью которого является обычно мембрана, разрывающаяся при увеличении давления в трубопроводе сверх допустимого.

Выходящая из предохранительного устройства паровоздушная смесь при адсорбции (первая стадия) вентилятором или газодувкой (4) подаётся в адсорбер (5). При десорбции (вторая стадия) выходящие из адсорбера пары конденсируются в конденсаторе (6). Получаемый конденсат, называемый рекуператором, разделяется ректификацией или путём расслаивания в сепараторе, если десорбируемый компонент не смешивается с водой. При сушке адсорбента (третья стадия) в адсорбер вентилятором (7) подаётся воздух, предварительно нагретый в калорифере (8). При охлаждении адсорбента (четвёртая стадия) подаваемый в адсорбер вентилятором (7) воздух проходит по обводной линии (9), минуя калорифер.

Несмотря на то, что адсорбер в описанной установке работает периодически, вся установка в целом может работать непрерывно при наличии нескольких (минимально двух) адсорберов, включаемых поочередно и работающих со сдвигом стадий, (например, при адсорбции в одном аппарате в другом может происходить десорбция).

ГЛАВА 2.5. ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

2.5.1. Двойной электрический слой. Электрокинетический потенциал

В разделе, посвящённом изучению электрохимии, мы отмечали, что на границе двух фаз, содержащих заряженные компоненты (ионы, электроны), возникает межфазный потенциал. Потенциал, образующийся на границе проводников с растворами, мы подробно осветили в главе VIII. В коллоидной химии больше имеют дело с непроводящей твёрдой фазой, где *двойной электрический слой* возникает за счёт перехода ионов из твёрдой фазы в жидкую фазу или же в обратном направлении.

Действительно, при соприкосновении двух фаз на границе раздела происходит переход компонентов из фазы с более высоким значением химического потенциала в фазу с меньшим значением химического потенциала. Переход заряженных компонентов или частиц (ионов, электронов) приводит к образованию заряда в одной фазе и равного, но противоположного по знаку, заряда в другой. Эти противоположные заряды, благодаря взаимному притяжению, остаются на границе раздела, образуя двойной электрический слой.

Рассмотрим современное представление о строении двойного электрического слоя ионов на границе твёрдой фазы с водой или с разбавленным водным раствором электролита (например, на границе стекло-раствор NaCl) (рис. 2.43, а).

Ионы, входящие в состав твёрдой фазы (например, анионы поликремневых кислот $n\text{SiO}_2 \cdot \text{SiO}_3^{2-}$, возникающие в результате диссоциации), образуют *внутреннюю обкладку* двойного слоя, имеющего отрицательный заряд. Ионы противоположного знака (катионы Na^+ , отделившиеся при диссоциации твёрдой фазы) т.е. *противоионы*, образуют *внешнюю обкладку* двойного электрического слоя, имеющего положительный заряд и обращённую к жидкой фазе.

Ионы внешней обкладки, притянутые электрическими силами вплотную к внутренней обкладке, образуют *плотный слой* внешней обкладки (слой Гельмгольца-Штерна).

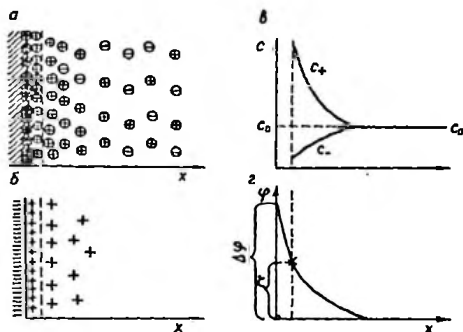


Рис. 2.43. Схема двойного электрического слоя:

a и б – распределение избыточных ионов в двойном электрическом слое, в – изменение концентрации ионов в зависимости от расстояния; з – изменение потенциала в зависимости от расстояния; $\Delta\varphi$ – межфазный потенциал; ξ – потенциал (электрокинетический потенциал)

Наряду с этим, благодаря молекулярному тепловому движению, часть положительных ионов внешней обкладки, обладающих большей кинетической энергией, преодолевает потенциальную энергию поля и уходит в объём раствора.

В результате устанавливается динамическое равновесие, в котором скорость диффузии ионов из поверхностного слоя в объём раствора, равна скорости обратного процесса, обусловленного полем электростатических сил. Вблизи поверхности концентрация катионов C_+ максимальна, а концентрация анионов C_- минимальна. По мере удаления от поверхности C_+ уменьшается, а C_- увеличивается. Процесс диффузии выравнивает концентрации C_+ и C_- по объёму в точке, соответствующей C_0 .

В результате в жидкой фазе создаётся объёмный заряд, плотность которого постепенно убывает с удалением от поверхности раздела. Слой, в котором диффузионно распределён объёмный заряд (противоположный знаку заряда поверхности) носит название *диффузионного слоя*.

Система в целом всегда является электронейтральной, то есть число зарядов внутренней обкладки равно числу зарядов противоположного знака, находящихся в плотном слое + избыток в диффузионном слое.

Толщина плотного слоя имеет порядок ионного диаметра, т.е. порядка $2-4 \text{ \AA}$ (0,2-0,4 нм). Толщина диффузионного слоя зависит от температуры и концентрации. Чем выше концентрация ионов в растворе, тем сильнее

сдвигается равновесие в сторону перехода ионов из объёма раствора в поверхностный слой, т.е. из диффузионного слоя в плотный. Таким образом, с ростом концентрации происходит сжатие диффузионного слоя.

Согласно теории Гуи, приведённая толщина диффузионного слоя δ уменьшается с ростом концентрации $C^{1/2}$. Расчёт при заряде ионов $z = 1$ и $T = 300^\circ\text{K}$ даёт конкретные значения приведённой толщины диффузионного слоя δ в водных растворах различной концентрации:

C , моль/л	10^{-1}	10^{-3}	10^{-4}	$10^{-7}(\text{H}_2\text{O})$
δ , Å	9,6 (≈ 1 нм)	96	960	10^4 (1 мкм)

Таким образом, диффузионный слой в разбавленных растворах простирается на расстояния порядка тысяч ионных радиусов в глубину раствора.

Ход падения межфазного потенциала $\Delta\phi$ с расстоянием от поверхности твёрдой фазы представлен на рис. 2.43 (г).

При относительном перемещении фаз ионы диффузионной части двойного слоя участвуют в движении жидкой фазы, в то время как ионы плотного слоя остаются вместе с твёрдой фазой. Поэтому участие ионов диффузионного слоя в относительном движении жидкости характеризуется не всем межфазным потенциалом $\Delta\phi$, а лишь той частью его, которая представляет собой падение потенциала в области диффузионного слоя. Эта часть падения потенциала, точнее разность потенциалов между границей скольжения жидкости и глубиной раствора, т.е. область, где объёмный заряд раствора равен нулю, называется электрокинетическим или ξ -потенциалом.

Таким образом, ξ -потенциал характеризует объёмный заряд жидкой фазы, а, следовательно, и электрокинетические явления, обусловленные ионами диффузионного слоя.

2.5.2. Электрокинетические явления: электроосмос, электрофорез, потенциалы седиментации и протекания

Явления относительного движения твёрдой и жидкой фаз, обусловленные внешним электрическим полем или приводящие к возникновению электрического поля, называются электрокинетическими явлениями.

Электроосмос был открыт немецким учёным, профессором МГУ Рейссом в 1808 г. Исследуя явление электролиза воды, Рейс заполнил

среднюю часть U-образного электролизёра (рис. 2.44) толченым кварцем с целью разделения продуктов электролиза.

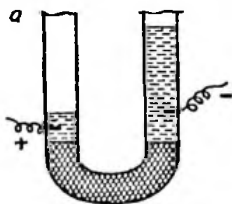


Рис. 2.44. Схема опытов Рейса по электроосмосу

При этом он заметил, что приложение внешнего напряжения к электродам (примерно 100 В) приводит к перемещению воды в сторону отрицательного полюса. При прохождении тока устанавливалась постоянная и значительная разность уровней жидкости (примерно 20 см), быстро спадающая при выключении тока. Это явление переноса жидкости под действием внешнего электрического поля, наблюдаемое как в капиллярно-пористых телах, так и в одиночных капиллярах, получило название электроосмос.

Объёмная скорость электроосмоса v , т.е. количество перенесённой жидкости в единицу времени через пористую перегородку, возрастает с увеличением ξ -потенциала. Это становится очевидным, поскольку значение ξ -потенциала зависит от величины избытка ионов в диффузионном слое, а именно заряд (концентрация) этих ионов является движущей силой при движении их к противоположному полюсу внешнего поля, увлекая за собой всю массу жидкости (рис. 2.45). Таким образом, v пропорциональна ξ .

Эта связь и является основой для количественного определения величины ξ -потенциала по методу электроосмоса. Гельмгольц и Смолуховский вывели формулу, определяющую зависимость ξ -потенциала от параметров жидкой фазы и внешнего электрического поля (в системе CGSE):

$$\xi = 4\pi\eta kv / ID, \quad (2.55)$$

где ξ — электрокинетический потенциал, абсолютные электростатические единицы;

η — вязкость жидкости, П;

k — удельная электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹;

D – диэлектрическая проницаемость, безразмерная величина, для воды $D = 81$;

I – сила тока, создаваемая внешним электрическим полем, А.

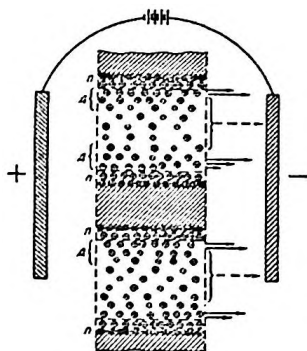


Рис. 2.45. Схема движения раствора в капиллярах (порах) мембраны при электроосмосе

В системе СИ формула имеет вид:

$$\xi = (4\pi\eta kv / ID) \cdot 9 \cdot 10^4, \quad (2.56)$$

где ξ – электрокинетический потенциал, В;

η – вязкость жидкости, П;

η – вязкость жидкости, Н·сек/м² ($1 \text{ П} = 1 \text{ Н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$);

v – объёмная скорость жидкости, м³/сек;

k – удельная электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹;

D – диэлектрическая проницаемость, безразмерная величина, для воды $D = 81$;

I – сила тока, создаваемая внешним электрическим полем, А.

В работах Смолуховского показано, что уравнения (2.55 и 2.56) применимы для капиллярной системы произвольного сечения, если радиус капилляров велик по сравнению с толщиной двойного электрического слоя. Для практического применения удобно использовать уравнение (2.57), в которое входят величины, измеряемые непосредственно на опыте:

$$\xi = \eta kv / IDD_0, \quad (2.57)$$

где ξ – электрокинетический потенциал, В;

η – вязкость жидкости, Па·сек;

k – удельная электропроводность, Ом⁻¹·м⁻¹;

v – объёмная скорость электроосмотического потока жидкости, м³/сек;

D – диэлектрическая проницаемость, безразмерная величина, для воды $D = 81$;

D_0 – электрическая константа, $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

I – сила тока, создаваемая внешним электрическим полем, А.

При более точных расчётах ξ -потенциала необходимо учитывать поправку (α) на *поверхностную проводимость* $\xi_s = \xi \cdot \alpha$.

Пример 2.7. Рассчитать объёмную скорость электроосмоса раствора хлорида калия через кварцевую диафрагму, если известно, что ξ -потенциал равен $38 \cdot 10^{-3}$ В, $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·сек; $D = 81$; $I = 2 \cdot 10^{-2}$ А; $k = 2 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; $D_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $\alpha = 1,2$.

Решение. Расчёт ведем по формуле (2.57):

$$v = 38 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} / 1 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 1,2 = 2,27 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{сек}.$$

Электроосмос находит практическое применение. Например, при возведении плотин и дамб путём намыва грунта из водоёмов возникает необходимость быстрого удаления избыточной влаги. Для этого в намывтый грунт вводят металлические перфорированные электроды (иглофильтры), соединённые попеременно с различными полюсами внешнего источника постоянного тока. Включение источника постоянного тока приводит к электроосмотическому переносу воды к катодам, откуда её можно удалять откачиванием (рис. 2.46).

Электроосмос применяют также для осушки торфа, для устранения прилипания грунта к ковшам экскаваторов. В этом случае ковш используют как катод, электроосмотический поток жидкости устремляется к поверхности ковша, образует «водяную смазку» в результате чего прилипшие комья грунта отпадают.

Электроосмос используется также для интенсификации добычи нефти за счёт вытеснения нефти водой из коллекторов. Успешно используется электроосмос и для осушки стен зданий. Путём закладки электродов в стену здания (катоды располагают внизу) создаётся постоянное электрическое поле, в результате чего электроосмотический поток жидкости устремляется навстречу восходящему потоку влаги, обусловленному капиллярным поднятием.

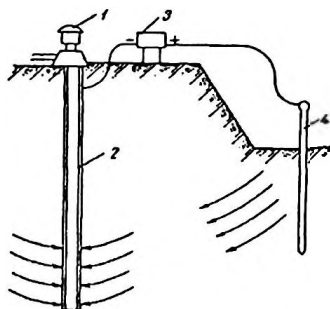


Рис. 2.46. Схема установки для обезвоживания грунтов методом электроосмоса: 1 – глубинный погружной насос; 2 – скважина со вставленным в нее металлическим фильтром-катодом; 3 – источник постоянного тока; 4 – металлический стержень (анод)

Электроосмос наряду с другими электрокинетическими явлениями лежит в основе электросорбционной технологии (ЭСТ) очистки почв и подземных вод от токсичных соединений.

Электрофорез также открыл Рейсс в 1808 г. В своих опытах он погрузил во влажную глину две стеклянные трубки, заполнив их водой (рис. 2.47). В трубки были введены электроды. После включения постоянного электрического поля, наряду с электроосмосом наблюдалось движение отрывающихся частичек глины в противоположном направлении – к положительному полюсу.

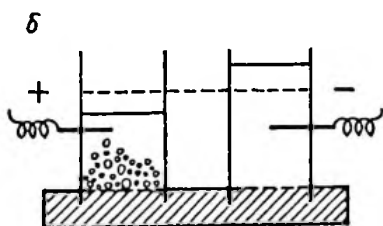


Рис. 2.47. Схема опытов Рейсса по электрофорезу

Это явление перемещения частиц дисперсной фазы в постоянном электрическом поле получило название электрофореза. Движение частиц дисперсной фазы в постоянном электрическом поле в жидкой среде и

движение жидкой среды (в обратном направлении) схематически изображено на рис. 2.48.

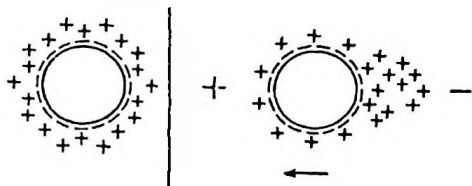


Рис. 2.48. Схема электрофореза

Отрицательно заряженная частица вместе с плотным слоем отрицательных ионов внешней обкладки приобретает направленное движение в сторону положительного полюса, тогда как диффузионный слой перемещается в противоположном направлении.

В отличие от электроосмоса, мы здесь можем измерить линейную скорость движения частиц u . Скорость движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле, т.е. скорость электрофореза, определится из соотношения (в системе CGSE):

$$u = \xi HD / 4\pi\eta. \quad (2.58)$$

Из формулы (2.58) находим значение ξ -потенциала в системе СИ:

$$\xi = (4\pi\eta u / HD) \cdot 9 \cdot 10^4, \quad (2.59)$$

где ξ — электрокинетический потенциал, В;

H — напряжённость электрического поля, В/м;

u — скорость перемещения дисперсных частиц, см/сек;

D — диэлектрическая проницаемость среды, безразмерная величина, для воды $D = 81$;

η — вязкость жидкости, Па·сек.

Введём понятие электрофоретической подвижности $u_{\text{эф}}$, равной расстоянию, которое проходит частица в секунду при градиенте потенциала 1 В/см. Размерность $u_{\text{эф}}$ [(см/сек)/(В/см)] в системе CGSE и [(м/сек)/(В/м)] — в системе СИ.

Электрофоретическая подвижность рассчитывается по уравнению:

$$u_{\text{эф}} = h / \tau \cdot H; \quad (2.60)$$

где h – путь, пройденный частицами, см;

τ – время, ссек;

$H = U/l$ – градиент потенциала внешнего электрического поля, В/см;

U – напряжение (разность потенциалов) внешнего электрического поля, В;

l – расстояние между электродами, см.

Согласно уравнению Гельмгольца-Смолуховского (2.55), электрофоретическая подвижность в системе CGSE определится из соотношения:

$$u_{\text{эф}} = \xi D / 4\pi\eta \text{ [(см/сек)/(В/см)]}, \quad (2.61)$$

или

$$\xi = 4\pi\eta u_{\text{эф}} / D \text{ [абсолютных электростатических единиц]}. \quad (2.62)$$

В системе СИ

$$\xi = 1,4 \cdot 10^6 u_{\text{эф}}, \text{ [В]} \quad (2.63)$$

где $u_{\text{эф}}$ в [(м/сек)/(В/м)].

Зная электрофоретическую подвижность, можно вычислить величину ξ -потенциала.

Пример 2.8 В воде при 18°C (вязкость $\eta = 0,01\text{П}$, $D = 81$) при градиенте электрического поля $H = 1$ В/см электрофоретическая подвижность частиц составила $u_{\text{эф}} = 10^{-4}$ см/сек/В/см. Определить ξ -потенциал, В. Решение. Используем формулу (2.63), для чего переводим $u_{\text{эф}} = 10^{-4}$ см/сек/В/см = 10^{-8} м/сек/В/м, тогда $\xi = 1,4 \cdot 10^6 \cdot 10^{-8} = 1,4 \cdot 10^{-2}$ В или 14 мВ.

Пример 2.9. Электрофорез гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ велся при следующих условиях: разность потенциалов на электродах 150 В, расстояние между электродами 30 см, перемещение частиц за 20 минут составило 24 мм. Вычислить ξ -потенциал золя. Определяем скорость электрофореза u , которая составит $2 \cdot 10^{-3}$ см/сек. Напряжённость электрического поля составит $150/30 = 5$ В/см. Рассчитываем $u_{\text{эф}} = 2 \cdot 10^{-3} / 5 = 0,46 \cdot 10^{-3} = 4,6 \cdot 10^{-4}$ см/сек/В/см = $4,6 \cdot 10^{-8}$ м/сек/В/м, тогда $\xi = 1,4 \cdot 4,610^6 \cdot 10^{-8} = 6,44 \cdot 10^{-2}$ В или 64,4 мВ.

Опыт показывает, что в воде частицы самой различной химической природы (живые клетки, суспензии, эмульсии) сравнительно мало отличаются друг от друга по электрофоретической подвижности. Электрофоретическая подвижность частиц обычно лежит в пределах $(2 - 4) \cdot 10^{-4}$ см/сек/В/см или $(2 - 4) \cdot 10^{-8}$ м/сек/В/м.

Дебай и Гюккель вводят в уравнение Гельмгольца-Смолуховского числовой коэффициент K , который зависит от формы частиц. Если принять,

что коллоидные частицы имеют сферическую форму и применить уравнение Стокса, то электрофоретическая скорость должна быть равна:

$$u = \xi D / 6\pi\eta . \quad (2.64)$$

Согласно Генри, исследовавшему этот вопрос, размеры и форма частиц влияют на электрофоретическую подвижность в том случае, когда толщина двойного слоя сравнима с величиной частиц, т.е. в случае очень маленьких частиц; в остальных случаях уравнение Гельмгольца-Смолуховского остаётся правильным.

Одно из важных применений электрофореза – разделение сложных, особенно органических и высокомолекулярных компонентов раствора. Очень широко электрофорез применяется в медицине для разделения и анализа белков.

Электрофорез находит широкое применение в технике, в процессах электроосаждения частиц из золь, суспензий и эмульсий. Таким способом получают ровные и прочные покрытия на металлах, погружённые в качестве электродов в суспензию, например, декоративные и антикоррозионные покрытия, электроизоляционные плёнки, плёнки окислов и т.д.

Широкое применение электрофорез нашёл в производстве чистых каолиновых глин. Для очистки глин от примесей (рис. 2.49) суспензию глины в воде закачивают в бак, в котором вращается большой свинцовый барабан. Барабан соединён с положительным полюсом источника постоянного тока. К металлической сетке, которая служит фильтром, подведён отрицательный полюс.

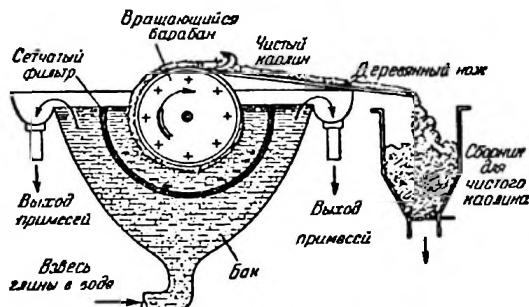


Рис. 2.49. Схема очистки глины от примесей

Коллоидные частицы глины, заряженные отрицательно, осаждаются на барабан и снимаются с него деревянным ножом. Примеси остаются в баке и выносятся водой через боковые трубы.

Потенциал седиментации и потенциал течения. После открытия явлений электрофореза и электроосмоса, во второй половине XIX века были открыты явления, обратные по характеру этим явлениям.

Немецкий учёный физик Квинке обнаружил (1861 г.), что при протекании жидкости относительно неподвижной твёрдой фазы (обычно под действием внешнего давления) в системе возникает разность потенциалов между двумя её сторонами (рис. 2.50, а). Это явление было названо потенциалом течения или протекания (эффект Квинке).

Другой немецкий физик Дорн обнаружил (1878 г.), что при механическом движении свободных частиц дисперсной фазы (суспензии, эмульсии, золи) в дисперсионной среде (обычно под действием силы тяжести) возникает разность потенциалов (рис. 2.50, б). Это явление было названо потенциалом седиментации или оседания (эффект Дорна).

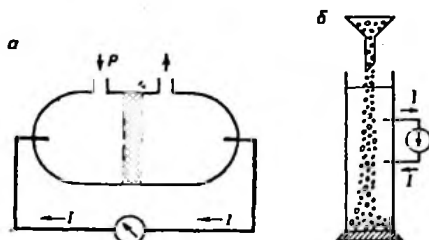


Рис. 2.50. Схема возникновения токов и потенциалов течения (а) и седиментации (б)

Измерение потенциала протекания является одним из наиболее надёжных методов определения величины ξ -потенциала в капиллярных системах.

Поток жидкости, протекая через систему капилляров, увлекает за собой ионы диффузионной части двойного электрического слоя. Это движение ионов, являясь поверхностным током, и приводит к возникновению разности потенциалов между объёмами раствора, разделёнными капиллярной системой (рис. 2.51).

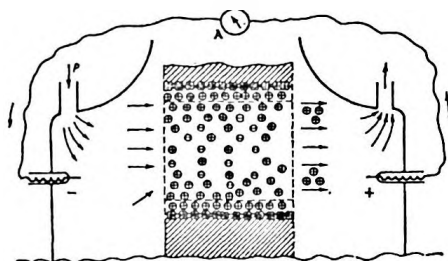


Рис. 2.51. Схема возникновения потенциала протекания при движении жидкости через поры мембраны под действием внешнего давления

Уравнение Гельмгольца-Смолуховского для потенциала протекания (течения) имеет вид в системе CGSE:

$$\xi = 4\pi\eta kE/PD. \quad (2.65)$$

где E — потенциал протекания;

P — внешнее давление, приложенное к потоку жидкости.

В системе СИ уравнение имеет вид:

$$\xi = E\eta k\alpha/DD_0P. \quad (2.66)$$

где ξ — электрокинетический потенциал, В;

E — потенциал протекания, В;

P — внешнее давление, приложенное к потоку жидкости, Па;

η — вязкость жидкости, Па·сек;

k — удельная электропроводность, Ом⁻¹·м⁻¹;

D — диэлектрическая проницаемость, безразмерная величина, для воды $D = 81$;

D_0 — электрическая константа, $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

α — поправка на поверхностную проводимость.

Пример 2.10. Рассчитать потенциал течения от давления для кварцевой диафрагмы в растворе хлорида натрия по следующим данным: P (Па) = а) $7,5 \cdot 10^3$; б) $15 \cdot 10^3$; в) $22,5 \cdot 10^3$; г) $30 \cdot 10^3$; д) $37,5 \cdot 10^3$; $\xi = 60 \cdot 10^{-3}$ В; $D = 81$; $D_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·сек; $k = 2 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·м⁻¹; $\alpha = 1,5$.

Для расчёта E используем формулу (2.66). Полученные данные приведены в таблице.

$P, \text{Па}$	$7,5 \cdot 10^3$	$15 \cdot 10^3$	$22,5 \cdot 10^3$	$30 \cdot 10^3$	$37,5 \cdot 10^3$
$E, \text{В}$	$10,7 \cdot 10^{-3}$	$21,4 \cdot 10^{-3}$	$32,1 \cdot 10^{-3}$	$42,9 \cdot 10^{-3}$	$53,6 \cdot 10^{-3}$

Практическое значение потенциалов и токов течения (протекания) весьма велико, несмотря на недостаточное ещё техническое их применение. Так, при протекании природных вод в земной коре через грунты и горные породы возникают потенциалы течения. Исследование этого «естественного поля» земной коры и его аномалий, обусловленных залегающим проводящих рудных тел, широко используется геофизиками для практических целей разведки полезных ископаемых методом естественного поля.

При течении крови через капилляры кровеносной системы возникают потенциалы течения, являющиеся одним из источников возникновения биопотенциалов. Установлено, что один из пиков электрокардиограммы (зубец Q) обусловлен потенциалом течения крови в коронарной системе.

Потенциалы течения возникают при транспортировке жидкого топлива. Поскольку для жидких топлив $k = 10^{-10} - 10^{-14} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (для воды $k = 10^{-2} - 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), из уравнения (2.66) следует, что в неполярных средах, к которым относятся жидкие топлива, можно ожидать значений E , превышающих на 8-10 порядков значения, обычные для водных сред, т.е. не мВ, а тысячи кВ. Разработка способов защиты от пожаров и взрывов направлена в настоящее время на поиски веществ, добавление которых в очень малых количествах позволяет резко увеличить удельную электропроводность k , а, следовательно, и токи протекания. К последним относятся ионогенные ПАВ, частично диссоциирующие в неполярных средах.

Для потенциала седиментации или оседания в системе CGSE уравнение Гельмгольца-Смолуховского имеет вид:

$$\xi = 3\pi\eta H_{oc} / D r^3 (\rho_c - \rho_*) g n \quad (2.67)$$

где H_{oc} – потенциал оседания;

r – радиус частиц (при условии их шарообразной формы);

ρ_c – плотность частиц;

ρ_* – плотность жидкости (воды);

n – количество частиц в единице объёма (объёмная доля дисперсной фазы);

g – ускорение свободного падения, $9,8 \text{ м/сек}^2$.

В системе СИ уравнение имеет вид:

$$\xi = \eta k H_{oc} / D D_0 (\rho_c - \rho_*) g n \quad (2.68)$$

Пример 2.11. Рассчитать потенциал оседания (седиментации) частиц карбоната бария в водном растворе хлорида натрия, если известно, что $n = 0,2$; $\xi = 40 \cdot 10^{-3} \text{ В}$; $D = 81$; $D_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$;

$\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{сек}$; $k = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$; $(\rho_c - \rho_*) = 2,1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Для расчёта H_{oc} используем формулу (14.13): $H_{oc} = 40 \cdot 10^{-3} \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \cdot 2,1 \cdot 10^3 \cdot 9,8 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-2} = 59 \cdot 10^{-4} \text{ В}$.

Потенциалы оседания, хотя и не нашли ещё промышленного применения, представляют большой практический интерес, так как являются причиной грозových разрядов в атмосфере.

В операциях с жидким топливом при отмывке резервуаров и внутренней поверхности танкеров струями воды, образуются эмульсии, которые при отстаивании создают высокие разности потенциалов – это может явиться причиной пожаров.

2.5.3. Электродиализ

Сущность процесса электродиализа состоит в следующем. Если в среднее отделение ванны, разделённой диафрагмами на три отделения (рис. 2.52, а) залить воду, содержащую растворённые соли, например хлорид натрия, а в крайние отделения, залитые чистой водой, поместить электроды и вести электролиз, то анионы будут переноситься к аноду в анодное пространство.

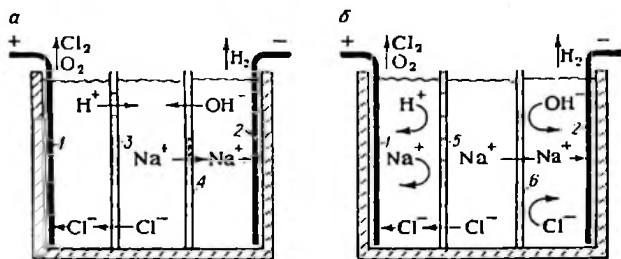
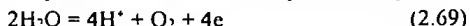


Рис. 2.52. Схема поведения анионов и катионов в трёхкамерном электродиализаторе с электрохимически неактивными (а) и ионитовыми (б) мембранами:

1 – анод; 2 – катод; 3 – анодная неактивная мембрана; 4 – катодная неактивная мембрана; 5 – анионопроницаемая анионитная мембрана; 6 – катионопроницаемая катионитовая мембрана

На аноде будет выделяться кислород и хлор, а также образовываться кислота пропорционально количеству выделившегося кислорода и хлора:



Одновременно катионы переносятся в катодное пространство. На катоде будет выделяться водород, и образовываться щелочь.



По мере прохождения тока в результате электролиза концентрация солей в средней камере снижается. Однако по мере увеличения щёлочности и кислотности в камерах с электродами, в процессе переноса начинают принимать участие H^+ и OH^- – ионы, которые проникнув через неактивные мембраны (3) и (4) в среднюю камеру вновь образуют воду. Это приводит к замедлению переноса ионов соли. Если в среднем пространстве не было бы обратного поступления ионов H^+ и OH^- , то 1 Кл прошедшего электричества позволит удалить из средней камеры 1 г-экв электролита. В практических условиях часть тока будет расходоваться на обратный перенос ионов, а также повторный вывод этих ионов из средней камеры.

Выход по току (отношение удалённого количества солей к количеству, которое должно быть удалено при 100%-ном использовании тока) в трёхкамерных аппаратах с неактивными мембранами не превышает 20%.

Эффективность процесса электродиализа резко повышается (до 85-95%) в результате применения электрохимически активных ионитовых мембран, способных пропускать ионы только одного знака.

Ионитовые мембраны представляют собой тонкие гибкие листы (толщиной около 1 мм), изготовленные из ионообменных смол. По составу мембраны подразделяют на гомогенные, состоящие только из ионообменной смолы; и гетерогенные, в состав которых вместе с ионообменной смолой вводятся связующие вещества и армирующая ткань, придающие мембране дополнительную механическую прочность и эластичность.

Ионитовые мембраны, погружённые в водный раствор, характеризуются электрохимическими свойствами, присущими ионообменным смолам. Так, мембраны электропроводны. Электропроводность мембран обусловлена переносом тока подвижными ионами (противоионами) смолы, причём она тем больше, чем выше степень диссоциации активных групп смолы, концентрация и подвижность ионов внутри мембраны.

Второе важное электрохимическое свойство ионитовых мембран – их селективность: мембраны проницаемы только для ионов, имеющих заряд того же знака, что у подвижных ионов смолы. Ионы с тем же знаком заряда, что у фиксированных ионов, не проходят через ионитовую мембрану.

Катионитовые мембраны (марки МК-40 и др.) проводят только катионы, и устанавливаются они на катионитовой стороне электродиализатора (мембрана 6 на рис. 2.51, б). Анионитовые мембраны (марки МА-40 или МА-41) проводят только анионы, эти мембраны устанавливаются на анионитовой стороне электродиализатора (мембрана 5 на рис. 2.51, б). Благодаря установке анионитовой мембраны (5), катионы из анодного

пространства не могут попасть в среднюю камеру, так как мембрана (5) для них непроницаема. Аналогично, анионы из катодного пространства также не могут попасть в среднюю камеру, так как катионитовая мембрана (6) для них непроницаема.

Селективность мембраны в отношении данного иона количественно характеризуется числом переноса. Напомним, что число переноса $\chi_{\text{п}}$ – доля тока, переносимого данным типом ионов. Она зависит от скорости (подвижности) ионов (u):

$$\chi_{\text{п}}^{\text{K}} = u_{\text{K}} / u_{\text{K}} + u_{\text{A}}; \quad (2.72)$$

$$\chi_{\text{п}}^{\text{A}} = u_{\text{A}} / u_{\text{K}} + u_{\text{A}}; \quad (2.73)$$

$$u_{\text{K}} + u_{\text{A}} = 1. \quad (2.74)$$

Для идеальной селективности мембраны число переноса пропускаемых ионов равно единице, а необмениваемых равно нулю. Близка к идеальной мембрана, находящаяся в контакте с сильно разбавленным раствором. В концентрированных растворах необмениваемые ионы частично проникают в мембрану и проходят через неё. В этом случае число переноса для обмениваемого иона меньше единицы, а для необмениваемого больше нуля. Кроме того, селективность мембраны может снизиться вследствие наличия в ней микротрещин и пор.

Косвенно о селективности мембраны можно судить по величине мембранного (диффузионного) потенциала, возникающего между растворами, разделёнными ионитовой мембраной, величина которого тем больше, чем выше число переноса иона в мембране по сравнению с числом переноса в растворе электролита. Величина диффузионного потенциала выражается уравнением Нернста:

$$E = (u_{\text{K}} - u_{\text{A}} / u_{\text{K}} + u_{\text{A}}) \cdot (RT / zF) \cdot \ln(a_1 / a_2), \quad (2.75)$$

где u_{K} и u_{A} – подвижности катиона и аниона, $\text{см}^2/\text{с}$;

z – заряд иона;

F – число Фарадея, равное 96500 К;

a_1 и a_2 – активности по обе стороны мембраны.

Для катионитовой мембраны идеальной селективности $u_{\text{A}}=0$, для идеальной анионитовой мембраны $u_{\text{K}}=0$. Поэтому для идеальной мембраны первый множитель уравнения Нернста равен единице. В этом случае потенциал будет иметь максимальное значение. Сравнивая экспериментально измеренный потенциал с максимальной его величиной, рассчитанной по уравнению Нернста, можно оценить качество мембраны. Разность служит мерой отклонения качества мембраны от идеального.

Избирательная проницаемость ионитовых мембран позволяет применять их в электродиализе для многих отраслей промышленности: для опреснения морской воды, удаления из растворов ибидирующей способности щёлочи, разделения близких элементов, очистки радиоактивных растворов, концентрирования раствора по содержанию ионов и т.д.

В производстве ренния электродиализ с применением ионитовых мембран нашёл широкое применение при получении перрената аммония и его очистки от многих примесей (калия, магния и т.д.).

Представление о принципе очистки перрената аммония от примесей катионов K^+ и Mg^{+2} даёт рис. 2.53, где изображена схема трёхкамерного электродиализатора.

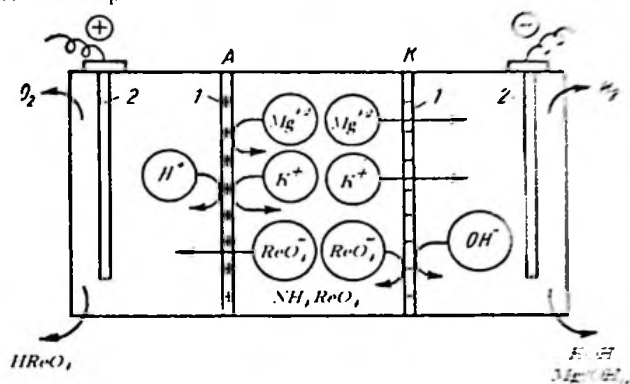


Рис. 2.53. Схема трёхкамерного электродиализатора для очистки перрената аммония от примесей металлов: 1 – анонитовая (A) мембрана и катионитовая (K) мембрана; 2 – электроды

Электродиализатор разделён на три камеры двумя мембранами катионообменной со стороны катода и анонообменной со стороны анода. Раствор перрената аммония помещают в центральную камеру. При коложении постоянного электрического тока перренат-ион ReO_4^- переходит в анодную камеру, беспрепятственно проникая через анонитовую мембрану А. Катионитовая мембрана К не позволяет ReO_4^- проникать в катодную камеру. Катионы K^+ и Mg^{+2} под действием силы тока поступают в катодную камеру, беспрепятственно проникая через катионитовую мембрану К.

Анионитовая мембрана А не позволяет K^+ и Mg^{+2} проникать в анодную камеру, где концентрируется рениевая кислота $HReO_4$.

Если анодную камеру заполнить аммиаком (что и делают на производстве), то в ней будет образовываться перренат аммония. Процесс ведут при температуре 50-70°C за счёт джоулева тепла, выделяющегося при электродиализе. Раствор перрената аммония выводят из анодной камеры и охлаждают до температуры 10-15°C. Перренат аммония выпадает в осадок в виде соли, очищенной от примесей калия и магния.

Поскольку в основе электродиализа лежат законы электролиза, то в практических расчётах используют законы Фарадея, согласно которым:

$$M = [Экв \cdot I \cdot \tau] / 96500, \quad (2.76)$$

где M – количество вещества, перенесённого (выделившегося) к одному из катодов, г;

Экв – эквивалентный вес перенесённого (выделившегося) вещества;

I – ток, А;

τ – время электродиализа, с;

96500 – число Фарадея, К;

$I \cdot \tau$ – количество электричества, А · с ($1 \text{ А} \cdot \text{с} = 1 \text{ К}$).

Выход по току – отношение практически полученного количества продукта при электролизе к теоретически вычисленному количеству его:

$$\eta = (M_{\text{практ.}} / M_{\text{теор.}}) \cdot 100\%. \quad (2.77)$$

Для электродиализа с ионитовыми мембранами количество перенесённого вещества из средней камеры рассчитывается по формуле:

$$M = [(C_{\text{н}} - C_{\text{к}}) \cdot V \cdot I \cdot \tau] / 96500, \quad (2.78)$$

где $C_{\text{н}}$ и $C_{\text{к}}$ – начальная и конечная концентрация электролита в средней камере, г-экв/л;

V – объём средней камеры, л.

Как указывалось выше, выход по току при электродиализе достигает 90%, составляя в среднем 70-80%. Производительность электродиализа для данной мембраны можно повысить увеличением скоростей диффузии ионов к мембране и отвода их от неё. Для этого применяют циркуляцию раствора, снижая толщину эффективного диффузионного слоя. С целью снижения электросопротивления электролита в многокамерных диализаторах расстояние между мембранами обычно делают не больше 10 мм.

Катоды и, особенно, аноды должны изготавливаться из стойких к окислителям материалов: платины, магнетита, графита.

ГЛАВА 2.6. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

2.6.1. Основные понятия. Коагуляция

Под *устойчивостью дисперсных систем* понимают способность дисперсной фазы сохранять исходную степень дисперсности частиц, а также равномерное их распределение в дисперсионной среде.

Различают седиментационную (кинетическую) и агрегативную устойчивость. Седиментационная устойчивость характерна для среды с очень маленькими размерами частиц твёрдой фазы, которые удерживаются в растворе благодаря броуновскому движению, несмотря на действие силы тяжести. *Агрегативной устойчивостью* называется способность частиц системы сохранять степень дисперсности, т.е. не слипаться и не давать агрегатов под влиянием различных воздействий.

Нарушение агрегативной устойчивости, происходящее вследствие слипания отдельных, первичных частиц в более крупные агрегаты, называется *коагуляцией*.

Следствием нарушения агрегативной устойчивости является выпадение дисперсионной фазы в осадок.

Золи обладают высокой седиментационной устойчивостью, тогда как их агрегативная устойчивость обычно мала. С увеличением размеров частиц седиментационная устойчивость золь падает. Так, при диаметре в 1 мкм скорость самопроизвольной седиментации аэрозоля составляет примерно 1 м/сек, при диаметре 10 мкм – доли мкм/сек.

Различные факторы влияют на седиментационную и агрегативную устойчивость по-разному. Например, седиментационная устойчивость, определяющаяся броуновским движением, увеличивается с повышением температуры, тогда как агрегативная устойчивость, наоборот, падает, так как с ростом температуры увеличивается вероятность столкновения частиц между собой.

Устойчивость, обусловленная в основном зарядом на поверхности в виде двойного электрического слоя и, присуща, главным образом, суспензoidным зольам металлов, окислов металлов, сульфидов и т.д. Электрокинетический ξ -потенциал является относительной мерой устойчивости суспензoidных золь.

Явление коагуляции наступает не только в тех случаях, когда величина ξ -потенциала становится равной нулю (эта точка называется *изоэлектрической точкой*), но также при всех значениях, лежащих ниже некоторой величины ξ -потенциала, называемой *критическим потенциалом* ($\xi \approx 30$ мВ).

Согласно современной теории коагуляция происходит тогда, когда силы молекулярного притяжения между частицами дисперсной фазы превышают силы электростатического отталкивания, возникающие при перекрытии одноименных по знаку заряда диффузионных ионных слоёв. Как отмечалось выше, введение любого электролита в коллоидный раствор вызывает сжатие диффузионного слоя ионов, причём это сжатие тем больше, чем больше концентрация и чем выше валентность ионов электролита, заряженных противоположно заряду коллоидных частиц.

Суспензионные золи, поэтому очень чувствительны к прибавлению электролитов и коагулируют при добавлении их в небольшом количестве. Во многих случаях концентрация, необходимая для почти мгновенной коагуляции, ничтожна мала. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию за определённый промежуток времени и выраженная в ммоль/л, называется *порогом коагуляции*.

Например, для того чтобы вызвать коагуляцию положительно заряженного золя $\text{Al}(\text{OH})_3$ электролитом $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, где коагулирующим ионом является анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, нужно, чтобы концентрация этой соли составляла всего лишь 0,053 ммоль/л золя.

Опытным путём установлено, что порог коагуляции находится в определённой зависимости от валентности ионов электролита, заряженных противоположно заряду коллоидных частиц. Эта зависимость известная как *правило значности Шульце-Гарди*, состоит в том, что *при коагуляции золя электролитами коагулирующий ион всегда имеет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы; с увеличением валентности противоположно заряженных ионов порог коагуляции уменьшается*.

Молекулярные концентрации одно-, двух- и трёхвалентных ионов неорганических веществ, отвечающих одному и тому же коагулирующему действию, относятся как 500:10:1. Однозарядные неорганические ионы ведут себя почти одинаково. Только ионы OH^- и H^+ проявляют гораздо более сильное коагулирующее действие.

В табл. 2.9 приведены сравнительные данные по коагулирующей способности некоторых электролитов.

Таблица 2.9

Сравнительные данные по коагулирующей способности и количества электролитов (мМоль/л), обеспечивающих одинаковую во времени коагуляцию золя As_2S_3 (1,85 г/л)

Электролиты с однозарядными катионами		Электролиты с двухзарядными катионами		Электролиты с трёхзарядными катионами	
LiCl	58	MgCl ₂	0,79	AlCl ₃	0,09
NaCl	51	MgSO ₄	0,81	Al(NO ₃) ₃	0,09
KCl	50	CaCl ₂	0,65	Ce(NO ₃) ₃	0,09
KNO ₃	50	SrCl ₂	0,64		
HCl	31	BaCl ₂	0,69		

Ввиду того, что коллоидные частицы As_2S_3 заряжены отрицательно (вследствие адсорбции анионов S^{2-}), решающее значение для коагуляции имеют катионы добавляемого электролита. Как видно из табл. 2.29, количества электролита, необходимого для коагуляции, довольно малы и резко уменьшаются от перехода от однозарядных катионов к трёхзарядным.

Более строгую, теоретически обоснованную количественную связь между порогом быстрой коагуляции ψ и валентностью иона выражает уравнение Дерягина – Ландау:

$$\psi = C[(k^3 E^5)/(A^2 e^6 z^6)], \quad (2.79)$$

где C – константа, слабо зависящая от соотношения валентности катиона и аниона электролита;

k – диэлектрическая проницаемость раствора;

E – энергия теплового движения одной частицы;

A – постоянная ванн-дер-ваальсовых сил притяжения;

e – заряд электрона;

z – валентность противоиона.

Таким образом, степень коагулирующего действия электролита, измеряемая его порогом коагуляции, зависит преимущественно от валентности противоположно заряженных ионов электролита; эти ионы названы коагулирующими ионами. Что касается природы (т.е. состава) коагулирующих ионов, то ее влияние проявляется в более слабой степени.

В отдельных случаях индивидуальный химический характер электролита играет определённую заметную роль при коагуляции. Такое специфическое действие ионов связано с разряжением коллоидных частиц вследствие образования на их поверхности малодиссоциированных и

труднорастворимых соединений. Например, необходимые для быстрой коагуляции отрицательного золя As_2S_3 концентрации HCl и KCl относятся друг к другу, как 3:5 (табл. 2.9). Более сильное коагулирующее действие HCl обусловлено происходящим под влиянием избытка ионов H^+ разряжением коллоидных частиц As_2S_3 в результате образования в их адсорбционном слое малодиссоциированных молекул H_2S .

Изменение температуры различно влияет на устойчивость зольей. В то время как одни из них, например, As_2S_3 при нагревании легко коагулируют, другие, например Fe_2O_3 не изменяются даже при кипячении. В общем можно сказать, что для большинства неорганических коллоидов нагревание заметно способствует коагуляции. Одной из важнейших причин этого является уменьшение при нагревании адсорбции ионов коллоидными частицами, что влечёт понижение их заряда, а также то, что число соударений между коллоидными частицами и, следовательно, скорость коагуляции возрастают по мере увеличения температуры. Интересный пример коагуляции частиц можно привести из области биометаллургии золота.

Для деструкции цианистых соединений была разработана технология разрушения цианистых комплексов в присутствии бактерии *Pseudomonas fluorescens*. С помощью этих бактерий цианистые соединения разрушаются полностью, при этом возникает побочный положительный эффект. С разрушением цианистых соединений разрушаются не только простые цианистые комплексы, но и цианистые соединения цветных металлов, золота и серебра, последние восстанавливаются до металлов. Причем все восстановленные частички металлов концентрируются вокруг единичных бактерий. На рис. видны частицы свободного нанозолота, находящиеся вокруг бактерий. Размеры золотых частиц составляют 10-20 нм.

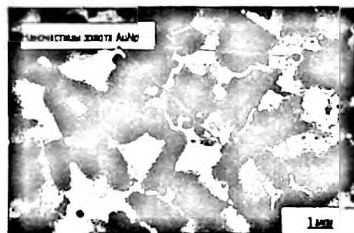


Рис. 2.54. Электронно-микроскопические фотографии клеток *Pseudomonas fluorescens* B-5040 после инкубирования с 0,01 М раствором $NaAu(CN)_2$ в течение 24 часов

Образованные наночастицы золота в основном скапливаются вокруг отдельных бактерий, т.е. наблюдается внесклеточный способ *коагуляции золотых наночастиц в природе*.

При наблюдении за бактериями видно постепенное скопление твердых частиц вокруг бактерий (рис. 2.55).

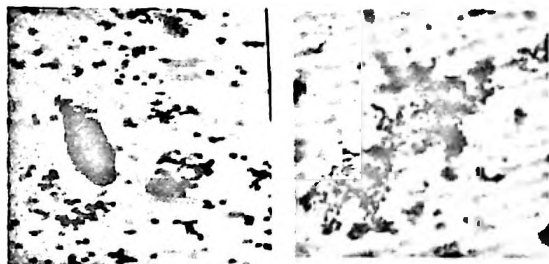


Рис. 2.55. Скопление восстановленных частиц (очевидно, частицы золота) вокруг бактерий *Pseudomonas fluorescens*

В заключение раздела отметим, что частным случаем коагуляции можно считать *коалесценцию* – слияние мелких диспергированных капель в более крупные. В известном смысле противоположный характер имеет *коацервация* – разделение гомогенной жидкости на две фазы (слои или капли), как это характерно, например, для системы фенол-вода. Существует предположение, что коацервация играла большую роль на первичных стадиях возникновения жизни.

