

ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ

Лекція 1 – Загальна характеристика розчинів. Ідеальні розчини. Закон Рауля.

План лекції

1. Розчини, загальна характеристика. Способи вираження складу розчинів. Термодинаміка утворення розчинів.
2. Ідеальні розчини. Закон Рауля, його наслідки.

1. Розчини, загальна характеристика. Способи вираження складу розчинів. Термодинаміка утворення розчинів.

Питання теорії розчинів займають важливе місце у металургії. Утворення розчинів може суттєво впливати на напрямок та умови проходження реакцій.

Фізико-хімічні та хімічні процеси, що відбуваються у процесі виробництва чавуну, сталі, кольорових металів та сплавів – це реакції у високотемпературних розчинах. Розплавлені чавун, сталь є рідкими розчинами різних елементів у залізі. Розплавлені шлаки доменних, сталє-плавильних печей являються розчинами оксидів.

Розчин – це фізично однорідна система, що складається з двох або більшої кількості компонентів, вміст яких може змінюватися у широких межах.

Розчин складається з розчинника та розчинених речовин. **Розчинником** вважають той компонент, що міститься у надлишку або зберігає свій агрегатний стан після утворення розчину.

Розчини займають проміжне положення між хімічними сполуками та механічними сумішами. Від механічних сумішей вони відрізняються більшою однорідністю та існуванням сил хімічної взаємодії між частками компонентів розчину. Наявність такої взаємодії підтверджується виділенням або поглинанням тепла при утворенні розчинів, а також зміною об'єму розчину порівняно до суми об'ємів вихідних компонентів. На відміну від справжніх хімічних сполук сили взаємодії між молекулами та іонами у розчинах слабкіші, а сполуки, що існують у розчинах, не мають постійного складу.

При розчиненні речовини одночасно відбуваються два процеси:

1. Подрібнення речовини до молекул або іонів. Цей процес супроводжується поглинанням тепла, яке витрачається на руйнування кристалів або дисоціацію молекул на іони. $\Delta H_{\text{подр.}} > 0$.

2. Взаємодія розчинених часток з молекулами розчинника – **сольватація**. Цей процес самодовільний, супроводжується виділенням тепла. $\Delta H_{\text{вз.}} < 0$.

У цілому теплота розчинення $\Delta H_{\text{розч.}}$ дорівнює :

$$\Delta H_{\text{розч.}} = \Delta H_{\text{подр.}} + \Delta H_{\text{вз.}}$$

і може бути як негативною, так і позитивною, залежно від того, яка зі складових переважає.

Розчинність речовин з утворенням істинних розчинів у більшості випадків є обмеженою. У певній кількості розчинника за певної температури розчиняється точно визначена кількість речовини.

Розчинність (L) визначається як концентрація насиченого розчину ($C_{н.р.}$) і дорівнює константі рівноваги процесу утворення насиченого розчину при даній температурі.

$$L = C_{н.р.} = K_{рівн.}$$

Насиченим є розчин, який знаходиться у стані рівноваги з кристалами розчиненої речовини або з газом над його розчином.

Оскільки розчинення є рівноважний процес, то залежність розчинності речовини від температури при сталому тиску підкоряється рівнянню ізобари:

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H_{розч.}}{RT^2} \quad (1.1)$$

Згідно з ним, якщо утворення розчину супроводжується виділенням тепла ($\Delta H_{розч.} < 0$), розчинність речовини зі збільшенням температури буде зменшуватися. Якщо процес розчинення йде з поглинанням тепла, то при збільшенні температури розчинність речовини зростатиме.

Класифікація розчинів

Існує кілька різновидів класифікації розчинів за різними ознаками.

За агрегатним станом розчинів їх розділяють на :

- газові;
- рідкі;
- тверді.

За ступенем дисперсності (роздрібненості) розчиненої речовини :

- істинні розчини (розмір часток у розчині $1 \div 10 \text{ \AA}$);
- колоїдні розчини (розмір часток $10 \div 1000 \text{ \AA}$);
- крупнодисперсні суміші (розмір часток більше 1000 \AA).

За ступенем насиченості:

- ненасичені ($C < C_{нас.}$);
- насичені ($C \approx C_{нас.}$);
- пересичені ($C > C_{нас.}$)

За ступенем розбавлення :

- розбавлені ($C \rightarrow 0$);
- концентровані ($C \gg 0$).

За агрегатним станом розчинника та розчиненої речовини :

№ п/п	Агрегатний стан розчиненої речовини	Агрегатний стан розчинника	Позначення розчину	Приклад
1.	газ	газ	г/г	Доменний газ
2.	газ	рідкий	г/р	CO ₂ у воді
3.	газ	твердий	г/тв	N ₂ , H ₂ у металах
4.	рідкий	газ	р/г	туман
5.	рідкий	рідкий	р/р	H ₂ SO ₄ у воді
6.	рідкий	твердий	р/тв	Hg в Cu
7.	твердий	газ	тв/г	Дим, пил
8.	твердий	рідкий	тв/р	NaCl у воді
9.	твердий	твердий	тв/тв	Сплави металів

За ступенем взаємодії між частками розчинника та розчиненої речовини у розчині :

- ідеальні (сили взаємодії між різними молекулами та іонами однакові);
- реальні (сили взаємодії між різними молекулами та іонами неоднакові).