2.6.2. Неправильные ряды при коагуляции

Многовалентные катионы (Al^{3+} , Fe^{3+} , Th^{4+}) обладают способностью не только уменьшать ξ -потенциал и тем самым вызывать коагуляцию, но могут изменять знак ξ -потенциала на противоположный. Такое явление наблюдается при коагуляции золь при добавлении многовалентных ионов. При добавлении к золью возрастающих количеств электролита происходит чередование коагуляции с её отсутствием. Подобное чередование названо *неправильными рядами*.

Явление образования неправильных рядов объясняется следующим образом. Рассмотрим кривую зависимости ξ -потенциала от концентрации прибавленного $AlCl_3$ (рис. 2.56). Как видно из рисунка, вначале имеет место резкое падение отрицательного значения ξ -потенциала, исчезновение ξ -потенциала в нулевой (*изоэлектрической*) точке, а затем изменение знака

заряда, сопровождающееся сначала повышением положительного значения ξ -потенциала, а затем его понижением при дальнейшем увеличении концентрации электролита.

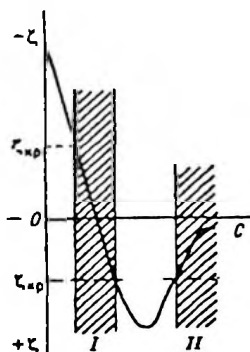


Рис. 2.56. Зависимость ξ -потенциала от концентрации электролита:
I — первая зона коагуляции; II — вторая зона коагуляции

Изменение знака ξ -потенциала объясняется способностью многовалентных ионов к специфической адсорбции, в результате которой эти ионы сорбируются в количестве, большем, чем это требуется для нейтрализации зарядов ионов внутренней обкладки двойного электрического слоя. Избыточные ионы притягивают ионы противоположного знака из диффузионного слоя, чем и обуславливается перемена знака ξ -потенциала.

В табл. 2.10 приведены данные по коагуляции отрицательного золя платины хлорным железом с ярко выраженными неправильными рядами или зонами коагуляции.

Таблица 2.10

Коагуляция золя платины хлорным железом

Концентрация FeCl_3 , мМоль/л	Коагуляция	Движение частиц при электрофорезе	Коагулирующие ионы
0,0208	Нет	К аноду	
0,0557	Нет	К аноду	
0,0833	Полная	Движения нет	Fe^{3+}
0,2222	Полная	Движения нет	Fe^{3+}
0,3333	Нет	К катоду	
6,6670	Нет	К катоду	
16,3300	Полная	Движения нет	Cl^-

Из табл. 2.10 следует, что золи платины, имеющие отрицательный заряд, под действием постоянного электрического поля движутся к аноду до тех пор, пока не наступит порог коагуляции при концентрации хлорного железа, равной 0,0833 мМоль/л. При коагуляции, которая произошла благодаря коагулирующим ионам Fe^{3+} , движение нейтральных частиц прекращается. При повышении концентрации хлорного железа до 0,3333-6,6670 мМоль/л за счёт сверх стехиометрической (избыточной) сорбции ионов Fe^{3+} золи приобретают положительный заряд и движутся к катоду. При этих концентрациях FeCl_3 коагуляции не происходит. Это явление носит название *перезарядка коллоидных частиц*.

При повышении концентрации FeCl_3 до 16,3300 мМоль/л наступает вторая зона коагуляции, коагулирующими ионами теперь выступают ионы Cl^- , золи становятся нейтральными, их движение в электрическом поле прекращается.

Другой пример. Если положительно заряженный гидрозоль окиси железа вливать в раствор NaOH , то происходит усиленная адсорбция коллоидными частицами ионов OH^- , причём избыток последних (сверх количества, необходимого для разряжения) сообщает частицам отрицательный заряд. Происходит перезарядка коллоидных частиц гидрозоля окиси железа. Состав мицеллы такого отрицательного гидрозоля окиси железа может быть выражен общей формулой $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z\text{OH}^- + z\text{Na}^+$. Вследствие перезарядки частиц многие коллоиды, коагулирующие при добавлении небольших количеств электролитов, в присутствии высоких концентраций тех же самых электролитов не коагулируют.

2.6.3. Коагуляция смесью электролитов

Коагуляция, вызываемая одновременным действием нескольких электролитов, имеет место в природных коллоидных системах и представляет большой интерес.

В отдельных случаях действие смеси электролитов складывается из действий каждого электролита в отдельности, т.е. происходит суммирование коагулирующего действия ионов. Такое действие электролитов наблюдается обычно в тех случаях, когда их ионы-коагуляторы имеют одинаковую валентность и не сильно отличаются друг от друга по степени гидратации. Подобным действием обладает, например, смесь электролитов NaCl и KCl .

Однако, в большинстве случаев действие электролитов в смеси не складывается, а ослабляется. Электролиты в смеси оказывают более слабое

коагулирующее действие, чем каждый из них в отдельности. Подобное явление получило название *антагонизма ионов*.

В качестве примера рассмотрим коагуляцию отрицательного золь сернистого мышьяка смесью электролитов LiCl и MgCl_2 . Так как золь As_2S_3 отрицательный, то ионами-коагулянтами являются в первом случае Li^+ , во втором случае Mg^{2+} . Опыт показывает, что LiCl и MgCl_2 , находясь вместе в одном растворе, ослабляют взаимное коагулирующее действие друг друга. Если для конкретного золь порог коагуляции в случае использования только LiCl наступает при концентрации C_1 , то в присутствии MgCl_2 порог коагуляции наступает уже при $2C_1$.

Антагонизм ионов зависит от их природы. Например, антагонизм ионов Li^+ и Mg^{2+} выражен сильнее, чем антагонизм ионов Li^+ и Ba^{2+} . Причину подобного различия следует усматривать в различной степени гидратации ионов. Для рассмотренного примера ион лития наиболее гидратирован в ряду одновалентных металлов, а ион магния – в ряду двухвалентных металлов.

В отдельных случаях наблюдается и усиливающее действие одного электролита другим.

Указанные явления свидетельствуют о сложности процессов, происходящих при коагуляции коллоидов смесями электролитов. Сложность этих процессов определяется тем, что они складываются из целого ряда взаимодействий:

- взаимодействие ионов электролитов с коллоидными частицами;
- взаимодействие ионов между собой;
- взаимодействие ионов с растворителем.

2.6.4. Взаимная коагуляция. Практическое применение коагуляции

Коагуляция коллоидов наступает не только под действием электролитов, но и при смешении двух золь с противоположными зарядами частиц. Такой вид коагуляции называется *взаимной коагуляцией*. Рассмотрим в качестве примера взаимную коагуляцию положительного золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и отрицательного золь As_2S_3 (табл. 2.11).

Золи $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и As_2S_3 смешивались в таких соотношениях, что содержание Fe_2O_3 в смеси постепенно уменьшалось, а содержание As_2S_3 увеличивалось. В смесях первого и шестого опытов, содержащего большой избыток одного золь по сравнению с другим, коагуляция или незначительна, или совсем отсутствует.

Таблица 2.11

Взаимная коагуляция зольей $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и As_2S_3

№ опыта	Содержание смеси (мг) в 10 мл		Результаты	Движение при электрофорезе
	Fe_2O_3	As_2S_3		
1	0,61	20,30	Помутнение	К аноду
2	6,08	16,60	Быстрое осаждение	К аноду
3	9,12	14,50	Полное осаждение	Движения нет
4	15,20	10,40	Быстрое осаждение	К катоду
5	24,30	4,14	Помутнение	К катоду
6	27,40	2,07	Изменений нет	К катоду

В третьем опыте произошло полное выпадение в осадок дисперсных фаз обоих коллоидов; в жидкости над осадком не остаётся коллоидных частиц, и электрофорез, поэтому отсутствует.

Во втором опыте в избытке остаются отрицательно заряженные золи As_2S_3 , о чём говорит их перемещение к аноду. В четвёртом и пятом опытах в избытке имеются положительные золи $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые перемещаются к катоду.

Практическое применение коагуляции. Методы коагуляции получили широкое распространение для очистки природных и сточных вод.

Сточные воды многих металлургических и химических производств, представляют собой низкоконцентрированные суспензии, содержащие мелкодисперсные частицы размером 100-10000 нм и более, а также коллоидные частицы размером 1-100 нм. Применяемые методы механической очистки сточных вод позволяют обычно выделять частицы крупнее 10 мкм (10000 нм). Для очистки вод от мелкодисперсных и коллоидных частиц используют методы коагуляции (наряду с методами флокуляции).

К основным методам коагуляционной очистки относятся:

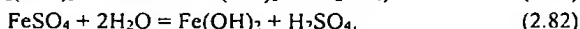
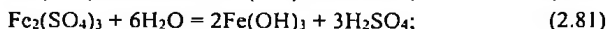
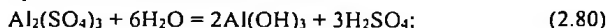
- коагуляция электролитами;
- *гетерокоагуляция*, в том числе взаимная коагуляция коллоидов;
- коагуляция под действием физических или химических факторов (перемешивание, нагревание, воздействие магнитным полем и ультразвуком и т.д.).

Следует отметить, что *гетерокоагуляция* – взаимодействие коллоидных и мелкодисперсных частиц с агрегатами, образующимися при введении

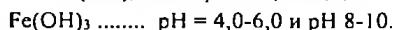
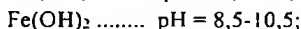
коагулянтов (солей алюминия, железа и т.п.) в воду, является основным процессом коагуляционной очистки природных и сточных вод.

Важное значение приобрёл также метод коагуляции при добавлении в дисперсную систему (сточную воду) веществ, химически взаимодействующих со стабилизатором этой системы. Вывод стабилизатора из системы приводит к её коагуляции.

Гетерокоагуляционная очистка. При введении в воду коагулянтов – солей алюминия и железа в результате реакций гидролиза образуются малорастворимые гидроксиды железа и алюминия:



оптимальные значения pH при очистке сточных вод коагуляцией составляют:



В процессе гидролиза образуются также заряженные гидроксиды катионного типа: $\text{Al}_2(\text{OH})^{+4}_2$, $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}_2$, $\text{Al}(\text{OH})^{+4}_4$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^{+4}_4$ и др.

Существовавшие ранее представления о коагуляционной очистке воды как процессе взаимной коагуляции коллоидных примесей с противоположно заряженными зольями гидроксидов металлов, не совсем полно описывают механизм процесса. По современным представлениям при введении в воду неорганических коагулянтов происходит снижение агрегативной устойчивости системы под действием электролита (внесённой соли), сорбция ионов на поверхности частиц и образование в результате химической реакции нового малорастворимого соединения.

Выделение твёрдой фазы коагулятора из пересыщенного раствора протекает в три стадии: а) инкубационный период; б) рост частиц твёрдой фазы; в) старение твёрдой фазы. Процесс кристаллизации является основным процессом, определяющим кинетику и эффективность коагуляционной очистки воды.

На скорость и эффективность процесса гетерокоагуляционной очистки сточных вод влияют многие факторы, из которых решающими являются: концентрация коллоидных частиц, температура и перемешивание.

С возрастанием концентрации коллоидных частиц в воде увеличивается скорость коагуляции. С целью повышения концентрации коллоидных частиц используют метод рециркуляции осадка. По этому методу часть осадка, полученного в результате коагуляционной очистки

воды, смешивают с исходной водой, поступающей на очистку. Для повышения очистки воды добавляют небольшие количества тонкодисперсных порошков – бентонитовой глины, магнезита, мела и т.п. Частицы порошков служат центрами зародышеобразования при кристаллизации коагулянта. В результате коагуляции получаются крупные хлопья, хорошо отделяющиеся от воды.

С ростом температуры увеличивается интенсивность броуновского движения, а следовательно, и вероятность столкновения частиц, возрастает скорость кристаллизации коагулянта и уменьшается продолжительность инкубационного периода.

С увеличением интенсивности перемешивания возрастает вероятность столкновения частиц, повышается скорость кристаллизации и уменьшается время инкубационного периода. Однако существует некоторая скорость перемешивания, выше которой продолжительность инкубационного периода не изменяется. Интенсивное перемешивание приводит к необратимым процессам, обуславливающим ухудшение агрегации частиц.

Очистка сточных вод коагуляцией включает следующие процессы: приготовление водных растворов коагулянта и флокулянта (реагент, применяемый для укрупнения частиц или образования флоккул), их дозирование, смешение растворов со сточной водой, хлопьеобразование и выделение хлопьев из воды.

Один из вариантов принципиальной технологической схемы очистки сточных вод коагуляцией представлен на рис. 2.57.

Коагулянт (например, сульфат алюминия), доставляемый на склад автомашинами (1), загружают на колосниковые решётки баков (2) для сухого и мокрого хранения коагулянта. Для интенсификации процесса растворения в баки подают сжатый воздух через систему перфорированных труб. После получения требуемой концентрации раствор насосом (4) перекачивается в один из растворных баков (3). Дозирование раствора коагулянта в сточную воду производится насосом (11).

Флокулянт (например, полиакриламид) со склада (7) подаётся на загрузку в реактор (8), оборудованный системой обогрева и мешалками. Приготовленный раствор флокулянта сливается в расходный бак (9), из которого дозировочным насосом (10) подаётся в сточную воду. Сточная вода и растворы коагулянта и флокулянта поступают в смеситель (12), затем в камеру хлопьеобразования (13), а оттуда на сооружения механической очистки (отстойники или фильтры, на рис. 2.1 не показаны). В сооружениях механической очистки производится отделение хлопьев от воды.

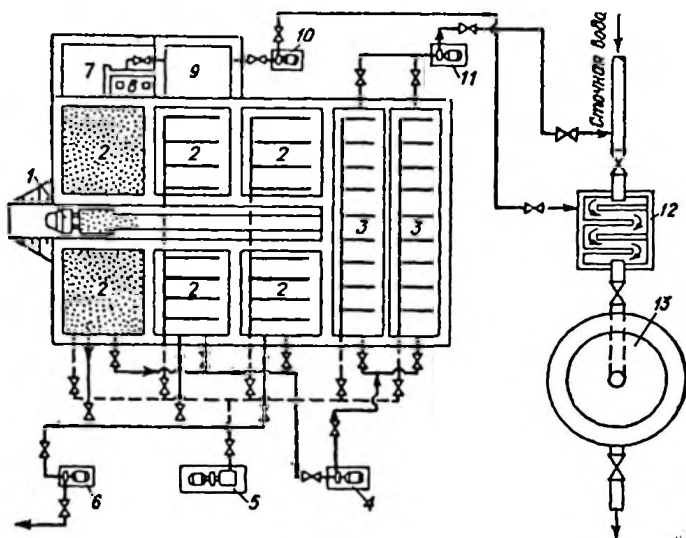


Рис. 2.57. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод коагуляцией: 1 – автозагрузка; 2 – баки сухого и мокрого хранения коагулянта; 3 – расходные баки для раствора коагулянта; 4 – насос для перекачки раствора коагулянта в расходные баки; 5 – воздуходувка; 6 – насос для откачки шлама; 7 – склад флокулянта; 8 – реактор с мешалками для приготовления раствора флокулянта; 9 – расходный бак для флокулянта; 10 – дозировочный насос для раствора флокулянта; 11 – дозировочный насос для раствора коагулянта; 12 – смеситель; 13 – камеры хлопьеобразования

Создание оптимальных условий процесса гетерокоагуляции осуществляется в камерах хлопьеобразования. На рис. 2.58. представлена схема перегородчатой камеры хлопьеобразования с горизонтальным движением воды.

Скорость движения воды в этих камерах обычно принимают 0,2-0,3 м/сек. Общая продолжительность пребывания воды в камерах – 20-30 мин.

Помимо перегородчатых камер хлопьеобразования используют также вихревые и механические камеры хлопьеобразования.

Акустическая коагуляция – воздействие на загрязнённый газ или жидкость упругих акустических колебаний звуковой и ультразвуковой частоты. Звуковые и ультразвуковые колебания вызывают интенсивную вибрацию мельчайших взвешенных частиц, что приводит к резкому увеличению числа их столкновений и укрупнению, т.е. коагуляции. Коагуляция частиц происходит более интенсивно в поле стоячих волн.

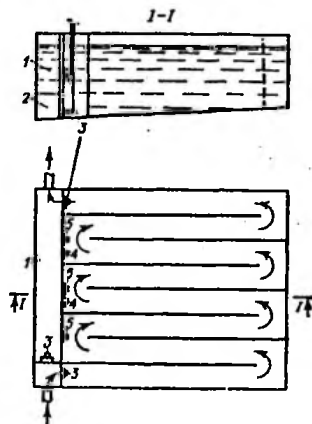


Рис. 2.58. Схема перегородчатой камеры хлопьеобразования с горизонтальным движением воды:

1 – отводной канал; 2 – отвод осадка; 3 – шиберы; 4 – шиберы для отключения части камеры; 5 – шиберы для выпуска осадка

Акустическую коагуляцию пыли и туманов используют лишь перед их очисткой под действием сил тяжести или инерционных сил. В качестве примера на рис. 2.59. показана схема установки для акустической коагуляции аэрозолей в процессе сепарации конденсата из попутных или природных газов в процессе их добычи. Газ, находящийся под избыточным давлением 100-200 атм, вводится в сепарационную камеру (1) через штуцер, в котором размещён источник акустической энергии – механический вибратор или свисток (2).

За счёт перепада давления в свистке получают необходимую акустическую мощность. Озвучивание газа приводит к резкому укрупнению капель конденсата, которые под действием силы тяжести падают вниз и выводятся через штуцер (3). Очищенный газ удаляется через штуцер (4).

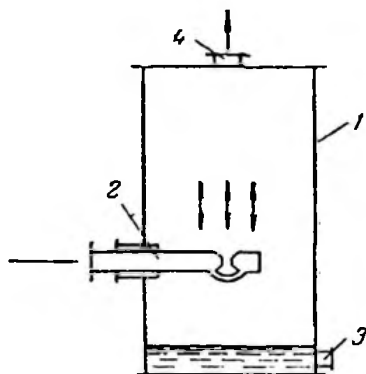


Рис. 2.59. Установка для предварительной акустической коагуляции частиц при газоочистке: 1 – сепарационная камера; 2 – свисток; 3 – штуцер для отвода конденсата; 4 – штуцер для отвода очищенного газа

Акустическую обработку газов проводят при уровне звука не менее 145-150 дБ и частоте колебаний 2-50 кГц.

Аппараты для акустической коагуляции взвешенных частиц отличаются простотой и компактностью. Они могут быть использованы для обработки горячих газов при температурах вплоть до 550°C, а также для обработки химически агрессивных и взрывоопасных газов. Существенным недостатком этих аппаратов являются тяжёлые условия труда обслуживающего персонала (при работе на звуковых частотах).

2.6.5. Защитное действие в коллоидных системах

При добавлении к гидрофобному золю некоторого количества гидрофильного коллоида наблюдается, как правило, повышение устойчивости гидрофобного коллоида против коагуляции электролитами; это интересное и важное явление называется *защитное действие в коллоидных системах*. Применяемые для защитных действий гидрофильные (лиофильные) коллоиды называются *защитными коллоидами*.

Защитным действием обладают высокомолекулярные органические соединения, относящиеся к лиофильным системам, для которых характерно сильное межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой. Защитное действие наиболее выражено у следующих лиофильных коллоидов: желатина, казеина, гемоглобина, яичного альбумина (все они

относятся к белкам). В меньшей степени защитное действие проявляют углеводы: крахмал, декстрины и др.

Степень защитного действия может быть выражена количественно, что позволяет сравнивать между собой различные вещества по способности повышать устойчивость лиофобных золей против коагуляции электролитами.

В качестве примера ниже приведены количества различных лиофильных коллоидов, предотвращающих коагуляцию гидрофобного золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 10%-ным раствором NaCl (1 мл/10 мл).

Защитное вещество – гидрофильный золь	Желатина	Яичный альбумин	Гуммиарабик	Декстрин
Количество, мг	5	15	25	20

Как видно из результатов таблицы наибольшим защитным действием обладает желатина, наименьшим – гуммиарабик.

Другой пример. Если к 10 мл 0,005%-ного красного гидрозоль золота прилить 1 мл 10%-ного раствора NaCl , то окраска золя быстро переходит в фиолетовую, что вскоре влечёт за собой полную коагуляцию частиц золота. Однако если предварительно к раствору золота добавить гидрофильный коллоид, например желатину, то изменения окраски, обусловленные укрупнением частиц, и последующая коагуляция не происходят. Количество защитного коллоида (мг), достаточное при определённых условиях предотвращения коагуляции, называют, по предложению Зигмонди, *золотым числом*. По аналогии в зависимости от того, какой гидрофобный коллоид подлежит защите, говорят о серебряном числе, серном числе, числе берлинской лазури и т.п., вообще – *защитном числе*.

В условиях вышеприведённого опыта золотое число желатины и клея равно 0,005, альбумина 0,2, картофельного крахмала 25.

Таким образом, количества коллоида, обеспечивающее одно и то же защитное действие, для разных защитных коллоидов весьма различны. Защитное действие зависит также от состояния, в котором находится защитный коллоид. Например, свежеприготовленный гидрат двуокиси олова действует как защитный коллоид для золота (т.н. *кассиея золотой пурпур*). Напротив, «постаревший» гидрат двуокиси олова защитных свойств не проявляет.

Если количество взятого гидрофильного коллоида значительно меньше защитного числа, то у многих золей наблюдается повышенная чувствительность по отношению к электролитам (т.н. *сенсibilизация*).

Механизм защитного действия сводится к образованию на поверхности гидрофобных золей слоя защитного гидрофильного коллоида. Правило Шульце-Гарди здесь оказывается уже неприменимым, валентность коагулирующего иона оказывает малое влияние на количество электролита, которое требуется для коагуляции.

Защитное действие широко распространено в природе и находит практическое применение.

В почвах содержатся высокомолекулярные органические соединения, называемые гумусовыми веществами («гумус»). Гумус, находящийся в растворённом состоянии оказывает защитное действие по отношению к гидрофобным коллоидам (гидроокись железа, гидроокись алюминия, кремниевая кислота и др.), являющимися ценной составляющей почвы.

Высокое содержание в молоке очень полезного компонента – фосфата кальция, объясняется тем, что эта соль содержится в виде гидрофобного золь, защищённого гидрофильными коллоидами молока.

Коллоидные препараты серебра, применяемые в медицине в качестве антисептиков под названием колларгол, проталгол и др., защищены добавлением гидрофильных белковых золей. Защитный золь серебра может быть выпарен досуха; сухой остаток после обработки водой снова даёт золь. Здесь проявляется обратимость защитного слоя.

Интересным примером коагуляционных процессов является возникновение иловых почв в дельтах рек. Примечательна в этом отношении дельта реки Нил, образующаяся в результате слияния двух рек – Белого и Голубого Нила. Воды Белого Нила, берущего начало в болотах центральной Африки, несут большое количество гумуса, который оказывает защитное действие по отношению к гидрофобным зольм муты. Поэтому воды Белого Нила на всём протяжении характеризуются значительной мутностью. Голубой Нил, стекая с горных хребтов Эфиопии, содержит большое количество минеральных солей, вызывающих коагуляцию и осаждение гидрофобных частиц. Поэтому вода Нила продолжает оставаться мутной после слияния двух рек, так как концентрация солей в воде Голубого Нила не обеспечивает порога коагуляции. Коагуляция наступает лишь в устье, где речная вода встречается с солёными водами Средиземного моря, где концентрация солей достаточно велика, чтобы вызвать порог коагуляции.

Остановка течения способствует седиментации коагулированных агрегатов, приводящих к образованию плодородной дельты.

2.6.6. Пептизация

Образующиеся в процессе коагуляции осадки (коагуляты) представляют собой агрегаты первичных частиц, связанных между собой молекулярными силами сцепления. Если число точек, в которых проявляются силы сцепления между частицами, невелико и если частицы в местах сцепления отделены друг от друга тонкими плёнками жидкости, то прочность составляющих осадок агрегатов невелика и связь между частицами может быть разорвана относительно легко. В результате разрыва связей между частицами осадок переходит в состояние суспензии или золя. Разрыв связей между частицами коагулята происходит в одних случаях под действием чистой жидкости (промывка осадка водой), в других случаях – под действием растворённых в жидкости веществ.

Процесс разрушения агрегатов частиц, являющийся результатом разрыва связей между частицами под действием жидкой среды, называется *пептизацией*. Пептизация – это процесс, обратный коагуляции, а именно – переход коагулята в золь. Этот процесс отличается от диспергирования твёрдой фазы тем, что энергия затрачивается на работу против *межмолекулярных сил*, а не против *химических сил*. Затраты работы на увеличение поверхности раздела фаз при этом не происходит.

В качестве примера пептизации, вызываемой действием чистой жидкости (воды) можно привести пептизацию глины под действием чистой воды. Молекулы воды взаимодействуют с поверхностью частиц глины с большей силой, чем сила притяжения частиц глины друг к другу, в результате чего связь между частицами глины разрывается и образуется суспензия глины в воде.

Другой пример заключается в промывании осадков As_2S_3 или $Al(OH)_3$ на фильтре чистой водой. При длительном промывании можно наблюдать помутнение фильтратов, что связано с переходом части осадка в виде золя в раствор.

С пептизацией как нежелательным явлением часто приходится сталкиваться при промывании осадков. После фильтрации богатого электролитами раствора на осадке остаются адсорбированные им в эквивалентных количествах катионы и анионы. При дальнейшем соприкосновении осадка с промывной водой адсорбируемые осадком ионы

частично переходят в фильтрат, в результате коллоидные частицы осадка заряжаются одноименно, начинают отталкиваться друг от друга и образуют золь, проходящий сквозь фильтр. Во избежание этого приходится создавать условия, благоприятствующие коагуляции, т.е. промывать легко пептизирующиеся осадки не чистой водой, а раствором электролита. Последний подбирается таким образом, чтобы он не вредил дальнейшим проводимым с осадком операциям.

В некоторых случаях осадок, образовавшийся в результате коагуляции под действием электролита, пептизируется путём удаления электролита – коагулятора, для чего осадок нужно промыть чистой водой. В результате промывки уменьшается концентрация электролита, следовательно, двойной электрический слой на поверхности частиц расширяется, толщина гидратных оболочек увеличивается, вместе с тем увеличивается и *расклинивающее давление* (термин Дерягина) этих оболочек. Когда расклинивающее давление превысит молекулярные силы притяжения между частицами, связь между ними разрывается. Потерявшие взаимную связь частицы переходят под влиянием броуновского движения в жидкую среду, образуя высокодисперсную суспензию или золь.

В некоторых случаях пептизация вызывается действием растворённых в жидкой среде веществ, называемых пептизаторами; пептизирующим действием обладают как электролиты, так и неэлектролиты. Растворённое вещество вызывает пептизацию в том случае, если его молекулы или ионы адсорбируются на поверхности данных частиц, образуя вокруг них достаточно прочную адсорбционно-сольватную оболочку или двойной электрический слой достаточной толщины.

Для того чтобы электролит мог пептизировать данный осадок, он должен содержать потенциалобразующий ион, способный адсорбироваться на поверхности частиц осадка и повышать их электрический заряд. Так, например, осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ пептизируется солями трёхвалентного железа (FeCl_3), в которых ион Fe^{3+} является потенциалопределяющим. Из этого примера видно, что пептизация идёт тем легче, чем больше заряд отдельных коллоидных частиц осадка, приобретаемый ими за счёт адсорбции ионов.

В связи неодинаковой адсорбируемостью различных ионов отдельными осадками большое значение при пептизации имеет природа применяемого электролита. Обычное для пептизации количество электролита обычно бывает невелико. Например, одна весовая часть NaOH может пептизировать 200 весовых частей геля кремневой кислоты.

В процессе пептизации может наступить состояние равновесия между золью и пептизирующим веществом, подобно тому, как в истинных растворах существует равновесие между раствором и осадком. Однако между этими равновесиями существует заметная разница: *в отличие от истинных растворов для данного количества жидкости и пептизирующего вещества концентрация золя зависит от количества осадка; при этом пептизированная часть осадка достигает максимума при некотором среднем количестве осадка (правило Оствальда).*

Это объясняется следующим образом: заряд частиц, обусловленный адсорбцией ионов, достигает максимума при определённой концентрации электролита. Поэтому при определённой концентрации пептизатора достигается оптимальное пептизирующее действие. Чем больше количество твёрдой фазы, тем больше адсорбируется на ней пептизирующего вещества, поэтому количество пептизирующего вещества, оставшегося в растворе, зависит от количества твёрдой фазы и, следовательно, при одинаковом исходном количестве пептизирующего вещества может быть разница между его конечной концентрацией и той, которая соответствует оптимальному пептизирующему действию.

Те вещества, которые при обработке водой вновь превращаются из осадка (коагулята) в золь, называют *обратимыми коллоидами* в отличие от *необратимых*, которые без пептизирующего средства неспособны переходить в раствор. Подавляющее вещество неорганических веществ, принадлежит к числу необратимых коллоидов. Даже те из них, которые, будучи в рыхлом и водусодержащем состоянии, обратимы, по мере увеличения частиц теряют свою обратимость. Подобное увеличение частиц происходит, например, при многократном упаривании двуокиси кремния с концентрированной соляной кислотой. Этот процесс используют в аналитической практике для количественного отделения двуокиси кремния.

2.6.7. Строение коллоидных частиц. Мицеллы

Рассмотренные ранее условия получения коллоидных систем, их коагуляция и пептизация позволяют наметить схемы строения коллоидных частиц. Современное представление о строении коллоидных частиц в настоящее время состоит в следующем.

Коллоидная частица – это совокупность большого количества молекул или атомов данного вещества, образующих ядро частицы, которое имеет кристаллическое строение. Ядро частицы окружено двойным электрическим

слоем ионов, состоящим из адсорбционного и диффузионного слоёв. Весь комплекс, т.е. коллоидную частицу с принадлежащими ей истрализирующими ионами (двойным электрическим слоем) называют согласно Мальфитано (1904 г.) и Дюкло (1907 г.) *мицеллой*. Жидкость, в которой «плавают» мицеллы, называют *межмицеллярной жидкостью*. На рис. 2.60 показана общая схема строения мицеллы, а на рис. 2.61 схематически показана мицелла золя As_2S_3 , полученного действием H_2S на раствор соли As^{3+} .

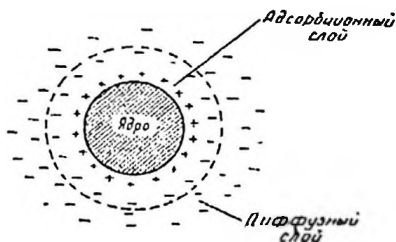


Рис. 2.60. Общая схема строения мицеллы

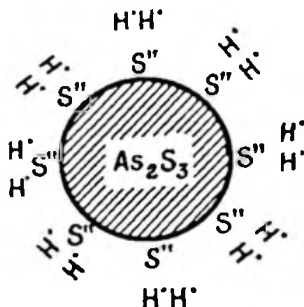


Рис. 2.61. Схема строения мицеллы As_2S_3

Из рис. 2.61 видно, что коллоидные частицы As_2S_3 (ядро мицеллы) заряжены отрицательно вследствие адсорбции анионов S^{2-} (адсорбционный слой). За счёт электростатического притяжения адсорбционная часть мицеллы окружена противоионами H^+ , которая представляет диффузионный слой мицеллы.

Находясь вне электрического поля, мицелла электрически нейтральна. Под действием внешнего электрического поля, происходит разрыв мицеллы на границе между адсорбционным и диффузионным слоями; ядро мицеллы вместе с адсорбционным слоем (т.н. гранула) перемещается к одному электроду (в случае с As_2S_3 - в сторону анода), ионы диффузионного слоя, называемые *противоионами*, перемещаются к другому электроду.

При изучении структуры коллоидных частиц важно установить состав электролита, который даёт ионы, необходимые для образования двойного электрического слоя. Этот электролит, обуславливающий заряд частиц и устойчивость коллоидной системы, называют *стабилизирующим электролитом*. Те ионы стабилизирующего электролита, которые адсорбируются поверхностью ядра частицы и сообщают ей заряд, называются *потенциалобразующими ионами*. Ионы противоположного знака называются *противоионами*.

Чтобы уяснить, какой из двух ионов стабилизирующего электролита адсорбируется на поверхности ядра мицеллы, надо иметь в виду, что ядро мицеллы имеет, как правило, кристаллическое строение. Поэтому на поверхности кристаллического ядра адсорбируются преимущественно те ионы, которые могут достраивать кристаллическую решётку ядра.

Рассмотрим высказанные положения на примере золя йодистого серебра, строение мицеллы которого хорошо изучено.

Золь йодистого серебра получают конденсационным методом с помощью реакции:



Если ввести в реакцию эквивалентные количества $AgNO_3$ и KI , то полученный золь AgI оказывается неустойчивым и быстро коагулирует. Это объясняется тем, что в процессе образования золя в растворе получается электролит KNO_3 , который неспособен стабилизировать золь AgI , так как ни один из его ионов не может достраивать кристаллическую решётку AgI . Двойной электрический слой в этом случае не образуется.

Устойчивый золь AgI можно получить в том случае, если взять для реакции избыток одного из реагирующих веществ - $AgNO_3$ или KI . В случае избытка $AgNO_3$ получается положительно заряженный золь AgI . Если взять избыток KI , то частицы золя AgI будут заряжены отрицательно. Ядро частицы, представляющее собой мельчайший кристаллик AgI , адсорбирует на своей поверхности ионы Ag^+ в случае использования избытка $AgNO_3$ или ионы I^- в случае избытка KI .

Адсорбция ионов Ag^+ или I^- на поверхности кристалла AgI вполне понятна, так как тот и другой ион способны достраивать решётку AgI .

На рис. 2.61, а, представлена схема строения мицеллы гидрата окиси железа. Ядро мицеллы состоит из большого числа молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Дальше идёт адсорбционный слой, куда входят потенциалопределяющие ионы FeO^+ и часть компенсирующих ионов Cl^- . Как видно, гранула несёт положительный заряд, т.е. золь окиси железа заряжена положительно.

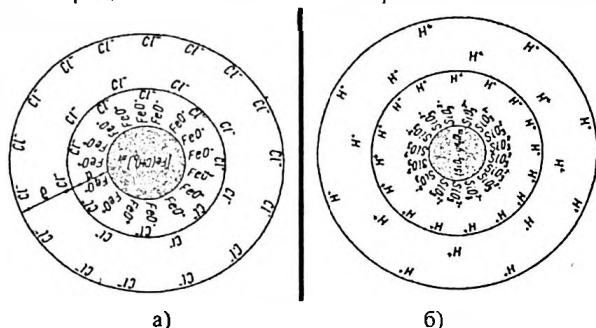


Рис. 2.62. Схема строения мицеллы гидрата окиси железа (а) и мицеллы кремневой кислоты (б)

Золь кремневой кислоты (рис. 2.62, б) относится к группе отрицательных зольей. Ядро мицеллы состоит из скопления молекул кремневой кислоты; молекулы, адсорбированные на поверхности ядра, представляют собой силикат-ионы SiO_3^{2-} и являются потенциалобразующими ионами. Ионы водорода, играющие роль компенсирующих ионов, распределяются частично в адсорбционном слое, а большинство – в диффузионном слое.

Как упоминалось выше, форма коллоидных частиц может быть самой разнообразной. По форме различают частицы *изодиаметрические*, размеры которых по трём направлениям пространства одинаковы, и *анизодиаметрические*, у которых размеры в одном или в двух направлениях значительно больше, чем в других направлениях. К изодиаметрическим частицам относятся частицы шарообразной и кубической формы. Анизодиаметрические частицы могут иметь форму дисков, листочков, палочек, иголок, звёзд и т.д.

Форма мицеллы обусловлена кристаллическим строением ядра. Входящие в состав ядра атомы или молекулы образуют кристаллическую

решётку определённого типа; тип решётки определяет форму, размер и количество, и форму мицеллы.

2.6.8. Гели и студни

Гели (от латинского *gelo* – застываю) – это дисперсные системы с жидкой и газообразной дисперсионной средой, обладающие структурой рыхлой пространственной сетки, образованной частицами дисперсной фазы.

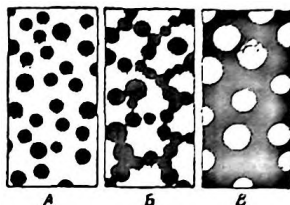


Рис. 2.63. Схема последовательных стадий образования геля

Количество захватываемой при переходе золь в гель (рис. 2.63, а) жидкой фазы может быть весьма велико. Например, опытным путем установлено, что в свежеприготовленных гелях кремневой кислоты выделяется более 300 молекул воды на каждую молекулу двуокиси кремния. Но эти количества, по-видимому, лишь меньшая часть прямо или косвенно связанной с SiO_2 , тогда как основная часть воды заполняет имеющиеся в структуре геля пустоты (белые места на схеме рис. 2.63, б). При долгом стоянии обычно наблюдается постепенное уплотнение структуры гелей (рис. 2.63, в), связанное с выделением из них части захваченной первоначально жидкой фазы. Явление это носит название *синерезиса*.

Образование сплошной, т.е. охватывающей весь объем системы, структуры возможно только при определённой концентрации частиц, достаточной для построения каркаса. Если концентрация частиц недостаточна, образование сплошной структуры невозможно.

Минимальная в данных условиях концентрация твердой фазы, при которой возможно образование сплошной структуры, для различных систем различна. В условиях комнатной температуры золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ превращается в гель при добавлении к нему определённого количества электролита, если

содержание Fe_2O_3 в растворе не меньше 1%. Золь пятиокиси ванадия переходит в гель при содержании в нём всего 0,05% V_2O_5 .

Минимальная концентрация, при которой возможно образование сплошного каркаса, зависит, прежде всего, от степени дисперсности системы и от формы частиц. Очевидно, минимальное количество вещества, необходимое для построения каркаса в данном объёме, потребуются в том случае, когда частицы имеют минимальные размеры и форму тонких палочек и нитей (рис. 2.64, б).

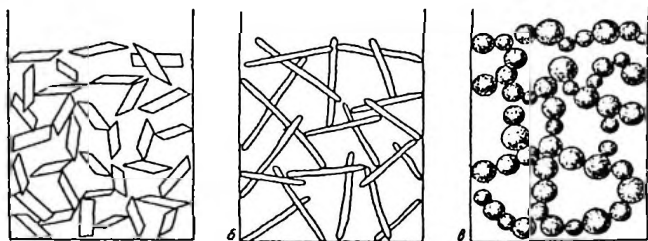


Рис. 2.64. Рыхлые структуры, образованные частицами различной формы

При листообразной форме частиц вещества потребуется для той же цели большее весовое количество (рис. 2.64, а) и ещё больше – при шарообразной форме (рис. 2.64, в). Частицы золя V_2O_5 имеют иглообразную форму. Поэтому образовавшийся из него гель может содержать всего лишь 0,05% твёрдых частиц и 99,95% воды. Золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ содержит частицы листообразной формы, поэтому на построение каркаса требуется уже не менее 1% твёрдых частиц.

Искусственно получаемым гелем со структурой от вязкой жидкости до почти твёрдого студня является, в частности, зажигательное вещество, известное под названием напалм. В простейшем варианте напалм представляет собой бензин, который отвердили с помощью алюминиевых солей высокомолекулярных органических кислот. При горении такого напалма развивается высокая температура.

Некоторые гели при механическом воздействии на них (встряхивании) легко превращаются в золи, которые затем постепенно переходят в гели. Это явление носит название *тиксотропии*.

Оно характерно, например, для студнеобразного геля окиси железа, полученного действием электролитов на её концентрированный золь. Примером природной тиксотропной системы могут служить зыбучие пески, разжижающиеся под действием оказываемого на них давления. Зыбучесть

возникает у песка тогда, когда подпочвенные воды поступают в его массы под некоторым давлением снизу и испаряются из верхних слоев. При этом песчинки обволакиваются водными плёнками, и сцепление между ними резко уменьшается. По внешнему виду зыбучий песок ничем не отличается от обычного, но ведёт себя, как жидкость.

При искусственном обезвоживании гидрогелей наблюдается тепловая отдача жидкой фазы, сопровождаемая сильным сокращением объема геля. Так, получаемый в результате обезвоживания гидрогеля кремниевый кислоты продукт – силикагель – представляет собой бесцветное, аморфное, механически прочное вещество, образованное частицами шаровидной формы. В силикагеле химически связано лишь 10% воды, тогда как 90% находится в сорбированном состоянии, а 1% – в механически связанном.

Гели часто отождествляют со студнями высокомолекулярных соединений. Однако в отличие от гелей студни являются однофазными системами, разрушаются внешними силами необратимо, т.е. лишены тиксотропии. Застуднение – это самопроизвольный изотермический процесс превращения гидрофильных коллоидов и высокомолекулярных соединений в структурированную систему.

Застуднение свойственно всем гидрофильным коллоидам и вообще всем коллоидам, частицы которых имеют вокруг себя оболочки из той жидкости, в которой они находятся. Причины, вызывающие образование студней, могут быть различными. Например, раствор мыла переходит в студень при добавлении к нему какой-нибудь соли, раствор желатины застывает при охлаждении (так получают желе, мармелад), белок куриного яйца – при нагревании.

При застуднении в коллоидном растворе вырастает очень сложный каскад «каркас» будущего студня. Отдельные коллоидные частицы теряют свободу движения и соединяются друг с другом в длинные цепочки, нити. Эти нити и цепочки постепенно переплетаются и образуют целые клубки, жгуты или сетки. Пространство между отдельными нитями заполняется слабым раствором коллоида, который прочно удерживается всем каркасом. Если в растворе было мало коллоидных частиц, то студень почти прозрачен. Если частиц в растворе много, то при застывании образуется более плотный каркас, в нём будет заключено меньше жидкости, и сам студень, поэтому приобретает вид непрозрачного тела.

Структуры, образованные химическими связями, называются конденсационно-кристаллизационными структурами (по Ребиндеру).

Примером системы, образовавшейся в результате развития конденсационно-кристаллизационной структуры, может служить студень кремниевой кислоты. Образование структуры этого студня происходит по следующей схеме.

Два аниона SiO_3^{2-} соединяются между собой так, что один из атомов кислорода связывает оба атома кремния (рис. 2.65).

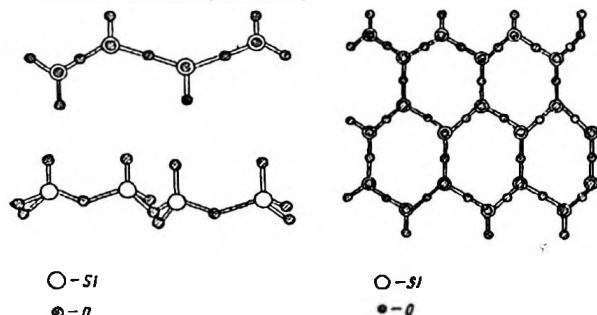


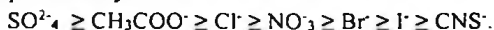
Рис. 2.65. Образование структуры студня кремниевой кислоты:
внизу слева — в перспективе, остальное — в плане

Путём присоединения новых анионов образуется цепь, длина которой постепенно увеличивается. Между цепями устанавливаются поперечные связи (кислородные мостики), которые развиваются во всех направлениях; в конечном итоге образуется пространственная решётка.

Для получения студня требуется очень немного вещества. Раствор с содержанием всего 0,5% желатины уже даёт студень, а германисвокислый кальций образует студень при добавке 1 г соли на 1,5 л воды.

Факторы, уменьшающие гидратацию частиц и снижающие вследствие этого устойчивость системы, ускоряют процесс застудневания. Так, например, из раствора желатины быстрее всего застудневает раствор, находящийся в изоэлектрическом состоянии, т.е. при $\text{pH} = 4,7$.

В нижесприведённом ряду анионы расположены в порядке ослабления их действия на скорость застудневания:



Ионы, стоящие в начале ряда, ускоряют процесс застудневания, а ионы, стоящие в конце ряда, замедляют его. Способные сильно гидратироваться ионы, стоящие в начале ряда, вызывают дегидратацию частиц, что облегчает соединение их между собой и образование структуры. Стоящие в конце ряда

слабо гидратированные ионы оказывают стабилизирующее действие, затрудняют агрегацию частиц и, таким образом, препятствуют застудневанию.

Одна из особенностей разбавленных студней заключается в том, что вещество, образующее сетку студня, составляет незначительную часть его массы; в водных студнях содержание воды доходит до 90% (в медузах – до 99%). При такой структуре разбавленных студней диффузия в них происходит почти с такой же скоростью, как и в чистой воде. Диффузия в студнях имеет место в том случае, когда студень соприкасается с раствором какого-либо вещества. Скорость диффузии в студнях находится в обратной зависимости от размеров диффундирующих частиц; ионы и небольшие молекулы диффундируют гораздо быстрее, чем крупные коллоидные частицы.

Диффузия в студнях отличается от диффузии в жидкостях тем, что здесь отсутствует перемешивание и невозможно образование конвекционных токов, почти всегда имеющих место в жидких растворах.

В студнях, так же, как и в растворах, могут протекать разнообразные химические реакции. Отсутствие перемешивания и конвекционных токов придаёт своеобразный характер реакциям в студнях: в соседних участках студня могут идти независимо одна от другой различные реакции.

Если один из продуктов реакции, происходящей в студне, представляет твёрдое нерастворимое вещество, то в таких студнях часто наблюдается интересное явление, открытое немецким химиком и предпринимателем Р.Э. Лизегангом в 1869 г. Явление получило название *периодических реакций*. В качестве иллюстрации описываемого явления рассмотрим следующий пример.

Растворяют желатину в тёплом растворе бихромата калия и переводят путём охлаждения полученный раствор в студень. На студень наливают сверху раствор азотнокислого серебра, которое диффундирует в студень и вступает в реакцию с $K_2Cr_2O_7$, образуя нерастворимый бихромат серебра $Ag_2Cr_2O_7$, окрашенный в красный цвет. Интересно здесь то, что осадок $Ag_2Cr_2O_7$ не является сплошным, а располагается в виде отдельных колец, если протекает на плоской поверхности, либо в виде слоев, если реакция идёт в пробирке. Это так называемые *слои и кольца Лизеганга* (рис. 2.66).

Интересно в практическом плане и другое свойство студней – *эластичность*. Дело в том, что при высушивании некоторых студней (желатины, белков, каучуков и др.) они сильно сжимаются. Такой высушенный студень приобретает иногда очень ценное свойство: отдельные звенья цепочек студня могут оказаться соединёнными так гибко и неподвижно, что цепочки могут

до известного предела растягиваться в длину или сгибаться, не разрываясь. Именно поэтому растягивается резина и гнётся доска.



Рис. 2.66. Кольца Лизеганга на пластинке

Не менее интересно и важно такое свойство студней как *набухание*. Ещё древним египтянам было известно свойство дерева разбухать в воде. Египтяне использовали это свойство для получения строительного камня. В трещины скал забивались клинья сухого дерева. Затем клинья поливались водой. При разбухании деревянный клин настолько сильно увеличивался в объеме, что от скалы откалывались большие глыбы.

Не все эластичные студни набухают одинаково. Обычно набухание идёт в той жидкости, пары которой поглощаются студнем. Резина, например, хорошо набухает в бензине, но не набухает в воде, так как резина не поглощает паров воды.

Дерево набухает до определённого примера, а желатина – неограниченно.

Некоторые растительные коллоиды, например, крахмал, способны набухать под давлением 2500 атм.

Регуляторами набухания могут быть кислоты и соли. Кислоты повышают набухание, соли – противодействуют.

Набухание применяется в технике. Обработке древесины, например на спичечных, бумажных фабриках, всегда предшествует распаривание её, набухание. Разбухшие волокна древесины теряют свою прочность. Их становится легче отделить друг от друга, легче расколоть, размять.

2.6.9. Связанная вода и методы её определения

Набухшие студни прочно удерживают воду. Невозможно, например, выдавить воду из набухшей желатины или теста. Особенно крепко

удерживаются те слои воды, которые прилегают непосредственно к поверхности коллоидных частиц, адсорбируются ими. Такого рода воду называют *связанной*. Природные высокомолекулярные соединения, входящие в состав растительных и животных организмов, – белки, клетчатка, крахмал и др. – обладают способностью связывать воду. Способностью связывать воду обладает и почва. Изучение проблемы связанной воды представляет значительный теоретический интерес и имеет большое практическое значение. Значение этого вопроса для сельского хозяйства определяется тем, что количество воды, связанной в тканях растений, влияет на такие важные свойства их, как морозоустойчивость и засухоустойчивость. Связанная вода в почвах не обладает такой подвижностью и доступностью растениям, как свободная вода.

Ряд производств, основанных на применении сырья животного и растительного происхождения, требует учёта количества связанной воды. Способность муки связывать воду влияет на качество мучных изделий, в частности на скорость черствения хлеба. Тот факт, что ржаной хлеб черствеет, не так быстро, как пшеничный, объясняется тем, что ржаная мука связывает воды значительно больше, чем пшеничная.

Свойства связанной воды существенно отличаются от свойств свободной воды. Связанная вода не замерзает при 0°C , она не растворяет вещества, хорошо растворимые в свободной воде, её диэлектрическая постоянная $D = 2,2$, тогда как для свободной воды $D = 81$.

Для определения связанной воды применяются различные методы.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Если образец охладить до температуры меньше 0°C , то свободная влага замерзнет, связанная – нет. При нагревании замороженного образца в калориметре можно измерить тепло, потребляемое при таянии льда. Незамороженная вода определяется как разница между общей и замерзающей водой.

Термогравиметрический метод. Метод основан на определении скорости высушивания. В контролируемых условиях граница между областью постоянной скорости высушивания и областью, где эта скорость снижается, характеризует связанную влагу.

Диэлектрические измерения. Метод основан на том, что при 0°C значения диэлектрической проницаемости воды и льда примерно равны. Но если часть влаги связана, то ее диэлектрические свойства должны сильно отличаться от диэлектрических свойств объемной воды и льда.

Измерения теплоемкости. Теплоемкость воды больше, чем теплоемкость льда, т.к. с повышением температуры в воде происходит разрыв водородных связей. Это свойство используют для изучения подвижности молекул воды. Значение теплоемкости воды в зависимости от ее содержания в полимерах дает сведения о количестве связанной воды. Если при низких концентрациях вода специфически связана, то ее вклад в теплоемкость мал. В области высоких значений влажности ее в основном определяет свободная влага, вклад которой в теплоемкость примерно в 2 раза больше, чем льда.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Метод заключается в изучении подвижности воды в неподвижной матрице. При наличии свободной и связанной влаги получают две линии в спектре ЯМР вместо одной.

Метод нерастворяющего объема основан на отсутствии у связанной воды, способности растворять хорошо растворимые вещества свободной водой. Допустим, начальная концентрация сахара в растворе равна 10%, т.е. 10 г сахара находятся в 90 г воды. В этот раствор вносят навеску исследуемого вещества (почвы), тщательно перемешивают и отстаивают или фильтруют. Производят измерение остаточной концентрации сахара в растворе. Предположим, что концентрация сахара в растворе увеличилась до 10,5%. Если до опыта было взято 100 г раствора, то количество связанной воды рассчитывается так. После опыта 10 г сахара осталось, но количество свободной воды уменьшилось. Исходя из пропорции:

на 10,5 г сахара – 89,5 г воды; на 10 г – x , откуда $x = 85,2$ г. Следовательно, в растворе осталось 85,2 г свободной воды. Количество связанной воды равно $90 - 85,2 = 4,8$ г.

Для определения концентрации сахара лучше всего использовать рефрактометрический метод.

2.6.10. Старение коллоидных систем. Синерезис

Как гелям, так и студням свойственно явление самопроизвольного сжатия структурного каркаса, сопровождающееся выделением из структуры некоторой части жидкости.

Этот процесс, который является частным случаем старения коллоидных систем, называется *синерезисом*.

В процессе синерезиса число связей между элементами структурного каркаса увеличивается, сами эти элементы сближаются, и ячейки между ними уменьшаются. Всё это приводит к упрочнению структуры, к повышению её жёсткости (рис. 2.67).

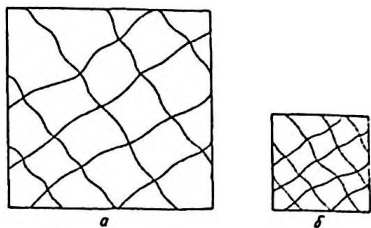


Рис.2.67. Схема изменения структуры в процессе синерезиса

Тиксотропные структуры после синерезиса обычно теряют свойство обратимости, т.е. превращаются в структуры нетиксотропные.

Факторы, уменьшающие гидратацию частиц (добавление электролитов или спирта) и увеличивающие интенсивность броуновского движения (повышение температуры), содействуют установлению связей между частицами и поэтому ускоряют процесс синерезиса.

Синерезис представляет довольно распространённое явление. Примером может служить черствение хлеба, которое с точки зрения коллоидной химии представляет собой выделение части воды из студня (хлеба). Крахмальный клейстер при стоянии выделяет воду; объём его при этом уменьшается. То же самое можно наблюдать при стоянии сметаны или кислого молока — из них выделяется вода.

На студни время влияет особенно заметно. Соединение отдельных частиц в каркасе студня становится всё менее и менее подвижным и гибким. Уменьшается количество связанной воды. Коллоиды стареют. Старение коллоидов прежде всего связано с уменьшением способности набухать. Поэтому живой организм к старости как бы высыхает. Если в теле взрослого человека находится 95% воды, то в теле взрослого человека — около 80%. Появление морщин, этот первый признак старости человека, является следствием высыхания. Постепенное старение организма и старение коллоидов в нём — это два процесса, идущие параллельно друг другу. Причина старения коллоидов — предмет исследований.

ГЛАВА 2.7. ЭМУЛЬСИИ И ПЕНЫ

2.7.1. Эмульсии

Эмульсии – это дисперсные системы с жидкой поверхностью раздела между двумя несмешивающимися друг с другом фазами: жидкость 1 (вода) – жидкость 2 (органическая жидкость, «масло»). Так как каждая фаза может явиться либо дисперсионной средой, либо дисперсной фазой, то возможно существование эмульсий двух типов – *прямых эмульсий* типа «масло в воде» (М/В) и *обратных эмульсий* типа «вода в масле» (В/М).

Примеры эмульсий: молоко, сливочное масло, нефть, отработанные масла и др.

Процесс *эмульгирования* может быть осуществлён двумя методами – диспергированием и конденсацией. Механическое диспергирование одной жидкости в другой достигается, например, перемешиванием мешалками или встряхиванием. При получении эмульсий конденсацией эмульсии образуются из молекул жидкости, постепенно укрупняющихся сначала в частицы коллоидного размера и далее в более крупные капли, например в результате процесса конденсации пересыщенного пара в туман.

Для предания агрегативной устойчивости эмульсиям при обычных и особенно при высоких концентрациях дисперсной фазы необходима их стабилизация, которая определяется действием *поверхностно-активных веществ* – *эмульгаторов*.

Стабилизирующее действие эмульгаторов заключается в снижении поверхностного натяжения σ на межфазной границе, а также в образовании структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость эмульсий.

Прекрасными эмульгаторами являются мыла с числом С от 12 до 18 (олеаты, стеараты и др.).

Твёрдые эмульгаторы также обладают хорошей стабилизирующей способностью. К твёрдым эмульгаторам относятся порошки глины, мела, сажи и др. В результате адгезионного взаимодействия частицы порошка собираются на межфазной границе, образуя прочную пространственную коагуляционную структуру, препятствующую коалесценции.

Большое влияние на устойчивость эмульсий оказывает гидрофильность твёрдого эмульгатора. Гидрофильные порошки глины или мела хорошо

смачиваются водой ($0 \leq 90^\circ$) и на границе раздела фаз находятся в водной фазе. В этом случае капелька масла, окруженная тончайшим слоем порошка, не может сблизиться с другой каплей (рис. 2.67, б), поэтому эмульсия В/М будет в этих условиях неустойчивой (рис. 2.67, в). Если гидрофобный эмульгатор, например, частицы сажи (рис. 2.67, г), располагаются в неводной фазе. В этом случае тончайший слой порошка В/М (рис. 2.67, г), тогда как капельки М/В легко сливаются (рис. 2.67, д).

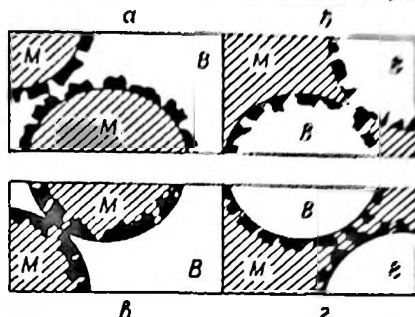


Рис. 2.67. Модель эмульгирующего действия порошковых эмульгаторов

а, б — гидрофильный эмульгатор; в, г — гидрофобный эмульгатор

Системы а и г — устойчивы, б и в — неустойчивы

Велико значение эмульсий в жизни человека. Жиры являются необходимой компонентой питания; между тем они не растворимы в воде, составляющей основу жизнедеятельности организма. Пищеварительная система хорошо усваивает жиры, находящиеся в эмульгированном состоянии, например, молоко, сливки, сметану, сливочное масло.

Промышленная практика экстракционного извлечения урана и других металлов на гидрометаллургических производствах показывает, что в многих случаях процесс осложняется повышенной эмульгируемостью растворов. Это приводит к снижению производительности аппаратов, повышенному расходу экстрагентов, разбавителя и других реагентов. Эмульгирование может быть вызвано несколькими причинами: в том числе наличием эмульгаторов органического характера, таких как жирные кислоты, различные поверхностно-активные вещества и также неорганическими веществами — соединениями кремния и другими. Большую роль в образовании стабильных эмульсий играет наличие мелкодисперсных твердых взвесей, которые стабилизируют эмульсию.

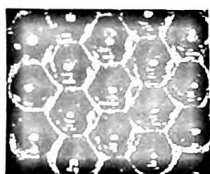
Таковыми твёрдыми частицами могут быть не только рудный материал, но и труднорастворимые соли некоторых экстрагентов с металлами, например ДЭЭГФК со скандием, цирконием и железом.

Для борьбы с эмульгаторами, представляющих собой ПАВ, используют предварительную обработку водной фазы активированными углями, глинами и другими веществами, удаляющими (сорбирующими) эмульгаторы из растворов, поступающих на экстракцию. Для исключения отрицательного воздействия твёрдых эмульгаторов проводят дополнительную фильтрацию растворов или их осветление.

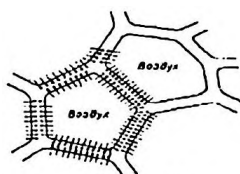
2.7. 2. Пены

Пены – дисперсные системы, образованные множеством ячеек – пузырьков газа (пара), разделённых тонкими плёнками жидкости. Обычно газ рассматривается в пене как дисперсная фаза, а жидкость – как дисперсионная фаза. Таким образом пены представляют собой дисперсионные системы Г/Ж, аналогичные высококонцентрированным эмульсиям как по структуре, так и по многим свойствам.

Пены характеризуются тем, что объём дисперсной фазы превышает объём, доступный для свободной плотной упаковки сферических частиц. Условию минимума площади поверхности и поверхностной энергии при предельно стеснённом объёме отвечает монодисперсная структура гексагональной симметрии. В этой полиэдрической (каркасной) структуре, подобной пчелиным сотам, частицы разделены тонкими плоскопараллельными прослойками дисперсной среды (рис.2.68, а). Устойчивость этих тонких прослоек толщиной порядка сотен ангстрем обусловлена двойным рядом ориентированных слоёв эмульгатора, между которыми заключена дисперсная среда (рис.2.68, б).



а)



б)

Рис. 2.68. Пенообразная система гексагональной симметрии (а) и схема строения пены (б)

Объём газообразной дисперсной фазы (обычно воздух) $V_{\text{г}}$ значительно превышает объём $V_{\text{ж}}$ дисперсионной среды (обычно водный раствор пенообразователя). Соотношение объёмов фаз выражается кратностью пены:

$$\beta = (V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}) / V_{\text{ж}}. \quad (2.84)$$

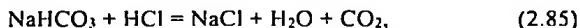
Для «влажных» пен, состоящих из сферических пузырьков газа, разделённых толстыми прослойками. $\beta \leq 10$; для «сухих» пен с тонкими прослойками – стенками полиэдрических закрытых, заполненных газом ячеек, β достигает 1000.

Как и все вообще лиофобные дисперсные системы, обладающие избытком свободной энергии, пены термодинамически неустойчивы. Для характеристик пены важны следующие их свойства: 1) так называемая кинетическая устойчивость, т.е. время самопроизвольного разрушения столба пены на половину начальной высоты или объёма; 2) наибольший достижимый объём (высота столба); 3) дисперсность.

Для получения пены используют один из двух процессов:

а) диспергирование воздуха (газа) через слой жидкости (барботирование);

б) выделение газа в виде новой дисперсной фазы в результате протекания реакций:



Реакция (2.85) используется в пенных огнетушителях, реакция (2.86) – при изготовлении пенобетона.

Пена образуется, когда пузырьки газа, всплывающие к поверхности жидкости, остаются там некоторое время, не коалесцируя и не переходя в паровую фазу. Образование пены заключается в формировании, подъёме и скоплении газовых пузырьков в жидкости, склонной к пенообразованию.

Время существования пены может быть весьма различным – от нескольких секунд до нескольких лет. Пены не возникают в обычных чистых жидкостях, так как при любых значениях поверхностной энергии пузырьки, соприкасаясь друг с другом, очень быстро коалесцируют (сливаются) или же лопаются под действием силы тяжести. Стабилизация пузырьков и пены в этих условиях достигается резким повышением вязкости жидкости. Само-

призвольное разрушение столба пены выражается в стекании жидкости из плёнок верхнего слоя пузырьков в нижний слой, а затем в слой жидкости, из которой образовалась пена. Этот процесс называется *синерезисом пены*. На начальной стадии синерезиса пена становится более «сухой». В открытых сосудах пены постепенно разрушаются вследствие испарения плёнок пузырьков верхнего слоя. Пузырьки пены укрупняются также вследствие диффузии газа через плёнки из меньших пузырьков (радиусом r_a) в более крупные пузырьки (радиусом r_b) под влиянием избыточного капиллярного давления, определяемого по формуле:

$$\Delta p = 2\sigma(1/r_a - 1/r_b). \quad (2.87)$$

Современная классификация свободных плёнок выделяет два основных типа – *толстые плёнки*, внутри которых имеется слой жидкости, и *тонкие плёнки*, образованные поверхностными слоями. Плёнки обычно утончаются самопроизвольно, как это видно на примере мыльного пузыря, непрерывно изменяющего цвета интерференции, характерные для толстых плёнок. При дальнейшем утончении плёнка теряет способность интерферировать свет, поскольку толщина её становится малой, по сравнению с длинами волн видимой части спектра. Такие плёнки, почти невидимые, называют «чёрными плёнками», толщина их – от 40 до 100 Å.

При дальнейшем утончении плёнки она разрывается. Какие же механизмы могут противодействовать самопроизвольному утончению плёнок и сохранению устойчивости пены?

Для образования устойчивых пен в данную жидкость вводят в небольших количествах пенообразователи (вспениватели), облегчающие диспергирование газа в виде мелких пузырьков и повышающие устойчивость тонких плёнок между пузырьками. Типичными пенообразователями являются поверхностно-активные вещества. Пенообразователи делятся на две группы:

- 1) слабые пенообразователи, изменяющие лишь поверхностное натяжение жидкости на границах двухсторонних плёнок (растворимые в воде спирты, жирные кислоты, фенолы);
- 2) сильные пенообразователи, образующие в адсорбционных слоях высоковязкие и прочные пространственные структуры (сапонин, белковые вещества, танины и др.).

Для ещё большего повышения устойчивости пен к пенообразователю добавляют загустители, повышающие структурную вязкость жидкости в плёнках пены (альгинаты, белки, карбоксиметилцеллюлоза и др.). Именно так получают твёрдые пеноматериалы – пенопласты, пенобетоны, пено-резины. Термодинамическую устойчивость в этих системах составляет предсказанное Гиббсом свойство равновесной упругости толстых плёнок. Качественное объяснение упругости, данное Гиббсом, заключается в том, что при быстром растяжении плёнки происходит обеднение растянутого участка молекулами ПАВ, а следовательно увеличение σ . В результате растянутой участок стремится сжаться, отсасывая жидкость с периферии и восстанавливая первоначальную толщину. Модуль равновесной упругости определяется выражением

$$E = 2d\sigma/d\ln S, \quad (2.23)$$

где S – площадь плёнки.

В тех случаях, когда образование устойчивых пен препятствует нормальному ходу технологического процесса, вводят малые добавки (10^{-4} – $10^{-3}\%$) *пеногасителей* – сильно поверхностно-активных веществ, очень мало растворимых в воде, но быстро растекающиеся по её поверхности в виде мономолекулярного слоя. Вытесняя пенообразователи из поверхностного слоя плёнки, пеногасители на несколько порядков понижают устойчивость пен. Химические пеногасители делятся на следующие классы:

а) алифатические кислоты и эфиры (жирные кислоты и жирнокислотные эфиры); в частности, обильное и устойчивое пенообразование в результате сернокислотного разложения карбонатсодержащих фосфоритов удалось эффективно устранить введением жирных кислот ряда C_{12} – C_{18} ;

б) спирты (алифатические спирты в диапазоне от C_{12} до C_{18} устраняют пенообразование в процессах изготовления бумаги);

в) сульфаты и сульфонаты;

г) омыленные жирные кислоты (стеарат алюминия подавляет пенообразование смазочных масел);

д) азотсодержащие соединения (полиамиды используют в качестве пеногасителя в котлах локомотивов);

е) фосфаты (добавление 0,001% ТБФ предотвращает образование пены в процессе биоокисления флотоконцентрата);

ж) силиконы;

- з) природные пеногасители (растительные масла и смолы);
- е) неорганические вещества (бентонит);

Недостаток химических пеногасителей состоит в том, что они дополнительно загрязняют технологический продукт. Некоторые специфические вещества при добавлении к материалам, склонным к образованию пены, препятствуют её возникновению. Типичными представителями этих веществ являются эфиры жирных кислот, металлические мыла и углеводороды.

Физические методы разрушения пены также используются для разрушения пены. Для разрушения пены используются струи воды, вращающиеся пеноразбиватели, стержни, покрытые воском, акустические колебания с частотой 6000 Гц.

2.8.1. Общая характеристика

Аэрозоли – это системы, состоящие из мелких твёрдых или жидких частиц, в которых дисперсионной средой является воздух или любой газ.

Дисперсность большинства аэрозолей значительно ниже, чем у коллоидных систем.

Согласно принятой в настоящее время классификации, аэрозоли подразделяют на следующие классы:

- туманы (Ж/Г);
- пыль – дисперсные аэрозоли (Т/Г);
- дым – конденсационные аэрозоли (Т/Г).

Для таких аэрозолей, которые являются одновременно дымом, туманом и пылью предложено название «смог».

В туманах частицы являются капельками шарообразной формы, в дымах и пылях представляют собой кристаллики и обломки кристалликов.

Аэрозоли занимают область 10^{-2} - 10^{-5} см, как видно из приводимых ниже данных:

Аэрозоль	Туман	Облака слоистые	Облака кучевые	Пыль природная	Пыльца растений	Дым табачный	Дым окиси цинка
Размер частиц, см	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4} - 10^{-3}	10^{-3} - 10^{-2}	10^{-4} - 10^{-2}	10^{-4} - 10^{-3}	10^{-5} - 10^{-4}	$5 \cdot 10^{-6}$

Образование аэрозолей в различных природных и производственных процессах происходит двумя путями: диспергированием и конденсацией. Примеры диспергирования аэрозолей: истирание, взрывы, шахтная пыль при бурении и т.п. Методы диспергирования приводят к образованию полидисперсных и сравнительно грубодисперсных аэрозолей.

Более высокодисперсные и однородные по дисперсности аэрозоли получают конденсационными методами, к которым относятся: переходы пересыщенных паров в жидкое и твёрдое состояние (образование туманов и облаков), а также химические реакции, приводящие к образованию новых жидких и твёрдых фаз (например, образование тумана хлористого аммония при взаимодействии газообразных хлора и аммиака).

Закономерности движения частиц аэрозолей зависят от размера частиц и давления. Если размер частицы r много больше длины свободного пробега

молекулы L (при высоких давлениях), закономерности движения частиц аэрозоля носят гидродинамический характер. Движение тела в непрерывной вязкой среде описывается законом Стокса

$$f = 6\pi\eta r v, \quad (2.89)$$

где f – сила гидродинамического сопротивления (трения);

η – вязкость дисперсионной среды;

v – скорость частицы аэрозоля.

Если r много меньше длины свободного пробега молекулы L (при низких давлениях), закономерности движения частиц аэрозоля носят молекулярно-кинетический характер. Движение тела в непрерывной вязкой среде описывается формулой Кеннингема

$$f = 6\pi\eta r v [1/(1 + A \cdot L/r)], \quad (2.90)$$

где A – константа, порядка 1;

$$10^{-4} \geq r \geq 10^{-6} \text{ см.}$$

Частицы аэрозолей перемещаются под действием не только механических сил, но и других градиентов – электрического потенциала (электрофорез) и температуры. Движение в поле температурного градиента называется *термофорезом*, а осаждение частиц на твёрдых поверхностях в результате термофореза – *термопреципитацией*. Движение частиц всегда происходит вдоль $\text{grad}T$, от высоких температур к низким.

Термопреципитация наблюдается в тех случаях, когда близ горячих тел имеются холодные; примерами термопреципитации являются осаждение пыли на стенах и потолке вблизи радиаторов, труб, печей, осаждение сажи в трубах.

Луч света, попадающий в аэрозоли, рассеивается взвешенными частицами или поглощается ими. Если $\lambda/r \leq 1$, где λ – длина волны света, а r – радиус частицы аэрозоля, то свет отражается поверхностью частицы под определённым углом. Если же $\lambda/r \geq 1$, то происходит рассеяние света.

2.8.2. Электрические свойства

Аэрозоли проявляют значительно большую, чем дисперсионные системы в жидкостях, кинетическую и агрегативную неустойчивость. В отличие от коллоидных растворов, в аэрозолях силы, препятствующие слиянию частиц при столкновении, очень слабы или совсем отсутствуют. Повышение устойчивости аэрозолей осуществляется за счёт приобретения электрических зарядов.

Источниками зарядов аэрозолей являются ионы, которые адсорбируются частицами аэрозолей из газовой среды, трение частиц друг о друга и др. Частицы одного и того же аэрозоля могут иметь различные по знаку и величине заряды или быть нейтральными. Наиболее стойкими являются аэрозоли, имеющие частицы с одноименными зарядами.

В отличие от золь, находящихся в растворе электролита, величина заряда на частицах аэрозолей является случайной величиной, определяемой столкновениями с ионами газов, всегда встречающихся в атмосфере.

Заряд частицы описывается уравнением

$$q^2 = KTr, \quad (2.91)$$

где K – константа Больцмана, $K = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг-град;

T – температура, $^{\circ}\text{K}$;

r – радиус частиц аэрозоля, см.

Расчёты, произведённые по уравнению (17.3) показывают, что для частиц аэрозолей с $r = 10^{-4}$ при $T = 300^{\circ}\text{K}$, заряд будет равен $q = 4e$, т.е. всего четырём зарядам электрона. Для частиц с размером $r = 2 \cdot 10^{-5}$ при $T = 300^{\circ}\text{K}$, заряд будет равен $q = e$.

Рассмотрим теперь электрические процессы, протекающие в больших объёмах аэрозоля. Величина электрического поля, возникающего в атмосфере при оседании жидких капель, вычисляется по формуле

$$H = v m g \varphi / (6 \pi \eta k + v r \varphi^2), \quad (2.92)$$

где H – напряжённость электрического поля, В/см;

η – вязкость дисперсионной среды, г/см-сек;

g – ускорение свободного падения, см/сек²;

k – удельная электропроводность золь, ед. CGSE;

m – масса аэрозоля, г;

$v m$ – водность облака, г/см³;

φ – поверхностный потенциал на границе капли с воздухом, ед. CGSE.

В реальных условиях при напряжённости электрического поля $H = 300$ В/см, отвечающей пробоем воздуха (диэлектрика), – возникает молния.

Давление насыщенного пара над частицами аэрозоля увеличивается с уменьшением их радиуса и выражается уравнениями Томсона-Гиббса (1871 г.):

$$\ln p_r / p_0 = 2 \sigma M / R T r, \text{ для незаряженных частиц, } \quad (2.93)$$

$$\ln p_r / p_0 = \sigma M / R T r (2 \sigma / r - c^2 / 8 \pi r^4), \text{ для заряженных частиц, } \quad (2.94)$$

где p_r и p_0 соответственно давление насыщенного пара над частицей, имеющей радиус r , и над плоской поверхностью;

σ – поверхностное натяжение капельки (частицы);

M – молекулярный вес;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

ρ – плотность капельки (частицы).

Используя уравнение (17.5), можно подсчитать, что давление пара капель воды радиусом 10^{-4} см всего на 0,1 % превышает давление пара над плоской поверхностью воды. Однако, если радиус уменьшить до 10^{-6} см, давление пара возрастает на 10%, а при $r=10^{-7}$ см – почти на 100%.

В полидисперсных аэрозолях вследствие различия между давлением насыщенного пара у частиц разных размеров происходит исчезновение мелких частиц (их испарение) и укрупнение больших частиц за счёт конденсации на их поверхности пара.

Испарение из капельного состояния является принципом, на котором основаны сушка и увлажнение распылением.

2.8.3. Использование аэрозолей для решения практических задач

Аэрозоли широко используются для решения практических задач. В медицине аэрозоли применяют для введения в организм лекарственных веществ ингаляцией, а также для дезинфекции помещений.

В сельском хозяйстве аэрозоли используют для защиты растений от вредителей опылением инсектицидами.

Аэрозоли применяют в случае пневматической побелки или покраски поверхностей. В металлургии аэрозоли используют для металлизации различных поверхностей путём нанесения распылённых металлов.

В военном деле аэрозоли в качестве дымовых завес используют для маскировки.

В настоящее время для получения аэрозолей широкое распространение получили аэрозольные баллоны (пропелленты) – устройства для распыления жидких веществ или краски. Интересна история их изобретения. В XVIII веке во Франции появились в продаже первые газированные безалкогольные напитки, через сто лет был изобретен сифон для их приготовления, а на рубеже XX столетия изобретатели начали помещать внутрь подобных емкостей не только напитки. Первый шаг к широкому применению аэрозольных баллонов сделал норвежский изобретатель Эрик Ротхейм, запатентовавший в 1927 году клапан собственной конструкции и машину для

изготовления баллонов. Но широкого распространения его изобретение не получило. В 1943 году инженеры Лайл Гудхью и Уильям Салливан создали баллон, который позволил упростить распыление репеллентов и тем самым снизить количество случаев малярии среди американских солдат в тропиках. Он был компактным и тонкостенным, но самая главная изюминка состояла в том, что баллон наполнялся не сжатым газом, а сжиженным газом (фреоном). Но клапаны баллонов вызывали постоянные нарекания покупателей - они постоянно забивались и протекали. В 1949 году американский механик Абиланали (эмигрант из Швейцарии) подал патентную заявку на клапан собственной конструкции, надежный и простой в изготовлении. В 1953 году ему был выдан патент и совместно со своими соавторами Бесслером и Лодессом он организовал компанию Precision Valves Corporation. Компания окупилась всего за год, и в 1950 году ее годовой выпуск составлял 15 миллионов клапанов. Сегодня Precision Valves имеет филиалы более чем в 20 странах и выпускает более 4 миллиардов аэрозольных клапанов в год.

2.8.4. Методы борьбы с аэрозолями

Образование аэрозолей часто нежелательно, особенно в производственных процессах, так как это способствует уносу ценных веществ (пыль в металлургии и цементной промышленности). Образование вредных аэрозолей способствует загрязнению атмосферы, вредно действует на здоровье людей, способствует разрушению зданий и оборудования. Аэрозоли образуют опасные взрывчатые смеси с воздухом (угольная, сахарная, мучная пыль).

Проблемы аэрозолей приобретают большой интерес в связи с решением многих вопросов метеорологии (искусственное дождевание), загрязнением воздуха городов и производственных помещений.

Методы борьбы с аэрозолями основываются на устранении причин их возникновения, стабилизации и ускорении естественных процессов разрушения.

Для очистки воздуха от аэрозолей на практике применяют следующие методы.

1. Осаждение (седиментация) или *гравитационная очистка газов* применяется для удаления грубодиспергированных взвешенных частиц с использованием пылесадительных камер (рис. 2.69). Запылённый газ поступает в камеру (1), внутри которой установлены горизонтальные перегородки (полки) (2).

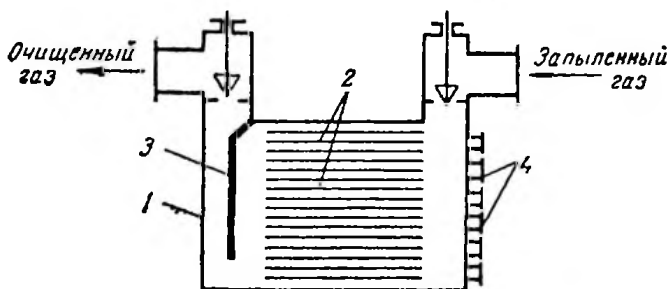


Рис.2.69. Пылесадительная камера:
 1 – камера; 2 – горизонтальные перегородки (полки). 3- отражательная перегородка; 4 – дверцы

Частицы пыли оседают из газа при его движении между полками, расстояние между которыми составляет 0,1-0,4 м. При такой небольшой высоте каналов между полками уменьшается путь осаждающихся частиц пыли. Вместе с тем наличие полок позволяет увеличить эффективную поверхность осаждения частиц. Газ, пройдя полки, огибает вертикальную отражательную перегородку (3) и удаляется из камеры. Одновременно отражательная перегородка способствует более равномерному распределению газа между горизонтальными полками камеры. Пыль, осевшая на полках, периодически удаляется с них вручную специальными скребками через дверцы (4) в боковой стенке или смывается водой. Для непрерывной очистки газа устанавливают две параллельно работающие камеры. В одной камере производится очистка газа, во второй – удаление пыли.

2. Фильтрация аэрозолей (пылей) через пористые фильтры тканого материала или фетра осуществляется на рукавных фильтрах. В этих фильтрах запылённый газ пропускается через ткань, задерживающую твёрдые частицы на своей поверхности. Обычно поры ткани во много раз превосходят размеры отделяемых частиц, поэтому, когда запылённый газ проходит через чистую ткань, эффективность улавливания будет низкой до тех пор, пока на ткани не образуется достаточной толщины слой осевших частиц. Этот слой образуется, как правило, за несколько секунд. Как только этот слой образуется, эффективность улавливания превысит 99%.

В качестве фильтрующих материалов используют ткани (бумажная ткань, сатин, шерстяная ткань, нейлон и др.), а также асбестон, тефлон и др. материалы. На рис.2.70 показан рукавный тип фильтра в разрезе.

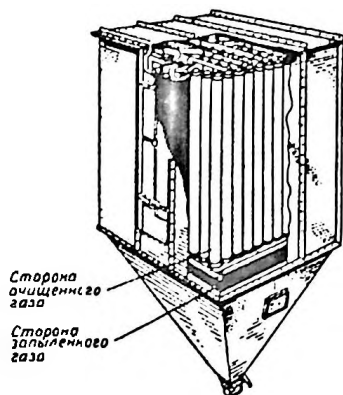


Рис.2.70. Рукавный тип фильтра в разрезе

3. Мокрая очистка в поле центробежных сил. Для тонкой очистки газов от высокодисперсной пыли применяют струйные турбулентные газопромыватели – скрубберы Вентури (рис.2.71).

Запылённый газ через конфузор (1) попадает в горловину (2), где его скорость достигает 60-150 м/сек. Через отверстия (3) под избыточным давлением 30-100 кН/м² (0,3-1 атм) в горловину вводится жидкость (вода), которая, сталкиваясь с газовым потоком, распыляется на мелкие капли (диаметром примерно 10 мкм). При соударениях с частицами пыли капли, поглощая их, укрупняются. Эти капли вместе с газом проходят через диффузор (4), где скорость потока снижается до 20-25 м/сек, и попадают в циклонный сепаратор (5). В циклон скорость газожидкостной смеси уменьшается до 4-5 м/сек, капли под действием центробежной силы отделяются от газа и вместе со шламом удаляются в отстойник (6). В последнем вода отделяется от шлама и вновь подаётся насосом (7) в скруббер.

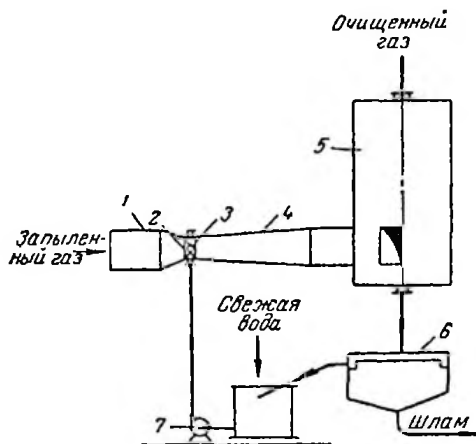


Рис. 2.71. Схема скруббера Вентури:

1 – конфузор; 2 – горловина; 3 – отверстия для ввода жидкости; 4 – диффузор;
5 – циклонный сепаратор; 6 – отстойник; 7 – насос

В этом аппарате эффективно удаляются весьма тонкие частицы (1-2 мкм), такие как туман, образованный серной кислотой.

4. Очистка методом абсорбции производится с использованием барботажных пылеуловителей (рис. 2.72). Барботажный пылеуловитель представляет собой камеру (1) круглого или прямоугольного сечения, внутри которой находится перфорированная тарелка (2). Вода поступает через штуцер (3) поступает на тарелку (2), а загрязнённый газ подаётся в аппарат через патрубок (4). Проходя через отверстия тарелки (2), газ барботирует сквозь воду и превращает её в сплошной подвижный слой пены. В слое пены пыль поглощается жидкостью, основная часть которой (80%) удаляется вместе с пеной через регулируемый порог (5). Оставшаяся часть жидкости (20%) сливается через отверстия в тарелке и улавливает в подтарелочном пространстве более крупные частицы пыли. Образующаяся при этом суспензия удаляется через сливной штуцер (6).

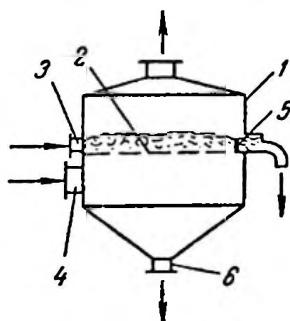


Рис. 2.72. Барботажный (пенный) пылеуловитель:

1 – камера; 2 – тарелка; 3 – штуцер для подачи воды; 4 – патрубок для вывода запыленного газа; 5 – порог; 6 – сливной штуцер

5. Электрическая очистка газов (способ Коттрелла-Мёллера) основана на ионизации молекул газа электрическим разрядом. Если газ поместить в электрическое поле, образованное двумя электродами, к которым подведён постоянный электрический ток высокого напряжения, то молекулы (атомы) газа ионизируются, т.е. расщепляются на положительно и отрицательно заряженные ионы и электроны, которые начинают перемещаться по направлению силовых линий.

При напряжённости поля, достаточной для полной ионизации, между электродами возникает коронный разряд, сопровождающийся голубовато-фиолетовым свечением, образованием «короны» вокруг каждого провода и характерным потрескиванием. Электрод, вокруг которого образуется «корона», носит название *коронирующего электрода*, а другой, противоположно заряженный электрод в виде трубы или пластины – *осадительного электрода*. Коронирующие электроды присоединены к отрицательному полюсу источника тока, а осадительные – к положительному. Под действием электрического поля положительные ионы движутся к коронирующему электроду и нейтрализуются на нём, а отрицательные ионы и свободные электроны перемещаются к положительному осадительному электроду. Соприкасаясь со встречными пылинками и капельками, находящимися в газе, отрицательные ионы и свободные электроны сообщают последним свой заряд и увлекают их к

осадительному электроду. В результате частицы пыли и тумана оседают на этом электроде.

Установка для электрической очистки газов включает обычно электрофильтр и преобразовательную подстанцию с соответствующей аппаратурой (рис.2.73).

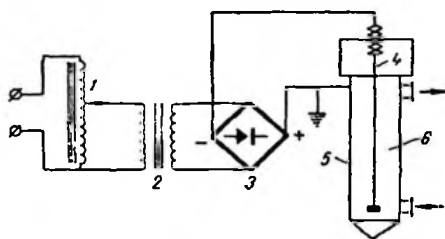


Рис. 2.73. Схема установки для электрической очистки газов:

1 – регулятор напряжения; 2 – повышающий трансформатор.

3 – высоковольтный выпрямитель; 4 – коронирующий электрод; 5 – осадительный электрод; 6 – электрофильтр

Для питания установки выпрямленным током высокого напряжения используют агрегаты, состоящие из регулятора напряжения (1), трансформатора (2), повышающего напряжение переменного тока с 380 или 220 В до 100 кВ, и высоковольтного выпрямителя (3). После выпрямителей ток подводится к электродам (4) и (5) электрофильтра (6). Корпус электрофильтра обычно имеет прямоугольную или цилиндрическую форму и изготавливается из материалов, стойких к химическому и механическому воздействиям очищаемой среды (сталь, кирпич).

Коронирующие электроды представляют собой проволоки круглого сечения, а осадительные электроды – пластины или трубы. Осадительные электроды выполняют из стали, графита или пластмасс. Эти электроды присоединяют к положительному полюсу выпрямителя и заземляют, а коронирующие изолируют и соединяют с отрицательным полюсом. Напряжённость электрического поля изменяется регулятором напряжения питания.

На рис.2.74 приведена схема трубчатого электрофильтра, который представляет собой камеру (1), в которой расположены осадительные электроды (2), выполненные из труб диаметром 150-300 мм и длиной 3-4 м.

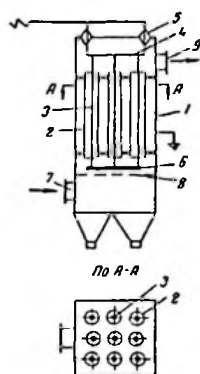


Рис. 2.74. Схема трубчатого электрофильтра:

*1 – камера; 2 – осадительный электрод, 3 – коронирующий электрод, 4 – рама;
5 – изолятор; 6 – рама; 7 – входной газоход, 8 – распределительная решётка;
9 – выходной газоход*

По оси труб натянуты коронирующие электроды (3) из проволоки диаметром 1,5 -2 мм, которые подвешены к раме (4), опирающейся на изоляторы (5). Для предотвращения колебаний все электроды соединены рамой (6). Загрязнённый газ через газоход (7) попадает под решётку (8) и равномерно распределяется по трубам. Пройдя электрическое поле, газ очищается и выходит через газоход (9). Взвешенные частицы осаждаются на внутренней поверхности труб и периодически удаляются.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Лабораторная работа № 1.

Определение молекулярного веса вещества по методу Гофмана

Теория. Из законов Бойля-Мариотта и Шарля-Гей-Люссака получаем формулу для приведения объёма газа к н.у. (давление P_0 – давление при н.у.):

$$V_0 = (273 \cdot V/T) \cdot (P/P_0). \quad (3.1)$$

где V_0 – объём газа при н.у., мл;

V – объём газа при температуре T , °K;

T – температура газа, K;

P – давление газа при температуре T , мм.рт.ст.

273 – коэффициент Гей-Люссака (при нагревании на 1°C все газы увеличиваются в объёме на 1/273 первоначально занимаемого ими объёма при 0°C).

Ход работы. На рис. 3.1. представлен прибор для определения молекулярного веса вещества, в основе которого заложен метод Гофмана.

Во внешний сосуд А заливают какую-либо жидкость, имеющую более высокую температуру кипения, чем исследуемое вещество. Нагревая эту жидкость до кипения, создают высокую температуру во всём сосуде А. Точно отвешенное количество исследуемого вещества помещают в тонкостенную стеклянную ампулу В. При вытягивании наружу стеклянной палочки (Д) ампула падает в нагретый сосуд и разбивается. Образующийся при этом пар исследуемого вещества вытесняет в предварительно заполненную водой или ртутью градуированную трубку Г объём воздуха, равный объёму пара вещества. Трубка Г градуируется в мм (для измерения давления в мм рт.ст или в мм водного ст.) и в мл (для измерения объёма). Зная объём и давление, по формуле (3.1) производят расчёт объёма, приведённого к нормальным условиям. Если сосуд Б сделать не из стекла, а из какого-нибудь тугоплавкого материала и внешний сосуд А заменить электрической печью, то этот способ можно применять при температурах до 1500°C.

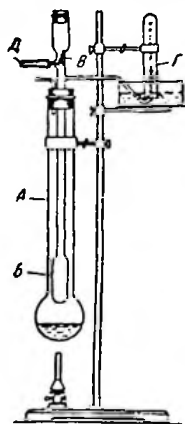


Рис. 3.1. Лабораторный прибор для определения молекулярного веса вещества

Исследуют неизвестное вещество в виде жёлтой маслянистой жидкости. Путём химического анализа установлено, что вещество содержит 3% водорода и 97% серы. Пробу жидкости весом 0,0302 г помещают в капсулу (В), которую вводят в прибор, как показано на рис. 3.1. Замеряют температуру, при которой находится прибор, она составила 30°C (303К). При вытягивании наружу стеклянной палочки Д ампула (Б) падает в сосуд и разбивается. Образующийся при этом пар исследуемого вещества вытесняет в предварительно заполненную водой или ртутью градуированную трубку Г объём воздуха, равный 73,2 мл; уровень ртути в трубке (Г) понизился на 118 мм по сравнению с первоначальной отметкой.

Определить молекулярный вес вещества и его формулу. Решение. Поскольку известно, что взятое количество вещества в парообразном состоянии занимает объём 73,2 мл при температуре 30°C (303К) и давлении 118 мм рт.ст., объём вещества, приведённый к нормальным условиям (формула 3.1) будет равен $V_0 = (273 \cdot 73,2 / 303) \cdot 118 / 760 = 10,24$ мл. Один моль газа при нормальных условиях занимает объём, равный 22,4 л; следовательно, число молей в пробе вещества равно $10,24 / 22,4 \cdot 1000 = 0,000457$. Известно, что это количество вещества весит 0,0302 г. Следовательно, вес одного моля составит $0,0302 / 0,000457 = 66,1$ г. В 100 вещества содержится 3 г водорода

или 3 г – атома водорода и 97 г серы или $97:32 = 3$ г – атом серы. Молекула данного вещества содержит равное число атомов водорода и серы. Если бы вещество имело формулу HS , то его молекулярный вес был бы равен 33. Найденный молекулярный вес свидетельствует о том, что данное вещество имеет формулу H_2S_2 ; его молекулярный вес равен 66,15.

Лабораторная работа № 2.

Определение молекулярного веса вещества по понижению температуры замедзания раствора

Теория. В соответствии с правилом Рауля: *понижение температуры замедзания, вызываемое различными растворёнными веществами, взятыми в одинаковых мольных количествах, одинаково для данного растворителя.* Понижение температуры замедзания разбавленного раствора прямо пропорционально его концентрации:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K C, \quad (3.2)$$

где K – молярная константа понижения точки замедзания, $^{\circ}\text{C}$.

По понижению температуры замедзания раствора можно определить молекулярный вес вещества, находящегося в растворе, по формуле:

$$M.в. = 1000 \cdot K \cdot G_2 / \Delta t_{\text{зам}} \cdot G_1, \quad (3.3)$$

где G_1 – масса растворителя;

G_2 – масса растворённого вещества.

Ход выполнения работы. Для измерения температуры замедзания (иногда говорят – кристаллизации) растворов применяют прибор криостат, разработанный немецким химиком Эрнестом Отто Бекманом (1853-1923) (рис. 3.2).

Термометр Бекмана отличается от обычного тем, что верхняя часть его капилляра соединяется с дополнительным резервуаром, в который можно помещать часть ртути из нижнего резервуара. Чем меньше ртути в нижнем резервуаре, тем более при более высокой температуре она окажется в капилляре. Другая особенность этого термометра – большой объём ртути, вследствие чего шкала разделена всего на 5-6 градусов, что позволяет проводить измерения с точностью $0,002^{\circ}$ (подробнее о термометре Бекмана см. Лабораторную работу № 3).

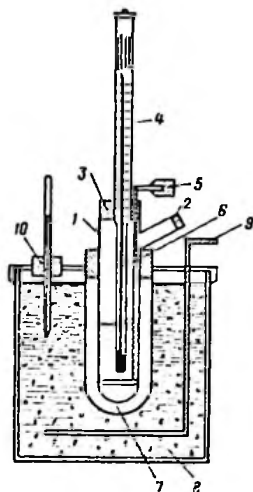


Рис. 3.2. Криостат:

*1, 7 – широкие пробирки; 2 – боковой отросток на внутренней пробирке;
3 – корковая пробка; 4 – термометр Бекмана; 5 – мензурка; 6 – резиновая
прокладка; 8 – термостат со льдом и водой; 9 – мешалка; 10 – термометр*

Сначала замеряется температура замерзания (кристаллизации) растворителя. В высушенную и взвешенную (с точностью до 0,02 г) пробирку (1) криоскопа наливают такой объем растворителя, чтобы нижний резервуар термометра Бекмана был в него полностью погружен, но не касался дна пробирки, после чего пробирка снова взвешивается. Таким образом определяют значение G_1 в формуле (3.2). В пробирку вставляется пробка с термометром Бекмана и мешалкой. Поверхности последних должны быть сухими. Собирают криоскоп, погружают его в охлаждающую жидкость (лёд с водой или лёд с солью) и закрепляют.

Осторожно вращая (перемещая) мешалку (5) следят за понижением уровня ртути в термометре, определяют температуру замерзания растворителя. Криоскоп вынимают из термостата (8) и дают время для того, чтобы растворитель вновь перешёл в исходное жидкое состояние. Через отросток (2) в расплавленный растворитель вводят навеску вещества G_2 , молекулярный вес которого определяется (точность взвешивания 0,0002 г). Криоскоп с расплавленным растворителем и исследуемым веществом вновь

помещают в термостат и проводят охлаждение смеси, наблюдая за падением температуры. Устанавливают температуру замерзания растворителя с веществом, значение которой ниже, чем температура замерзания чистого растворителя. Вычисляют понижение температуры замерзания $\Delta t_{\text{зм}}$. Из справочника находят молярную константу понижения точки замерзания чистого растворителя K . По формуле (3.3) определяют молекулярный вес исследуемого вещества.

Лабораторная работа № 3.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры.

Определение теплоты парообразования

Теория. Связь между давлением насыщенного пара и температурой кипения выражается уравнением Клапейрона-Клаузиуса

$$dP/dT = \Delta H_{\text{п}}/RT^2, \quad (3.4)$$

где P – давление насыщенного пара, мм.рт.ст.;

T – температура, К;

$\Delta H_{\text{п}}$ – теплота парообразования, кал/моль;

R – газовая постоянная, $R = 1.987$ кал/моль·град.

При выполнении работы надо иметь в виду:

- для паров низкокипящих недиссоциированных жидкостей (метилвый спирт, ацетон, четырёххлористый углерод, этилацетат и др.) при низких давлениях справедливы законы идеального газа;

- при низких давлениях теплота парообразования мало зависит от температуры, поэтому можно допустить, что $\Delta H_{\text{п}}$ является постоянной величиной и мало отличается от величины парообразования ΔH_{298}^0 при стандартных условиях ($P=1$ атм и $T=298\text{K}$).

Интегрируя уравнение (3.4), имеем

$$\lg P = 1/2.3R(-\Delta H_{\text{п}}/T + B), \quad (3.5)$$

где B – постоянная интегрирования.

Приняв в уравнении (3.5) $P=1$ атм и тем самым $T = T_{\text{кип}}$ (температура кипения) жидкости при атмосферном давлении, будем иметь

$$\Delta H_{\text{п}}/T = B = \Delta S_{\text{п}}^0, \quad (3.6)$$

где $\Delta S_{\text{п}}^0$ – изменение энтропии в процессе парообразования (равновесное состояние) при $T_{\text{кип}}$; в первом приближении можно допустить, что $\Delta S_{\text{п}}^0 = (\Delta S_{298}^0)_{\text{п}}$.

Для указанных выше недиссоциированных жидкостей $\Delta H_{\text{п}}/T \approx 84 \pm 4$ Дж/моль·град (константа Трутона). Значительные положительные откло-

нения от величины 88 ± 4 указывают на заметную ассоциацию молекул. Уравнение (3.5) отвечает прямолинейной зависимости $\lg P$ от $1/T$. По углу наклона прямой (α) можно определить теплоту парообразования.

$$\Delta H_{II} = -2,3R \tan \alpha,$$

(3.7)

где α — угол, образованный прямой и осью абсцисс.

Ход работы. Схема установки приведена на рис. 3.3.

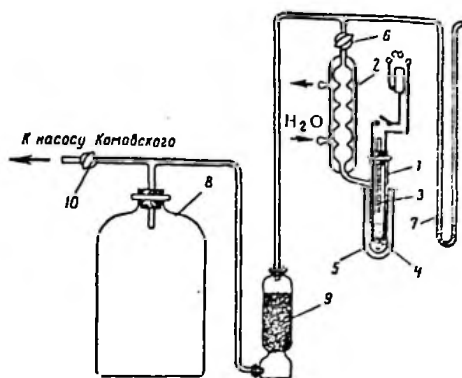


Рис. 3.3. Схема установки для определения давления пара легколетучих жидкостей:

1 — стеклянный сосуд; 2 — обратный холодильник; 3 — термометр;
4 — электронагреватель; 5 — изолирующий сосуд; 6, 10 — краны; 7 — ртутный манометр; 8 — бутылка (20 л); 9 — сушильная колонка

Примерно 30 мл исследуемой жидкости наливают в сосуд (1), снабжённый обратным холодильником (2), термометром (3) и электронагревателем (4); термометр должен находиться над поверхностью жидкости. Чтобы избежать перегрева жидкости, в сосуд (1) помещают стеклянные капилляры. Сосуд (5) создаёт вокруг сосуда (1) изолирующую воздушную рубашку. Обратный холодильник (2) при помощи крана (6) сообщается со всей остальной системой, состоящей из ртутного манометра (7), с помощью которого можно измерять разрежение в системе, и бутылки (8) ёмкостью 15-20 л. Разрежение в системе создают с помощью вакуум-насоса (на рис. 3.3 не показан).

Измерения рекомендуем производить, переходя от максимального к минимальному разрежению в системе.

Перед тем как создавать разрежение, кран (6) закрывают, трёхходовой кран (10) ставят в такое положение, при котором установка сообщается только с вакуум-насосом. При помощи насоса создают максимальное заданное разрежение. После этого кран (10) переводят в положение, при котором система отключается от насоса и внешней среды.

Проверяют герметичность системы. Затем открывают кран (6) и выравнивают давление во всей системе. Снова проверяют герметичность, после чего включают нагреватель (кран (6) открыт, обратный холодильник включён).

Далее, когда жидкость в сосуде закипит, отмечают температуру кипения и показания ртутного манометра. После первого определения температуры кипения давление в системе увеличивают на 40-50 мм рт.ст. путём перевода крана (10) на короткий промежуток времени в положение, при котором в систему поступает воздух. Определяют температуру кипения при новом давлении. Проводят 7-10 таких измерений, результаты которых сводят в табл.3.1.

Таблица 3.1

Температура кипения, °К	Показания манометра, Нм мм.рт. ст.	Давление пара $P = P_{\text{бар}} - \text{Нм, мм.рт. ст.}$
1.		
10.		

На основании данных табл. 3.1 строят графики $P = f(T)$ и $\lg P = f(1/T)$. По формулам (3.6) и (3.7) определяют ΔS_{II} и ΔH_{II} .

Лабораторная работа № 4.

Калориметрические измерения (определение теплоты растворения соли, определение теплоты гидратообразования сульфата меди)

Теория. Одним из следствий первого начала термодинамики является открытый в 1836 г. русским химиком Г.И. Гессом закон, который называют законом постоянства суммы теплот. Согласно этому закону *суммарный тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных состояний и пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояния системы*. Закон Гесса справедлив при условии, что все процессы протекают либо при постоянном объёме, либо при постоянном давлении.

Тепловые эффекты многих химических и физических процессов определяются опытным путём (калориметрия) или рассчитываются теоретически, используя справочные величины теплот образования (разложения) и теплот сгорания химических соединений.

Ход работы. Для определения теплоты растворения соли, теплоты гидратации, теплоты реакции нейтрализации, теплоты реакции окисления и т.п. используют прибор, который называется калориметр. На рис. 3.4. изображено устройство калориметра с электронагревом.

Калориметрическим сосудом служит сосуд Дьюара (1). Сосуд снабжён крышкой из материала, плохо проводящего тепло. В крышке калориметра имеется ряд отверстий для монтирования стеклянной мешалки (11), электродвигателя (4), термометра Бекмана (12) и пробирки (3).

Особенностями термометра Бекмана (рис. 3.5) являются большая длина шкалы (примерно 5 см на 1°) и наличие вверху термометра запасного резервуара с ртутью, позволяющего изменять количество ртути в рабочей части термометра.

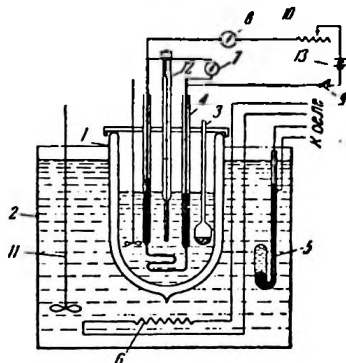


Рис.3.4. Калориметр с электронагревом:

- 1 – сосуд Дьюара, 2 – термостат, 3 – пробирка для соли, 4 – спираль для нагрева;
5 – датчик температуры и терморегулятор, 6 – электронагреватель, 7 – вольтметр;
8 – амперметр, 9 – выключатель, 10 – реостат, 11 – мешалка, 12 – термометр
Бекмана, 13 – источник питания постоянного тока

Сила тока и напряжение, подаваемые на электронагреватель, регулируются реостатом (10) и контролируются с помощью амперметра (8) и вольтметра (7). Собранный калориметр укрепляют на специальном штативе и

помещают в термостат (2). Температура в термостате контролируется и регулируется с помощью системы автоматического регулирования (5).

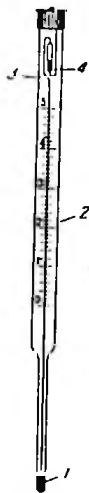


Рис. 3.5. Термометр Бекмана

Определение постоянной калориметра. Для расчёта теплового эффекта протекающего в калориметре процесса необходимо знать так называемую постоянную калориметра $K_{\text{кал}}$. Эта величина представляет собой сумму теплоёмкостей всех частей калориметра, и определяется для каждого прибора отдельно. По физическому смыслу $K_{\text{кал}}$ представляет собой количество тепла, требующегося для нагревания калориметра на 1°C . Для нагревания на Δt градусов потребуются тепла:

$$\Delta H = K_{\text{кал}} \cdot \Delta t. \quad (3.8)$$

Теплоту выражают в калориях; Δt измеряется термометром Бекмана.

Перед тем как определить постоянную калориметра, проделывают следующие процедуры. Тщательно растирают в ступке сухую соль, теплоту растворения которой необходимо будет определить. Примерно 4-5 г соли высыпают в заранее взвешенную пробирку (3) и по разности весов пробирки с солью и пустой пробирки находят вес соли с точностью до третьего знака после запятой. В калориметрический сосуд наливают около 300 г дистиллированной воды, подогретой до температуры термостата. Вес воды определяют с точностью до 0,1 г. Устанавливают термометр Бекмана с таким

расчетом, чтобы при температуре термостата уровень ртути в термометре находился между первым и вторым градусом шкалы. Затем собирают калориметр и помещают его в термостат. Пускают в ход мешалку и наблюдают за изменением температуры по термометру Бекмана, которая изменяется вследствие теплообмена с внешней средой. Отсчеты, соответствующие равномерному изменению температуры, производят в течение 10 мин., записывая показания термометра. Затем включают ток на 2-3 мин., в результате чего температура всей системы повышается. Ток выключают и следят за падением температуры в течение 8-10 мин., записывая ее значения через каждую минуту. Результаты измерения температуры от времени наносят на график (рис. 3.6).

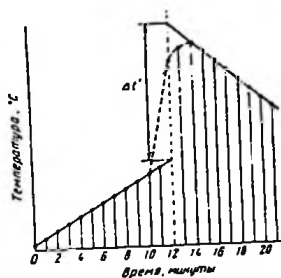


Рис. 3.6. Графическое изображение изменения температуры от времени

Способ определения Δt ясен из графика. Теплоту, которую получила система в результате пропускания тока, вычисляют по уравнению

$$\Delta H = 0,239 \cdot I \cdot U \cdot t, \quad (3.9)$$

где ΔH — теплота, кал;

I — сила тока, А;

U — напряжение, В;

t — сек.

По уравнению (3.8) находят постоянную калориметра $K_{\text{кл}}$.

Определение теплоты растворения соли. При определении теплоты растворения соли наблюдают изменение температуры в калориметре в течение 10 мин., через каждую минуту записывая показания термометра.

После последнего отсчёта температуры пробивают шарик пробирки (3) (см. рис. 3.4) остриём стеклянной палочки, причём соль переходит в воду, и продолжают регистрировать температуру. Обычно процесс растворения заканчивается в течение 2-3 мин. После растворения всей соли устанавливается равномерный ход изменения температуры, который отмсчают в течение 10 мин.

Результаты наблюдений наносятся на график таким же образом, как и в случае определения постоянной калориметра. По графику устанавливают изменение температуры, происшедшее в результате растворения соли, и вычисляют ΔH по уравнению (3.9).

Удельную теплоту растворения соли (или другого исследуемого вещества) вычисляют по уравнению

$$q = [(P_{H_2O} + m) \cdot c + K_{\text{кал}}] \cdot (\Delta t / m), \quad (3.10)$$

где q – удельная теплота растворения соли, кал/г;

P_{H_2O} – навеска воды, г;

m – навеска соли, г;

c – удельная теплоёмкость раствора, $c = 0,980$ кал/г·град;

$K_{\text{кал}}$ – постоянная калориметра;

Δt – изменение температуры в процессе растворения, определяемое графически.

Определение теплоты гидратообразования сульфата меди.

Определение теплоты гидратообразования сводится к определению теплот растворения безводной соли и её кристаллогидрата. Берут две навески по 7,5 г растёртого в порошок $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Первую навеску используют для определения теплоты растворения соли кристаллогидрата, а вторую переносят в фарфоровую чашку и нагревают на горелке до тех пор, пока не получится порошок безводной соли. Пересыпают её в предварительно взвешенную пробирку, которую сейчас же закрывают резиновой пробкой, и после остывания пробирку взвешивают. Производят растворение безводной соли в 300 г, а кристаллогидрата в 297 г воды. Разница в 3 г соответствует количеству воды, которое содержится в 7,5 г кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Теплоту гидратообразования 1 моля соли вычисляют по уравнению

$$\Delta H_{\text{гид}} = \Delta H_1 - \Delta H. \quad (3.11)$$

Для нахождения величины ΔH_1 теплоту растворения, полученную из опытных данных для 7,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, делят на навеску соли и умножают на молекулярный вес $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Лабораторная работа № 5.

Определение константы равновесия реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

Теория. Состояние системы реагирующих веществ, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой, и является химическим равновесием.

В общем случае для реакции, когда участвуют и образуются по несколько молекул веществ, уравнение имеет вид

$$m\text{A} + n\text{B} = p\text{C} + q\text{D}, \quad (3.12)$$

где m, n, p, q – соответствующие коэффициенты стехиометрии.

Условие наступления равновесия химической реакции определяется уравнением:

$$K_p = [\text{C}]^p \cdot [\text{D}]^q / [\text{A}]^m \cdot [\text{B}]^n. \quad (3.13)$$

Расчётная формула для K_p . В качестве простейшего примера экспериментального определения K_p реакции может служить реакция восстановления углекислого газа водородом $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, протекающая в газовой фазе при температуре 400-500°C на железо-хромовом катализаторе. Реакция протекает без изменения числа молей. Значение константы равновесия между рассматриваемыми газами может быть вычислено по концентрациям этих газов (или по их парциальным давлениям) при наступлении равновесия:

$$K_p = [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]. \quad (3.14)$$

Значение константы равновесия не будет зависеть от того, в каких единицах выражены концентрации компонентов, но будет зависеть от температуры процесса.

Ход работы. Схема установки для изучения равновесия реакции представлена на рис. 3.7.

Водород и CO_2 из соответствующих баллонов (1,2) подаются через редукторы (3,4), вентили тонкой регулировки (5,6), реометры (7,8) и смеситель газов (9) подаются в реакционную колонку (10) с катализатором (11). Колонка помещена в печь (12), в которой с помощью термомпары (13), и системы САР (14-18) происходит контроль и регулирование температуры до заданных значений. Продукты реакции после каталитической колонки через холодильник (19) и трёхходовой кран (22) поступают на анализ. В сепараторе (20) вода сконденсированная вода отделяется от газообразных продуктов реакции. Кран (22) позволяет осуществлять отбор газообразной пробы на анализ как до, так и после печи. Продукты реакции, которые не используются для анализа, выбрасываются через гидравлический затвор (21) в атмосферу.

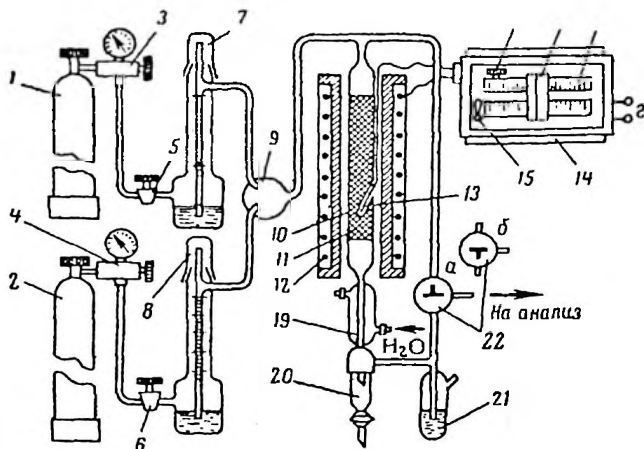


Рис. 3.7. Схема установки: 1, 2 – баллоны с водородом и CO_2 ; 3, 4 – редукторы; 5, 6 – вентили тонкой регулировки; 7, 8 – реометры; 9 – смеситель газов; 10 – реакционная колонка с катализатором; 11 – слой Fe-Cr – катализатора; 12 – электропечь; 13 – термопара; 14-18 – система автоматического регулирования температуры в печи; 19 – холодильник; 20 – сепаратор; 21 – гидравлический затвор; 22 – трёхходовой кран

Концентрацию исходных газов и продуктов реакции осуществляют с помощью хроматографа (на рис. 3.7. не показан).

Перед началом работы всю установку проверяют на герметичность. Затем приступают к медленному разогреву печи, установив температуру на значении 400°C . Во время разогрева пропускают через систему слабый ток смеси газов. Когда температура достигнет заданного значения, через колонку при выбранных скоростях начинают пропускать исходную смесь газов. Суммарную объёмную скорость газов подбирают так, чтобы отношение её объёму, занимаемому катализатором, было 0,75-1,5. К анализу газовой смеси приступают после 30-40 минут после того, как потоки газов и температура стабилизируются. При каждом расходе газов, которому будет соответствовать своя исходная концентрация H_2 и CO_2 , анализ проводят с 2-3 раза. Из полученных результатов анализа вычисляют среднее содержание каждого компонента.

После окончания опытов нагрев печи прекращают, водород перекрывают и пропускают только CO_2 до охлаждения печи.

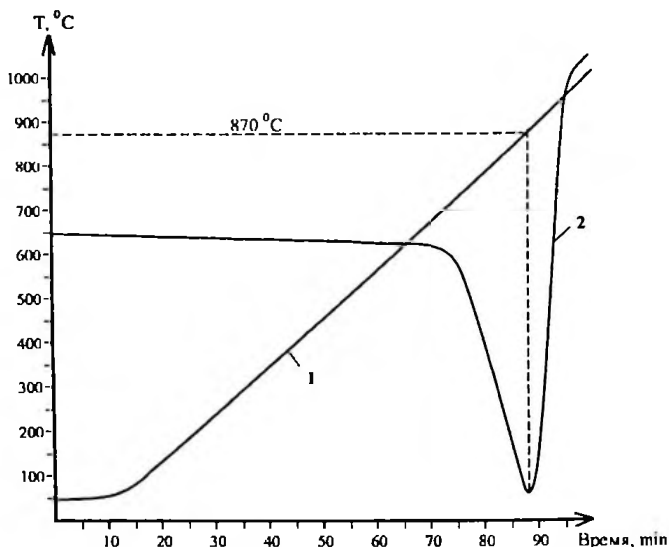
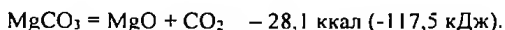


Рис. 3.8. Дериватограмма диссоциации (разложения) известняка (CaCO_3):
1 - кривая нагрева; 2 - дифференциальная кривая нагрева (ДТА)

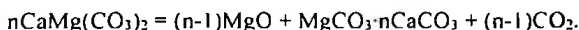
Из рис. 3.8 следует, что диссоциация известняка протекает в одну стадию при температуре 870°C и описывается уравнением



Также в одну стадию протекает диссоциация магнезита (рис.3.9), но при температуре на 220°C ниже, т.е. при температуре 650°C . Диссоциация магнезита описывается уравнением



Диссоциация доломита протекает в две стадии (рис. 3.10). Разложение карбоната магния, входящего в доломит, происходит при 730°C , т.е. на 80°C выше, чем разложение магнезита. Это обусловлено тепловым эффектом образования $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. При 730°C доломит разлагается с образованием MgO и твёрдого раствора карбонатов, обеднённого углекислым магнием:



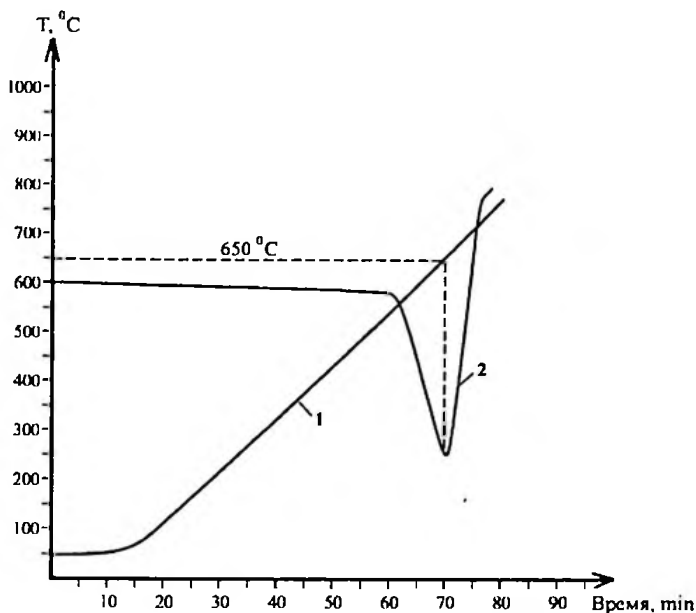
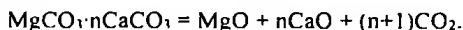
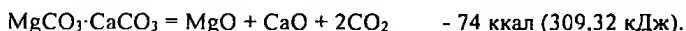


Рис. 3.9. Дериватограмма диссоциации (разложения) магнезита (MgCO_3):
1 - кривая нагрева; 2 - дифференциальная кривая нагрева (ДТА)

Повышение температуры диссоциации до 910°C приводит к дальнейшему разложению твёрдого раствора карбонатов по реакции



Суммарное уравнение реакции диссоциации доломита:



По результатам лабораторной работы делается вывод о том, что термическое разложение (диссоциация) кальцита происходит в одну стадию при температуре 870°C , магнезита – в одну стадию при 650°C и доломита – в две стадии при 730°C и при 910°C .

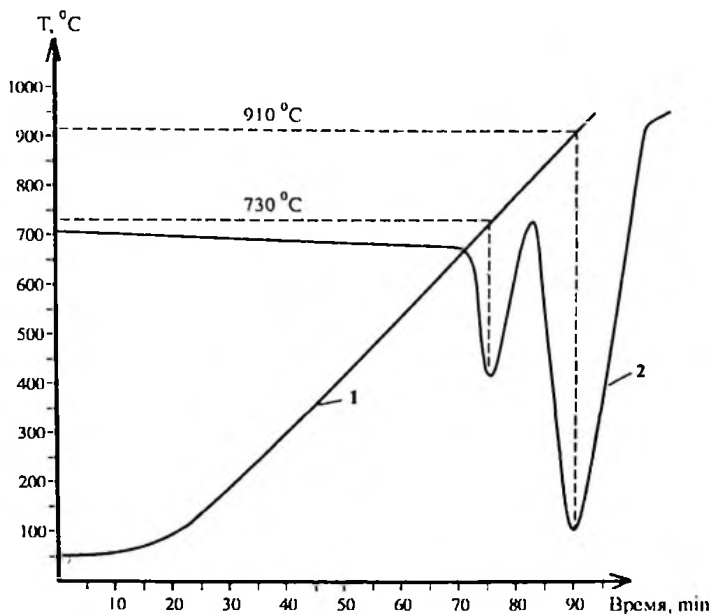


Рис. 3.10. Дериватограмма диссоциации (разложения) доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$): 1 - кривая нагревания; 2 - дифференциальная кривая нагревания (ДТА)

Лабораторная работа № 7.

Определение удельной электропроводности воды и сильных электролитов. Определение константы диссоциации слабого электролита

Ход работы. Для выполнения работы рекомендуется использовать дистиллированную воду, водопроводную воду, техническую воду, воду из озера (или пруда) и морскую воду. Первоначально методом выпаривания определяется солесодержание (г/л) в каждой из проб воды, результаты заносятся в табл. 3.2. Затем с помощью кондуктометра измеряется удельная электропроводность каждой пробы воды, результаты также заносятся в табл. 3.2. По результатам табл. 3.2 делается вывод о влиянии солесодержания на удельную электропроводность.

Таблица 3.2

Результаты по определению солесодержания и удельной электропроводности в пробах воды

№ опыта	Проба воды	Солесодержание, г/л	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ или в См/м	Примечание
1	Дистиллированная вода			
2	Водопроточная вода			
3	Озёрная вода			
4	Морская вода			

Определение удельной электропроводности раствора сильного электролита. Приготовить несколько растворов хлорида калия в интервале концентраций от 0,01 до 1,0 моль/л. Измерить удельную электропроводность этих растворов, начиная с раствора с самой низкой концентрацией. Рассчитать эквивалентную электропроводность изучаемых растворов по формуле (3.15) и заполнить табл. 3.3.

Таблица 3.3

Результаты по определению удельной электропроводности растворов

KCl

№ опыта	Концентрация KCl, моль/л	Удельная электропроводность (k), Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ или в См/м	Эквивалентная электропроводность (λ _v), Ом ⁻¹ ·см ² ·г-экв ⁻¹	Примечание
1	0,01			
2	0,10			
3	1,00			

Определение константы диссоциации слабого электролита. Согласно закону разведения Оствальда, для константы диссоциации бинарного электролита можно записать

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad (3.16)$$

где $K_{\text{дис}}$ – константа диссоциации слабого бинарного электролита;

α – степень диссоциации слабого бинарного электролита, отн.ед.;

C – концентрация, моль/л.

Для слабых электролитов

$$\alpha = \lambda_v / \lambda_b \quad (3.17)$$

где λ_{∞} – эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении.

Подставляя значение α из формулы (7.5) в формулу (7.4), получим

$$K_{\text{дис}} = \lambda_{\infty}^2 \cdot C / \lambda_{\infty} (\lambda_{\infty} - \lambda_{\infty}). \quad (3.18)$$

Для работы приготовить растворы слабой кислоты (например, уксусной кислоты) концентраций: 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001 м. измерить удельную электропроводность этих растворов. Результаты представить в виде табл. 3.4.

Таблица 3.4

C , г-экв/л	$\lg C$	$1/C$	k_i $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или в См/м	λ_{∞} , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-}$ экв^{-1}	$\lg \lambda_{\infty}$	Примечание

Построить зависимость $\lambda_{\infty} = f(1/C)$. Определить величину λ_{∞} . По формуле (3.18) рассчитать константу диссоциации уксусной кислоты и сравнить полученное значение со справочным.

Лабораторная работа № 8. Кондуктометрическое титрование

Ход работы. Приготавливают исходные растворы сильной и слабой кислот. Приготавливают раствор титранта (раствор NaOH установленной концентрации). При этом концентрация титранта должна быть выше концентрации титруемого раствора в 5-10 раз. Отмеренный объем раствора кислоты помещают в стаканчик, который устанавливают на столик с магнитной мешалкой. В стаканчик погружают электрод для определения удельной электропроводности раствора. Включают мешалку и в стаканчик по каплям дозируют титрант. После того, как после постепенного снижения происходит повышение удельной электропроводности, отмечают эквивалентную точку, титрование прекращают и отмечают объем титранта, пошедшего на титрование. Для расчёта концентрации титруемого раствора кислоты используют соотношение

$$V_X \cdot C_X = V_T \cdot C_T, \quad (3.19)$$

где V_X – объем раствора кислоты неизвестной концентрации, л;

C_X – неизвестная концентрация кислоты, г-экв/л;

V_T – объем раствора щелочи известной концентрации, л;

C_T – известная концентрация щелочи, г-экв/л.

Лабораторная работа № 9. Определение стандартной ЭДС

Ход работы. Основным элементом лабораторной установки для определения стандартной ЭДС реакции (ΔE^0) является двухэлектродная ячейка, представленная на рис. 3.11. Ячейка снабжена вводами для продувания газов. Для поддержания заданной температуры электрохимического процесса ячейка помещается в термостат.

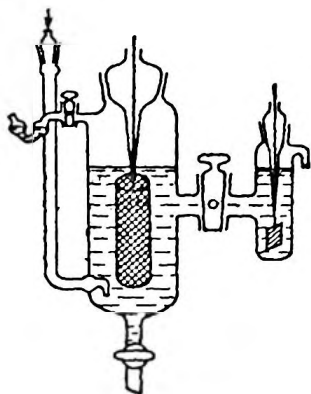
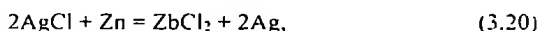


Рис. 3.11. Двухэлектродная ячейка

Экспериментальное нахождение ЭДС (ΔE^0) рассмотрим на примере реакции



которая осуществляется в гальваническом элементе без переноса. В работе в качестве хлорсеребряного электрода используют электрод, выпускаемый промышленностью. Для приготовления цинкового электрода стержень из цинка плотно вставляют в тefлоновую обойму, имеющую в верхней части выступ в форме кернa шлифа; при этом цинковый стержень должен выходить в нижней части из тefлона на 2-3 см, так, чтобы общая открытая поверхность цинка составляла 1-2 см². Поверхность цинка зачищают наждачной бумагой, промывают спиртом и бидистиллятом, после чего на 5-10 секунд погружают в раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Выделившиеся капельки ртути растирают шероховатой стеклянной пластиной до получения однородной амальгамированной поверхности.

Приготовленные таким образом электроды помещают в двухэлектродную ячейку (рис. 3.11), в которую наливают раствор $ZnCl_2$ заданной концентрации до полного погружения металлических поверхностей. Ячейку термостатируют при $25^\circ C$. Перед началом измерений через раствор 15–12 мин продувают инертный газ. Измерения выполняют, последовательно меняя растворы, причём от меньших концентраций к большим. Замеры разности потенциалов проводят с помощью потенциометра до установления постоянного значения с точностью $\pm 0,1$ мВ. Результаты измерений заносят в табл. 3.5.

Таблица 3.5

№ опыта	C, моль/л	$C^{0,5}$, моль/л	E, В	$E - 3RT/2F \ln C - RT/F \ln 2$, В
1				
2				
3				

Строят график зависимости $E - 3RT/2F \ln C - RT/F \ln 2 = f(C^{0,5})$. Экстраполируют эту зависимость до $C=0$. Находят стандартную ЭДС (ΔE^0) этой реакции. Полученное значение сравнивают с табличными данными ЭДС, найденными по формуле.

Лабораторная работа № 10. Потенциометрическое титрование

Ход работы. Ячейка для потенциометрического титрования с водородным индикаторным электродом представлена на рис. 3.12. В работе используют каломельный электрод, источник водорода, рН-метр; титрованный раствор щёлочи, растворы сильной и слабой кислот.

В рабочее пространство ячейки помещают порцию титруемого раствора кислоты. Пропускают водород до установления постоянного равновесного потенциала, после чего порциями $\Delta V_{пор}$ вводят раствор щелочи известной концентрации. Поток водорода в ходе титрования должен быть достаточно непрерывным. Когда изменения потенциала ΔE становятся существенными, порции щёлочи уменьшают, а вблизи точки эквивалентности титрование проводят по каплям. Результаты титрования заносят в табл. 3.6.

Таблица 3.6

№ порции	$\Delta V_{\text{пор}}$, мл	ΔE , В
0		
1		

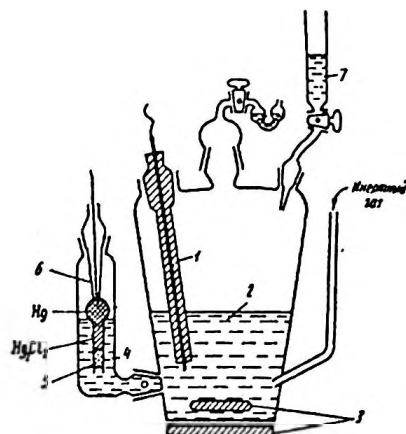


Рис. 3.12. Ячейка для потенциометрического титрования:

1 – медный индикаторный электрод; 2 – исследуемый раствор; 3 – магнитная мешалка;
4 – раствор KCl (насыщенный); 5 – пробки из стекловиты; 6 – каломельный электрод
сравнения; 7 – бюретка для введения порции раствора (титранта)

Строят зависимость $E=f(V)$. Далее строят зависимость $\Delta E/\Delta V_{\text{пор}} = f(V)$ для более точного определения точек эквивалентности (т.э.). Зная объём титруемого раствора ($V_{\text{титр}}$) и концентрацию щёлочи ($C_{\text{мон}}$), находят концентрацию сильной кислоты по формуле

$$C_{\text{сил}} = C_{\text{мон}} \cdot V_{\text{т.э.1}} / V_{\text{титр}}. \quad (3.25)$$

Затем по разнице значений точек эквивалентности 2 и 1 находят концентрацию слабой кислоты по формуле

$$C_{\text{сл}} = C_{\text{мон}} \cdot (V_{\text{т.э.2}} - V_{\text{т.э.1}}) / V_{\text{титр}}. \quad (3.26)$$

В качестве сильных кислот могут быть взяты соляная или серная кислота, а в качестве слабых кислот – уксусная и фосфорная.

Лабораторная работа № 11.
Исследование кинетики выщелачивания. Определение кажущегося порядка реакции. Определение кажущейся энергии активации

Ход работы. Исследования по выщелачиванию в статическом режиме проводят в термостатированном реакторе, представленном на рис. 3.13. Реактор снабжён электромеханической мешалкой с задаваемым и регулируемым числом оборотов. Реактор помещён в термостат с задаваемой температурой выщелачивания. Установка снабжена датчиками температуры, измерения pH и Eh.



Рис. 3.13. Термостатированный реактор

На первом этапе устанавливают оптимальную скорость вращения мешалки. Для этого проводят серию опытов по выщелачиванию при максимальной для данного процесса температуре и наибольшей концентрации выщелачивающего реагента. Экспериментально определяют зависимость степени извлечения ценного компонента (E) от продолжительности процесса выщелачивания (τ) для различных скоростей вращения мешалки (рис. 3.14).

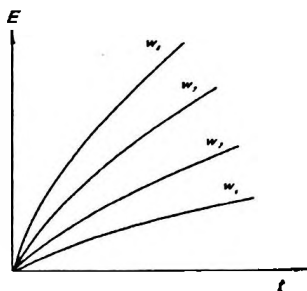


Рис. 3.14. Зависимость извлечения ценного компонента в раствор от времени выщелачивания для различных скоростей вращения мешалки

Путём построения касательных определяют начальные скорости выщелачивания (рис. 3.15) и строят зависимость dE/dt от корня квадратного из числа оборотов мешалки ($w^{0.5}$) (рис. 3.16).

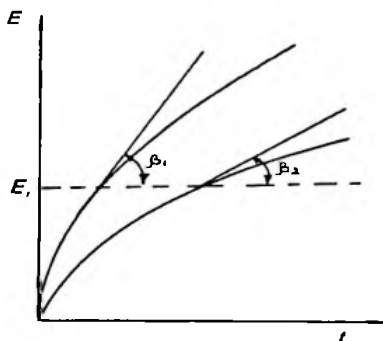


Рис. 3.15. Определение скорости выщелачивания по тангенсу угла наклона касательных ($dE/dt = \text{tg}\beta$)

Прямолинейный начальный участок кривой соответствует внешне-диффузионному режиму, затем следует область переходного режима, а при дальнейшем увеличении числа оборотов начальная скорость выщелачивания становится постоянной, т.е. процесс переходит в кинетическую область.

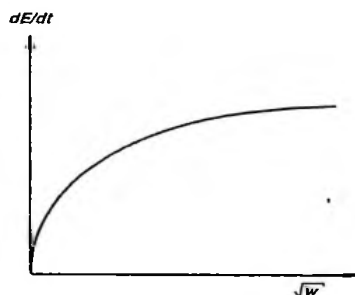


Рис.3. 16. Зависимость начальной скорости выщелачивания от корня квадратного из числа оборотов мешалки

Определение кажущейся энергии активации. Исследования по определению кажущейся энергии активации ведут при постоянном числе оборотов мешалки, соответствующем кинетическому режиму.

Экспериментально определяют зависимость степени извлечения ценного компонента (E) от продолжительности процесса выщелачивания (t) для нескольких (4-6) температур при постоянной концентрации выщелачивающего реагента (рис. 3.17). По тангенсу угла наклона касательных определяют начальные скорости выщелачивания для каждой температуры и строят зависимость в координатах $\lg dE/dt - 1/T$ (рис. 3.18). Кажущуюся энергию активации ($E_{\text{акт}}$) определяют из соотношения

$$\operatorname{tg} \beta = - E_{\text{акт}} / 2,3R \quad (3.31)$$

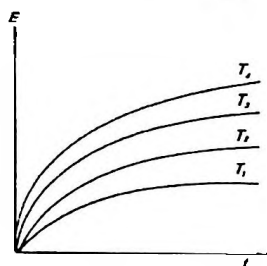


Рис. 3.17. Зависимость степени извлечения от продолжительности выщелачивания при различных температурах ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$)

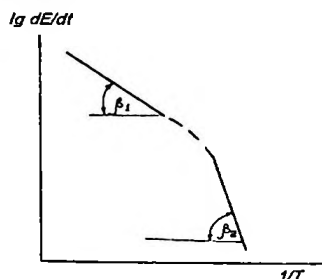


Рис. 3.18. Зависимость логарифма начальной скорости от $1/T$

Определение кажущегося порядка реакции. Исследования по определению кажущегося порядка реакции по одному из реагентов ведут при постоянном числе оборотов мешалки, соответствующем кинетическому режиму.

Экспериментально определяют зависимость степени извлечения ценного компонента (E) от продолжительности процесса выщелачивания (τ) для нескольких (4-6) значений концентраций данного реагента при постоянных температуре и концентрациях остальных реагентов (рис. 3.19). По тангенсу угла наклона касательных определяют начальные скорости выщелачивания для каждой температуры и строят зависимость в координатах $\lg dE/d\tau - \lg C_0$ (рис. 3.20). Кажущийся порядок реакции по реагенту (n) определяют из соотношения

$$\operatorname{tg} \beta = n \quad (3.24)$$

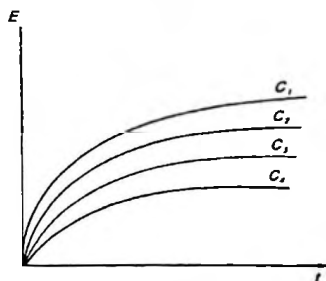


Рис. 3.19. Зависимость степени извлечения от продолжительности выщелачивания при различных концентрациях реагента ($C_1 < C_2 < C_3 < C_4$)

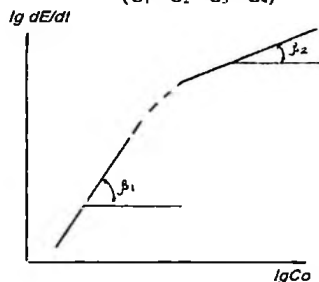


Рис. 3.20. Зависимость логарифма начальной скорости выщелачивания от логарифма концентрации реагента

Лабораторная работа № 12.

Получение коллоидных растворов (лионолей) и исследование их некоторых свойств

Теория. Коллоидные растворы (лионоли) могут быть получены методами конденсации, пептизации и методом электрического распыления (электроколлоидный метод).

С помощью метода конденсации коллоидные растворы могут быть получены с помощью реакций почти любого типа (реакции обмена, восстановления, окисления, гидролиза и т. д.). Для этого соблюдать соответствующие условия: малую растворимость полученного соединения и наличие в системе стабилизатора – электролита или вещества, которое адсорбируется на поверхности образующейся коллоидной частицы и предупреждает её слипание с другими частицами. Кроме того, концентрация электролита, не являющегося стабилизатором в такой системе, не должна превышать порога коагуляции, так как в противном случае золь будет неустойчивым и скоагулирует.

Ниже приведены примеры получения коллоидных растворов.

Ход работы. *Получение золь иодида серебра с помощью реакции обмена.* В коническую колбу наливают 10 мл раствора KI и медленно, по каплям, при интенсивном взбалтывании приливают из другой бюретки 0,005 N раствор AgNO_3 . При достижении эквивалентных количеств реагирующих веществ в колбе образуется жёлто-зелёный хлопьевидный осадок AgI под почти бесцветной жидкостью. Отмечают количество раствора нитрата серебра, отвечающего точке эквивалентности.

В другую колбу к 10 мл такого же раствора KI прибавляют 0,005 N раствор AgNO_3 на 2 мл меньше установленного эквивалентного объёма. В третью колбу с 10 мл раствора KI прибавляют 0,005 N раствор AgNO_3 на 2 мл больше установленного эквивалентного объёма. Отмечают в лабораторном журнале состояние коллоидных растворов (наличие или отсутствие осадков), наблюдают окраску золь в проходящем свете и при боковом освещении.

Затем золи, полученные во второй и третьей колбе, помещают в U-образные трубки, вводят в оба колена каждой трубки электроды и в течение 5 минут проводят электрофорез (рис. 3.21). По осветлению золя у одного из электродов и отложению дисперсной фазы на другом электроде определяют знак заряда частиц обоих золь.

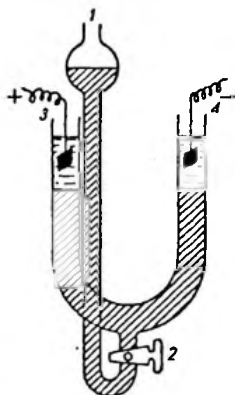


Рис. 3.21. Прибор Бёртона для электрофореза:
1 – воронка; 2 – кран; 3, 4 – электроды

Для того чтобы установить, даст ли коллоидный раствор конус Тиндаля, золи AgI наливают в кювету с плоскопараллельными стенками и наблюдают, появится ли опалесценция (конус Тиндаля) при пропускании сквозь кювету светового луча. Для сравнения этот же опыт проводят с кюветой, наполненной водой или раствором KI .

Пояснения. Золь йодистого серебра получается конденсационным методом с помощью реакции



Если ввести в реакцию эквивалентные количества AgNO_3 и KI , то полученный золь AgI оказывается неустойчивым и быстро коагулирует. Это объясняется тем, что в процессе образования золя в растворе получается электролит KNO_3 , который неспособен стабилизировать золь AgI , так как ни один из его ионов не может достраивать кристаллическую решётку AgI . Двойной электрический слой в этом случае не образуется.

Устойчивый золь AgI можно получить в том случае, если взять для реакции избыток одного из реагирующих веществ - AgNO_3 или KI . В случае избытка AgNO_3 получается положительно заряженный золь AgI , если взять избыток KI , то частицы золя AgI будут заряжены отрицательно. Ядро частицы, представляющее собой мельчайший кристаллик AgI , адсорбирует на своей поверхности ионы Ag^+ в случае использования избытка AgNO_3 или ионы I^- в случае избытка KI . Адсорбция ионов Ag^+ или I^- на поверхности

кристалла AgI вполне понятна, так как тот и другой ион способны достраивать решётку AgI .

Получение золь металлического серебра путём восстановления. В коническую колбу с помощью пипетки вносят 2 мл 1,7%-ного раствора нитрата серебра и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Затем в колбу вводят 1 мл 0,1%-ного танина и затем 3-4 капли 1%-ного раствора карбоната калия. Получается золь металлического серебра красно-коричневого цвета. Устанавливают, как описано выше, даёт ли золь конус Тиндаля.

Получение высокодисперсного (красного) золь золота путём восстановления. В колбу наливают 400 мл дистиллированной воды, 4 мл 0,5%-ного раствора HAuCl_4 и 4 мл 1%-ного раствора K_2CO_3 , хорошо взбалтывают и нагревают до кипения. Затем, не прекращая кипячения, добавляют при встряхивании по каплям 1%-ный раствор таннина до появления интенсивной красной окраски. Получается золь металлического высокодисперсного золота (размер частиц золота примерно 5-50 нм) красного цвета. Устанавливают, как описано выше, даёт ли золь конус Тиндаля.

Получение коллоидного раствора свинца методом электрического распыления. Проведение этого опыта удобно проводить на приборе, изображённом на рис. 3.22.

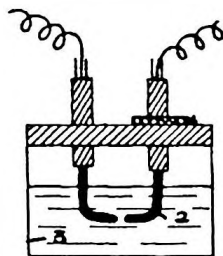


Рис. 3.22. Прибор для получения золь металлов методом электрического распыления: 1- вращающийся винт; 2- электроды; 3 – сосуд с дистиллированной водой

В стеклянный сосуд, наполненный водой, вставляют на пробке два свинцовых стержня, служащих электродами. Прибор подключают к источнику питания постоянного тока. Задают напряжение 50-60 В. Вращением винта (1) сближают электроды до соприкосновения и разводят так, чтобы между ними образовалась дуга. Сразу же вокруг электрической дуги образуется коллоидный раствор металлического свинца.

Лабораторная работа № 13.

Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа коллоидных растворов

Теория. В нефелометрическом и турбидиметрическом методах анализа использованы явления рассеяния или поглощения света твёрдыми или коллоидными частицами, находящимися в жидкой фазе во взвешенном состоянии, то есть коллоидными растворами.

Нефелометрическим методом анализа (нефелометрией) называют метод, основанный на измерении интенсивности светового потока, рассеянного твёрдыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии.

Турбидиметрическим методом анализа (турбидиметрией) называют метод, основанный на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через раствор, содержащий твёрдые взвешенные частицы.

Интенсивность светового потока уменьшается в первом случае за счёт рассеяния, а во втором случае – за счёт поглощения энергии светового потока.

Интенсивность светового потока, падающего на коллоидный раствор, может быть представлена уравнением

$$I_0 = I_R + I_T, \quad (3.26)$$

где I_0 – интенсивность падающего света;

I_R – интенсивность рассеянного света;

I_T – интенсивность ослабленного проходящего света.

Значения I_R и I_T зависят от концентрации коллоидных частиц в растворе. Интенсивность рассеянного света I_R измеряется в нефелометрии, а ослабленного проходящего света I_T – в турбидиметрии.

Интенсивность потока, рассеиваемого небольшими частицами, подчиняется уравнению Рэлея:

$$I_R = I_0[(n^2_1 - n^2)/n^2 \cdot (NV^2/\lambda^4 r^2) \cdot (1 + \cos^2 \beta)], \quad (3.27)$$

где n_1, n – коэффициенты преломления частиц и среды;

N – общее число частиц;

V – объём частицы;

λ – длина волны падающего света;

r – расстояние до наблюдателя;

β – угол, образованный падающим и рассеянным светом.

При нефелометрических исследованиях величины n_1, n_2 и β остаются постоянными, поэтому уравнение Рэлея может быть представлено в упрощённом виде:

$$I_R = I_0 K (NV^2/\lambda^4), \quad (3.28)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Из уравнения (3.28) следует, что интенсивность рассеянного света пропорциональна числу дисперсных частиц, т.е. концентрации определяемого вещества. На интенсивность рассеянного светового потока влияют не только количество, но и размеры частиц – обстоятельство, значительно усложняющее практическое выполнение нефелометрического анализа. Наконец, множитель $1/\lambda^4$ показывает, что интенсивность рассеянного света быстро возрастает с уменьшением длины волны. Если анализируемую суспензию освещают белым светом, то в результате значительно большего рассеяния коротких волн рассеянный свет кажется голубым, в то время как проходящий свет имеет красный оттенок.

При турбидиметрических измерениях интенсивность прошедшего светового потока определяется по уравнению

$$I_T = I_0 \cdot e^{-kb}, \quad (3.29)$$

где I_0 – интенсивность падающего света;

I_T – интенсивность ослабленного проходящего света;

b – толщина поглощающего слоя раствора;

k – мутность среды или коэффициент *экстинкции*;

Из формулы (3.29) следует:

$$k = (2,303 \lg I_0/I_T)/b. \quad (3.30)$$

Величина $\lg I_0/I_T = D$ называется *оптической плотностью*.

Ход работы. Для точных нефелометрических и турбидиметрических исследований применяют нефелометры и турбидиметры, построенные по принципу визуальных или фотозетрических колориметров или спектрофотометров. На рис. 3.23 представлена оптическая схема нефелометра.

Мощный световой поток от электрической лампы (1) проходит через светофильтр (2) и попадает на стеклянную пластинку (3). Часть светового потока отражается от этой пластинки и попадает в стеклянный рассеиватель (6), а часть этого потока попадает в кювету (4), заполненную исследуемым коллоидным раствором. Световой поток, выходящий из кюветы, гасится в ловушке света (5). Отражённая частицами, находящимися в коллоидном

растворе, часть светового потока проходит через линзу (7'), уравнительную диафрагму (8'), линзу (9') и при помощи ромбической призмы (10') направляется через светофильтр (11) в окуляр (12), освещая одну половину оптического поля. Световой поток от рассеивателя (6) проходит такой же путь через линзу (7), уравнительную диафрагму (8), линзу (9), ромбическую призму (10), светофильтр (11) и попадает в окуляр (12), освещая вторую половину оптического поля. Изменением размеров щели уравнительных диафрагм (8) и (8') можно добиться уравнивания световых потоков – оптического равновесия.

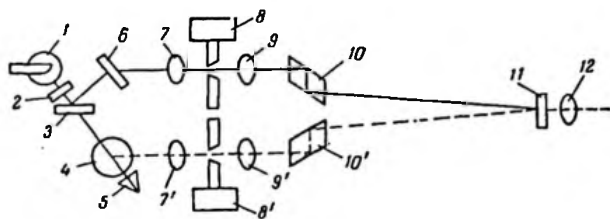


Рис. 3.23. Оптическая схема нефелометра: 1 – электрическая лампа; 2, 11 – светофильтры; 3 – стеклянная пластинка; 4 – кювета с исследуемым раствором; 5 – линзочка света; 6 – стеклянный рассеиватель; 7, 7', 9, 9' – линзы; 8, 8' – уравнительные диафрагмы; 10, 10' – ромбические призмы; 12 – окуляр

Определение концентрации дисперсной фазы в коллоидном растворе нефелометрическим методом. При выполнении работы следует помнить, что уравнение Рэлея справедливо для очень разбавленных растворов. Поэтому стандартные растворы должны быть сильно разбавленными. Чтобы избежать агрегации частиц, разбавление коллоидной системы проводят раствором стабилизатора.

Готовят ряд растворов, содержащих определённые концентрации исследуемого вещества. В качестве исследуемого вещества рекомендуется коллоидный раствор латекса, который обладает высокой седиментационной устойчивостью. Синтетические латексы могут служить моделями гидрофобных зольей, поскольку их глобулы представляют собой частицы гидрофобного полимера, несущие на своей поверхности двойной электрический слой. Исследуемый раствор латекса неизвестной концентрации можно приготовить путём дозирования из бюретки 1 мл латекса и разбавить его раствором стабилизатора – 0,1%-ным аммиачным раствором лейканола

до тех пор, пока мутность исследуемого раствора не будет примерно соответствовать мутности стандартных растворов.

При работе с прибором растворы наливают в кювету (4), устанавливают барабаны уравнильных диафрагм (8) и (8') на нуль и при помощи сменных рассеивателей (6) добиваются близких интенсивностей световых потоков. После этого световые потоки уравнивают при помощи уравнильных диафрагм (8) и (8'). Проведя подобные измерения для ряда растворов, содержащих известные концентрации исследуемого вещества, строят калибровочный график зависимости показаний уравнильной диафрагмы от концентрации растворов. Используя этот график, определяют по показаниям уравнильной диафрагмы неизвестную концентрацию.

Определение размеров и формы частиц турбидиметрией. По этому методу измеряют ослабление интенсивности света при прохождении его через дисперсную систему. Для коллоидных систем, содержащих частицы с размерами значительно меньше длины световой волны, величина полного светорассеяния подчиняется уравнению Рэлея. В этом случае, измерив с помощью фотометра или колориметра ослабление интенсивности падающего света и воспользовавшись уравнением Рэлея, можно определить средний размер частиц золя.

На практике используют эмпирическое уравнение зависимости коэффициента экстинкции (k) от длины волны света λ :

$$k = a\lambda^{-v}, \quad (3.31)$$

где a — коэффициент, не зависящий от размера частиц, их формы и длины волны падающего света;

v — коэффициент, зависящий от размера и формы частиц и не зависящий от длины волны света.

Из уравнения (3.31) следует:

$$v = -(\Delta \lg k / \Delta \lg \lambda). \quad (3.32)$$

Величина v изменяется от 2 до 4 и достаточно точно определяет размер частиц. Согласно зависимости $\tau = f(v)$ можно рассчитать величину r (радиус частиц), зная v . Такие расчёты были проведены, составлены таблицы, дающие возможность определить радиус частицы по экспериментально найденному значению v . Коэффициент v находится экспериментально на основании измерения мутности среды (k) при нескольких значениях длины волны λ (формула 3.33). Из справочной таблицы по полученному значению v определяется значение r . Затем по найденному значению r рассчитывают τ .

Этот метод имеет то преимущество, что не требует измерения абсолютных величин светорассеяния.

Лабораторная работа № 14.

Седиментационный анализ суспензий

Теория. При необходимости определения содержания различных классов крупности в классе – 0,074 мм выполняют *седиментационный (или дисперсионный)* анализ с использованием специальной аппаратуры.

Взаимосвязь между скоростью осаждения круглой частицы в жидкости и размером этой частицы определяется законом Стокса

$$v = K_c \cdot d_p^2 \cdot g \cdot (\rho_m - \rho_{ж}) / \eta, \quad (3.33)$$

где v – скорость осаждения минеральной частицы в свободных условиях, м/с;

K_c – коэффициент, пропорциональный плотности минералов;

d_p – эквивалентный диаметр частицы, м;

g – ускорение свободного падения;

ρ_m – плотность минеральной частицы, кг/м³;

$\rho_{ж}$ – плотность жидкости, кг/м³;

η – динамическая вязкость жидкости, Н·с/м².

Эта взаимосвязь используется для определения распределения частиц горных пород по размерам. Раньше этот принцип измерения, известный как седиментация, требовал большой продолжительности измерения.

В современных лабораториях используют приборы, в основе которых заложен принцип действия сканирующего фотоседиментографа. Этот принцип основывается на так называемом методе «fast-scanning» (быстрого сканирования). Управляемое компьютером фотометрическое устройство (рис. 3.24.) движется вверх вдоль седиментационной кюветы и измеряет оптическую плотность.

В зависимости от высоты регистрируется изменение концентрации осаждающихся частиц в жидкости. Данные обрабатываются с помощью компьютерной программы и из результатов рассчитывается гранулометрический состав рудного материала.

Диапазон измерения размеров частиц руды от 0,5 мкм до 500 мкм. Время измерения составляет 3–10 мин.

Прибор (рис. 3.25) состоит из ёмкой стеклянной кюветы (200 мл), которая с исследуемой суспензией рудных частиц помещается в теплоизолированную измерительную камеру. Для диспергирования пробы имеется ультразвуковая ванна. Для представительного деления проб прибор снабжён ротационным конусным делителем проб. Компьютер служит для управления измерением, определения данных измерения и расчёта распределения частиц по размерам.



Рис. 3.24. Схема седиментационного анализа с помощью фотометрического устройства

Прибор применяется как для измерения распределения частиц по размерам для быстрого анализа в промышленности при управлении технологическими процессами и контроле качества продукции, так и для научно-технических случаев применения и разработок высокой точности.

Седиментационный способ определения распределений размеров частиц твёрдого материала в суспензии предполагает единую плотность пробы твёрдого материала.

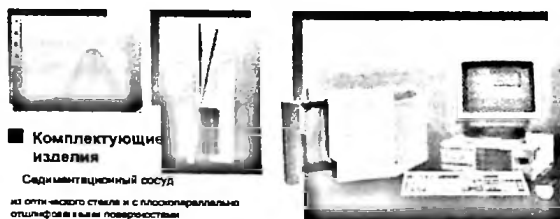


Рис. 3.25. Прибор для седиментационного анализа (слева – кривая распределения частиц по фракциям; в центре – седиментационный сосуд; справа – общий вид)

Прибор позволяет проводить определение распределений частиц по размерам следующих органических и неорганических твёрдых материалов: пробы грунта и минералы; уголь и кокс; летучая зола; керамика; син-

тетические материалы и смолы; металлический порошок; цемент; графит и алмаз.

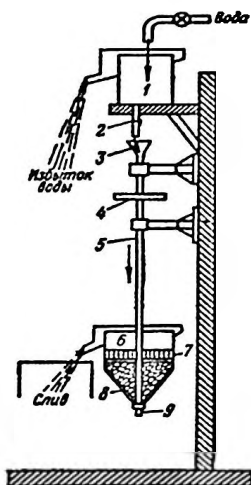
Градуировка прибора производится с помощью стандартных испытательных порошков с размерами частиц от 0,35 мкм до 550 мкм.

Для проведения седиментационного анализа можно использовать простую и надёжную в работе установку, представленную на рис. 3.26.

В этом аппарате анализируется навеска материала массой 50-100 г. Аппарат состоит из водонапорного бака, пустотелого вала с перфорированными гребками и самого конуса – классификатора с кольцевым желобом для слива в верхней цилиндрической части. Внутри цилиндра, немного выше конуса, имеется успокоительная решётка из нержавеющей стали. В процессе анализа вал через приводной шкив посредством электродвигателя вращается для поддержания твёрдых частиц во взвешенном состоянии.

Рис. 3.26. Схема установки классификатора для дисперсионного анализа:

- 1- напорный бак;
- 2- кран;
- 3- воронка;
- 4- приводной шкив;
- 5- пустотелый вал;
- 6- классификатор;
- 7- решётка;
- 8- лопасти мешалки;
- 9- пробка



Для анализа навеску материала предварительно хорошо смачивают водой в стакане и стеклянной палочкой с резиновым наконечником перетирают все кусочки. Далее включают электродвигатель классификатора, приводящий в движение вал с мешалкой, закрывают пробкой выпускное отверстие и загружают в классификатор навеску из стакана. Затем из водонапорного бака направляют в пустотелый вал струю воды, пред-

варительно отрегулированную так, чтобы создать в классификаторе восходящий поток, скорость которого равна скорости падения отмываемых зёрен, т.е.:

$$Q = v \cdot F, \quad (3.34)$$

где Q — количество воды, см^3 ;

v — скорость осаждения частиц выделяемого размера в воде ($\rho_{\text{ж}} = 1 \text{ г/см}^3$), см/с , определяемая из уравнения Стокса (3.33) по формуле

$$v = K \cdot d^2 \cdot (\rho_{\text{м}} - 1), \quad (3.35)$$

где K — коэффициент, пропорциональный плотности минералов (для галенита $K = 6300$ для кварца $K = 4240$, для пирита $K = 5450$);

d — наибольший диаметр выделяемых зёрен руды, см ;

$\rho_{\text{м}}$ — плотность минерала, г/см^3 ;

F — площадь сечения восходящей струи на уровне слива.

$$F = \pi/4 \cdot (D_2^2 - D_1^2), \quad (3.36)$$

где D_2 — диаметр цилиндрической части классификатора, см ;

D_1 — диаметр вала классификатора, см .

Вычислив величину Q , регулируют необходимое количество воды в единицу времени, измеряя его с помощью цилиндра и секундомера. Струю воды пропускают через вал до тех пор, пока слив из классификатора, который собирают в отдельный сосуд, не станет прозрачным. После этого краном устанавливают новое количество воды F_1 , необходимое для отмывки зёрен следующего класса d_1 ($d_1 \geq d$) и слив с зёрнами этой крупности собирают в другой сосуд и т.д. Для выделения десяти фракций крупностью 2,3-52 мкм на этом классификаторе требуется 60 ч, а для четырёх фракций 10-52 мкм — 18 ч.

При отсутствии классификатора для седиментационного анализа выделить тонкие фракции можно путём отмучивания. Для этого определённую навеску материала, кипятят в стакане для удаления воздуха, затем остужают, помещают в цилиндр и тщательно взбалтывают. По заранее известному размеру граничного зерна и плотности данного материала определяют скорость падения его в воде по формуле Стокса $v = 545 \cdot d^2 \cdot (\rho_{\text{м}} - 1)$, мм/с .

Вычислив время τ , необходимое для осаждения граничного зерна на определённое расстояние h по формуле $\tau = h/v$, взбалтывают суспензию и через этот промежуток времени сливают не осевший материал в бутылку. Этот цикл повторяют до получения чистого слива. Таким же образом выделяют необходимые фракции. Содержание каждой фракции определяют путём взвешивания твёрдой части (после отстаивания, обезвоживания и сушки).

Лабораторная работа № 15.

Измерение поверхностного натяжения. Смачивание

Ход работы. *Измерение угла смачивания с помощью танзиометров.*

На рис. 3.27 приведена установка для измерения краевого угла смачивания – танзиометр KRUSS DS25.

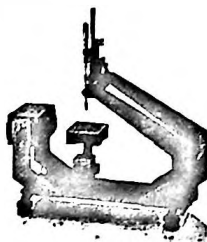


Рис. 3.27. Установка для измерения краевого угла смачивания DS25 фирмы KRUSS

Эту установку целесообразно применять при определении краевых углов смачивания при исследовании флотации. На рис. 3.28 представлены данные по измерению значений краевого угла смачивания и расчёта показателей флотации.

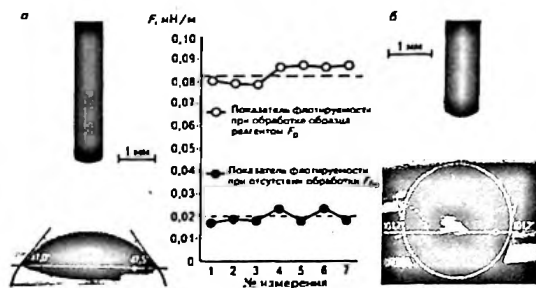


Рис. 3.28. Измерение значений краевого угла смачивания и расчёта показателей флотации

Анализ экспериментальных данных краевого угла смачивания, приведённых на рис. 3.28, показал, что его значения для «чистого» минерала

пирита находятся на уровне 47.3^0 , при показателе флотиремости $F=0.02$ мН/м. При добавлении собирателя (бутиловый ксантогенат калия) значение краевого угла смачивания на пирите возрастает более чем в 2 раза до 101.4^0 , при этом показатель флотиремости увеличивается до $F=0.0830$ мН/м. Установленные значения равновесного краевого угла смачивания (выше 90^0) подтверждают гидрофобизацию поверхности пирита под действием собирателя-ксантогената по отношению к пириту.

Рекомендуемая форма записи результатов измерений краевых углов и рассчитанных на его значениях работах адгезии приведена в табл. 3.7.

Таблица 3.7

Рекомендуемая форма записи результатов измерений

Твёрдое тело	Жидкость	Параллельные измерения Θ				Среднее значение Θ	$\cos\Theta$	Ат-ж, Дж/м ²
		Θ_1	Θ_2	Θ_3	Θ_4			
Стекло	Вода	33	35	34	34	34	+0.82	$132 \cdot 10^{-3}$
Бакелит	Вода	84	84	81	82	83	+0.12	$82 \cdot 10^{-3}$

Расчёт проводится по формуле $Ат-ж = \sigma_{ж-г}(1 + \cos\Theta)$, [Дж/м²]. Для воды при $t = 20^0C$ $\sigma_{ж-г} = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Лабораторная работа № 16. Исследование адсорбции из растворов

Ход работы. Изучают адсорбцию уксусной кислоты активированным углем. Вначале готовят 5-6 растворов уксусной кислоты различной концентрации. Для этого рекомендуется приготовить исходный раствор с концентрацией CH_3COOH 1 г/л (1000 мг/л), а последующие растворы получить методом разбавления исходного. Для проведения опытов используют по 100 мл раствора, которые помещают в колбы. В каждую колбу вносят по 0.1 г активированного угля. Колбы устанавливают на встряхиватель и подвергают агитации в течение 1 часа. Растворы отфильтровывают и анализируют на содержание уксусной кислоты, которое будет соответствовать равновесной концентрации с (мг/л). Количество адсорбированной уксусной кислоты активированным углем рассчитывают по формуле

$$a = [(с_{исх} - с_{кон})/m] \cdot V. \quad (3.37)$$

где $C_{исх}$, $C_{кон}$ – исходная и равновесная концентрации кислоты в растворе, мг/л;

m – масса активированного угля, г;

V – объем раствора, л;

a – ёмкость угля по кислоте, мг/г.

Данные заносят в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Форма записи результатов определения адсорбции

№ раствора	$C_{исх}$, мг/л	$C_{р}$, мг/л	a , мг/г	$Ig C_{р}$	Iga	Значения β и n

Лабораторная работа № 17. Электродиализ

Ход работы. Изучают очистку раствора (можно использовать пластиковые подземные воды с полигонов ПВ) от анионов: HCO_3^- , SO_4^{2-} и катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} методом электродиализа. Схема лабораторного электродиализатора изображена на рис. 3.29.

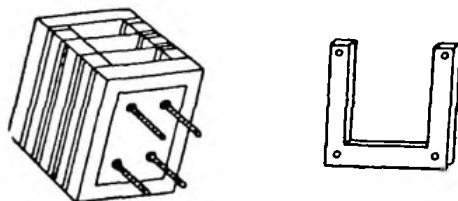


Рис. 3.29. Трёхкамерный лабораторный электродиализатор

Электродиализатор состоит из П-образных рам и двух сплошных крайних пластин, скрепленных болтами. Мембраны вставляют между резиновыми прокладками, вырезанными по форме рам. Катодом служит никелевая пластинка, анодом – графит. Среднюю камеру наполняют раствором, подлежащим очистке. Исходный раствор анализируют на содержание указанных катионов и анионов, замеряют удельную электропроводность

раствора. Результаты заносят в табл. 3.9. Электродные камеры заполняют дистиллированной водой, на электроды через источник питания постоянного тока подают внешнее напряжение. Записывают силу тока, и величину напряжения. Через определённые промежутки времени производят отбор проб пипеткой из средней камеры, отмечают время и силу тока. В отобранных пробах измеряют удельную электропроводность и раствор анализируют на катионы и анионы. Данные опыта заносят в табл. 3.9.

Таблица 3.9

Время, ч	Сила тока, I, А	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Концентрация, мг/л				pH	Примечания
			HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
0								Исходный раствор
0,5								
.....								

Для вычисления прошедшего количества электричества в А·ч берут среднюю силу тока и умножают на время электролиза.

Лабораторная работа № 18.

Фильтрационный анализ. Исследование суспензий методом фильтрационного анализа

Теория. Сущность процесса фильтрации заключается в отделении твёрдых частиц от жидкости при прохождении последней через пористую среду, называемую фильтром.

Фильтрация дисперсной среды или раствора через уже сформированный осадок (пористую среду) называется *стационарной фильтрацией*. Примеры стационарной фильтрации: фильтрация грунтовых почвенных и подземных вод через осадочные горные породы; фильтрация выщелачивающих растворов в процессах ПВ и КВ металлов; фильтрация воды через песчаные фильтры на очистных станциях водоподготовки.

Фильтрация дисперсной среды из суспензий при непрерывно накапливаемом осадке называется *нестационарной фильтрацией*. Примеры нестационарной фильтрации: фильтрация пульпы после выщелачивания металлов на фильтрах; фильтрация суспензий после осаждения солей и гидроокисей металлов на фильтрах; очистка воды от механических примесей на водопроводных станциях на фильтрах.

Специфической особенностью фильтрации суспензий, отличающей её от фильтрации однородных жидкостей, является не только изменение

концентрации суспендированных частиц в жидкости при движении её через фильтрующий слой, но также изменение гидродинамических условий движения жидкости по мере накопления вещества в объёме осадка.

Одним из важнейших факторов, влияющих на фильтрацию, является давление, под которым жидкость проходит через фильтр. Связь между перепадом давления (градиентом давления) и скоростью фильтрации при ламинарном течении жидкости была установлена французским инженером-гидравликом А. Дарси (1803-1858). Согласно закону Дарси, скорость фильтрации определяется соотношением:

$$v = K(\Delta P/h), \quad (3.38)$$

где v – скорость фильтрации;

K – константа, называемая проницаемостью фильтра;

$\Delta P/h$ – градиент давления в слое;

ΔP – перепад давления;

h – толщина слоя.

Скорость фильтрации (v) измеряется количеством жидкости (V), протекающей в единицу времени (τ) через единицу площади фильтра (S):

$$v = V/S \cdot \tau; [v] = \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с} = \text{м}/\text{с}. \quad (3.39)$$

При непрерывно нарастающей толщине фильтрующего слоя и увеличении общего сопротивления потоку скорость фильтрации может приниматься постоянной лишь для бесконечно малого промежутка времени и должна быть выражена в дифференциальной форме:

$$v = dV/S \cdot d\tau. \quad (3.40)$$

Таким образом, объёмная скорость фильтрации (величина, которую можно измерить в опытных условиях) равна:

$$dV/d\tau = K \cdot S \cdot 1/\eta \cdot (\Delta P/h), \quad (3.41)$$

где η – вязкость среды.

Согласно уравнению Дарси, объёмная скорость фильтрации при постоянной толщине фильтрующего слоя осадка пропорциональна изменению давления (ΔP); при изменяющейся толщине слоя осадка пропорциональна градиенту давления ($\Delta P/h$).

В данном случае измерение фильтрации сводится к определению коэффициента проницаемости (K), связанного с пористостью осадка. При одной и той же пористости проницаемость будет тем меньше, чем меньше размер частиц, из которых состоит осадок, а, следовательно, тем медленнее происходит фильтрация. Наоборот, при одном и том же размере частиц, из которых состоит фильтрующий слой, проницаемость зависит от пористости – возрастающая вместе с ней.

Уравнение Дарси справедливо только при небольших давлениях.

Для случая стационарной фильтрации, принимая $\Delta P/h = \text{const}$, получаем:

$$dV/dt = K \cdot S \cdot l / \eta \cdot (\Delta P_0 / h_0) = k_0 = \text{const}, \quad (3.42)$$

где ΔP_0 – перепад гидростатического давления при стационарной фильтрации;

h_0 – постоянная величина слоя осадка;

k_0 – тангенс угла наклона прямой к оси времени фильтрации (рис.3.30).

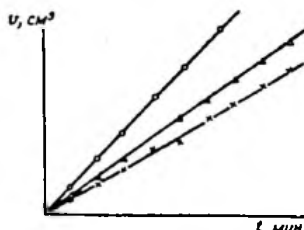


Рис. 3.30. Зависимость объема фильтрата ($V, \text{см}^3$) от времени фильтрации (t) для процесса стационарной фильтрации

Для нестационарной фильтрации скорость фильтрации будет непрерывно уменьшаться со временем фильтрации, поскольку слой осадка будет постоянно возрастать. Для этого вида фильтрации характерна логарифмическая зависимость, представленная на рис. 3.31.

Наклон кривых для самых разных суспензий почти одинаков, тангенс угла наклона близок к величине 0,5.

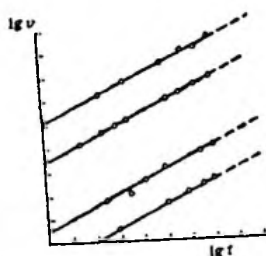


Рис. 3.31. Зависимость логарифма объема фильтрата ($\lg V, \text{см}^3$) от логарифма времени фильтрации ($\lg t$) для процесса нестационарной фильтрации

Ход работы. Установка для фильтрационного анализа (рис.3.32) состоит из бюретки (1) для сбора фильтрата. В верхний конец бюретки плотно вставляется воронка Бюхнера (2). В верхнем конце бюретки также находится отводная трубка, соединяющая бюретку с манометром (4) через трёхходовой кран (3). Для точной регулировки давления в системе используют моностат (5), который свободно перемещается вверх и вниз на блоке. Бюретка, манометр, моностат и предохранительная ёмкость (6) посредством стеклянной трубки соединяются с вакуумным насосом (на рис. не показан).

Исследования фильтрации в стационарном режиме. Готовят три навески песка различной крупности. Для этого исходную пробу песка рассеивают по классам крупности на ситах. Навески песка перемешивают с водой и переносят на фильтр Бюхнера с предварительно уложенной на дно фильтра в качестве подложки фильтровальной бумагой. Навески песка должны быть такими, чтобы высота слоя осадка на фильтре была одинаковой. (Это достигается предварительными опытами). Фильтраты сбрасывают и измеряют высоту слоя осадка на фильтре. При помощи трёхходового крана (3) выключают бюретку (1), включают вакуумный насос и создают необходимое разрежение поднятием или опусканием моностата (5). Исследуемый раствор (исходный объём во всех опытах одинаков) осторожно наливают поверх осадка на фильтре. Затем с помощью трёхходового крана (3) соединяют бюретку с манометром и, включив секундомер, производят отсчёты объёма профильтрованной жидкости через определённые промежутки времени. Отмечают время, за которое профильтровался весь объём исходного раствора.

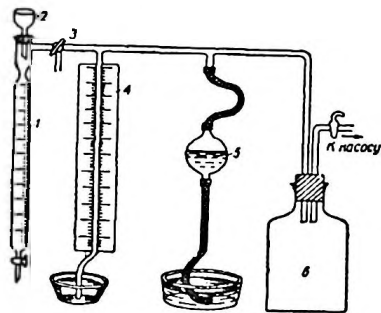


Рис. 2.32. Установка для фильтрационного анализа:
 1 – бюретка. 2 – воронки Бюхнера. 3 – трёхходовой кран. 4 – манометр.
 5 – моностат. 6 – предохранительная ёмкость

Полученные данные записывают в таблицу результатов исследований. Строят графики зависимости объема отфильтрованной жидкости (V) от времени фильтрации (τ) для трёх фракций песка. Находят тангенс угла наклона полученных прямых. Делают вывод о влиянии крупности фильтрующего материала на скорость фильтрации.

Рекомендуется также провести исследования по влиянию температуры исходного раствора, подаваемого на фильтрацию, на скорость фильтрации. Это необходимо потому, что величина вязкости жидкости (η), входящая в уравнение фильтрации, существенно зависит от температуры. *Исследования фильтрации в нестационарном режиме.* Эти исследования лучше проводить на тонкодисперсном материале, например, глине или суглинках. Для проведения опыта готовят определённый объём суспензии глины (например, 200 мл), с исходным Т:Ж=1:5 при комнатной температуре. Задаются разрежением в системе, например, 0,5 атм. При помощи трёхходового крана выключают бюретку (1), заливают пульпу на фильтр, предварительно смоченный исходным раствором. Через кран (3) подключают систему к вакуумному насосу и включают секундомер. Суспензия будет фильтроваться медленно, слой осадка на фильтре будет меняться и постоянно возрастать. Объём фильтрующей жидкости измеряют через одинаковые промежутки времени до полного окончания фильтрования. Полученные значения заносят в таблицу. Строят график зависимости $\lg V = f(\lg \tau)$. Находят $\lg$ угла наклона полученной прямой. Аналогичные опыты рекомендуется провести при более высоких температурах.

ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

4.1. Способы выражения концентрации и их взаимный пересчёт

Расчёты pH (pOH) растворов

Концентрацией раствора называют содержание растворённого вещества в единице объёма или массы раствора. Процентная концентрация – количество граммов растворённого вещества, содержащегося в 100 г раствора.

Молярная концентрация, или молярность, означает число грамм молекул растворённого вещества в 1 л раствора.

Нормальная концентрация, или нормальность, показывает количество грамм-эквивалентов вещества в 1 л раствора.

Для перехода от одних выражений концентраций растворов к другим целесообразно пользоваться соотношениями, приведёнными в табл. 4.1. Принятые в табл. 4.1 обозначения: ρ – плотность раствора, г/см³ (г/мл); M_v – молекулярный вес растворённого вещества, г; Σ_v – эквивалентный вес растворённого вещества, г.

Таблица 4.1

Соотношения перехода от одних выражений концентраций к другим

Концентрация	A	C	N	M
Процентная г/100 г раствора, % масс. A =	A	$C/10 \cdot \rho$	$N \cdot \Sigma_v / 10 \cdot \rho$	$M \cdot M_v / 10 \cdot \rho$
В граммах на 1 л раствора (г/л) C =	$10 \cdot A \cdot \rho$	C	$N \cdot \Sigma_v$	$M \cdot M_v$
Нормальная N =	$10 \cdot A \cdot \rho / \Sigma_v$	C / Σ_v	N	$M \cdot M_v / \Sigma_v$
Молярная M =	$10 \cdot A \cdot \rho / M_v$	C / M_v	$N \cdot \Sigma_v / M_v$	M

Пример 1. При 15°C 20%-ный раствор серной кислоты имеет плотность $\rho = 1,145$ г/см³. Пересчитать указанную концентрацию в г/л, на нормальную и молярную.

а) Расчёт в г/л:

$$C = 10 \cdot A \cdot \rho = 10 \cdot 20 \cdot 1,145 = 229 \text{ г/л.}$$

б) Расчёт нормальности:

$$N = 10 \cdot A \cdot \rho / \text{Э.в.} = (10 \cdot 20 \cdot 1,145) / 49 = 229 / 49 = 4,673 \text{ г-экв/л.}$$

(для H_2SO_4 Э.в. = М.в.:2 = 98:2 = 49).

в) Расчёт молярности:

$$M = 10 \cdot A \cdot \rho / \text{М.в.} = (10 \cdot 20 \cdot 1,145) / 98 = 229 / 98 = 2,336 \text{ моль/л.}$$

Пример 2. При 15°C 4,531 N раствор азотной кислоты имеет плотность $\rho = 1,150 \text{ г/см}^3$. Пересчитать указанную концентрацию в г/л, в % и на молярную.

а) Расчёт в г/л:

$$C = N \cdot \text{Э.в.} = 4,531 \cdot 63 = 285,453 \text{ г/л.}$$

(для HNO_3 Э.в. = М.в.:1 = 63:1 = 63).

б) Расчёт молярности:

$$M = N \cdot \text{Э.в.} / \text{М.в.} = 4,531 \cdot 63 / 63 = 4,531 \text{ моль/л.}$$

в) Расчёт в %:

$$A = N \cdot \text{Э.в.} / 10 \cdot \rho = 4,531 \cdot 63 / 10 \cdot 1,150 = 24,82 \text{ \%}.$$

Пример 3. При 15°C 5,559 M раствор фосфорной кислоты имеет плотность $\rho = 1,275 \text{ г/см}^3$. Пересчитать указанную концентрацию в г/л, в % и на нормальную.

а) Расчёт в г/л:

$$C = M \cdot \text{М.в.} = 5,559 \cdot 98 = 544,782 \text{ г/л,}$$

(для H_3PO_4 М.в. = 98).

б) Расчёт нормальности

$$N = M \cdot \text{М.в.} / \text{Э.в.} = 5,559 \cdot 98 / 32,67 = 16,675 \text{ г-экв/л.}$$

(для H_3PO_4 Э.в. = 98:3 = 32,67).

в) Расчёт в %:

$$A = M \cdot \text{М.в.} / 10 \cdot \rho = 5,559 \cdot 98 / 10 \cdot 1,275 = 42,728 \text{ \%}.$$

Пример 4. При 15°C раствор гидроксида натрия с концентрацией $C = 157,895 \text{ г/л}$ имеет плотность $\rho = 1,150 \text{ г/см}^3$. Пересчитать указанную концентрацию в %, на нормальную и молярную.

а) Расчёт в %:

$$A = C / 10 \cdot \rho = 157,895 / 10 \cdot 1,150 = 13,73 \text{ \%}.$$

б) Расчёт нормальности

$$N = C / \text{Э.в.} = 157,895 / 40 = 3,947 \text{ г-экв/л,}$$

(для NaOH Э.в. = 40/1 = 40).

в) Расчёт молярности

$$M = C / \text{М.в.} = 157,895 / 40 = 3,947 \text{ моль/л.}$$

Пример 5. Водно-спиртовая смесь состоит из 40% вес. воды H_2O и 60% спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; плотность воды 1 г/см^3 , спирта $0,8 \text{ см}^3$. Рассчитать состав этой смеси в молярных и объёмных процентах.

Молекулярный вес воды 18,0, спирта 46,0. Следовательно в 100 г смеси содержится:

$$40 / 18 = 2,22 \text{ M } \text{H}_2\text{O} \quad \text{и} \quad 60 / 46 = 1,30 \text{ M } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}; \text{ всего } 2,22 + 1,30 = 3,52 \text{ M смеси.}$$

В молярных процентах состав смеси равен

$$100 \cdot 2,22 / 3,52 = 63,1 \text{ \% } \text{H}_2\text{O} \quad \text{и} \quad 100 \cdot 1,30 / 3,52 = 36,9 \text{ \% } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$

Расчёт смеси в объёмных процентах. В каждом 100 г смеси содержится 40 г или 40 мл (плотность 1,0) воды и 60 г или (60/0,8 = 75 мл) спирта. Объём 100 г смеси составит 40 + 75 = 115 мл. Выразим объёмную концентрацию каждого реагента.

$$40 \cdot 100 / 115 = 34,8 \text{ \% об. } \text{H}_2\text{O} \quad \text{и} \quad 75 \cdot 100 / 115 = 65,2 \text{ \% об. } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}.$$

Пример 6. Воздух содержит 21,0% (объёмных или молярных) кислорода O_2 и 79,0% азота N_2 . Рассчитать весовые проценты кислорода и азота в воздухе. Молекулярный вес кислорода 32, азота – 28.

Весовые проценты составят:

$$21 \cdot 32 \cdot 100 / (21 \cdot 32 + 79 \cdot 28) = 23,3\% \text{ вес. } O_2 \text{ и}$$

$$79 \cdot 28 \cdot 100 / (21 \cdot 32 + 79 \cdot 28) = 76,7\% \text{ вес. } N_2.$$

Рассчитаем молярные концентрации в 1 л воздуха с учётом того, что 1М газа занимает объём 22,4 л.

$$0,21/22,4 = 0,00937M O_2 \text{ и } 0,79/22,4 = 0,03527M N_2.$$

В 1 г воздуха содержится:

$$0,233/32 = 0,00728M O_2 \text{ и } 0,767/28 = 0,02739M N_2.$$

Водородный показатель растворов определяется по формуле:

$$pH = -\lg[H^+] \quad (4.1)$$

Наряду с водородным показателем нередко применяют гидроксильный показатель рОН:

$$pK_{H_2O} = -\lg[OH^-] \quad (4.2)$$

Если уравнение

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (4.3)$$

прологарифмировать и затем переменить у логарифмов знаки на обратные, получим:

$$pH + pOH = pK_{H_2O} = 14, \quad (4.4)$$

где $pK_{H_2O} = -\lg K_{H_2O} = -\lg 10^{-14} = 14$.

Отсюда следует, что в любом водном растворе действительно соотношение:

$$pH = pK_{H_2O} - pOH = 14 - pOH. \quad (4.5)$$

Для вычисления рН растворов слабых одноосновных кислот (например, муравьиной или уксусной кислоты) используют формулу:

$$pH = 1/2 pK_{\text{кисл}} - 1/2 \lg C_{\text{кисл}}, \quad (4.6)$$

где $pK_{\text{кисл}}$ – показатель кислоты (справочные данные);

$C_{\text{кисл}}$ – концентрация кислоты, N.

Для вычисления рОН растворов слабых одноосновных оснований (например, гидроокиси аммония) используют формулу:

$$pOH = 1/2 pK_{\text{осн}} - 1/2 \lg C_{\text{осн}}, \quad (4.7)$$

где $pK_{\text{осн}}$ – показатель оснований (справочные данные);

$C_{\text{осн}}$ – концентрация основания, N, тогда:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1/2 pK_{\text{осн}} + 1/2 \lg C_{\text{осн}} \quad (4.8)$$

При вычислении рН раствора смеси слабых кислот и их солей используют формулу:

$$pH = pK_{\text{кисл}} - \lg(C_{\text{кисл}}/C_{\text{сол}}), \quad (4.9)$$

где $pK_{\text{кисл}}$ – показатель кислоты (справочные данные);

$C_{\text{кисл}}$ – концентрация кислоты, N;

$C_{\text{сол}}$ – концентрация соли, N.

Для вычисления рН растворов слабых одноосновных оснований и их солей используют формулу:

$$pH = 14 - pOH = 14 - K_{\text{осн}} + \lg(C_{\text{осн}}/C_{\text{сол}}) \quad (4.10)$$

Пример 7. Концентрация H^+ в растворе равна $5 \cdot 10^{-4}$. Вычислить рН и рОН раствора.

По формуле (4.1) имеем:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 5 \cdot 10^{-4} = -(\lg 5 + \lg 10^{-4}) = -(0,70 - 4) = 3,30;$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 3,30 = 10,70.$$

Пример 8. Концентрация H^+ в растворе равна $4,5 \cdot 10^{-11}$. Вычислить pH и pOH раствора.

По формуле (4.1) имеем:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 4,5 \cdot 10^{-11} = -(0,65 - 11) = 10,35;$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 10,35 = 3,65.$$

Пример 9. Чему равны концентрации H^+ и OH^- в растворе, pH которого равен 4,87?

$$\lg[H^+] = -pH = -4,87 = -(5 - 0,13) = -5 + 0,13;$$

$$[H^+] = 1,35 \cdot 10^{-5}; [OH^-] = 10^{-14} / 1,35 \cdot 10^{-5} = 7,41 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 10. Чему равен pH 0,003 N раствора HCl .

В водных растворах HCl полностью ионизирована, т.е. распадается на ионы $[H^+]$ и $[Cl^-]$. Так как каждая молекула HCl даёт один ион водорода, то $[H^+] = 3 \cdot 10^{-3}$.

Следовательно

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 3 \cdot 10^{-3} = -(0,48 - 3) = 2,52.$$

Пример 11. Чему равен pH 0,05 N раствора $NaOH$.

В водных растворах $NaOH$ полностью ионизирована, т.е. распадается на ионы $[Na^+]$ и $[OH^-]$. Так как каждая молекула $NaOH$ даёт один гидроксил-ион, то $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-2}$. Следовательно

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -(0,70 - 2) = 1,30;$$

$$pH = 14 - 1,30 = 12,70.$$

Пример 12. Чему равен pH 0,1 N растворов слабых одноосновных муравьиной кислоты и уксусной кислоты.

Из справочника находим константу ионизации муравьиной кислоты, $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Вычисляем показатель кислоты

$$pK_{\text{кисл}} = -\lg K = -\lg 1,8 \cdot 10^{-4} = -(0,25 - 4) = 3,75.$$

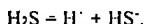
По формуле (4.6) определяем pH

$$pH = 1,8 \cdot 10^{-4} pK_{\text{кисл}} - 1/2 \lg C_{\text{кисл}} = 1/2 \cdot 3,75 - 1/2 \lg 0,1 = 1,87 + 0,5 = 2,37.$$

Подобным же образом из справочника находим константу ионизации уксусной кислоты, $K = 1,74 \cdot 10^{-5}$. Проводя аналогичные расчёты, получим $pH = 2,88$.

Пример 12. Чему равен pH 0,1 M раствора слабой сероводородной кислоты.

Сероводородная кислота – двухосновная, но в водных растворах она ионизирует преимущественно по уравнению:



Ионизация по второй ступени идёт в такой малой степени, что её можно не учитывать. Следовательно, при решении примера принимаем H_2S как одноосновную кислоту.

Из справочника находим первую константу ионизации сероводородной кислоты, $K = 8,9 \cdot 10^{-8}$. Вычисляем показатель кислоты

$$pK_{\text{кисл}} = -\lg K = -\lg 8,9 \cdot 10^{-8} = -(0,95 - 8) = 7,05.$$

По формуле (4.6) определяем pH

$$pH = 1,8 \cdot 10^{-4} pK_{\text{кисл}} - 1/2 \lg C_{\text{кисл}} = 1/2 \cdot 7,05 - 1/2 \lg 0,1 = 3,52 + 0,5 = 4,02.$$

Пример 13. Чему равен pH 0,1 N раствора NH_4OH .

Из справочника находим константу ионизации NH_4OH , $K = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Вычисляем показатель основания

$$pK_{\text{осн}} = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} = -(0,25 - 5) = 4,75.$$

По формуле (4.8) определяем pH :

$$pH = 14 - 1/2 pK_{\text{осн}} + 1/2 \lg C_{\text{осн}} = 14 - 2,37 + 1/2 \lg 0,1 = 11,13.$$

Пример 14. Вычислить pH буферной смеси $CH_3COOH + CH_3COONa$, содержащей по 0,1 N каждого из веществ.

Из справочника находим константу ионизации уксусной кислоты, $K = 1,74 \cdot 10^{-5}$.
 Определяем показатель для уксусной кислоты

$$pK_{\text{кисл}} = -\lg K = -\lg 1,74 \cdot 10^{-5} = 4,76$$

По формуле (4.9) определяем pH:

$$pH = pK_{\text{кисл}} - \lg(C_{\text{кисл}}/C_{\text{осл}}) = 4,76 - \lg 0,1/0,1 = 4,76$$

Пример 15. Вычислить pH буферной смеси $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, содержащей по 0,1 N каждого из веществ.

По формуле (4.10) определяем pH:

$$pH = 14 - pOH = 14 - K_{\text{осл}} + \lg(C_{\text{осл}}/C_{\text{осл}}) = 14 - 4,75 + \lg 0,1/0,1 = 9,25$$

4.2. Балансовые расчёты

Материальный баланс любого технологического процесса или части его составляется на основании закона сохранения массы (веса) вещества, т.е. закона, согласно которому масса (вес) всех исходных продуктов данного производственного цикла должна быть равна массе (весу) всех конечных продуктов:

$$\sum M_{\text{исх}} = \sum M_{\text{кон}} \quad (4.11)$$

где: $\sum M_{\text{исх}}$ – сумма масс (весов) исходных продуктов цикла;

$\sum M_{\text{кон}}$ – сумма масс (весов) конечных продуктов его в тех же единицах измерения.

Массу исходных и конечных продуктов определяют через концентрацию, выраженную в определённых единицах, и массу или объём веществ.

Результаты подсчётов сводят в таблицы материального баланса (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Типовая таблица материального баланса

Статьи прихода				Статьи расхода			
Наименование продукта	Концентрация	Количество (объём)	Масса	Наименование продукта	Концентрация	Количество (объём)	Масса
Продукт А (исходный)				Продукт А (остаток)			
Продукт Б (исходный)				Продукт Б (остаток)			
				Продукт С (новый)			
				Потери			
ИТОГО.....				ИТОГО.....			

Пример 1. Минералогический анализ показал, что фосфоритовая руда представлена минералами апатитом и нефелином. Химический анализ показал, что руда содержит 21,35% P_2O_5 и 7,56% Al_2O_3 . Рассчитать отдельно содержание в руде апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ и нефелина $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, если P_2O_5 связана в форме апатита, а Al_2O_3 – в форме нефелина.

Сначала рассчитываем молекулярные массы апатита, нефелина и окислов: $M_{\text{ап}} = 1197$; $M_{\text{неф}} = 498$; $M_{\text{P}_2\text{O}_5} = 142$; $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102$.

Составляем пропорцию. В соответствии с химической формулой на 1 моль апатита приходится 6 моль P_2O_5 . На 21,35% P_2O_5 придётся

$$21,35 \cdot M_{\text{ап}} / 6 \cdot M_{P_2O_5} = 21,35 \cdot 1197 / 6 \cdot 142 = 30\% \text{ апатита в руде.}$$

Аналогично найдём содержание нефелина:

$$7,56 \cdot M_{\text{неф}} / M_{\text{алюз}} = 7,45 \cdot 498 / 102 = 36,9\% \text{ нефелина в руде.}$$

Пример 2. Смешивают два раствора серной кислоты: первый раствор 1,5 л с концентрацией H_2SO_4 156,8 г/л и второй раствор 3,6 л с концентрацией H_2SO_4 659,1 г/л. Рассчитать концентрацию серной кислоты в смеси.

Для решения составляем баланс:

$$V_1 \cdot C_1 + V_2 \cdot C_2 = (V_1 + V_2) \cdot C_x.$$

Подставляя данные примера, получим:

$$C_x = 1,5 \cdot 156,8 + 3,6 \cdot 659,1 / 1,5 + 3,6 = 511,36 \text{ г/л.}$$

Пример 3. Какое количество растворов серной кислоты с массовыми концентрациями 92% и 48% H_2SO_4 нужно смешать, чтобы получить 1000 кг 83%-ной H_2SO_4 .

Для решения примера составляем систему из двух уравнений: баланс по массе веществ и баланс по массе компонента.

$$M_{92} + M_{48} = 1000 \text{ кг.}$$

$$M_{92} \cdot 0,92 + M_{48} \cdot 0,48 = M_{83} \cdot 0,83.$$

Из первого уравнения баланса выражаем одну массу через другую:

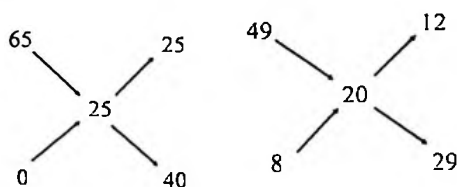
$$M_{92} = 1000 - M_{48}$$

и подставляем во второе уравнение

$$(1000 - M_{48}) \cdot 0,92 + M_{48} \cdot 0,48 = 1000 \cdot 0,83.$$

Решая уравнение относительно M_{48} , получим $M_{48} = 204,5$ кг, тогда $M_{92} = 1000 - M_{48} = 795,5$ кг.

Пример 4. Расчёт концентраций по правилу смешения или правилу «креста». Это правило распространяется только для %-ных концентраций. Правило представляет собой схему расчёта, которая понятна из следующих примеров. Пусть требуется: 1) из 65%-ного раствора и воды (0%) приготовить 25%-ный раствор и 2) из 49%-ного и 8%-ного приготовить 20%-ный раствор.



В соответствии со схемами нужно: 1) на 25 вес.ч. 65%-ного раствора взять 40 вес.ч. воды;

2) на 12 вес.ч. 49%-ного раствора взять 29 вес.ч. 8%-ного раствора.

Пример 5. Расчёт извлечения ценного компонента при выщелачивании руд или концентратов. Извлечение (Е) – количество ценного компонента (в %), перешедшего из руды или концентрата в раствор в результате выщелачивания. Исходя из уравнения материального баланса, извлечение при выщелачивании рассчитывается по формуле

$$E = 100 - (M_{\text{хв}} - B \cdot 100) / M_{\text{исх}},$$

где Е – извлечение, %

Мехв – содержание металла (ценного компонента) в твёрдых отмытых хвостах выщелачивания;

Менсх – содержание металла (ценного компонента) в исходной руде или концентрате;

В – выход осадка, $V = P_{хв}/P_{исх}$;

$P_{хв}$ – масса хвостов;

$P_{исх}$ – масса исходной руды или концентрата.

а) Выщелачиванию подвергают 100 кг медного концентрата с содержанием меди 3,56%. В результате выщелачивания и отмывки осадка получают 46 кг осадка (в пересчёте на сухое вещество). Содержание меди в осадке (хвостах) составляет 0,13%. Рассчитать E.

Сначала определяем выход осадка: $V = 46/100 = 0,46$. Затем рассчитываем извлечение

$$E = 100 - (M_{хв} \cdot V \cdot 100) / M_{исх} = 100 - (0,13 \cdot 0,46 \cdot 100) / 3,56 = 98,32\%.$$

б) Выщелачиванию подвергают 1000 кг фосфоритов с содержанием железа 0,56%. В результате выщелачивания и отмывки осадка получают 1460 кг осадка (в пересчёте на сухое вещество). Содержание железа в осадке (хвостах) составляет 0,21%. Рассчитать E.

Сначала определяем выход осадка: $V = 1460/1000 = 1,46$. Затем рассчитываем извлечение

$$E = 100 - (M_{хв} \cdot V \cdot 100) / M_{исх} = 100 - (0,21 \cdot 1,46 \cdot 100) / 0,56 = 45,25\%.$$

в) Выщелачиванию подвергают 6000 кг серебряной руды с содержанием серебра 380 г/т (0,038%). В результате выщелачивания и отмывки осадка получают примерно 6000 кг осадка (в пересчёте на сухое вещество). Содержание серебра в осадке (хвостах) составляет 21 г/т (0,0021%). Рассчитать E.

Сначала определяем выход осадка: $V = 6000/6000 = 1,0$. Затем рассчитываем извлечение:

$$E = 100 - (M_{хв} \cdot V \cdot 100) / M_{исх} = 100 - (21 \cdot 1,0 \cdot 100) / 380 = 94,47\%.$$

Пример 6. На сушку поступило 300 т флотоконцентрата с влажностью 25,7%.

Сушку концентрата проводят в трубчатой печи до остаточной влажности 8,4%. Определить, сколько воды удалено из флотоконцентрата в процессе сушки.

Влажность продукта (W, %) определяется по формуле

$$W = (P_{вл} - P_{сух}) \cdot 100 / P_{вл},$$

где $P_{вл}$, $P_{сух}$ – вес влажного и вес сухого продуктов соответственно, ед. масс.

Определим вес сухого флотоконцентрата, приняв влажность в относительных единицах:

$$W \cdot P_{вл} = (P_{вл} - P_{сух}) = 0,257 \cdot 300 = 300 - P_{сух};$$

$$P_{сух} = 300 - 0,257 \cdot 300 = 222,9 \text{ т.}$$

Определим вес концентрата после сушки с влагой 8,4%:

$$W \cdot P_{вл} = (P_{вл} - P_{сух}) = 0,084 \cdot P_{вл} = P_{вл} - 222,9 = 0,084 \cdot P_{вл};$$

$$0,916 P_{вл} = 222,99 \text{ т.}$$

$$P_{вл} = 222,99 / 0,916 = 243,34 \text{ т.}$$

Количество воды, удаленное из флотоконцентрата в процессе сушки:

$$300,00 - 243,34 = 56,66 \text{ т.}$$

Пример 7. На рудный склад доставлена руда весом 250 т с влажностью 13,5%. За летний период влажность руды снизилась до 3,9%. Определить насколько изменился вес руды.

Вес влаги в первоначальной массе руды равен $250 \cdot 0,135 = 33,75 \text{ т}$. Вес сухой руды $250 - 33,75 = 216,25$. Вес руды при содержании влаги 3,9% равен $216,25 / 0,039 = 225 \text{ т}$.

Таким образом, 250 т руды за счёт уменьшения влажности потеряли в весе $250 - 225 = 25 \text{ т}$.

Пример 8. Пульпа, поступающая на сушку, имеет следующий состав, % : вода – 85,2; гипс – 8,8; алюмосиликаты – 5,2; доломит – 0,8.

После сушки содержание влаги в продукте составило 10%. Подсчитать состав твердой фазы пульпы: а) абсолютно сухой; б) после сушки до $W=10\%$.

В 100 кг твердой фазы пульпы содержится $8,8 + 5,2 + 0,8 = 14,8$ кг смеси гипса, алюмосиликата и доломита. Отсюда процентное содержание компонентов следующее:

Гипс $8,8 \cdot 100 / 14,8 = 59,5\%$
 Алюмосиликат $5,2 \cdot 100 / 14,8 = 35,1\%$
 Доломит $0,8 \cdot 100 / 14,8 = 5,4\%$
 В пересчете на высушенный до $W=10\%$ продукт это составит:
 Гипс $(100 - 10) \cdot 0,595 = 53,5\%$
 Алюмосиликат $(100 - 10) \cdot 0,351 = 31,6\%$
 Доломит $(100 - 10) \cdot 0,054 = 4,9\%$
 Вода (влага) 10%.

Пример 9. На кристаллизацию поступает 10 т насыщенного водного раствора сульфата железа (+2) при температуре 90°C . Во время кристаллизации раствор охлаждается до 25°C . Определить вес (выход) железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, если растворимость FeSO_4 при 90°C составляет 36,2%, а при 25°C 25,4%.

Приход

Вес FeSO_4 в 10 т исходного раствора при 90°C $0,362 \cdot 10 = 3,62$ т.

Расход

Вес сульфата железа в $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ М т

Вес маточников кристаллизации $(10 - М)$ т

Вес FeSO_4 в маточниках кристаллизации $0,254(10 - М)$ т.

Отсюда имеем

$$3,62 = М + 0,254(10 - М); М = 1,45 \text{ т.}$$

Вес (выход) железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составит:

$$1,45 \cdot 278 / 152 = 2,65 \text{ т,}$$

где 278 и 152 – молекулярные массы железного купороса и сульфата железа.

Пример 10. В 5000 т сульфидного концентрата после хранения на складе увеличилось содержание сульфидной серы Ss с 20,4% до 20,8% (за счет изменения влажности). Определить вес сульфидного концентрата после хранения на складе и потерю влаги в %.

Количество Ss в 5000 т сульфидного концентрата до его хранения на складе составит: $5000 \cdot 0,204 = 1020$ т. Это количество сульфидной серы должно составить 20,8% концентрата после его хранения на складе, что соответствует $1020 / 0,208 = 4904$ т сульфидного концентрата.

Таким образом, сульфидный концентрат во время хранения на складе потерял содержащуюся в нем влагу

$$100 \cdot (5000 - 4904) / 5000 = 1,92\%.$$

Пример 10. Отход производства – раствор сульфата железа (+3) в количестве 9,5 т упаривают от начальной концентрации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, равной 20 % до конечной концентрации, равной 65%. Упаривание производят с целью сокращения затрат на перевозку продукта. Составить материальный баланс процесса упаривания с учетом 0,2% производственных потерь.

Производственные потери раствора $9500 \cdot 0,002 = 19$ кг
 Количество раствора на упаривание $9500 - 19 = 9481$ кг
 Вес $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в исходном растворе $9481 \cdot 0,2 = 1896$ кг
 Количество упаренного раствора $1896 \cdot 0,65 = 2917$ кг
 Количество упаренной воды $9481 - 2917 = 6564$ кг.

Данные расчёта сводим в таблицу материального баланса (табл.4.3).

Таблица 4.3

Материальный баланс процесса упаривания			
Приход		Расход	
Статьи прихода	кг	Статьи расхода	кг
	9500	Раствор упаренный	2917
В том числе:		В том числе:	
а) вес $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $9500 \cdot 0,2 = 1900$ кг		а) вес $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $9481 \cdot 0,2 = 1896$ кг	
б) вес воды $9500 - 1900 = 7600$ кг		б) вес воды $2917 - 1896 = 1021$ кг	
		Количество упаренной воды	6564
		Производственные потери	19
Итого	9500	Итого	9500

Пример 11. Раствор сернокислой меди CuSO_4 в процессе кристаллизации охлаждается со 100°C до 20°C . Определить количество полученного при этом медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из 1т исходного раствора CuSO_4 , если растворимость сернокислой меди при 100°C равна 42,86%, а при 20°C 17,15%.

Составляем баланс приходной и расходной части процесса кристаллизации.

Приход

Вес CuSO_4 в 1 т исходного раствора $1 \cdot 0,4286 = 0,4286$ т

Расход

а) Вес CuSO_4 в полученном медном купоросе
(мол. вес CuSO_4 159; мол. вес $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 249)

159-М/249

б) Вес CuSO_4 в маточном растворе

0,1715(1- М)

Из уравнения материального баланса

$$0,4286 = 159\text{-М}/249 + 0,1715(1- \text{M})$$

Определяем

$$\text{M} = 0,55\text{т.}$$

Данные расчёта сводим в таблицу материального баланса (табл.4.4).

Таблица 4.4

Материальный баланс процесса кристаллизации			
Приход		Расход	
Статьи прихода	кг	Статьи расхода	кг
Раствор исходный с содержанием CuSO_4 42,68%	1000	Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	550
		Маточный раствор с содержанием CuSO_4 CuSO_4 17,15%	450
Итого	1000	Итого	9500

Пример 12 Какой концентрации и в каком количестве надо взять серную кислоту (или олеум), чтобы при смешении её с 72%-ной азотной кислотой получить 1800 кг смеси состава: 62% H_2SO_4 , 30% HNO_3 и 8% H_2O ?

Смесь (конечный продукт) должна содержать:

Моногидрата H_2SO_41800-0,62 = 1116 кг

Моногидрата HNO_3 1800 0,30 = 540 кг

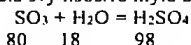
Воды.....1800-0,08 = 144 кг.

Для получения в готовом продукте 540 кг моногидрата HNO_3 необходимо взять 72%-ной азотной кислоты $540/0,72 = 750$ кг. Остальные $1800 - 750 = 1050$ кг приходится на серную кислоту (или олеум).

Вместе с 750 кг 72%-ной азотной кислоты вводится $750-540 = 210$ кг H_2O .

В кислотной смеси должно быть 144 кг воды. Следовательно, с азотной кислотой вводится избыток воды в количестве $210-144 = 66$ кг.

Таким образом, для смешения следует брать олеум (в количестве 1050 кг), для того чтобы свободная SO_3 олеума связала эту избыточную воду по реакции:



На 66 кг избыточной воды потребуется

$$66 \cdot 80/18 = 293 \text{ кг } \text{SO}_3.$$

Значит в 1050 кг олеума должно содержаться 293 кг свободной SO_3 , что составит крепость олеума:

$$293 \cdot 100/1050 = 27,96\%.$$

Пример 13. Какой из железных минералов богаче железом: магнитный железняк Fe_3O_4 , красный железняк Fe_2O_3 , бурый железняк $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, сидерит FeCO_3 или болотная руда $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Каков теоретический расход каждого из этих минералов на 1 т чугуна с содержанием 94% Fe.

Рассчитаем молекулярный вес минералов: Fe_3O_4 231,5; Fe_2O_3 159,7; $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 373,4; FeCO_3 115,9; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 195,7; атомный вес Fe 55,9. Следовательно, в 231,5 кг магнитного железняка содержание железа составит:

$$3 \cdot 55,9 \cdot 100/231,5 = 72,4\%.$$

В красном железняке..... $2 \cdot 55,9 \cdot 100/159,7 = 70,0\%$.

В буром железняке $4 \cdot 55,9 \cdot 100/373,4 = 59,9\%$.

В сидерите $55,9 \cdot 100/115,9 = 48,2\%$.

В болотной руде $2 \cdot 55,9 \cdot 100/195,7 = 57,1\%$.

Рассчитаем, сколько каждого из этих минералов потребуется теоретически для производства 1 т чугуна с содержанием Fe 94%.

Магнитного железняка $94/72,4 = 1,3$ т.

Красного железняка..... $94/70,0 = 1,34$ т.

Бурого железняка $94/59,9 = 1,57$ т.

Сидерита $94/48,2 = 1,95$ т.

Болотной руды $94/57,1 = 1,65$ т.

Пример 14. Негашёная известь содержит 94% CaO , 1,2% CO_2 и 4,8% примесей. Получается негашёная известь путём обжига известняка, содержащего 89% CaCO_3 . Определить расходный коэффициент известняка на 1 т извести указанного состава и степень обжига известняка. CO_2 в негашёной извести получается из-за наличия в ней неразложившейся CaCO_3 , количество карбонатов в которой и определяет степень обжига известняка.

Обжиг известняка протекает при температуре 110-1200°C по реакции



$$\begin{array}{rcccl} 100,1 & 56,1 & 44,0 & & \end{array}$$

Исходя из величины молекулярных весов, можно подсчитать, что для образования 94%-ной CaO , содержащейся в 1 т негашёной извести, потребуется

$$(100,1 \cdot 1/56) \cdot 0,94 = 1,677 \text{ т } \text{CaCO}_3.$$

Кроме того, CaCO_3 содержится в негашёной извести в виде неполного обжига (недопала) в количестве

$$(100,1/44,0) \cdot 0,012 = 0,027 \text{ т.}$$

Таким образом, для производства 1 т негашённой извести всего расходуется CaCO_3 $1,677 + 0,027 = 1,704$ т. При содержании в известняке 89% CaCO_3 расход известняка составит

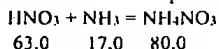
$$1,704/0,89 = 1,91 \text{ т.}$$

Степень обжига известняка определится из соотношения

$$1,677/100/1,704 = 98,4\%.$$

Пример 15. Нитрат аммония получается нейтрализацией 50%-ной азотной кислоты газообразным аммиаком. Рассчитать расход азотной кислоты и аммиака на 1 т нитрата аммония, учитывая, что производственные потери составляют 5%. Определить концентрацию полученного раствора NH_4NO_3 .

Нейтрализация азотной кислоты аммиаком протекает по реакции



Из уравнения реакции следует, что на 1 т NH_4NO_3 потребуется моногидрата HNO_3 $1000 \cdot 63,0/80,0 = 787,5$ кг.

С учётом производственных потерь расход HNO_3 составит:

$$787,5/0,95 = 829 \text{ кг,}$$

или в пересчёте на 50%-ную кислоту

$$829/0,5 = 1658 \text{ кг.}$$

Расход аммиака на 1 т нитрата аммония по реакции равен:

$$1000 \cdot 17/80 = 212,5 \text{ кг}$$

или с учётом производственных потерь расход аммиака составит:

$$212,5/0,95 = 224 \text{ кг.}$$

Всего раствора получится:

$$1658 + 224 = 1882 \text{ кг}$$

в нём содержится $829 + 224 = 1053$ кг NH_4NO_3 .

Концентрация полученного раствора (щёлока) нитрата аммония составит:

$$1053 \cdot 100/1882 = 55,9\%.$$

Пример 16. Рассчитать материальный баланс сернокислотного разложения апатита. Исходные данные: выпуск P_2O_5 – 5880 кг/ч; сырьё – апатитовый концентрат состава, %: P_2O_5 – 39,35; CaO – 47,42; CaF_2 – 6,22; Ce_2O_3 – 0,95; Fe_2O_3 – 0,82; SiO_2 – 1,67; нерастворимый остаток – 3,07; вода – 0,50.

Условия проведения процесса:

- норма серной кислоты – стехиометрическая из расчёта на CaO ;
- коэффициент разложения концентрата – 0,98;
- коэффициент отмывки P_2O_5 из фосфогипса – 0,98;
- коэффициент извлечения P_2O_5 – $0,98 \cdot 0,98 = 0,96$;
- кратность циркуляции пульпы при выщелачивании – 8:1
- количество фтора, перешедшего в газовую фазу – 25%;
- отношение Ж:Т в пульпе – 3:1.

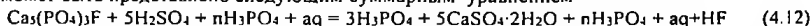
Расход апатитового концентрата составит:

$$5880/0,3965 \cdot 0,96 = 15\,565 \text{ кг/ч.}$$

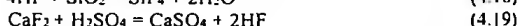
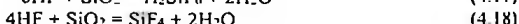
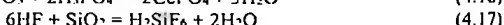
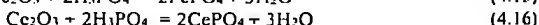
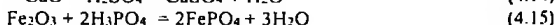
Суммарное количество апатитового концентрата, поступающего на переработку, и содержание в нём отдельных компонентов, приведены ниже:

	Содержание, %	Количество, кг/ч
P ₂ O ₅	39,35	6125
CaO	47,42	7381
CaF ₂	6,22	968
Ce ₂ O ₃	0,95	148
Fe ₂ O ₃	0,82	128
SiO ₂	1,67	260
нерастворимый остаток	3,07	477
вода	0,50	78
Всего:	100,00	15565

Производство фосфорной кислоты методом сернокислотного разложения апатита может быть представлено следующим суммарным уравнением



Так как по представленному уравнению не представляется возможным рассчитать материальный баланс в полном объёме, то составляется ряд балансовых уравнений, по которым и производится расчёт:



В уравнениях (4.17) и (4.18) участвует фтористый водород, образовавшийся по реакции (4.19).

По уравнению (4.13) образуется H₃PO₄

$$6125 \cdot 0,98 \cdot 2 \cdot 98 / 142 = 8285 \text{ кг/ч,}$$

расходуется воды

$$8285 \cdot 3 \cdot 18 / 2 \cdot 98 = 2283 \text{ кг/ч,}$$

где 142, 98, 18 – молекулярные веса P₂O₅, H₃PO₄ и H₂O; 0,98 – коэффициент разложения апатитового концентрата.

По уравнению (4.19) расходуется H₂SO₄

$$7381 \cdot 0,98 \cdot 98 / 56 = 12658 \text{ кг/ч,}$$

образуется CaSO₄

$$12658 \cdot 136 / 98 = 17566 \text{ кг/ч (или } 22 \cdot 216 \text{ в пересчёте на } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O),}$$

образуется воды

$$12658 \cdot 18 / 98 = 2325 \text{ кг/ч,}$$

где 98, 56, 136 – молекулярные веса H₂SO₄, CaO и CaSO₄.

По уравнению (4.19) расходуется H₂SO₄

$$968 \cdot 0,98 \cdot 98 / 78 = 1192 \text{ кг/ч,}$$

образуется CaSO₄

$$1192 \cdot 136 / 98 = 1655 \text{ кг/ч (или } 2093 \text{ кг/ч в пересчёте на } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O),}$$

образуется HF

$$1192 \cdot 2 \cdot 20 / 98 = 486 \text{ кг/ч,}$$

где 98, 78, 136, 20 – молекулярные веса H₂SO₄, CaF₂, CaSO₄, HF.

Всего по уравнениям (4.18) и (4.19) требуется серной кислоты

$$12658 + 1192 = 13 \cdot 850 \text{ кг/ч.}$$

При этом образуется

$$17566 + 1655 = 19221 \text{ кг/ч } \text{CaSO}_4,$$

или $22216 + 2093 = 24309$ кг/ч $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При этом связывается

$24309 - 19221 = 5088$ кг/ч воды.

По уравнению (4.15) расходуется H_3PO_4

$128 \cdot 0,98 \cdot 2 \cdot 98 / 160 = 154$ кг/ч.

образуется FePO_4

$154 \cdot 2 \cdot 151 / 98 \cdot 2 = 237$ кг/ч,

образуется воды

$154 \cdot 3 \cdot 18 / 98 \cdot 2 = 42$ кг/ч.

По уравнению (4.16) расходуется H_3PO_4

$148 \cdot 0,98 \cdot 2 \cdot 98 / 328 = 87$ кг/ч.

образуется CePO_4

$87 \cdot 2 \cdot 235 / 98 \cdot 2 = 208$ кг/ч,

образуется воды

$87 \cdot 3 \cdot 18 / 98 \cdot 2 = 24$ кг/ч.

По уравнениям (4.18) и (4.19), согласно практическим данным, 25% фтора переходит в газовую фазу, из них 20% - в виде SiF_4 и 5% - в виде HF; 75% фтора остаётся в жидкой фазе в виде H_2SiF_6 .

Количество HF, перешедшего в газовую фазу:

в виде SiF_4

$486 \cdot 0,2 = 97$ кг/ч,

в виде HF

$486 \cdot 0,05 = 24$ кг/ч,

всего переходит HF в газовую фазу

$97 + 24 = 121$ кг/ч.

Остаётся HF в жидкой фазе

$486 - 121 = 365$ кг/ч.

По уравнению (4.17) реагирует HF

365 кг/ч,

расходуется SiO_2

$365 \cdot 60 / 6 \cdot 20 = 182$ кг/ч,

образуется H_2SiF_6

$182 \cdot 144 / 60 = 438$ кг/ч,

образуется воды

$182 \cdot 2 \cdot 18 / 60 = 109$ кг/ч.

По уравнению (4.18) реагирует HF

97 кг/ч,

расходуется SiO_2

$97 \cdot 60 / 4 \cdot 20 = 73$ кг/ч,

образуется SiF_4

$73 \cdot 104 / 60 = 126$ кг/ч,

образуется воды

$73 \cdot 2 \cdot 18 / 60 = 44$ кг/ч.

Всего образуется воды по уравнениям (4.14-4.18)

$2325 + 42 + 24 + 109 + 44 = 2544$ кг/ч.

Связывается фосфорной кислоты по уравнениям (4.15) и (4.16)

$154 + 87 = 241$ кг/ч.

остаётся свободной фосфорной кислоты в растворе

$8285 - 241 = 8044$ кг/ч.

По уравнениям (4.16) и (4.19) требуется серной кислоты 13850 кг/ч моногидрата, или $13850/0,92 = 15054$ кг/ч 92%-ной H_2SO_4 , из них воды $15054 - 13850 = 1204$ кг/ч.

С целью получения подвижных пульп с заданным соотношением Ж:Т разложение апатитового концентрата осуществляется 56%-ной серной кислотой, для чего 92%-ная H_2SO_4 предварительно разбавляется водой. Количество 56%-ной серной кислоты составит $13850/0,56 = 24732$ кг/ч,

из них воды

$$24732 - 13850 = 10882 \text{ кг/ч.}$$

Количество воды, которое необходимо подать для разбавления 92%-ной H_2SO_4 до 56% - ной,

$$10882 - 1204 = 9678 \text{ кг/ч.}$$

Баланс воды.

Поступает воды (кг/ч) с серной кислотой 10882, образуется по уравнениям (4.14-4.18) 2544, с апатитовым концентратом 78, всего 13504.

Расходуется воды на образование H_3PO_4 по уравнению (4.13) 2283 кг/ч, остаётся воды в пульпе $13504 - 2283 = 11221$ кг/ч. Из этого количества связывается с $CaSO_4$ 5088 кг/ч, т.е. остаётся свободной воды 6133 кг/ч.

Количество апатитового концентрата, не перешедшего в раствор (недовскрытого), кг/ч:

P_2O_5	$6125 \cdot 0,02 = 123$
CaO	$7381 \cdot 0,02 = 148$
CaF_2	$968 \cdot 0,02 = 19$
Ce_2O_3	$148 \cdot 0,02 = 3$
Fe_2O_3	$128 \cdot 0,02 = 3$
SiO_2	$260 - 9182 + 73 = 5$
Итого	301

Поступает с апатитовым концентратом нерастворимого остатка 477 кг/ч, всего получится остатка в пульпе $301 + 477 = 778$ кг/ч.

Для проверки правильности материального расчёта разложения апатитового концентрата составим баланс по основному компоненту P_2O_5 .

Всего поступает P_2O_5 с апатитовым концентратом 6125 кг/ч. Из этого количества переходит в раствор

$$6125 \cdot 0,98 = 6002 \text{ кг/ч.}$$

Количество P_2O_5 , не перешедший в раствор,

$$6125 - 6002 = 123 \text{ кг/ч.}$$

Из 6002 кг/ч P_2O_5 образуется 8285 кг/ч фосфорной кислоты.

Полученные данные приведены в таблице сводного материального баланса (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Сводный материальный баланс

Приход		Расход	
Статьи прихода	кг/ч	Статьи расхода	кг/ч
Апатитовый концентрат:		Твердая фаза пульпы:	
P_2O_5	6125	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	23309
CaO	7381	$FePO_4$	237
CaF_2	968	$CePO_4$	208
Ce_2O_3	148	H_2SiF_6	438
Fe_2O_3	128	нерастворимый остаток	778
SiO_2	260	Итого твердой фазы	25970
нерастворимый остаток	477	Жидкая фаза пульпы:	

Продолжение табл. 4.5

вода	78	H ₃ PO ₄	8044
Итого	15565	вода	6133
Серная кислота (моногидрат)	13850	Итого жидкой фазы	14177
Вода с серной кислотой	10882	Итого пыли	40147
Итого H ₂ SO ₄ + H ₂ O	24732	Газовая фаза:	
		SiF ₄	126
		HF	24
		Итого газовой фазы	150
Всего	40297	Всего	40297

Расходуется фосфорной кислоты: уходит с гипсом

$$8285 \cdot 0,02 = 166 \text{ кг/ч (или } 120 \text{ кг/ч } P_2O_5),$$

расходуется на образование FePO₄ и CePO₄

$$154 + 87 = 241 \text{ кг/ч (или } 175 \text{ кг/ч } P_2O_5),$$

всего расходуется фосфорной кислоты

$$166 + 241 = 407 \text{ кг/ч (} 120 - 175 \text{ } 295 \text{ кг/ч } P_2O_5).$$

Количество производственной фосфорной кислоты

$$8285 - 407 = 7878 \text{ кг/ч,}$$

или в пересчёте на P₂O₅

$$6002 - 295 = 5707 \text{ кг/ч.}$$

Количество производственной фосфорной кислоты в пересчёте на 32% по P₂O₅

$$5707 \cdot 100/32 = 17834,$$

в том числе воды

$$17834 - 7878 = 9956 \text{ кг/ч.}$$

Таблица 4.6

Сводный материальный баланс по P₂O₅

Приход		Расход	
Статьи прихода	кг/ч	Статьи расхода	кг/ч
С апатитовым концентратом	6125	Переходит в производственную кислоту	5707
		Уходит с гипсом	
		с нерастворимым остатком	123
		в виде солей FePO ₄ и CePO ₄	175
		с жидкой фазой	120
		Итого с гипсом	418
Всего	6125	Всего	6125

4.3. Расчёт технологических показателей обогащения

При обогащении руд образуется два продукта: концентрат и хвосты обогащения. При этом согласно закону сохранения массы

$$M_r = M_k + M_{хв} \quad (4.20)$$

Выход концентрата определяется через соотношение массы концентрата к массе переработанной руды, выраженное в %:

$$\gamma = (M_k/M_r)100, \% \quad (4.21)$$

Извлечение металла в концентрат определяется через отношение массы металла в концентрате к массе металла в исходной руде.

$$E = (M_{\text{эк}}/M_{\text{ср}}) 100, \% \quad (4.22)$$

Основными технологическими показателями обогащения руд являются извлечение металлов в концентрат (E), содержание металла руде (α), содержание металла в концентрате (β), содержание металла в хвостах (ν) выход концентрата (γ) и степень концентрации (обогащения) (K). Эти показатели связаны следующими расчётными формулами.

Количество металла в руде равно сумме его количеств в концентрате и хвостах:

$$100 \cdot \alpha = \gamma \cdot \beta + (100 - \gamma) \cdot \nu. \quad (4.23)$$

Отсюда выход концентрата

$$\gamma = (\alpha - \nu) \cdot 100 / (\beta - \nu), \% \quad (4.24)$$

Извлечение металла в концентрат подсчитывают по формуле

$$E = \gamma \cdot \beta \cdot 100 / \alpha, \% \quad (4.25)$$

Если выход концентрата неизвестен, то

$$E = \beta / \alpha \cdot [(\alpha - \nu) \cdot 100 / (\beta - \nu)], \% \quad (4.26)$$

Содержание твёрдого в 1 м^3 пульпы определяют по формуле

$$T_{\text{в}} = (\rho_{\text{п}} - \rho_{\text{ж}}) d_{\text{тв}} / (d_{\text{тв}} - d_{\text{ж}}), \quad (4.27)$$

где $T_{\text{в}}$ - содержание твёрдого в 1 м^3 пульпы, кг;

$\rho_{\text{п}}$ - плотность пульпы, кг/м^3 ;

$\rho_{\text{ж}}$ - плотность жидкой фазы пульпы, кг/м^3 ;

$d_{\text{тв}}$ - удельный вес твёрдого в пульпе (руды, концентрата, хвостов), кг/м^3 ;

$d_{\text{ж}}$ - удельный вес воды, кг/м^3 .

Пример 1. На обогатительную фабрику поступает 500 т/ч ванадиевой руды с содержанием ванадия 1,2 кг/т. В результате обогащения образуется 400 т хвостов обогащения содержанием ванадия 0,1 кг/т. Рассчитать выход концентрата (%), содержание ванадия в концентрате и извлечение ванадия в концентрат.

Определяем количество концентрата:

$$500 - 400 = 100 \text{ т/ч.}$$

Выход концентрата составит

$$\gamma = (M_{\text{к}}/M_{\text{р}}) 100 = (100/500) \cdot 100 = 20\%$$

Составляем уравнение материального баланса по ванадию:

$$500 \cdot 1,2 = 400 \cdot 0,1 + 100 \cdot V_{\text{к}}$$

Откуда определяем содержание ванадия в концентрате:

$$V_{\text{к}} = (500 \cdot 1,2 - 400 \cdot 0,1) / 100 = 5,6 \text{ кг/т.}$$

Рассчитываем извлечение ванадия в концентрат:

$$E = (100 \cdot 5,6 / 500 \cdot 1,2) \cdot 100 = 93,34\%.$$

Пример 2. На обогатительную фабрику поступает руда с содержанием висмута 3.2%. В результате обогащения образуется концентрат с содержанием висмута 10%. Извлечение висмута в концентрат составляет 82%. рассчитать выход концентрата.

Расчёт ведём по формуле (4.25)

$$82 = \gamma \cdot 10 \cdot 100 / 3.2,$$

откуда

$$\gamma = 82 \cdot 3.2 / 10 = 26.4\%.$$

Пример 3. На обогатительную фабрику поступает цинковая руда с содержанием цинка 1.5%. В результате обогащения получают концентрат с содержанием цинка 20% и хвосты обогащения с содержанием цинка 0.1%. Рассчитать выход концентрата и хвостов.

Расчёт ведём по формуле (4.23)

$$100 - 1.5 = \gamma \cdot 20 + (100 - \gamma) \cdot 0.1,$$

решая уравнение относительно γ , получим

$$19.9 \cdot \gamma = 150 - 10; \gamma = 7.04\%.$$

Выход хвостов составит:

$$100 - 7.04 = 92.96\%.$$

Пример 4. На обогатительную фабрику поступает фосфоритовая руда с содержанием P_2O_5 20%. В результате обогащения получают концентрат с содержанием P_2O_5 50% и хвосты с содержанием P_2O_5 2%. Рассчитать извлечение P_2O_5 в концентрат.

Расчёт ведём по формуле (4.26)

$$E = \beta / \alpha \cdot [(\alpha - \nu) \cdot 100 / (\beta - \nu)] = 50 / 20 \cdot [(20 - 2) \cdot 100 / (50 - 2)] = 93.75\%.$$

Пример 5. На обогатительную фабрику поступает молибденовая руда с содержанием молибдена 0.1%. Содержание молибдена в концентрате составляет 1.6%, содержание молибдена в хвостах 0.02%. Определить выход концентрата.

Расчёт выхода ведём по формуле (4.24)

$$\gamma = (\alpha - \nu) \cdot 100 / (\beta - \nu) = (0.1 - 0.02) \cdot 100 / (1.6 - 0.02) = 1.745\%.$$

Пример 6. Рассчитать Т:Ж пульпы плотностью ρ_n - 1300 кг/м³, если твёрдую фазу пульпы представляет руда с удельным весом d_n = 2900 кг/м³.

Вначале определяем содержание твёрдого в 1 м³ пульпы по формуле (4.27)

$$T_v = (\rho_n - \rho_s) d_n / (d_n - d_s) = (1300 - 1000) \cdot 2900 / (2900 - 1000) = 458 \text{ кг}$$

Содержание жидкой фазы в 1 м³ пульпы составит:

$$Ж = 1300 \text{ кг} - 458 \text{ кг} = 842 \text{ кг}.$$

Соотношение фаз составит:

$$Т:Ж = 458:842 = 1:1.84.$$

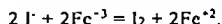
4.4. Окислительно-восстановительные потенциалы

Электродвижущая сила

Для определения направления той или иной реакции окисления-восстановления необходимо найти экстродвижущую силу реакции (ЭДС). Для нахождения ЭДС нужно из величины нормального потенциала окислителя вычесть величину нормального потенциала восстановителя.

$$ЭДС = E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0. \quad (4.28)$$

Пример 1. Пройдет ли реакция между I^- и Fe^{+3} с образованием свободного йода (I_2).
Напишем уравнение предполагаемой окислительно-восстановительной реакции:



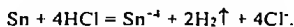
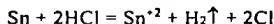
В этой реакции окислителем является Fe^{+3} , а восстановителем I^- . В таблице стандартных окислительно-восстановительных потенциалов находим:

$$E^0_{\text{окисл.}} (E^0_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}) = +0,77 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{восст.}} = +0,5345 \text{ В.}$$

$\text{ЭДС} = 0,771 - 0,5345 = +0,2365$ – величина положительная, следовательно реакция будет протекать.

Пример 2. Протекает ли реакция окисления-восстановления между HCl и металлическим оловом? Возможно окисление олова до 2-х и 4-х валентного состояния по реакциям:



В этих реакциях восстановителем является Sn .

Из нормальных потенциалов (табл. 1.12) находим

$$E^0_{\text{окисл.}} (E^0_{Sn/Sn^{+2}}) = -0,136 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{восст.}} (E^0_{Sn/Sn^{+4}}) = +0,01 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{окисл.}} (2H^+/H_2) = 0$$

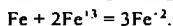
$$\text{ЭДС}_1 = 0 - (-0,136) = +0,136 \text{ В}$$

$$\text{ЭДС}_2 = 0 - (+0,011) = -0,011 \text{ В.}$$

Таким образом, олово будет окисляться до 2^й валентного состояния. Поскольку значение ЭДС положительно только для первой реакции.

Пример 3. Произойдет ли химическая реакция, если в раствор сульфата железа (+3) добавить железных стружек.

Уравнение предполагаемой окислительно-восстановительной реакции



Здесь восстановителем является железо, а окислителем ионы Fe^{+3} . В табл. 1.12 находим

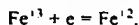
$$E^0_{\text{окисл.}} (Fe^{+3}/Fe^{+2}) = +0,771 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{восст.}} (Fe/Fe^{+2}) = +0,440 \text{ В}$$

$$\text{ЭДС} = +0,771 - (-0,440) = +1,221 \text{ В.}$$

Следовательно, протекание реакции возможно.

Пример 4. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал реакции:



если $[Fe^{+3}] = 0,005$ г-ион/л; $[Fe^{+2}] = 0,1$ г-ион/л, и как изменится E при изменении соотношений

$$\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \frac{1}{10} = 10^{-1} \text{ и } \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \frac{100}{0,1} = 10^3$$

Из табл. 1.12 находим $E^0_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0,771 \text{ В.}$

Пользуясь формулой (1.143), рассчитываем:

$$E = 0,771 + 0,059/\text{г} \frac{0,005}{0,1} = 0,695 \text{ В}$$

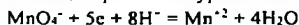
$$E_1 = 0,771 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,771 - 0,059 = 0,712 \text{ В}$$

$$E_2 = 0,771 + 0,059 \lg 10^3 = 0,771 + 0,059 \cdot 3 = 0,948 \text{ В}.$$

С учетом коэффициентов активности $f_{\text{Fe}^{+3}} = 0,08$; $f_{\text{Fe}^{+2}} = 0,33$,

$$E = 0,771 + 0,059 \lg \frac{0,005 \cdot 0,08}{0,1 \cdot 0,33} = 1,409$$

Пример 5. Вычислить E системы, выражаемой уравнением



Если $\text{pH}=1$, а $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ г-ион/л}$

$$E = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

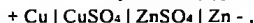
Из табл. 1.12 $E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 = 1,52 \text{ В}$; напомним, что $\text{pH}=1$ соответствует $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ г-ион/л}$.

$$E = 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 \cdot (10^{-1})^8}{1} = 1,43 \text{ В}$$

Нетрудно подсчитать, что увеличение pH системы до $\text{pH} = 2$ и $\text{pH} = 3$, приведет к снижению окислительно-восстановительного потенциала до $E=1,33 \text{ В}$ и $E=0,954 \text{ В}$ соответственно.

На этом примере видно, что, изменяя pH системы, можно уменьшать или увеличивать E , что даст возможность проводить желаемые реакции окисления-восстановления данных ионов в присутствии ионов других окислителей и восстановителей.

Пример 6. Вычислить ЭДС для цепи без учёта диффузионного потенциала:



при температуре 25°C , концентрации CuSO_4 150 г/л, концентрации ZnSO_4 50 г/л, степень диссоциации CuSO_4 $\alpha_1 = 0,25$, для ZnSO_4 $\alpha_2 = 0,42$. Молекулярный вес $\text{CuSO}_4 = 160$; молекулярный вес $\text{ZnSO}_4 = 161,5$.

Рассчитаем концентрацию ионов меди у медного электрода и цинка у цинкового электрода:

$$C_{\text{Cu}} = 0,25 \cdot (150/160) = 0,235 \text{ г-ион/л};$$

$$C_{\text{Zn}} = 0,42 \cdot (50/161,5) = 0,130 \text{ г-ион/л}.$$

Находим нормальный потенциал меди $E_{\text{Cu}}^0 = + 0,34 \text{ В}$ и нормальный потенциал цинка $E_{\text{Zn}}^0 = - 0,76 \text{ В}$. Учитывая, что количество электронов, участвующих в реакции $n = 2$ (валентность меди и цинка), по формуле (1.143 и 1.144) находим

а) потенциал медного электрода в растворе CuSO_4 (потенциал окислителя):

$$E_{\text{Cu}} = + 0,34 + 0,059/2 \cdot \lg 0,235 = + 0,312 \text{ В};$$

б) потенциал цинкового электрода в растворе ZnSO_4 (потенциал восстановителя):

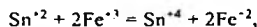
$$E_{\text{Zn}} = - 0,76 + 0,059/2 \cdot \lg 0,130 = - 0,786 \text{ В}.$$

Электродвижущую силу определяем по уравнению (4.1)

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = + 0,312 - (- 0,786) = 1,098 \text{ В}.$$

Ток в цепи идет от Cu к Zn ($E_{\text{Cu}} > E_{\text{Zn}}$), т.е. медь здесь служит положительным, а цинк отрицательным электродом.

Пример 7. Рассчитать константу равновесия для реакции:



Распишем константу равновесия реакции через концентрации:

$$K_p = [\text{Sn}^{+4}] [\text{Fe}^{+2}]^2 / [\text{Sn}^{+2}] [\text{Fe}^{+3}]^2$$

Напишем выражения для окислительно-восстановительных потенциалов пар $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$ и $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$:

$$E(\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}) = 0,15 + 0,058/2 \lg [\text{Sn}^{+4}] / [\text{Sn}^{+2}];$$

$$E(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = 0,77 + 0,058 \lg [\text{Fe}^{+3}]^2 / [\text{Fe}^{+2}]^2$$

Из этих уравнений видно, что по мере увеличения концентраций Sn^{+4} и Fe^{+2} ионов и уменьшения концентраций Sn^{+2} и 2Fe^{+3} ионов в результате течения реакции потенциал первой пары, который был первоначально меньше, должен постепенно увеличиваться а потенциал второй пары - уменьшаться. В конце концов эти потенциалы сравняются.

Но, как известно, переход электронов возможен только при наличии разности потенциалов и должен прекратиться при её исчезновении. Следовательно, при

$$E(\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}) = E(\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2})$$

установится равновесие. Подставляя в это равенство значения E, получим:

$$0,15 + 0,058/2 \lg [\text{Sn}^{+4}] / [\text{Sn}^{+2}] = 0,77 + 0,058 \lg [\text{Fe}^{+3}]^2 / [\text{Fe}^{+2}]^2$$

После несложных преобразований получим

$$\lg \{ [\text{Sn}^{+4}] [\text{Fe}^{+2}]^2 / [\text{Sn}^{+2}] [\text{Fe}^{+3}]^2 \} = (0,77 - 0,15) \cdot 2 / 0,058$$

Так как выражение, стоящее под знаком логарифма, - это константа равновесия рассматриваемой реакции, то:

$$\lg K_p = 21, \text{ откуда } K = 10^{21}.$$

Найденный результат показывает, что в состоянии равновесия произведение концентраций Sn^{+4} и Fe^{+2} в 10^{21} раз превышает произведение концентраций Sn^{+2} и Fe^{+3} .

Пример 8. Произведение растворимости CuCl при 25°C равно $2,29 \cdot 10^{-7}$. Рассчитать стандартный окислительно - восстановительный потенциал для цепи



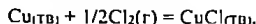
Учитывая, что произведение растворимости

$$P_p = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{Cl}^-] / [\text{CuCl}] = K_p = 2,29 \cdot 10^{-7},$$

используем для расчёта E^0 формулу (4.6)

$$E^0 = 0,0591 \lg K_p = 0,0591 \lg K_p = 0,0591 \cdot (-6,64) = -0,393 \text{ В}.$$

Пример 9. По данным нормальных окислительно- восстановительных потенциалов вычислить изобарно-изотермический потенциал окислительно-восстановительной реакции



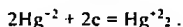
Представим эту реакцию как сумму следующих полуреакций с известными значениями E^0 .

Реакции	E^0 , В
$\text{CuCl}_{(тв)} = \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-$	- 0,393
$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}_{(тв)}$	+ 0,522
Суммарная: $\text{CuCl}_{(тв)} + e = \text{Cu}_{(тв)} + \text{Cl}^-$	+ 0,129
$\text{CuCl}_{(тв)} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_{2(г)} + e$	- 0,129
$1/2\text{Cl}_{2(г)} + e = \text{Cl}^-$	+ 1,358
Суммарная: $\text{Cu}_{(тв)} + 1/2\text{Cl}_{2(г)} = \text{CuCl}_{(тв)}$	+ 1,229

Далее находим изобарно-изотермический потенциал реакции

$$\Delta G = -nF \cdot E^0 = -1 \text{ фарадей} \cdot \text{моль}^{-1} \times 9,56 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{фарадей}^{-1} \times 1,229 \text{ Дж} \cdot \text{Кл}^{-1} / 4,184 \text{ кал} \cdot \text{Дж}^{-1} = -2,83 \cdot 10^4 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 10. По данным нормальных окислительно-восстановительных потенциалов вычислить ЭДС для реакции

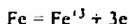


Реакции	n	$E^0, \text{В}$	$n \cdot E^0, \text{В}$
$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{+2} + 2\text{e}$	2	- 0,7986	- 1,5972
$2\text{Hg}^{+2} + 4\text{e} = 2\text{Hg}$	4	+0,854	+3,416
$2\text{Hg}^{+2} + 2\text{e} = \text{Hg}_2^{+2}$	2		$\Sigma + 1,819$

По полученным данным вычисляем ЭДС

$$\text{ЭДС} = 1,819/2 = 0,910 \text{ В}.$$

Пример 11. По данным нормальных окислительно-восстановительных потенциалов вычислить ЭДС для полуреакции

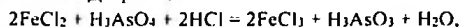


Реакции	n	$E^0, \text{В}$	$n \cdot E^0, \text{В}$
$\text{Fe} = \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}$	2	+ 0,440	+ 0,880
$\text{Fe}^{+2} = \text{Fe}^{+3} + \text{e}$	1	-0,771	-0,771
$\text{Fe} = \text{Fe}^{+3} + 3\text{e}$	3		$3 E^0 = 0,109$

Определяем нормальный потенциал новой полуреакции, и сравниваем с данными таблицы нормальных окислительно-восстановительных потенциалов.

$$E^0 = 0,109/3 = 0,036.$$

Пример 12. Определить ЭДС реакции



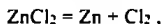
если константа с_р равновесия при температуре 18°C $K_p = 1,46 \cdot 10^{-5}$.

Для расчёта ЭДС реакции определим сначала $\lg K_p = \lg 1,46 \cdot 10^{-5} = -4,84$.

$$\text{ЭДС} = \lg K_p \cdot 2,3RT/n \cdot F = (-4,84 \cdot 2,3 \cdot 8,314 \cdot 291)/2 \cdot 96500 = -0,141 \text{ В}.$$

Полученное значение ЭДС говорит о том, что данная окислительно-восстановительная реакция смещена практически нацело в сторону исходных веществ.

Пример 13. Рассчитать стандартный изобарно-изотермический потенциал реакции электрохимического разложения хлористого цинка



если E цинка в 1N растворе ZnCl_2 при 25°C равен 0,762 В, а хлора 1,358 В.

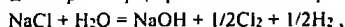
Вначале определяем ЭДС реакции

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл.}} - E_{\text{восст.}} = 1,358 - (-0,762) = +2,120 \text{ В}.$$

Рассчитываем ΔG реакции

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \text{ЭДС} = 2 \cdot 96500 \cdot 2,120 = 409 \ 160 \text{ Дж или } 97 \ 885 \text{ кал}.$$

Пример 14. Рассчитать теоретическую ЭДС (потенциал разложения) хлористого натрия при электролизе его водного раствора, протекающего по реакции

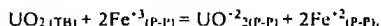


если стандартный изотермический потенциал реакции $\Delta G = -217694 \text{ Дж}$.

Определяем ЭДС разложения водного раствора NaCl

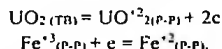
$$\text{ЭДС} = -\Delta G / n \cdot F = -(-217694) / 1 \cdot 96500 = +2,256 \text{ В}.$$

Пример 14. Выщелачивание UO_2 с использованием в качестве окислителя ионов Fe^{+3} протекает по реакции



Рассчитать константу равновесия реакции через её ЭДС.

Представленную реакцию можно представить как сумму двух электродных процессов:



Из табл. 1.12 нормальных окислительно-восстановительных потенциалов находим

$$\begin{aligned}E^0_{\text{окисл.}} (\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) &= +0,771 \text{ В}, \\ E^0_{\text{окисл.}} (\text{UO}_2/\text{UO}_2^{+2}) &= +0,427 \text{ В}.\end{aligned}$$

Учитывая, что ионы Fe^{+3} в реакции выполняют роль окислителя, а $\text{UO}_2(\text{ТВ})$ – роль восстановителя, находим ЭДС реакции:

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл.}} - E^0_{\text{восст.}} = 0,771 - 0,427 = 0,344 \text{ В}.$$

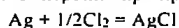
Расчёт константы равновесия ведем по формуле

$$\lg K_R = n \cdot F \cdot \text{ЭДС} / 2,3RT.$$

Подставив значения $n=2$, $F=23050 \text{ кал/В} \cdot \text{г-экв}$, $\text{ЭДС} = 0,344 \text{ В}$, $R = 1,987 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ и $T=298\text{К}$, получим

$$\lg K_R = 11,65; K_R = 4,47 \cdot 10^{11}.$$

Пример 15. Определить изменение энтропии при протекании химической реакции



при давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ и температуре 25°C , если известно, что ЭДС = 1.136 В, тепловой эффект реакции равен – 127,0 кДж/моль. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции в данных условиях? Рассчитать теплоту при обратимом протекании процесса.

Изменение энтропии рабочей системы находим по формуле

$$\Delta S_{\text{раб. сист.}} = (\Delta H + n \cdot F \cdot \text{ЭДС}) / T = (-127000 + 1 \cdot 96 \cdot 500 \cdot 1,136) / 298 = -58,32 \text{ Дж/град}.$$

Чтобы определить направление процесса, необходимо систему изолировать

$$(\Delta S)_{\text{и.в}} = \Delta S_{\text{раб. сист.}} + \Delta S_{\text{окр. ср.}}$$

При необратимом протекании этого процесса окружающая среда должна поглотить + 127,0 кДж, отсюда изменение окружающей среды составит

$$\Delta S_{\text{окр. ср.}} = -\Delta H / T = 127 \, 000 / 298 = 425,9 \text{ Дж/град}.$$

$$(\Delta S)_{\text{и.в}} = \Delta S_{\text{раб. сист.}} + \Delta S_{\text{окр. ср.}} = 425,9 - 58,32 = 367,6 \text{ Дж/град}.$$

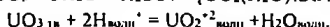
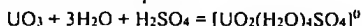
Так как $(\Delta S)_{\text{и.в}} > 0$, то данный процесс протекает необратимо самопроизвольно.

Теплота обратимого процесса определяется по уравнению

$$Q_{\text{обр}} = \Delta H + n \cdot F \cdot \text{ЭДС} = -127,0 + 109,6 = -17,4 \text{ кДж}.$$

4.5. Выщелачивание

Пример 1. Рассчитать изобарно-изотермический потенциал реакции выщелачивания UO_3 серной кислотой. В кислой среде:



Изобарно-изотермический потенциал реакции рассчитаем по формуле:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[UO_2^{+2}]}{[H^+]^2}$$

При $\Delta G^0 = -83,6$ кДж/моль (-20 ккал/моль) и концентрации реагентов $[UO_2^{+2}] = 0,01$ моль и $[H^+] = 0,01$ моль (рН=2), значение $\Delta G = -72,31$ кДж/моль (-17,3 ккал/моль), говорит о высокой полноте протекания реакции.

Пример 2. Определить возможность протекания реакции выщелачивания UO_2 содой. В карбонатной среде процесс выщелачивания UO_2 протекает по реакции:



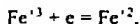
Реакция идет с образованием хорошо растворимого в воде, устойчивого ($K_{уст} = 5,9 \cdot 10^{22}$) комплексного соединения, что свидетельствует о ее благоприятном протекании.

Пример 3. Возможна ли реакция выщелачивания UO_2 разбавленной серной кислотой при нормальных условиях. Из уравнения:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[U^{+4}]}{[H^+]^4}$$

следует, что при $[U^{+4}] = 0,01$ моль и $[H^+] = 0,01$ моль, $\Delta G = +12,54$ кДж/моль (+3 ккал/моль). Значение изобарно-изотермического потенциала имеет положительное значение, следовательно, в этих условиях растворения UO_2 с участием H^+ не происходит.

Пример 4. В процессе выщелачивания урана в качестве окислителя часто используют ионы Fe^{+3} . Вычислить окислительно-восстановительный потенциал реакции:



если $[Fe^{+3}] = 0,005$ г-ион/л; $[Fe^{+2}] = 0,1$ г-ион/л, и как изменится E при изменении соотношений

$$\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \frac{1}{10} = 10^{-1} \text{ и } \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \frac{100}{0,1} = 10^1$$

Окислительно-восстановительные потенциалы зависят от температуры, концентрации окислителя, восстановителя и рН среды.

Для решения воспользуемся уравнением Нернста. Из таблицы нормальных окислительно-восстановительных потенциалов находим $E^0_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = 0,77$ В.

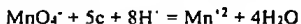
Пользуясь формулой, рассчитываем:

$$E = 0,771 + 0,059/g \frac{0,005}{0,1} = 0,695В$$

$$E_1 = 0,771 + 0,059/g 10^{-1} = 0,771 - 0,059 = 0,712В$$

$$E_2 = 0,771 + 0,059/g 10^1 = 0,771 + 0,059 \cdot 3 = 0,948В$$

Пример 5. В процессе выщелачивания урана в качестве окислителя иногда используют перманганат калия. Вычислить окислительно-восстановительный потенциал реакции, выражаемой уравнением



Если рН=1, а $[MnO_4^-] = [Mn^{+2}] = 1$ г-ион/л

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{+2}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{+2}]}$$

Из таблицы нормальных окислительно-восстановительных потенциалов находим $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,52 \text{ В}$; напомним, что $\text{pH}=1$ соответствует $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ г-ион/л}$.

$$E = 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 \cdot (10^{-1})^8}{1} = 1,43 \text{ В}$$

Нетрудно подсчитать, что увеличение pH системы до $\text{pH} = 2$ и $\text{pH} = 3$, приведет к снижению окислительно-восстановительного потенциала до $E=1,33 \text{ В}$ и $E=0,954 \text{ В}$ соответственно.

На этом примере видно, что, изменяя pH системы, можно уменьшать или увеличивать E , что даст возможность проводить желаемые реакции окисления-восстановления данных ионов в присутствии ионов других окислителей и восстановителей.

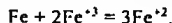
Пример 6. Произойдет ли химическая реакция, если в раствор сульфата железа (+3) добавить железных стружек.

Для определения направления той или иной реакции окисления-восстановления необходимо найти экстродвижущую силу реакции (ЭДС). Для нахождения ЭДС нужно из величины нормального потенциала окислителя вычесть величину нормального потенциала восстановителя.

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл}} - E^0_{\text{восст}}$$

Положительное значение ЭДС указывает на то, что реакция будет протекать.

Уравнение предполагаемой окислительно-восстановительной реакции



Здесь восстановителем является железо, а окислителем ионы Fe^{+3} . Из табл 1 12, нормальных окислительно-восстановительных потенциалов находим

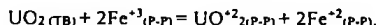
$$E^0_{\text{окисл}} (\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = +0,771 \text{ В},$$

$$E^0_{\text{восст}} (\text{Fe}/\text{Fe}^{+2}) = -0,440 \text{ В},$$

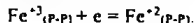
$$\text{ЭДС} = +0,771 - (-0,440) = +1,221 \text{ В}.$$

Следовательно, протекание реакции возможно.

Пример 7. Выщелачивание UO_2 с использованием в качестве окислителя ионов Fe^{+3} протекает по реакции



Рассчитать константу равновесия реакции. Представленную реакцию можно представить как сумму двух электродных процессов:



Из таблицы нормальных окислительно-восстановительных потенциалов находим

$$E^0_{\text{окисл}} (\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}) = +0,771 \text{ В},$$

$$E^0_{\text{окисл}} (\text{UO}_2/\text{UO}_2^{+2}) = +0,427 \text{ В}.$$

Учитывая, что ионы Fe^{+3} в реакции выполняют роль окислителя, а $\text{UO}_2(\text{тв})$ – роль восстановителя, находим ЭДС реакции:

$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{окисл}} - E^0_{\text{восст}} = 0,771 - 0,427 = 0,344 \text{ В}.$$

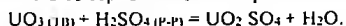
Для расчёта константы равновесия используем формулу

$$\lg K_p = n \cdot F \cdot \text{ЭДС} / 2,3RT.$$

Подставив значения $p=2$, $F=23050$ кал/В·г-экв, $\mathcal{E}DC = 0.344$ В, $R = 1,986$ кал/моль·град и $T=298K$, получим

$$\lg K_p = 11.65; K_p = 4,47 \cdot 10^{11}.$$

Пример 8. Выщелачивание UO_2 серной кислотой протекает по реакции



Рассчитать константу равновесия реакции при $25^\circ C$. Из справочной литературы находим:

Вещество	UO_2SO_4	H_2O	UO_2	H_2SO_4
ΔG^0 , Дж/моль	-1728375	-237130	-1143400	-691279

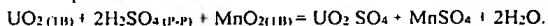
Определяем изобарно-изотермический потенциал (энергию Гиббса) реакции по формуле $\Delta G^0_{реак} = \Delta \Sigma$ (продуктов реакции) - $\Delta \Sigma$ (исходных веществ) = $-1728375 - 237130 - (-1143400 - 691279) = -130836$ Дж/моль.

Из химической термодинамике связь между K_p реакции и ΔG^0 реакции определяется из выражения

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Отсюда $\ln K_p = -(-130836)/8,314 \cdot 298 = 52,8$; $K_p = 8,48 \cdot 10^{22}$.

Пример 9. Выщелачивание UO_2 с использованием в качестве окислителя ипролозита протекает по реакции



Рассчитать константу равновесия реакции. Из справочной литературы находим:

Вещество	UO_2SO_4	H_2O	UO_2	H_2SO_4	MnO_2	$MnSO_4$
ΔG^0 , Дж/моль	-1728375	-237130	-1032900	-691279	466800	956600

Определяем изобарно-изотермический потенциал (энергию Гиббса) реакции по формуле $\Delta G^0_{реак} = \Delta \Sigma$ (продуктов реакции) - $\Delta \Sigma$ (исходных веществ) = $-1728375 - 2 \cdot 237130 - 956600 - (-1032900 - 2 \cdot 691279 - 466800) = -276977$ Дж/моль.

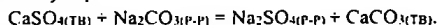
Из химической термодинамики связь между K_p реакции и ΔG^0 реакции определяется из выражения

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

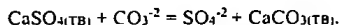
Отсюда

$$\ln K_p = -(-276977)/8,314 \cdot 298 = 111,8; K_p = 3,54 \cdot 10^{48}.$$

Пример 10. Некоторые урановые руды в качестве примеси содержат сульфат кальция. При карбонатном выщелачивании урана из этих руд часть соды будет расходоваться на реакцию с сульфатом кальция:



Определить константу равновесия этой реакции. Представим реакцию в ионном виде:



Произведение растворимости (ПР) твердых продуктов:

$$ПР_{CaSO_4} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$$

$$ПР_{CaCO_3} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}$$

где a – термодинамические активности ионов.

Константу равновесия выразим через известные соотношения, и подставим значения произведений растворимости из справочной литературы:

$$K_p = a_{\text{AgCl}} / a_{\text{AgCl}} = \text{PP}_{\text{CaSO}_4} / \text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 2,37 \cdot 10^{-5} / 9,9 \cdot 10^{-9} = 2,39 \cdot 10^3.$$

Пример 11. Вычислить произведение растворимости (ПР) соли AgCl , зная, что насыщенный раствор этой соли при 25°C содержит $1,86 \cdot 10^{-3}$ г соли в 1 л.

Находим молярную концентрацию насыщенного раствора AgCl . Учитывая, что молярный вес соли равен 143,3, получим:

$$C_{\text{AgCl}} = 1,86 \cdot 10^{-3} / 143,3 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Так как каждая грамм-молекула AgCl даёт при растворении 1 г-ион Ag^+ и 1 г-ион Cl^- , таковы же будут и концентрации этих ионов в насыщенном растворе AgCl . Следовательно,

$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot 1,3 \cdot 10^{-5} = 1,78 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 12. Вычислить произведение растворимости (ПР) соли Ag_2CrO_4 , зная, что насыщенный раствор этой соли при 25°C содержит $2,2 \cdot 10^{-2}$ г соли в 1 л.

Находим молярную концентрацию насыщенного раствора Ag_2CrO_4 . Учитывая, что молярный вес соли равен 331,8, получим:

$$C_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 2,2 \cdot 10^{-2} / 331,8 = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Так как каждая грамм-молекула Ag_2CrO_4 даёт при растворении 2 г-иона Ag^+ и 1 г-ион CrO_4^{2-} , имеем:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л;}$$

$$[\text{Ag}^+] = 6,5 \cdot 10^{-5} \cdot 2 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ г-ион/л.}$$

Следовательно,

$$\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = [1,3 \cdot 10^{-4}]^2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-5} = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

Пример 13. По растворимости CaSO_4 , равной 1 г/л вычислить $\text{PP}_{\text{CaSO}_4}$.

Растворимость CaSO_4 относительно велика, поэтому принимать коэффициенты активности ионов равными единице нельзя. Для нахождения коэффициентов активности подсчитаем прежде всего ионную силу раствора по формуле 1.22. Для этого вычислим сначала молярную концентрацию насыщенного раствора сульфата кальция:

$$C_{\text{CaSO}_4} = 1/136 = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Следовательно

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л.}$$

$$\mu = 1/2 \{ [\text{Ca}^{2+}] \cdot 2^2 + [\text{SO}_4^{2-}] \cdot 2^2 \} = 1/2 [7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 4] = 0,03.$$

Из табл. 1.1 находим коэффициенты активностей:

$$\varphi_{\text{Ca}} = \varphi_{\text{SO}_4} = 0,5.$$

Следовательно

$$\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot \varphi_{\text{Ca}} \cdot \varphi_{\text{SO}_4} = (7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5)^2 = 1,4 \cdot 10^{-5}.$$

Полученный результат отличается от табличного. Это объясняется тем, что табличные данные табл. 1.1 представляют собой средние значения коэффициентов активности.

Пример 14. Вычислить растворимость при 25°C , если его произведение растворимости $\text{ПР} = 6,0 \cdot 10^{-10}$.

Обозначим искомую растворимость (в молях на литр) через x . Эти x моль $\text{Mg}(\text{OH})_2$, перейдя в раствор, создадут в нём следующие концентрации ионов:

$$[\text{Mg}^{2+}] = x; [\text{OH}^-] = 2x.$$

$$\text{откуда } \text{ПР} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^{-}]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 6,0 \cdot 10^{-10}, \\ x = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Учитывая молекулярную массу $\text{Mg}(\text{OH})_2$, равную 58,31, определяем растворимость в г/л:

$$C = 5,3 \cdot 10^{-4} \cdot 58,31 = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/л.}$$

Пример 15. Зная произведение растворимости соли AgBrO_3 , $\text{ПР} = 5,5 \cdot 10^{-5}$, найти растворимость этой соли через активности ионов.

Учитывая, что $\text{ПР} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-]$, и что $[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-]$, находим:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-] = (5,5 \cdot 10^{-5})^{0,5} = 0,007 \text{ г-ион/л.}$$

Определим ионную силу раствора по формуле (4.10)

$$\mu = 1/2 [0,007 \cdot 1^2 + 0,007 \cdot 1^2] = 0,007.$$

Из табл. 4.2 находим:

$$f_{\text{Ag}^+} = f_{\text{BrO}_3^-} = 0,90.$$

Теперь более точно найдем растворимость AgBrO_3 , обозначив её через x и заметив, что $[\text{Ag}^+] = [\text{BrO}_3^-] = x$, имеем:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{BrO}_3^-] \cdot f_{\text{Ag}^+} \cdot f_{\text{BrO}_3^-} = x^2 \cdot 0,90^2 = 5,5 \cdot 10^{-5},$$

откуда $x = 8,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Переходя к растворимости, выраженной в г/л, и учитывая молекулярную массу соли, равную 235,8, получим:

$$C = 8,2 \cdot 10^{-3} \cdot 235,8 = 1,93 \text{ г/л.}$$

Если бы при вычислении растворимости мы не учитывали коэффициентов активности, то вместо найденного значения получили бы

$$C = 7,4 \cdot 10^{-3} \cdot 235,8 = 1,74 \text{ г/л.}$$

Пример 16. Вычислить растворимость BaSO_4 в 0,01 М растворе Na_2SO_4 на основании SO_4^{2-} .

Обозначим искомую растворимость сульфата бария через x . Эти x молей BaSO_4 дадут по x г-ион/л ионов Ba^{2+} и SO_4^{2-} . Но SO_4^{2-} – ионы образуются также в результате диссоциации Na_2SO_4 . Учитывая, что каждая грамм-молекула этой соли даёт 1 г-ион SO_4^{2-} , можно написать:

$$[\text{Ba}^{2+}] = x; [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 + x.$$

Тогда

$$\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = x \cdot (0,01 + x),$$

откуда

$$x = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Растворимость BaSO_4 в воде по справочнику равна $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Таким образом, присутствие 0,01 моль/л Na_2SO_4 должно понизить растворимость BaSO_4 в $1,05 \cdot 10^{-5} : 1,1 \cdot 10^{-8} = 950$ раз.

Пример 17. Сдeлать то же вычисление с учётом коэффициентов активности ионов.

Вычислим ионную силу раствора. Так как растворимость BaSO_4 очень мала, ионная сила определяется только присутствием и концентрацией Na_2SO_4 .

Создаваемые в растворе 0,001 М Na_2SO_4 концентрации ионов равны:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ г-ион/л; } [\text{Na}^+] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион/л.}$$

$$\mu = 1/2 [2 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-2}] = 0,03.$$

Найденной ионной силе отвечают значения коэффициентов активности

$$\varphi_{Ba^{2+}} = \varphi_{SO_4^{2-}} = 0,54 \text{ (табл. 1.1)}.$$

Обозначив искомую растворимость $BaSO_4$ через x , и учитывая решение примера 16, имеем: $x \cdot 0,01 \cdot 0,54^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

$$\text{откуда} \quad x = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Итак, растворимость $BaSO_4$ понижается под влиянием соли с одноименными ионами (SO_4^{2-}), но не в 950 раз, а в 280 раз (по уточненным расчётам через коэффициенты активности).

Пример 18. Вычислить растворимость $BaSO_4$ в 0,1 М растворе KNO_3 .

Определяем ионную силу раствора

$$\mu = 1/2 [0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2] = 0,1.$$

Из табл. 4.2 находим $\varphi_{Ba^{2+}} = \varphi_{SO_4^{2-}} = 0,33$.

Обозначив искомую растворимость $BaSO_4$ через x , имеем:

$$x^2 \cdot 0,33^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}, \text{ откуда } x = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Итак, растворимость $BaSO_4$ в присутствии 0,1 М раствора KNO_3 повышается приблизительно в 3 раза: с $1,05 \cdot 10^{-5}$ до $3,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Пример 19. При выщелачивании определённое значение имеет смачивание материала руды и растворителя. Рассчитайте работу адгезии (свободную энергию поверхности) $А_{ад}$ воды к SiO_2 при 313 К (40°C), если известен краевой угол смачивания

$\Theta = 34^\circ$. Из справочника находим поверхностное натяжение воды на границе жидкость – газ при 313 К (40°C), $\sigma_{ж-г} = 69,55 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

Выражение для работы адгезии через краевой угол смачивания определяется уравнением Дюпре – Юнга

$$А_{ад} = \sigma_{ж-г} (1 + \cos \Theta) = 69,55 \cdot 10^{-3} (1 + \cos 34^\circ) = 69,55 \cdot 10^{-3} (1 + 0,82) = 126,58 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$$

Пример 20. Рассчитать объём реактора для выщелачивания 10 т руды, если плотность пульпы составляет 1300 кг/м^3 . Удельный вес руды $2,9 \text{ т/м}^3$; коэффициент, учитывающий частичное заполнение реактора, $\kappa = 0,8$.

Вначале определяем содержание твёрдого в 1 м^3 пульпы по формуле (3.8)

$$T_v = (\rho_n - \rho_r) d_{rn} / (d_{rn} - d_r) = (1300 - 1000) \cdot 2900 / (2900 - 1000) = 458 \text{ кг/м}^3$$

По формуле (5.1) определяем объём реактора выщелачивания:

$$V = M \cdot (1/T_v \cdot \kappa) = 10/0,458 \cdot 0,8 = 27 \text{ м}^3.$$

4.6. Сорбция

Обменная ёмкость ионообменных смол (далее смол) по сорбируемому элементу (a) выражается в мг/г (г/кг , кг/т) или в мг/мл (г/л , кг/м^3). Перевод одних единиц измерений обменной ёмкости в другие производят с помощью удельного объёма смолы (ρ), который выражается в мл/г (л/кг , $\text{м}^3/\text{т}$).

Перевод производится из соотношений

$$a \text{ (мг/мл)} = a \text{ (мг/г)} / \rho, \quad (4.29)$$

$$a \text{ (мг/г)} = a \text{ (мг/мл)} \cdot \rho. \quad (4.30)$$

Коэффициент концентрирования сорбируемого элемента в смоле (K_k) рассчитывается из соотношения

$$K_k = a_{\text{нас}} / C_{\text{исх}} \quad (4.31)$$

где $a_{\text{нас}}$ – ёмкость насыщенной смолы, г/л;

$C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация сорбируемого элемента в растворе, поступающем на сорбцию, г/л.

Общая высота слоя смолы в колонне определяется из соотношения

$$H_c = h_r + h_{\text{нас}} + h_{\text{рез}} \quad (4.32)$$

где H_c – общая высота слоя смолы в колонне, м;

h_r – высота рабочего слоя смолы, м;

$h_{\text{нас}}$ – высота насыщенного слоя смолы, подлежащего выгрузке из колонны, м;

$h_{\text{рез}}$ – высота резервного слоя смолы, который выполняет роль буфера, м.

Высота рабочего слоя смолы в колонне определяется по формуле

$$h_r = W \cdot \beta \cdot \ln(C_{\text{исх}} / C_{\text{сбр}}), \quad (4.33)$$

где W – линейная скорость протекания раствора через колонну, м/ч;

β – кинетический коэффициент сорбции;

$C_{\text{сбр}}$ – сбросная концентрация сорбируемого элемента в растворах.

Кинетический коэффициент сорбции определяется по формуле

$$\beta = \Delta \tau / K_k, \quad (4.34)$$

где $\Delta \tau$ – время установления фронта равновесных концентраций, определяется из кинетики сорбции, ч.

Высота насыщенного слоя смолы определяется из соотношения

$$h_{\text{нас}} = W_{\Phi} \cdot \tau_{\text{пер}}, \quad (4.35)$$

где W_{Φ} – линейная скорость фронта рабочих концентраций, м/ч;

$\tau_{\text{пер}}$ – период между выгрузкой (загрузкой) смолы в колонне, ч.

В свою очередь линейная скорость фронта рабочих концентраций определяется из соотношения

$$W_{\Phi} = W / K_k, \quad (4.36)$$

Высоту резервного слоя смолы обычно принимают равной

$$h_{\text{рез}} = 0,15 \cdot h_r. \quad (4.37)$$

Перепад давления в колонне или сопротивление слоя сорбента определяют из формулы

$$\Delta P = 0,0125 \cdot H_c \cdot W \quad (4.38)$$

где 0,0125 – эмпирический коэффициент.

Если сопротивление слоя сорбента (ΔP) превышает 2,5 кг/см², то может произойти разрушение зёрен смолы.

Общая единовременная загрузка ($Q_{\text{см}}$) смолы рассчитывается по формуле

$$Q_{\text{см}} = N \cdot H_c \cdot S, \quad (4.39)$$

где N – число сорбционных колонн;

H_c – общая высота слоя смолы в колонне, м;

S – площадь поперечного сечения колонны, м².

При водоподготовке часто используют сорбцию в периодическом режиме с применением двух последовательно работающих колонн. В этом случае при решении задач необходимо учитывать, что время регенерации сорбента ($\tau_{\text{рег}}$) должно быть равно времени прохождения фронта равновесных концентраций высоты $h_{\text{рег}}$:

$$\tau_{\text{рег}} = h_{\text{рег}} / W_{\Phi} \cdot \text{ч.} \quad (4.40)$$

Общая высота слоя смолы в одной колонне (H_c) состоит из высоты рабочего слоя (h_p) и высоты ($h_{\text{рег}}$):

$$H_c = h_p + h_{\text{рег}} \quad (4.41)$$

$$h_{\text{рег}} = W_{\Phi} \cdot \tau_{\text{рег}}, \quad (4.42)$$

где $h_{\text{рег}}$ – условная высота слоя смолы, предусмотренная в качестве «защитного» слоя на время регенерации.

При сорбции металлов из пульпы основной задачей является определение числа ступеней сорбции. Расчёт числа ступеней сорбции можно проводить по формуле

$$n = [\lg(C_{\text{исх}}/C_{\text{сър}})] / \lg m, \quad (4.43)$$

где m – коэффициент снижения содержания сорбируемого элемента в жидкой фазе пульпы при прохождении пульпы через один аппарат сорбции ($m = 1.5 - 2.0$).

Для более точных расчётов рекомендуется использовать следующую формулу

$$n = A \cdot \ln(C_{\text{исх}}/C_{\text{сър}}). \quad (4.44)$$

где A – эмпирический коэффициент, зависящий от коэффициента концентрирования сорбируемого элемента (K_k).

Таблица 4.7

Зависимость коэффициента A от K_k

K_k	25	50	100	250	500	1000	2000
A	2.24	2.27	2.32	2.38	2.50	2.65	2.80

Для определения коэффициента A можно пользоваться данными табл. 4.7 или зависимостями, представленными на рис. 4.1.

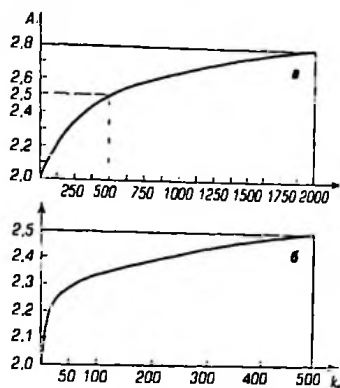


Рис. 4.1. Зависимость коэффициента A от K_k сорбируемого элемента: *а* – для относительно низких концентраций, например, золота, рения и др. *б* – для относительно высоких концентраций, например, урана, молибдена, ванадия и др.

Используя формулу (4.43), можно вычислить концентрацию сорбируемого элемента в жидкой фазе хвостов сорбции при заданном числе ступеней сорбции n :

$$\ln n = \ln C_{\text{исх}} - (n/A). \quad (4.45)$$

Единовременную загрузку сорбента в аппаратах сорбции из пульпы рассчитывают по формуле

$$Q_{\text{см}} = \Delta t_c \cdot V_s, \quad (4.46)$$

где Δt_c – время противоточного контакта смолы с пульпой – рабочее время сорбции, ч;

V_s – скорость противотока смолы по аппаратам сорбции, $\text{м}^3/\text{ч}$,

$$V_s = V_{\text{жф}}(C_{\text{исх}} - C_{\text{свр}})/\Delta a, \quad (4.47)$$

где $V_{\text{жф}}$ – скорость поступления жидкой фазы пульпы на сорбцию, $\text{м}^3/\text{ч}$;

Δa – прирост ёмкости смолы по извлекаемому элементу за время сорбции, $\text{г}/\text{м}^3$.

Как правило, единовременную загрузку смолы выражают в % по отношению к объёму пульпы во всех аппаратах сорбции (Q_n): $\% \text{ загр.} = (Q_{\text{см}}/Q_n) \cdot 100\%$.

При известном удельном расходе смолы, который определяется за период не менее одного года её эксплуатации, можно определить время Θ (ч), в течение которого загруженная первоначально смола израсходуется:

$$\Theta = (\Delta t + t_p) / \alpha \cdot K_{\text{Усл.}} \quad (4.48)$$

где Δt – время противоточного контакта смолы с пульпой – рабочее время сорбции, ч;

t_p – время регенерации смолы, ч;

α – удельный расход смолы, т/т руды;

$K_{\text{Усл.}}$ – условный коэффициент концентрирования сорбируемого элемента,

$$K_{\text{Усл.}} = \Delta a / \Delta C_{\text{ТВ.}}$$

$\Delta C_{\text{ТВ.}}$ – изменение концентрации сорбируемого элемента в руде. $\Delta C_{\text{ТВ.}} = C_{\text{ИСХ.}} - C_{\text{СБР.}}$, г/т.

Число циклов оборота смолы за время её эксплуатации до полного износа определяется из формулы

$$n_{\text{ц}} = 1 / (\Delta t + t_p) \quad (4.49)$$

Средняя ёмкость смолы в аппаратах при сорбции из пульп определяется из соотношения

$$a_{\text{ср}} = a_1 / \ln(C_1 - C_{\text{СБР.}}) \quad (4.50)$$

где a_1 – ёмкость насыщенной смолы, выгружаемой из первого по ходу пульпы аппарата, г/л;

C_1 – концентрация сорбируемого элемента в глухоупаренной пробе первого аппарата, г/т;

$C_{\text{СБР.}}$ – концентрация сорбируемого элемента в глухоупаренной пробе сбросной пульпы, г/т.

Пример1. В результате сорбции урана из модельного серноокислого раствора с $pH=2,0$ и исходной концентрацией урана 0,137 г/л получены следующие значения статической обменной ёмкости (COE) анионитов, г/кг: 78,9 – для А – 560; 77,6 – для А 606; 57,3 – для BD – 706; 59,7 – для АМ; 62,2 – для K62-63 и 54,7 – для А-GY. Рассчитать коэффициент концентрирования урана.

Из справочной литературы находим или экспериментально определяем удельный объем насыщенных смол (л/кг): 2,50 – для А – 560; 2,45 – для А 606; 2,54 – для BD – 706; 2,75 – для АМ; 2,56 – для K62-63 и 2,40 – для А-GY. По формуле (4.39 и 4.40) определяем насыщение смол в (г/л): для А-560 $78,9 \cdot 2,50 = 31,6$; для А 606 $77,6 \cdot 2,45 = 31,7$; для BD – 706 $57,3 \cdot 2,54 = 22,5$; для АМ $59,7 \cdot 2,75 = 21,7$; для K62-63 $62,2 \cdot 2,56 = 24,3$ и для А-GY $54,7 \cdot 2,40 = 22,8$.

По формуле (4.31) определяем коэффициент концентрирования урана для смол: для А-560 $31,6:0,137 = 230,7$; для А – 606 $31,7:0,137 = 231,4$; для BD – 706 $22,5:0,137 = 164,2$, для АМ $21,7:0,137 = 158,4$; для K62-63 $24,3:0,137 = 177,3$ и для А-GY $22,8:0,137 = 166,4$. Заполняем табл. 4.8.

Таблица 4.8

Показатели смол при сорбции урана

Марка смолы	Удельный объём смолы (ρ), л/кг	Насыщение смолы		Коэффициент концентрирования урана, Кк
		г/кг	г/л	
A-560	2,50	78,9	31,6	230,7
A-606	2,45	77,6	31,7	231,4
BD – 706	2,54	57,3	22,5	164,2
AM	2,75	59,7	21,7	158,4
K62-63	2,56	62,2	24,3	177,3
A-GY	2,40	54,7	22,8	166,4

Пример 2. Исходные данные для проектирования цеха сорбции золота из растворов кучного выщелачивания:

- производительность по раствору, $Q_R = 1000 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- исходная концентрация золота в растворе, $C_{\text{исх}} = 0,8 \text{ мг/л}$ ($0,0008 \text{ кг/м}^3$);
- ёмкость насыщенной смолы $a_{\text{нас}} = 1,4 \text{ кг/м}^3$, или при $\rho = 2,6 \text{ м}^3/\text{т}$, $a_{\text{нас}} = 1,4 \text{ кг/м}^3 \cdot 2,6 \text{ м}^3/\text{т} = 3,64 \text{ кг/т}$;
- концентрация золота в растворе после сорбции (маточниках сорбции) - $C_{\text{сфр}} = 0,02 \text{ мг/л}$ ($0,00002 \text{ кг/м}^3$);

- время установления фронта рабочих концентраций, установленное из кинетической кривой сорбции – $\Delta t = 50 \text{ ч}$;

- период между выгрузкой (загрузкой) смолы - $\tau_{\text{пер}} = 48 \text{ ч}$.

Рассчитать высоту слоя сорбента в колонне (H_c), число параллельных колонн, перепад давления в колонне и общую единовременную загрузку смолы.

Рассчитаем коэффициент концентрирования золота из соотношения (4.31)

$$K_k = a_{\text{нас}} / C_{\text{исх}} = 1,4 \text{ кг/м}^3 / 0,0008 \text{ кг/м}^3 = 1750.$$

Для проведения расчетов выбираем колонны типа СНК – 3000 ($D=3 \text{ м}$, $h=1,5 \text{ м}$). Площадь сечения такой колонны составит. $S = 3,14 \cdot 2,25 = 7,065 \text{ м}^2$. Зададимся линейной скоростью раствора, $W = 40 \text{ м/ч}$ рассчитаем число параллельных колонн, необходимых для обеспечения заданной производительности по растворам:

$$N = Q_R / W \cdot S = 1000 / 40 \cdot 7,065 = 3,54 \text{ колонны, принимаем } N = 3.$$

Определяем линейную скорость в каждой колонне:

$$W = Q / 3 \cdot S = 1000 / 3 \cdot 7,065 = 47,18 \text{ м/ч}.$$

Находим h_F из формулы (4.33)

$$h_F = W \cdot \beta \cdot \ln(C_{\text{исх}} / C_{\text{сфр}}) = 47,18 \cdot 0,0286 \cdot \ln(0,8 / 0,02) = 4,98 \text{ м},$$

где β – кинетический коэффициент сорбции – определён из формулы (4.34)

$$\beta = \Delta t / K_k = 50 / 1750 = 0,0286 \text{ ч}.$$

Находим высоту насыщенного слоя смолы из формулы (4.35) $h_{\text{нас}} = W \cdot \tau_{\text{пер}}$, для чего сначала из формулы (4.36) определяем $W_0 = W / K_k = 47,18 / 1750 = 0,027 \text{ м/ч}$. Тогда $h_{\text{нас}} = 0,027 \cdot 48 = 1,3 \text{ м}$.

Определяем высоту резервного слоя смолы из соотношения (4.37)

$$h_{\text{рез}} = 0,15 \cdot h_F = 0,15 \cdot 4,98 = 0,75 \text{ м}.$$

Общая высота слоя смолы в колонне в соответствии с формулой (4.41) составит

$$H_c = h_F + h_{\text{нас}} + h_{\text{рез}} = 4,98 + 1,30 + 0,75 = 7,03 \text{ м}.$$

Для дальнейших расчётов принимаем $H_c = 7,0$ м.

Определяем перепад давления в колонне (или сопротивление слоя сорбента) из формулы (4.38)

$$\Delta P = 0,0125 \cdot H_c \cdot W = 0,0125 \cdot 47,18 \cdot 7,0 = 4,13 \text{ кг/см}^2.$$

Поскольку найденное значение ΔP больше критического, равного $2,5 \text{ кг/см}^2$, то для сокращения ΔP необходимо уменьшить линейную скорость раствора путём увеличения числа сорбционных колонн до $N = 4$. Тогда

$$W = Q_p / N \cdot S = 1000 / 4 \cdot 7,075 = 35,4 \text{ м/ч}.$$

$$h_p = W \cdot \beta \cdot \ln(C_{исх} / C_{сбр}) = 35,4 \cdot 0,0286 \cdot \ln(0,8 / 0,02) = 3,74 \text{ м},$$

$$h_{нас} = W \cdot \tau_{пер} = (W / K_k) \cdot \tau_{пер} = (35,4 \cdot 48) / 1750 = 0,97 \text{ м},$$

$$h_{рез} = 0,15 \cdot h_p = 0,15 \cdot 3,74 = 0,56 \text{ м},$$

$$H_c = h_p + h_{нас} + h_{рез} = 3,74 + 0,97 + 0,56 = 5,27 \text{ м}.$$

Определяем перепад давления в колонне (или сопротивление слоя сорбента) из формулы (4.38)

$$\Delta P = 0,0125 \cdot H_c \cdot W = 0,0125 \cdot 5,27 \cdot 35,4 = 2,32 \text{ кг/см}^2,$$

что ниже критического значения

Таким образом, цех сорбции золота из растворов КВ буде состоять из 4-х колонн СНК – 3000, с площадью сечения колонны $7,065 \text{ м}^2$ и с высотой слоя смолы $H_c = 5,3$ м. Общая единовременная загрузка смолы при этом составит (формула 4.46)

$$Q_{см} = N \cdot H_c \cdot S = 4 \cdot 5,3 \cdot 7,065 = 150 \text{ м}^3.$$

Пример 3. Исходные данные для проектирования цеха сорбции урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания:

- производительность по раствору, $Q_p = 2000 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- исходная концентрация урана в растворе, $C_{исх} = 0,05 \text{ кг/м}^3$;
- ёмкость насыщенной смолы $a_{нас} = 15 \text{ кг/м}^3$, или при $\rho = 2,5 \text{ м}^3/\text{т}$, $a_{нас} = 15 \text{ кг/м}^3 \cdot 2,5 \text{ м}^3/\text{т} = 37,5 \text{ кг/т}$;
- концентрация урана в растворе после сорбции (маточниках сорбции) - $C_{сбр} = 0,005 \text{ кг/м}^3$;
- время установления фронта рабочих концентраций, установленное из кинетической кривой сорбции – $\Delta t = 12 \text{ ч}$;
- период между выгрузкой (загрузкой) смолы - $\tau_{пер} = 8 \text{ ч}$.

Рассчитать высоту слоя сорбента в колонне (H_c), число параллельных колонн, перепад давления в колонне и общую единовременную загрузку смолы.

Рассчитаем коэффициент концентрирования золота из соотношения (4.31)

$$K_k = a_{нас} / C_{исх} = 15 \text{ кг/м}^3 / 0,05 \text{ кг/м}^3 = 300.$$

Для проведения расчётов выбираем колонны типа СНК – 3000 ($D=3$ м, $r=1,5$ м) Площадь сечения такой колонны составит, $S = 3,14 \cdot 2,25 = 7,065 \text{ м}^2$. Зададимся линейной скоростью раствора, $W = 40 \text{ м/ч}$. Рассчитаем число параллельных колонн, необходимых для обеспечения заданной производительности по растворам:

$$N = Q_p / W \cdot S = 2000 / 40 \cdot 7,065 = 7,077 \text{ колонны}.$$

Находим h_p из формулы (4.33)

$$h_p = W \cdot \beta \cdot \ln(C_{исх} / C_{сбр}) = 40 \cdot 0,04 \cdot \ln(0,05 / 0,005) = 3,68 \text{ м},$$

где β – кинетический коэффициент сорбции – определён из формулы (4.34)

$$\beta = \Delta t / K_k = 12 / 300 = 0,04 \text{ ч}.$$

Находим высоту насыщенного слоя смолы из формулы (4.35) $h_{\text{нас}} = W \cdot \tau_{\text{пер}}$, для чего сначала из формулы (4.36) определяем $W_{\phi} = W/K_k = 40/300 = 0,13$ м/ч. Тогда $h_{\text{нас}} = 0,13 \cdot 8 = 1,1$ м

Определяем высоту резервного слоя смолы из соотношения (4.37)

$$h_{\text{рез}} = 0,15 \cdot h_p = 0,15 \cdot 3,68 = 0,55 \text{ м.}$$

Общая высота слоя смолы в колонне в соответствии с формулой (4.41) составит

$$H_c = h_p + h_{\text{нас}} + h_{\text{рез}} = 3,68 + 0,55 + 1,1 = 5,33 \text{ м.}$$

Для дальнейших расчетов принимаем $H_c = 5,3$ м

Определяем перепад давления в колонне (или сопротивление слоя сорбента) из формулы (4.46)

$$\Delta P = 0,0125 \cdot H_c \cdot W = 0,0125 \cdot 5,3 \cdot 40 = 2,6 \text{ кг/см}^2.$$

Поскольку найденное значение ΔP незначительно больше критического, равного $2,5 \text{ кг/см}^2$, рассчитанный перепад давления считается допустимым.

Таким образом, цех сорбции урана из растворов ПВ будет состоять из 7 колонн СНК – 3000, с площадью сечения колонны $7,065 \text{ м}^2$ и с высотой слоя смолы $H_c = 5,3$ м. Общая единовременная загрузка смолы при этом составит (формула 4.39)

$$Q_{\text{см}} = N \cdot H_c \cdot S = 7 \cdot 5,3 \cdot 7,065 = 262 \text{ м}^3.$$

Пример 4. Исходные данные для узла очистки воды, состоящего из двух последовательных колонн

- производительность по воде, $Q_p = 50 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- исходная концентрация сорбируемого элемента в растворе, $C_{\text{исх}} = 0,1 \text{ кг/м}^3$;
- емкость насыщенной смолы $a_{\text{нас}} = 20 \text{ кг/м}^3$, или при $p = 2,5 \text{ м}^3/\text{т}$, $a_{\text{нас}} = 20 \text{ кг/м}^3 \cdot 2,5 \text{ м}^3/\text{т} = 50 \text{ кг/т}$,
- концентрация сорбируемого элемента в растворе после сорбции (маточниках сорбции) - $C_{\text{сбр}} = 0,002 \text{ кг/м}^3$,
- время установления фронта рабочих концентраций, установленное из кинетической кривой сорбции – $\Delta t = 6 \text{ ч}$,
- время регенерации смолы $\tau_{\text{рег}} = 20 \text{ ч}$.

Рассчитать диаметр колонн, высоту слоя сорбента и общую загрузку сорбента в 2 колонны.

Рассчитаем коэффициент концентрирования сорбируемого элемента из соотношения (4.31)

$$K_k = a_{\text{нас}} / C_{\text{исх}} = 20 \text{ кг/м}^3 / 0,1 \text{ кг/м}^3 = 200.$$

Рассчитаем кинетический коэффициент сорбции из формулы (4.34)

$$\beta = \Delta t / K_k = 6/200 = 0,03 \text{ ч}$$

Зададимся линейной скоростью раствора $W = 30 \text{ м/ч}$, и определим диаметр колонн:

$$S = Q_p / W = 50/30 = 1,67 \text{ м}^2.$$

$$D = (4S/\pi)^{0,5} = 1,457 \text{ м.}$$

Принимаем для проектирования $D = 1,5$ м, при этом $S = 1,766 \text{ м}^2$.

Уточняем линейную скорость:

$$W = Q_p / S = 50/1,766 = 28,3 \text{ м/ч.}$$

Определим высоту рабочего слоя сорбции

$$h_p = W \cdot \beta \cdot \ln(C_{\text{исх}}/C_{\text{сбр}}) = 28,3 \cdot 0,03 \cdot \ln(0,1/0,002) = 3,32 \text{ м.}$$

Вычислим высоту «защитного» слоя сорбента на время регенерации по формуле

$$h_{\text{рег}} = W_{\Phi} \cdot \tau_{\text{рег}} = 20 \cdot 0,14 = 2,8 \text{ м,}$$

где $W_{\Phi} = W_{\Phi} = W/K_k = 28,3/200 = 0,14$ (формула 4.36).

По формуле (4.41) находим общую высоту слоя смолы в одной колонне:

$$H_c = h_p + h_{\text{рег}} = 3,32 + 2,8 = 6,12 \text{ м.}$$

Общая загрузка смолы в 2 колонны составит (формула 4.46):

$$Q_{\text{см}} = N \cdot H_c \cdot S = 2 \cdot 6,12 \cdot 1,766 = 21,62 \text{ м}^3.$$

Пример 5. Рассчитать число ступеней сорбции золота из пульпы при $C_{\text{исх}} = 5,0$ мг/л, $C_{\text{сб}} = 0,02$ мг/л, если $m = 1,5$ и $n = 2,0$.

Расчёт ведём по формуле (4.43)

1) $p_1 = [\lg(C_{\text{исх}}/C_{\text{сб}})] / \lg m = [\lg 5,0/0,02] / \lg 1,5 = 2,397/0,176 = 13,6$ (принимаем $p_1 = 14$);

2) $p_2 = [\lg(C_{\text{исх}}/C_{\text{сб}})] / \lg m = [\lg 5,0/0,02] / \lg 2,0 = 2,397/0,301 = 7,9$ (принимаем $p_2 = 8$).

Пример 6. Рассчитать число ступеней сорбции молибдена из пульпы при $C_{\text{исх}} = 95,0$ мг/л, $C_{\text{сб}} = 2$ мг/л. Емкость (насыщение) смолы по молибдену составляет, $a_{\text{нас}} = 23,75$ г/л.

Определяем коэффициент концентрирования молибдена по формуле (4.31)

$$K_k = a_{\text{нас}} / C_{\text{исх}} = 23,75 \text{ г/л} : 0,095 \text{ г/л} = 250.$$

Из табл.4.1 определяем $A = 2,38$. По формуле (4.44) определяем число ступеней сорбции:

$$p = A \cdot \ln(C_{\text{исх}}/C_{\text{сб}}) = 2,38 \cdot \ln(95,0/2,0) = 2,38 \cdot 3,86 = 9,18, \text{ принимаем } p = 9$$

Пример 7. Рассчитать концентрацию ванадия в жидкой фазе сбросной пульпы после $p = 12$ ступеней сорбции, если $C_{\text{исх}} = 0,8$ г/л и $a_{\text{нас}} = 35$ г/л. Определяем коэффициент концентрирования ванадия по формуле (6.5)

$$K_k = a_{\text{нас}} / C_{\text{исх}} = 35,0 \text{ г/л} : 0,8 \text{ г/л} = 43,5.$$

По кривой (6) на рис.4.1 находим $a = 2,28$. Рассчитываем концентрацию ванадия в жидкой фазе пульпы ($p=12$) по формуле (4.45)

$$\ln p_1 = \ln C_{\text{исх}} - (p/A) = \ln 0,8 - (12/2,28) = -0,223 - 5,263 = -5,486,$$

$$C_{\text{сб}} = 0,0041 \text{ г/л.}$$

Если в тех же условиях на сорбцию подавать пульпу с исходным содержанием ванадия в жидкой фазе $C_{\text{исх}} = 1,0$ г/л, то при насыщении смолы $a_{\text{нас}} = 36,5$ г/л ($K_k = 36,5$) коэффициент A снизится до 2,26. В этом случае

$$\ln p_1 = \ln C_{\text{исх}} - (p/A) = \ln 1,0 - (12/2,26) = -5,310,$$

$$C_{\text{сб}} = 0,00494 \text{ г/л.}$$

Пример 8. При противоточной сорбции золота из пульпы имеем:

- смола-анионит АМ-2Б (или аналог А 100/2412);
- исходная концентрация золота в руде $C_{\text{исх}} = 3,0$ г/т;
- сбросная концентрация золота в руде $C_{\text{сб}} = 0,4$ г/т;
- прирост смкости смолы по золоту $\Delta a = 4000$ г/т;
- удельный расход смолы $\alpha = 30$ г/т ($30 \cdot 10^{-6}$ т/т);
- время контакта смолы на сорбции $\Delta t = 250$ ч;
- время регенерации смолы $\tau_r = 150$ ч.

Определить время Θ (ч), в течение которого загруженная первоначально смола израсходуется, и число циклов оборота смолы за время её эксплуатации ($N_{\text{ц}}$).

Время Θ (ч) определяем из формулы (4.48), определив сначала $K_{\text{усл}}$

$$K_{\text{усл}} = \Delta a / \Delta C_{\text{ТВ}} = 4000 \text{ г/т} : (3,0 - 0,4) \text{ г/т} = 1538,46$$

$$\Theta = (\Delta\tau + \tau_r) / \alpha \cdot K_{\text{усл}} = (250 + 150) / 30 \cdot 10^{-6} \cdot 1538,46 = 8667 \text{ ч.}$$

Количество циклов определяем из формулы (4.49)

$$n_{\text{ц}} = \Theta / (\Delta\tau + \tau_r) = 8667 / (250 + 150) = 21,7 \text{ цикла.}$$

Пример 8. При противоточной сорбции молибдена из пульпы имеем:

- смола-анионит АМ;
- исходная концентрация золота в руде $C_{\text{исх}} = 800,0 \text{ г/т}$;
- сбросная концентрация золота в руде $C_{\text{сбр}} = 80, \text{ г/т}$;
- прирост емкости смолы по золоту $\Delta a = 25000 \text{ г/т}$;
- удельный расход смолы $\alpha = 140 \text{ г/т}$ ($140 \cdot 10^{-6} \text{ т/т}$);
- время контакта смолы на сорбции $\Delta\tau = 50 \text{ ч}$;
- время регенерации смолы $\tau_r = 20 \text{ ч}$.

Определить время Θ (ч), в течение которого загруженная первоначально смола израсходуется, и число циклов оборота смолы за время её эксплуатации ($n_{\text{ц}}$).

Время Θ (ч) определяем из формулы (4.48), определив сначала $K_{\text{усл}}$

$$K_{\text{усл}} = \Delta a / \Delta C_{\text{ТВ}} = 25000 \text{ г/т} : (800 - 80) \text{ г/т} = 34,7$$

$$\Theta = (\Delta\tau + \tau_r) / \alpha \cdot K_{\text{усл}} = (50 + 20) / 140 \cdot 10^{-6} \cdot 34,7 = 694,4 \text{ ч.}$$

Количество циклов определяем из формулы (4.49)

$$n_{\text{ц}} = \Theta / (\Delta\tau + \tau_r) = 694,4 / (50 + 20) = 9,9 \text{ цикла}$$

4.7. Экстракция

В соответствии с законом распределения, вещество, добавленное к системе, состоящей из двух ограниченно растворимых жидкостей, например, водной и органической фазами, распределяется между фазами в определенном постоянном при данной температуре соотношении

$$\alpha = a_1 / a_2, \quad (4.51)$$

где α — коэффициент распределения или константа распределения экстрагируемого вещества;

a_1 и a_2 — активности экстрагируемого вещества соответственно в органической и водной фазах ($a = f \cdot C$),

где f — коэффициент активности;

C — концентрация экстрагируемого вещества.

Для разбавленных растворов вместо соотношения активностей можно приближённо пользоваться соотношением концентраций

$$\alpha = C_{\text{ОФ}} / C_{\text{ВФ}}, \quad (4.52)$$

где $C_{\text{ОФ}}$ — концентрация экстрагируемого вещества в органической фазе;

$C_{\text{ВФ}}$ — концентрация экстрагируемого вещества в водной фазе.

Степень экстракции E — процент извлечения в органическую фазу при $O:B = 1:1$ рассчитывается по формуле

$$E = \alpha \cdot 100 / \alpha + 1. \quad (4.53)$$

При разных объёмах водной $V_{\text{вф}}$ и органической $V_{\text{орг}}$ фаз

$$E = \alpha \cdot 100 / \alpha + V_{\text{вф}} / V_{\text{орг}}. \quad (4.54)$$

При совместной экстракции двух или более элементов коэффициент их разделения определяют из соотношения

$$\beta = \alpha_1 / \alpha_2 \quad (4.55)$$

Аналитический метод расчёта количества ступеней экстракции заключается в определении концентрации металла в маточнике второй ступени экстракции по ходу органической фазы по заданной концентрации металла в первой ступени экстракции по ходу органической фазы, т.е. в маточных растворах всего процесса экстракции.

$$C^2_{\text{нф}} = C^1_{\text{нф}} + (V_{\text{орг}} / V_{\text{вф}}) \cdot C^1_{\text{нф}} \cdot \alpha \quad (4.56)$$

Расчёт ведут до тех пор, пока $C_{\text{нф}}$ не станет равной $C_{\text{исх}}$.

При катионнообменной экстракции суммарно распределение иона металла между водной и органической фазами запишется

$$(n + x) \text{RH}_o + \text{M}^{n+}_a = \text{R}_n\text{M} \cdot x \text{RH}_o + n \text{H}^+_a. \quad (4.57)$$

Уравнение изотермы для этого распределения имеет вид

$$\lg \alpha = K - p \cdot \text{pH}. \quad (4.58)$$

где K – константа равновесия экстракции.

Зависимость коэффициента распределения от концентрации экстрагента определяется из соотношения

$$\lg \alpha = K + n \cdot \lg [\text{HA}_o], \quad (4.59)$$

которое представляет собой уравнение прямой в координатах $\lg \alpha$ == f $\lg [\text{HA}_o]$.

Пример 1. При экстракции рения из сернокислых растворов триоктиламином при температуре 20°C, исходной концентрации рения в водной фазе 0,612 мг/л и отношении органической и водной фаз $O:B = 1:1$ получены следующие результаты: равновесная концентрация рения в органической фазе $C_{\text{оф}} = 0,545$ мг/л, в водной фазе $C_{\text{вф}} = 0,067$ мг/л. Определить остаточную (равновесную) концентрацию рения в водной фазе, если при экстракции при тех же условиях равновесная концентрация рения в органической фазе составила $C_{\text{оф}} = 0,765$ мг/л.

Определяем коэффициент распределения рения по формуле (4.52)

$$\alpha = C_{\text{оф}} / C_{\text{вф}} = 0,545 / 0,067 = 8,13.$$

Учитывая, что для данной системы при тех же условиях α – величина постоянная, находим концентрацию рения в водной фазе по формуле

$$C_{\text{вф}} = C_{\text{оф}} / \alpha = 0,765 / 8,13 = 0,094 \text{ мг/л}$$

Пример 2. При экстракции меди из сернокислого ($\text{pH}=1$) раствора 10%-ным раствором диоксима в кетоне при температуре 20°C установлен коэффициент распределения $\alpha = 12,45$. Рассчитать остаточную концентрацию меди в маточниках экстракции.

если объём водной фазы $V_{\text{вф}} = 10$ л, исходная концентрация меди 0,34 г/л и объём органической фазы $V_{\text{оф}} = 2$ л.

Определяем количество меди, поступающей на экстракцию:

$$g_{\text{исх}} = 10 \cdot 0,34 = 3,4 \text{ г.}$$

По формуле (4.54) рассчитываем степень экстракции меди в органическую фазу

$$E = \alpha \cdot 100 / (\alpha + V_{\text{вф}} / V_{\text{орг}}) = 12,45 \cdot 100 / (12,45 + 10 \cdot 2) = 1245 / 17,45 = 71,35 \%$$

Определяем остаточное содержание меди в водной фазе

$$g_{\text{ост}} = 3,4 - 3,4 \cdot 0,7135 = 0,9741 \text{ г.}$$

Остаточная концентрация меди в водной фазе составит

$$C_{\text{ост}} = 0,9741 : 10 = 0,0971 \text{ г/л или } 97,1 \text{ мг/л.}$$

Пример 3. Проводят экстракцию ванадия (+5) и железа (+3) 15%-ным раствором Д2ЭГФК в керосине при температуре 20°C и отношении О:В=1:1. Исходные концентрации металлов в водной фазе, г/л: $V^{+5} = 0,095$ и $Fe^{+3} = 2,41$. Остаточные (равновесные) концентрации металлов в водной фазе, г/л: $V^{+5} = 0,005$ и $Fe^{+3} = 1,88$. Определить коэффициент разделения ванадия и железа при экстракции.

По формуле (4.52) определяем коэффициенты распределения металлов для ванадия: $\alpha_1 = C_{\text{оф}}/C_{\text{вф}} = (0,095 - 0,005)/0,005 = 18,0$;

$$\text{для железа: } \alpha_2 = C_{\text{оф}}/C_{\text{вф}} = (2,41 - 1,88)/1,88 = 0,28.$$

По формуле (4.55) определяем коэффициент разделения ванадия и железа

$$\beta = \alpha_1/\alpha_2 = 18,0 / 0,28 = 64,28.$$

Пример 4. Проводят противоточную экстракцию тория раствором ПАФНК в керосине при температуре 20°C и отношении О В = 1.2. Концентрация тория в исходном растворе $C_{\text{исх}} = 1080,0$ мг/л. Требуемая (заданная) концентрация тория в маточниках экстракции, т.е. после первой ступени по ходу органической фазы, $C^1_{\text{вф}} = 5,0$ мг/л. Рассчитать необходимое число ступеней экстракции, если установленный экспериментально коэффициент распределения тория составляет $\alpha = 10,0$.

Расчёт ведём с использованием формулы (4.56). После второй ступени экстракции по ходу органической фазы:

$$C^2_{\text{вф}} = C^1_{\text{вф}} + (V_{\text{орг}} / V_{\text{вф}}) \cdot C^1_{\text{вф}} \cdot \alpha = 5,0 + (1/2) \cdot 5,0 \cdot 10,0 = 30 \text{ мг/л};$$

После третьей ступени экстракции по ходу органической фазы.

$$C^3_{\text{вф}} = C^2_{\text{вф}} + (V_{\text{орг}} / V_{\text{вф}}) \cdot C^2_{\text{вф}} \cdot \alpha = 30,0 + (1/2) \cdot 30,0 \cdot 10,0 = 180 \text{ мг/л};$$

После четвертой ступени экстракции по ходу органической фазы:

$$C^4_{\text{вф}} = C^3_{\text{вф}} + (V_{\text{орг}} / V_{\text{вф}}) \cdot C^3_{\text{вф}} \cdot \alpha = 180,0 + (1/2) \cdot 180,0 \cdot 10,0 = 1080 \text{ мг/л.}$$

Поскольку $C^4_{\text{вф}} = C_{\text{исх}} = 1080,0$ мг/л, то для достижения заданного значения концентрации тория в маточниках потребуется 4 ступени экстракции.

Пример 5 Проводят экстракцию железа (+3) раствором ПАФНК в керосине при температуре 20°C и отношении О В = 1:1. Экстракцию железа ведут из модельного раствора с концентрацией Fe^{+3} 0,01 М; H_3PO_4 2 М, pH=0,5. Для проведения исследований готовят 5 растворов экстрагента в керосине с концентрацией ПАФНК от 0,1 до 1,0 М. По окончании экстракции проводят разделение фаз в делительной воронке. Определяют концентрацию железа в водной и органической фазах. Рассчитывают коэффициент распределения α . Логарифмируют значения концентраций экстрагента и соответствующие

им значения коэффициентов распределения. Строят зависимость в координатах $\lg \alpha = f \lg[\text{ПАФНК}]$ (рис.4.2).

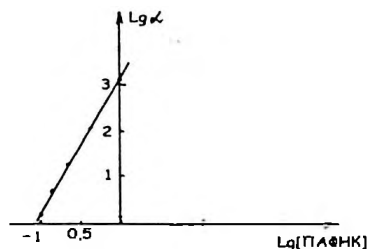
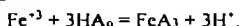


Рис. 4.2. Зависимость логарифма коэффициента распределения железа от логарифма концентрации экстрагента

Из полученного графика определяют $n = \lg \gamma = 3$, откуда делают вывод о том, что экстракция протескаст по уравнению



Определяют $b = K = 3,2$. В заключении вычисляют $\lg K_{\text{ex}} = K - n \cdot \text{pH} = 3,2 - 3 \cdot 0,5 = 1,7$.

4. 8. Электролиз

Физико-химические расчёты процесса электролиза производятся на основе законов Фарадея. Оба закона Фарадея могут быть выражены следующим уравнением

$$M = \text{Экв} \cdot I \cdot \tau / 96500, \quad (4.60)$$

где M – масса вещества, выделившаяся на одном из электродов в процессе электролиза, г;

Экв – эквивалентная масса выделившегося вещества, г;

I – сила тока, А;

τ – время электролиза, ссек;

$I \cdot \tau$ – количество электричества, А·сек = 1 Кл;

96500 – число Фарадея, равное 96500 Кл/г-экв или 23050 кал/В·г-экв или 26,8 А·ч.

Эквивалентная масса выделившегося вещества (Экв, г) определяется из соотношения

$$\text{Экв} = A/n. \quad (4.61)$$

где A – атомная масса, г;

n – валентность.

В расчётах надо иметь в виду, что $1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{сек}$; $1 \text{ А} \cdot \text{ч} = 3600 \text{ Кл}$; $1 \text{ Ф} = 96500/3600 = 26.8 \text{ А} \cdot \text{ч}$, точное значение числа Фарадея составляет $F = 96\,484.52 \pm 0.038 \text{ Кл/г-экв}$.

В практике электролиза количество выделившегося из электролита вещества всегда меньше, чем получится по уравнению (4.60). Поэтому о степени использования подаваемого на электролиз количества электричества судят по коэффициенту использования тока или, что то же, *по выходу по току* (η). Последний представляет собой отношение практически полученного количества продукта при электролизе к теоретически вычисленному количеству его по уравнению (4.60):

$$\eta = (M_{\text{ПРАКТ}}/M_{\text{ТЕОР}}) \cdot 100\%. \quad (4.62)$$

Расход электроэнергии (работа электроэнергии) при электролизе определяется из соотношения

$$\mathcal{E} = I \cdot U \cdot \tau \quad (4.63)$$

где $\mathcal{E}$ – расход электроэнергии (работа электроэнергии), Дж или Вт · с;

U – напряжение, В.

Электрическая мощность определяется из соотношения

$$N = \mathcal{E}/\tau \quad (4.64)$$

Сила тока в цепи определится

$$I = N/U \quad (4.65)$$

Пример 1. Рассчитать 1 г-экв катионов металлов (эквивалентную массу выделившегося вещества, (Экв, г) в следующих электролитах: AgNO_3 , CuCl , CuSO_4 , FeSO_4 и FeCl_3 .

Для $\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}^+$: Экв = $A/n = 107.87/1 = 107.87 \text{ г}$.

Для $\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}^+$: Экв = $A/n = 63.5/1 = 63.5 \text{ г}$.

Для $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{+2}$: Экв = $A/n = 63.5/2 = 31.75 \text{ г}$.

Для $\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}^{+2}$: Экв = $A/n = 55.9/2 = 27.95 \text{ г}$.

Для $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}^{+3}$: Экв = $A/n = 55.9/3 = 18.64 \text{ г}$.

Пример 2. Через раствор медного купороса (CuSO_4) в течение 1 ч проходит ток силой в 1.5 А . Определить массу меди, выделившуюся на катоде, если выход по току составляет 83% .

Определяем теоретическую массу меди, выделившуюся на катоде, по уравнению (4.60):

$$M_{\text{ТЕОР}} = 31.75 \cdot 1.5 \cdot 3600 / 96500 = 1.78 \text{ г Cu}.$$

Определяем практическую массу меди, выделившуюся на катоде, по уравнению (4.62):

$$M_{\text{ПРАКТ}} = (M_{\text{ТЕОР}} \cdot \eta) / 100 = (1.78 \cdot 83) / 100 = 1.47 \text{ г Cu}.$$

Пример 3. Постоянный ток, поступающий от батареи напряжением $U = 6.0 \text{ В}$ в течение 30 мин выделил из раствора AgNO_3 0.38 г Ag . Подсчитать: а) сколько кулонов

электричества проходило через электролит; б) какая сила тока была при этом в электролите; в) сколько джоулей энергии израсходовано батареей для этого процесса.

Из уравнения (4.60) определяем количество электричества:

$$I \cdot \tau = M \cdot 96500 / \Sigma_{\text{эв}} = 0.38 \cdot 96500 / 107.87 = 340 \text{ А} \cdot \text{сек} = 340 \text{ Кл}$$

Определяем силу тока

$$I = 340 / 30 \cdot 60 = 0.189 \text{ А}$$

Определяем расход электроэнергии по формуле (4.63):

$$\Sigma = I \cdot \tau \cdot U = 0.189 \cdot 30 \cdot 60 \cdot 6 = 2060 \text{ Дж.}$$

Пример 4. Определить заряд одновалентного иона, равный заряду электрона.

Для определения заряда одновалентного иона, равного заряду электрона, необходимо число Фарадея поделить на число Авагадро (Ав) (число атомов в г – атоме или число молекул в г – молекуле).

$$e = F / \text{Ав} = 96500 / 6.022035 \cdot 10^{23} = 1.6021913 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 4.803249 \cdot 10^{-10} \text{ ед. кол. эл. СГС}$$

Пример 5. При прохождении 1 Кл электричества (1А·сек) через растворы AgNO_3 , CuSO_4 и H_2SO_4 на катоде выделяется соответственно 1,118 мг серебра, 0,3293 мг меди и 0,010446 мг водорода. Определить для каждого случая число Фарадея, убедившись, что это постоянная величина. Число Фарадея находим из формулы (4.60)

$$\text{для } \text{Ag}^+: F = \Sigma_{\text{эв}} \cdot I \cdot \tau / M = 107870 \cdot 1 / 0.0011180 = 96484 \text{ Кл/г-эв};$$

$$\text{для } \text{Cu}^{+2}: F = \Sigma_{\text{эв}} \cdot I \cdot \tau / M = 31,77 \cdot 1 / 0.0003293 = 96481 \text{ Кл/г-эв};$$

$$\text{для } \text{H}^+: F = \Sigma_{\text{эв}} \cdot I \cdot \tau / M = 1,00797 \cdot 1 / 0.00010466 = 96494 \text{ Кл/г-эв}$$

Пример 6. Определить расход электроэнергии на получение $M = 1 \text{ т}$ меди, если выход по току равен $\eta = 96\%$. Напряжение у ванны составляет $U = 0,25 \text{ В}$.

Эквивалентная масса меди $\Sigma_{\text{эв}} = A / n = 63,5 : 2 = 31,8 \text{ г}$. Из формулы (4.60) находим количество электричества, которое надо затратить на 1 т меди

$$I \cdot \tau = M \cdot 96500 / \Sigma_{\text{эв}} = 1000 \cdot 1000 \cdot 96500 / 31,8 = 3,04 \cdot 10^9 \text{ А} \cdot \text{с (Кл)}.$$

С учётом выхода по току фактическое количество электричества составит

$$I \cdot \tau = 3,04 \cdot 10^9 \cdot 0,96 = 3,16 \cdot 10^9 \text{ К.}$$

Расход электроэнергии (работа электроэнергии) составит

$$\Sigma = I \cdot \tau \cdot U = 3,16 \cdot 10^9 \cdot 0,25 = 7,93 \cdot 10^8 \text{ Дж (или Вт} \cdot \text{с)}$$

Пересчитаем расход электроэнергии на кВт·ч

$$\Sigma = 7,93 \cdot 10^8 / 1000 \cdot 3600 = 220 \text{ кВт} \cdot \text{ч.}$$

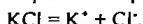
Если производительность электролизёра равна, например, 100 т/сутки, то мощность генератора должна быть не меньше

$$W = (100 : 24) \cdot 220 = 916,7 \text{ кВт.}$$

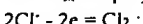
Пример 7. Определить расход электроэнергии (работу электроэнергии) на получение 1 кг бертолетовой соли KClO_3 методом электролиза KCl , если напряжение при котором ведётся электролиз составляет 5 В и выход по току $\eta = 90\%$.

Схематически процесс электролиза KCl можно изобразить следующим образом.

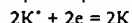
Первичный процесс:

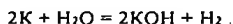


на аноде образуется хлор, который растворяется в электролите

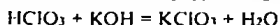
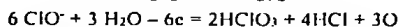
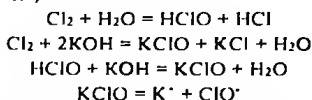


на катоде образуется калий, который растворяется в воде с выделением водорода





Вторичный процесс (у анода):



Как видно из представленных уравнений, количество электронов, участвующих в процессе $n = 6$. Отсюда эквивалентный вес $KClO_3$ $\Delta_{\text{экв}} = \text{Мол}/n = 122,6:6 = 20,43$, где Мол - молекулярный вес бертолетовой соли.

Из формулы (4.60) находим количество электричества, которое надо затратить на разложение 1 кг (1000г) бертолетовой соли

$$I \cdot \tau = M \cdot 96500 / \Delta_{\text{экв}} = 1000 \cdot 96500 / 20,43 = 4,723 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{с (К)}.$$

С учётом выхода по току фактическое количество электричества составит

$$I \cdot \tau = 4,723 \cdot 10^6 : 0,90 = 5,247 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{с (К)}.$$

Расход электроэнергии (работа электроэнергии) составит

$$\mathcal{E} = I \cdot \tau \cdot U = 5,247 \cdot 10^6 \cdot 5 = 26,25 \cdot 10^6 \text{ Вт} \cdot \text{с (Дж)}.$$

Пересчитаем расход электроэнергии на кВт·ч

$$\mathcal{E} = 26,25 \cdot 10^6 / 1000 \cdot 3600 = 7,3 \text{ кВт} \cdot \text{ч}.$$

Пример 8. Необходимо получить 400 кг электролизной меди в сутки. Напряжение на клеммах каждого электролизёра составляет 0,25 В. Определить требуемую электрическую мощность и силу тока в цепи, если напряжение электрогенератора составляет 15 В, а выход по току 90%. Определить число электролизёров.

Если напряжение электрогенератора равно 15 В, а напряжение у каждой ванны равно 0,25 В, то последовательно можно соединить

$$n = 15 / 0,25 = 60 \text{ электролизёров}.$$

Из формулы (4.60) находим количество электричества, которое надо затратить на получение 400 кг (400·1000г) рафинированной меди

$$I \cdot \tau = M \cdot 96500 / \Delta_{\text{экв}} = 400 \cdot 1000 \cdot 96500 / 31,8 = 12,14 \cdot 10^8 \text{ А} \cdot \text{с (К)}.$$

С учётом выхода по току фактическое количество электричества составит

$$I \cdot \tau = 12,14 \cdot 10^8 : 0,90 = 13,5 \cdot 10^8 \text{ А} \cdot \text{с (К)}.$$

Расход электроэнергии (работа электроэнергии) составит

$$\mathcal{E} = I \cdot \tau \cdot U = 13,5 \cdot 10^8 \cdot 0,25 = 3,375 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{с (Дж)}.$$

Пересчитаем расход электроэнергии на кВт·ч

$$\mathcal{E} = 3,375 \cdot 10^8 / 1000 \cdot 3600 = 94 \text{ кВт} \cdot \text{ч}.$$

Мощность электрогенератора без учёта КПД передачи электроэнергии от генератора к электролизёрам составит из соотношения (4.64)

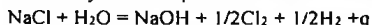
$$N = \mathcal{E} / t = 94 / 24 = 3,92 \text{ кВт}.$$

Сила тока в цепи определится из соотношения (4.65)

$$I = N / U = 3920 / 15 = 260 \text{ А}.$$

Пример 9 Необходимо определить теоретическую ЭДС (т.е. минимальное напряжение), а отсюда и теоретический расход электроэнергии для получения 1 кг хлора методом электролитического разложения NaCl на щёлочь и хлор.

По закону Гесса определим общий тепловой эффект этого процесса:



Из справочника находим тепловой эффект соединений, участвующих в реакции для NaCl $\Delta H^\circ = 96\,400$ кал; для H_2O $\Delta H^\circ = 63\,380$ кал; для NaOH $\Delta H^\circ = 112\,700$ кал; для Cl_2 и H_2 $\Delta H^\circ = 0$.

$$q = 112\,700 - (96\,400 + 63\,380) = -52\,080 \text{ кал.}$$

Таким образом, для разложения 1 г-мол (или 58,5 г) NaCl необходимо затратить 52 080 кал тепла. При этом образуется 35,5 г хлора, 1,0 г водорода и 40,0 г щёлочи. Учитывая, что 1 кал = 4,18 Дж, $q = 52\,080 \cdot 4,18 = 217\,700$ Дж (Вт·сек или А·В·сек).

Для 1 кг хлора (1000 г) по пропорции расход электроэнергии составит

$$\Sigma = (1000 \cdot 217\,700) : 35,5 = 6,13 \cdot 10^6 \text{ Дж (Вт·сек).}$$

Пересчитаем расход электроэнергии на кВт·ч

$$\Sigma = 6,13 \cdot 10^6 / 1000 \cdot 3600 = 1,7 \text{ кВт·ч на 1 кг Cl}_2.$$

Учитывая, что для разложения 1 г-экв (в данном случае 1 г-экв = 1 г-моль) необходимо затратить 96 500 Кл (А·сек) количества электричества, определяем теоретическую ЭДС (т.е. минимальное напряжение)

$$\text{ЭДС (U)} = q/F = 217\,700/96\,500 = 2,26 \text{ В.}$$

Пример 10. Необходимо покрыть металлический катод, площадь которого составляет, $S = 100 \text{ см}^2$, никелем слоем, $h = 0,3 \text{ мм}$. Плотность никеля равна $\rho = 9,0 \text{ г/см}^3$. Сколько времени (τ) требуется пропускать ток силой $I = 3 \text{ А}$, если 10% тока теряется в аппарате.

Определим массу никеля, необходимую для покрытия катода:

$$M = S h \rho = 100 \cdot 0,03 \cdot 9,0 = 27 \text{ г.}$$

Определим эквивалентную массу никеля:

$$\text{Экв} = A/n = 58,6/2 = 29,3$$

По закону Фарадея (4.60) найдём необходимое количество электричества:

$$I \cdot \tau = M \cdot 96500 / \text{Экв} = 29,3 \cdot 96500 / 29,3 = 88800 \text{ Кл.}$$

При силе тока $I = 3 \text{ А}$ время электролиза составляет:

$$\tau = 88800/3 = 29600 \text{ с.}$$

С учётом 10%-ных потерь время составит:

$$\tau = 29600 \cdot 100/90 = 32800 \text{ с} = 9 \text{ ч } 8 \text{ мин.}$$

4.9. Тепловые расчёты

4.9.1. Теплоёмкость

Теплоёмкостью данного тела называется количество тепла, необходимое для нагревания единицы массы его на 1° .

Истинная теплоёмкость (C_S) определяется из соотношения

$$C_S = dQ/dt, \quad (4.66)$$

где dQ – бесконечно малое количество тепла, затраченное на нагревание единицы массы тела;

dt – бесконечно малое повышение температуры тела.

Если количество тепла относится к 1 г (в кал или Дж) или 1 кг (в ккал или Кдж) вещества, то теплоёмкость называется истинной удельной теплоёмкостью (c); если же к 1 молю вещества, то теплоёмкость называется истинной молекулярной теплоёмкостью (C).

Средней теплоёмкостью (C_{cp}) называется количество тепла, которое необходимо для повышения температуры единицы массы тела на 1° в температурном интервале $t_2 - t_1$:

$$C_{cp} = Q / (t_2 - t_1). \quad (4.67)$$

В справочных таблицах C_{cp} даётся с указанием этого интервала температур.

Теплоёмкость почти всех тел зависит от температуры. Эта зависимость на основании экспериментальных данных имеет вид:

истинная удельная теплоёмкость:

$$c = a + bT + cT^2, \quad (4.68)$$

истинная молекулярная (или молярная) теплоёмкость

$$C = a_1 + b_1T + c_1T^2, \quad (4.69)$$

где a и a_1 , b и b_1 , c и c_1 – эмпирические коэффициенты:

T – температура, при которой определяют значение теплоёмкости вещества, $^\circ\text{K}$.

Размерности теплоёмкостей:

удельной $c = \text{кал/г} \cdot \text{град}$ или $\text{Дж/г} \cdot \text{град}$;

молярной (или молярная или атомная) $C = \text{кал/моль} \cdot \text{град}$ или $\text{Дж/моль} \cdot \text{град}$.

Напомним, что 1 кал = 4.184 Дж.

Среднее значение удельной теплоёмкости определяется из соотношения

$$c = a + b/2 (T_2 + T_1) + c/3 (T_2^2 + T_1T_2 + T_1^2). \quad (4.70)$$

Среднее значение молекулярной теплоёмкости от температуры определяется из соотношения:

$$C_{cp} = a_1 + b_1/2 (T_2 + T_1) + c_1/3 (T_2^2 + T_1T_2 + T_1^2). \quad (4.71)$$

Теплоёмкость смесей, если между составляющими этих смесей не происходит химического взаимодействия, подчиняется свойствам аддитивности, т.е. её можно подсчитывать, пользуясь правилами смешения:

$$C = 1/100(a_0C_1 + b_0C_2 + \dots), \quad (4.72)$$

где a_0, b_0 – процентное содержание отдельного компонента в смеси:

C_1, C_2 – соответствующие удельные теплоёмкости.

При вычислении теплоёмкости твёрдых тел наиболее употребительной является эмпирическая формула

$$C_{\text{тв}} = \sum p \cdot C_i, \quad (4.73)$$

где p – доля элемента, входящего в соединение;

C_i – соответствующая теплоёмкость данного элемента.

Учитывая, что теплоёмкость является функцией температуры, для расчёта количества теплоты используют уравнение

$$\Delta H = n[a(T_2 - T_1) + 1/2b((T_2^2 - T_1^2) + c(T_2 - T_1)/T_1 T_2)], \quad (4.74)$$

где n – количество молей вещества.

Пример 1. Определить значение средней молекулярной теплоёмкости аммиака в интервале температур от 27 до 127°C ($T_1 = 300^\circ \text{K}$, $T_2 = 400^\circ \text{K}$), если зависимость истинной его теплоёмкости от температуры описывается уравнением

$$C_p = 5,92 + 0,8963 \cdot 10^{-2} T - 1,764 \cdot 10^{-4} T^2.$$

Решение. Пользуясь уравнением (4.71), находим:

$$C_{\text{ср}} = a_1 + b_1/2 (T_2 + T_1) + c_1/3 (T_2^2 + T_1 T_2 + T_1^2) = 5,92 + [(0,8963 \cdot 10^{-2}/2)(400+300) - [(1,764 \cdot 10^{-4})/3](400^2 + 300 \cdot 400 + 300^2)] = 8,84 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Пример 2. Истинная молекулярная теплоёмкость азота выражается уравнением

$$C = 6,30 + 0,001819T + 0,345 \cdot 10^{-4} T^2$$

Рассчитать значение молекулярной теплоёмкости азота при температуре 123°C ($T = 400^\circ \text{K}$).

Решение. Пользуясь представленным выражением, находим

$$C_{123} = 6,30 + 0,001819 \cdot 400 + 0,345 \cdot 10^{-4} \cdot 400^2 = 7,082 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Пример 3. Подсчитать теплоёмкость азотно-водородной смеси состава (по объёму): 75 % H_2 и 25 % N_2 , если теплоёмкость азота равна 6,80, а водорода 6,91 ккал/моль·град.

Решение. Пользуясь уравнением (4.72), получим:

$$C = 1/100(a_0 C_1 + b_0 C_2) = 0,25 \cdot 6,80 + 0,75 \cdot 6,91 = 6,88 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}.$$

Пример 4. Подсчитать теплоёмкость железной руды, имеющей состав по весу: 7,5% влаги, 84,1% Fe_2O_3 , 8,4 % SiO_2 , если теплоёмкость воды 1,0; Fe_2O_3 0,146, а SiO_2 0,278 ккал/кг·град.

Решение. Согласно уравнения (4.72), получим:

$$C = 1/100(a_1 C_1 + b_2 C_2 + c_3 C_3) = 0,075 \cdot 1,0 + 0,841 \cdot 0,146 + 0,084 \cdot 0,278 = 0,221 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}.$$

Пример 5. Подсчитать молекулярную теплоёмкость медного колчедана (халькопирита).

Решение. Химическая формула халькопирита CuFeS_2 . Из справочника выписываем удельные теплоёмкости элементов, входящих в халькопирит: $C_{\text{Cu}} = 0,094$; $C_{\text{Fe}} = 0,11$; $C_{\text{S}} = 0,168$ ккал/кг·град. Определяем атомные теплоёмкости этих элементов: $C_{\text{Cu}} = 0,094 \cdot 63,54 = 6,0$ ккал/кг-атом·град; $C_{\text{Fe}} = 0,11 \cdot 55,9 = 6,1$ ккал/кг-атом·град; $C_{\text{S}} = 0,168 \cdot 32 = 5,4$ ккал/кг-атом·град. С учётом количества атомов элементов, входящих в CuFeS_2 , определяем молекулярную теплоёмкость халькопирита:

$$C_{\text{CuFeS}_2} = 1 \cdot 6,0 + 1 \cdot 6,1 + 2 \cdot 5,4 = 23,9 \text{ ккал/моль} \cdot \text{град}.$$

Пример 6. Подсчитать удельную теплоёмкость латуни, состоящей из 60% Cu и 40% Zn . Решение. Из справочника выписываем удельные теплоёмкости элементов, входящих в

сплав латуни: $C_{Cu} = 0,094$; $C_{Zn} = 0,0907$ ккал/кг·град. По формуле (4.73) определяем удельную теплоёмкость латуни:

$$C_{\text{тв}} = \sum n \cdot C_i = 0,6 \cdot 0,0910 + 0,4 \cdot 0,0907 = 0,0909 \text{ ккал/кг·град.}$$

Пример 7. Подсчитать удельную теплоёмкость сплава, состоящего из 50,7% Вi, 25,0% Рb, 10,1% Сd и 14,2% Sn.

Решение. В справочнике находим удельные теплоёмкости элементов, входящих в сплав. По формуле (4.74) определяем удельную теплоёмкость сплава

$$C_{\text{тв}} = \sum n \cdot C_i = 0,507 \cdot 0,0303 + 0,25 \cdot 0,0297 + 0,101 \cdot 0,0555 + 0,142 \cdot 0,0496 = 0,0354 \text{ ккал/кг·град.}$$

Пример 8. Определить количество теплоты, поглощённое при нагревании 1 кг корунда ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) от 298 до 1000°K, если его молярная теплоёмкость в этом интервале температур выражается уравнением

$$C_p = 115 + 12,8 \cdot 10^{-3} T - 35,4 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж/моль·град.}$$

Решение. Из уравнения (4.74) находим

$$\Delta H = n[a(T_2 - T_1) + 1/2b(T_2^2 - T_1^2) + c(T_2 - T_1)/T_1 T_2] = 1000/102[115(1000 - 298) + 1/2 \cdot 12,8 \cdot 10^{-3}(1000^2 - 298^2) - 35,4 \cdot 10^{-5}(1000 - 298)/298 \cdot 1000] = 766 \text{ 000 Дж или } 183253,58 \text{ кал.}$$

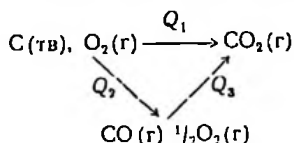
4.9.2. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса

Тепловой эффект реакции (ΔH) показывает, сколько при данной температуре выделяется или поглощается тела в результате того или иного химического взаимодействия веществ.

Согласно закону Гесса, тепловой эффект реакции любого химического процесса зависит только от начального и конечного состояния веществ, принимающих участие в реакции, а не от промежуточных стадий, т.е. не зависит от пути, по которому идёт этот процесс.

Пользуясь законом Гесса можно подсчитать тепловой эффект какой угодно сложной химической реакции. Для этого по справочным данным находят теплоту образования реагирующих веществ и продуктов реакции, а затем при помощи обычных математических действий над найденными значениями Q приходят к равенству химической реакции, для которой подсчитывается тепловой эффект.

Тепловой эффект реакции может быть определён по закону Гесса методом термохимических схем. Например, реакцию образования CO_2 из С и O_2 можно провести через промежуточную стадию образования CO :

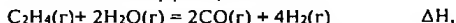


Отсюда согласно закону Гесса

$$Q_1 = Q_2 + Q_3.$$

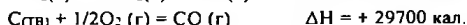
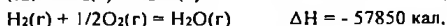
Термохимические уравнения реакций – это уравнения, в которых около символов химических соединений указываются агрегатные состояния этих соединений и в правой части уравнения указываются численные значения тепловых эффектов.

Пример 1. Рассчитать тепловой эффект реакции



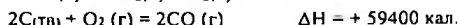
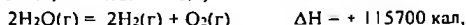
через стандартные теплоты образования всех химических соединений, входящих в данное уравнение реакций (C_2H_4 , H_2O и CO).

Из справочной литературы находим стандартные теплоты образования:

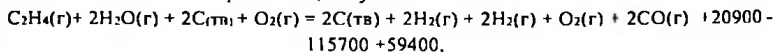


Проведём некоторые алгебраические преобразования с этими равенствами.

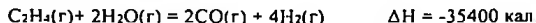
Ввиду того, что в уравнение химической реакции, для которой подсчитывается величина ΔH , входит по 2 моля H_2O и CO , то уравнения образования этих веществ умножим на 2. Соединения, которые находятся в левой части уравнения (C_2H_4 и H_2O) перенесём в левую часть, поменяв знак соответствующей ΔH на противоположный. В результате получим:



Сложив почленно эти равенства, получим:

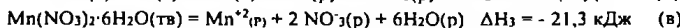


или, после сокращения подобных членов:

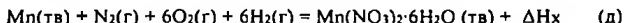


Таким образом в результате протекания реакции поглощается 35400 кал тепла – реакция эндотермическая.

Пример 2. Рассчитать теплоту образования $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ из элементов при стандартных условиях по термохимическим уравнениям:

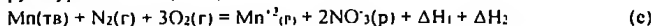


Решение. Составляем термохимическое уравнение образования $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O(тв)$ из простых веществ:

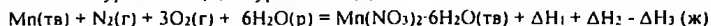


Для определения теплового эффекта ΔH_x реакции производим соответствующие алгебраические действия с термохимическими уравнениями, чтобы получить искомое уравнение. Аналогичные алгебраические действия производим и с тепловыми эффектами.

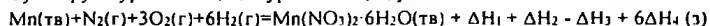
Суммируем уравнения (а) и (б):



Вычитаем уравнение (в) из уравнения (с):



Суммируем уравнение (ж) и уравнение (г), умноженное на 6:



отсюда $\Delta\text{H}_x = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_3 + 6\Delta\text{H}_4 = -227,7 - 409,4 + 21,3 - 1715,0 = -2330,8 \text{ кДж}$.

4.9.3. Расчёт тепловых эффектов химических реакций по стандартным теплотам образования или сгорания химических соединений

Из закона Гесса вытекают два следствия:

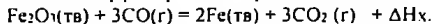
1) тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ:

$$\Delta\text{H} = \sum \text{п} \cdot \Delta\text{H}_{\text{прод}} - \sum \text{п} \cdot \Delta\text{H}_{\text{исх}}; \quad (4.75)$$

2) тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ реакции и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta\text{H} = \sum \text{п} \cdot \Delta\text{H}_{\text{исх}}^{\text{сгор}} - \sum \text{п} \cdot \Delta\text{H}_{\text{прод}}^{\text{сгор}}. \quad (4.76)$$

Пример 1 Вычислить тепловой эффект реакции при 25°C:



Решение. Из справочника находим теплоты образования веществ при 25°C:

для $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв})$ $\Delta\text{H}_1 = -821,32 \text{ кДж/моль}$;

для $\text{CO}(\text{г})$ $\Delta\text{H}_2 = -110,5 \text{ кДж/моль}$;

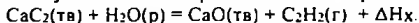
для $\text{Fe}(\text{тв})$ $\Delta\text{H}_3 = 0,0 \text{ кДж/моль}$;

для $\text{CO}_2(\text{г})$ $\Delta\text{H}_4 = -393,51 \text{ кДж/моль}$.

Согласно уравнению (4.75) искомый тепловой эффект реакции равен

$$\Delta\text{H}_x = \sum \text{п} \cdot \Delta\text{H}_{\text{прод}} - \sum \text{п} \cdot \Delta\text{H}_{\text{исх}} = [-3 \cdot 393,51 + 2 \cdot 0,0] - [-821,32 + (-3 \cdot 110,5)] = -27,71 \text{ кДж}.$$

Пример 2. Какое количество тепла выделяется при образовании 1 м³ ацетилена (при нормальных условиях) при получении его из карбида кальция по реакции



Решение. Из справочника находим теплоты образования веществ при 25°C:

для $\text{CaC}_2(\text{тв})$ $\Delta\text{H}_1 = +14\,100 \text{ ккал/кг-моль}$;

для $\text{H}_2\text{O(р)}$ $\Delta\text{H}_2 = +57\,850 \text{ ккал/кг-моль}$;

для CaO(тв) $\Delta\text{H}_3 = +152\,100 \text{ ккал/кг-моль}$;

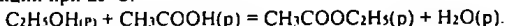
для $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$ $\Delta\text{H}_4 = -54\,800 \text{ ккал/кг-моль}$.

Согласно уравнению (4.75) искомый тепловой эффект реакции равен

$$\Delta\text{H}_x = \sum \text{п} \cdot \Delta\text{H}_{\text{прод}} - \sum \text{п} \cdot \Delta\text{H}_{\text{исх}} = [152\,100 + (-54\,800)] - [57\,850 + 14\,100] = 25350 \text{ ккал/кг-моль}.$$

Поскольку 1 кг-моль ацетилена при нормальных условиях занимает объём 22,4 м³, то при образовании 1 м³ ацетилена выделится $\Delta\text{H}_x = 25350/22,4 = 1\,131 \text{ ккал/м}^3 \text{ тепла}$.

Пример 3. Пользуясь стандартными теплотами сгорания соединений, вычислить тепловой эффект реакции при 25°C:



Решение. Из справочника находим теплоты сгорания веществ при 25°C:

для $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{p})$ $\Delta H_1 = -2254,2 \text{ кДж/моль};$

для $\text{H}_2\text{O}(\text{p})$ $\Delta H_2 = 0,0 \text{ кДж/моль};$

для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{p})$ $\Delta H_3 = -1366,9 \text{ кДж/моль};$

для $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{p})$ $\Delta H_4 = -873,8 \text{ кДж/моль}.$

Согласно уравнению (4.76) искомым тепловой эффект реакции равен

$$\Delta H = \sum \nu \cdot \Delta H^{\text{исх}}_{\text{сгор}} - \sum \nu \cdot \Delta H^{\text{прод}}_{\text{сгор}} = [-1366,9 + (-873,8)] - [-2254,2 + 0,0] = 13,5 \text{ кДж/моль}.$$

4.9.4. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры (закон Кирхгофа)

Уравнение Кирхгофа в интегральной форме имеет вид

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p \Delta T \quad (4.77)$$

Зависимость теплоёмкости от температуры $C_p = f(T)$ выражается в виде одного из двух эмпирических степенных рядов (14.3 и 14.3 а).

Отсюда

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}. \quad (4.78)$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выражается соотношением

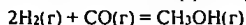
$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + 1/2 \Delta bT^2 + 1/3 \Delta cT^3 - \Delta c'/T. \quad (4.79)$$

где ΔH_0 – постоянная интегрирования, которая определяется по полученному опытному тепловому эффекту при одной какой-либо температуре.

В интервале температур от T_1 до T_2 справедливо следующее соотношение

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a(T_2 - T_1) + 1/2 \Delta b(T_2^2 - T_1^2) + 1/3 \Delta c(T_2^3 - T_1^3) - \Delta c'(1/T_1 - 1/T_2). \quad (4.80)$$

Пример 1. Определить зависимость теплового эффекта реакции



от температуры при постоянном давлении, если стандартные теплоты образования (справочные данные) равны: для H_2 $\Delta H = 0,0 \text{ кДж/моль};$ для $\text{CO}(\text{г})$ $\Delta H = -110,5 \text{ кДж/моль};$ для $\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ $\Delta H = -201,2 \text{ кДж/моль}.$ зависимость молярной теплоёмкости вещества от температуры описывается следующими уравнениями:

$$\text{для } \text{H}_2: \quad C_p = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

$$\text{для } \text{CO}: \quad C_p = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град};$$

$$\text{для } \text{CH}_3\text{OH} \quad C_p = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3}T - 3,104 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{град}.$$

Определяем ΔC_p :

$$\Delta a = 15,28 - 28,41 - 2 \cdot 27,28 = -67,69;$$

$$\Delta b = 105,2 \cdot 10^{-3} - 4,10 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 3,26 \cdot 10^{-3} = 94,58 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = -31,04 \cdot 10^{-6};$$

$$\text{отсюда } \Delta C_p = -67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3}T - 31,04 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Определяем тепловой эффект реакции при стандартных условиях для температуры

298K.

$\Delta H_{\text{зж}} = \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{исх}} = -201,2 - [-110,5 + 0,0] = -90,7 \text{ кДж или } -90700 \text{ Дж.}$
Выражаем тепловой эффект, как функцию температуры.

$$\Delta H = \Delta H_0 - 67,69T + 94,58/2 \cdot 10^{-3} T^2 - 31,04/3 \cdot 10^{-6} T^3.$$

Определяем ΔH_0 по значению $\Delta H = -90700 \text{ Дж}$ при 298K :

$$\Delta H_0 = -90700 + 67,69 \cdot 298 - 94,58/2 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 + 31,04/3 \cdot 10^{-6} \cdot 298^3 = -74540 \text{ Дж.}$$

Отсюда находим ΔH от температуры

$$\Delta H = -74540 - 67,69T + 94,58/2 \cdot 10^{-3} T^2 - 31,94/3 \cdot 10^{-6} T^3.$$

Определяем ΔH при 500K :

$$\Delta H_{500} = -74540 - 67,69 \cdot 500 + 94,58/2 \cdot 10^{-3} \cdot 500^2 - 31,94/3 \cdot 10^{-6} \cdot 500^3 = -97,75 \text{ кДж.}$$

4.10. Обжиг

Под процессом обжига понимают нагревание руд или концентратов до температуры, при которой ещё не наблюдается плавление исходного материала, но происходит весьма интенсивное изменение химического состава рудной массы за счёт протекания реакций в желательном для технолога направлении.

Обжиг широко используется для получения извести из известняка и доломита, получения связующих из глин, в производстве обожжённого гипса, для получения Mn_2O_3 из карбоната марганца, удаления избытка летучих веществ и т.д.

Если обжиг осуществляют в атмосфере воздуха или кислорода, он носит название *окислительный обжиг*.

Для расчёта производительности вращающейся обжиговой печи предложено следующее уравнение:

$$Q_p = K \cdot L \cdot D^2/3, \quad (4.81)$$

где Q_p – производительность печи, т продукта/сутки;

K – коэффициент, зависящий от свойств загруженного материала;

L – длина печи, м;

D – диаметр печи, м.

Время прохождения материала во вращающейся обжиговой печи рекомендовано определять по уравнению:

$$\tau = 0,19 \cdot L / n \cdot \alpha \cdot D. \quad (4.82)$$

где τ – время прохождения материала в обжиговой печи, мин;

L – длина печи, м;

D – внутренний диаметр печи, м;

α – наклон печи, м/м.

Пример 1. Определить длину вращающейся обжиговой печи для обжига известняка. Производительность по известняку составляет 200 т/ч . Диаметр печи принять равным $1,8 \text{ м}$, $K = 1,06$.

При обжиге известняка протекает реакция



Определяем выход готового продукта $\text{CaO} = (200 \cdot 56) : 100 = 112 \text{ т/ч}$.

Из формулы (4.81 и 4.82) определяем длину печи

$$Q_{\text{п}} = K \cdot L \cdot D / 3$$

$$L = 3Q_{\text{п}} / K \cdot D^2 = 3 \cdot 112 / 1,06 \cdot 1,8^2 = 97,8 \text{ м}.$$

Пример 2. Определить длину вращающейся обжиговой печи для получения пигмента титана, если по данным исследований время получения пигмента составляет 2 ч (120 мин).

Для решения задачи из справочной литературы находим, что наклон вращающейся обжиговой печи находится в пределах, $\alpha = 20\text{-}60 \text{ мм/м} = (2\text{-}6) \cdot 10^{-2} \text{ м/м}$. Принимаем $\alpha = 4 \cdot 10^{-2} \text{ м/м}$. Для получения пигментов рекомендуется скорость вращения печи регулировать в пределах $n = 0,9\text{-}1,0 \text{ об/мин}$ (принимаем $n = 0,9 \text{ об/мин}$). Диаметр печи принимаем равным, $D = 3 \text{ м}$. Для расчёта длины печи используем формулу (4.82):

$$L = \tau \cdot n \cdot \alpha \cdot D / 0,19 = 120 \cdot 0,9 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \cdot 3 / 0,19 = 68 \text{ м}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа. – 1979.
2. Ерёмин В.В., Каргов С.И. и др. Основы физической химии. – М.: Экзамен. – 2005.
3. Воробьёв Н.К. Гольцшмидт В.А., Карапетянц М.Х. Практикум по физической химии. – Л.: Химия. – 1952.
4. Павлов А.С., Столяров А.А. Практикум по физической химии. – Тверь. – 2004.
5. Евстратова К.И., Беляев А.П., Чухнов А.С. Расчётный практикум по физической химии. – Санкт-Петербург. – 2006.
6. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия. – 1974.
7. Бесков С.Д. Техно-химические расчёты. – М.: Госхимиздат, 1950.
8. Картушинская А.И., Лельчук Х.А., Стромберг А.Г. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высшая школа, 1973.
9. Лабовиц Л., Арнс Дж. Задачи по физической химии с решениями. – М.: Мир, 1972.
10. Петухов О.Ф., Истомина В.П., Руднев С.В., Хасанов А.С. Уран. – Ташкент: Turon zamin ziyo, 2015.
11. Петухов О.Ф., Хасанов А.С. Металлургия радиоактивных металлов. – Ташкент: Muharrir. – 2011.
12. Колпакова Н.А., Анисимова Л.Н. и др. Сборник задач по электрохимии. – М.: Высшая школа, 2003.
13. Дыбина П.В., Соловьёва А.С., Вишняк Ю.И. Расчёты по технологии неорганических веществ. – М.: Высшая школа. – 1967.
14. Петухов О.Ф., Санакулов К.С., Хасанов А.С. и Мустакимов О.М. Окислительно-восстановительные процессы в металлургии. – Ташкент: Истиклол нури. – 2013.
15. Перри Дж. Справочник химика. – Л.: Химия. – 1969. Т.2. – С. 253-255.
16. Алексеев В.Н. Курс качественного химического анализа. – М.: Химия. – 1973.
17. Санакулов К. Разработка биокolloидной технологии обезвреживания цианидов в хвостовых пульпах золотонизвлекательных фабрик, диссертация на соискания ученой степени к.т.н. Ташкент 2001г.
18. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидро-металлургических процессов. – Алма-ата.: Издательство АН. – 1986.
19. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия. – 1982.
20. Григоров О.Н., Тихомолова К.П., Фридрихсберг Д.А. и др. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. – Л.: Химия. – 1964.
21. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия. – 1975.
22. Воюцкий С.С., Панич Р.М. Практику по коллоидной химии и электронной микроскопии. – М.: Химия. – 1974.
23. Медведев П.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Госсельхозиздат. – 1957.
24. Агафонова Е.И., Карпенко П.Г., Рябина Л.В. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высшая школа. – 1985.
25. Баранова В.И., Бирик Е.Е. и др. Расчёты и задачи по коллоидной химии. – М.: Высшая школа. – 1989.
26. Зимон А.Д. Занимательная коллоидная химия. – М.: – Агар. – 2002.
27. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. – М.: – Агар. – 2001.
28. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия. – М.: – Химия. – 2000.
29. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. – М.: Химия. – 1975.

Утверждено к печати Научно-техническим советом
Навоийского государственного горного инситута
Протокол № 1/3 Д от 27.08.2021г.

Петухов О.Ф., Санакулов К., Шарафутдинов У.З.

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
для металлургических специальностей
(теория – практикум – расчеты)

Учебное пособие

Редактор: Жилыева О.Б.
Тех. редактор: Хамидов А.А., Туйсва Ш.К.
Дизайнер: Содиков И.Ю.

Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman».
Печать офсетная. Офсетная бумага. Услов. Печ. Л. 24,75.
Тираж: 300 шт. Заказ № 1606.

Отпечатано в типографии ГУ «ФОНД НГМК»
г. Навои, ул. Южная, 25