Теорії утворення розчинів

Фізична теорія утворення розчинів була висунута наприкінці XIX в. вченими Вант-Гоффом, Арреніусом, Оствальдом.

Згідно з нею, розчини розглядалися як механічні суміші часток розчинника та розчиненої речовини, між якими не існує хімічної взаємодії. Відбувається просто рівномірний розподіл молекул розчиненої речовини у середовищі розчинника.

Залежність властивостей розчину від його складу має лінійний характер (рис.1.1).

Фізична теорія найчастіше підтверджується у системах г/г, рідше – г/р. Для розбавлених розчинів відхилень від фізичної теорії практично не відбувається. При значних концентраціях розчиненої речовини у розчині спостерігаються відхилення від лінійного характеру залежності властивість-склад розчину. При цьому відхилення можуть бути як позитивними(у більший бік), так і негативними (у менший бік).

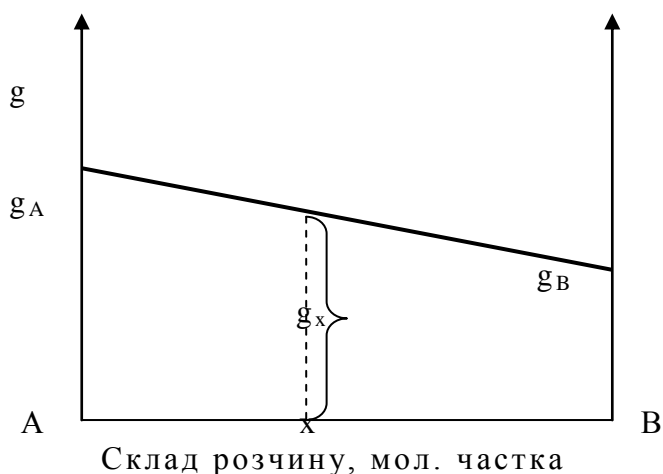


Рис.1.1. Залежність властивостей бінарного розчину від його складу

- g – екстенсивна властивість розчину (маса, об'єм, внутрішня енергія та інші);
- g_A, g_B – значення екстенсивної властивості чистих компонентів відповідно A і B ;
- g_x – значення екстенсивної властивості розчину складу « x ».

Хімічна теорія була висунута Д.І.Менделєєвим наприкінці XIX ст. як результат багаторічних досліджень водних розчинів неорганічних та органічних речовин. Згідно з хімічною теорією, процес утворення розчинів розглядається як результат хімічної взаємодії молекул розчинника з молекулами або іонами розчиненої речовини.

Розчини розглядаються як нестійкі хімічні сполуки змінного складу. Залежність властивостей розчину від його складу не має лінійного характеру. Пізніше деякі з нестійких хімічних сполук були виділені з розчинів у вигляді кристалогідратів ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та інші).

Фізико-хімічна теорія (кінець XIX - початок XX ст., автори – Д.П.Коновалов, М.С.Курнаков, І.О.Каблуков, М.О.Меншуткін та ін.).

Ця теорія поєднує обидві попередні. Утворення розчинів розглядається як складний фізико-хімічний процес. Між частками у розчинах існують сили взаємодії, що призводять до утворення сполук змінного складу. Однак ці сполуки не являються справжніми хімічними сполуками, тому що не відповідають закону сталості складу.

У своїх граничних випадках фізико-хімічна теорія набуває вигляду:

а) фізичної теорії, якщо сили взаємодії між частками розчинника та розчиненої речовини дуже малі або відсутні (розбавлені розчини типу г/г, г/р).

б) хімічної теорії, коли сили взаємодії часток у розчинах значні (р/р, тв/р).

Склад системи. Одиниці концентрації

Властивості систем, а також фазові рівноваги у них визначаються насамперед складом системи і властивостями чистих компонентів – складових системи.

Існують масові та об'ємні одиниці концентрації розчинів.

Масові одиниці концентрації розчинів

Вони показують вміст даного компонента в одиниці маси розчину або розчинника.

Масовий відсоток (ω) показує, скільки кілограмів даного компонента містять 100 кг системи:

$$\omega = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100 \text{ [\%]}, \quad (1.2)$$

де m_i – маса і-го компонента у системі, кг; $\sum m_i$ – загальна маса системи, кг.

Мольна частка (X_i) показує, яку частку від загальної кількості моль усіх компонентів системи становить кількість моль даного компонента

$$X_i = \frac{v_i}{\sum v_i}; \quad X_i = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum \frac{m_i}{M_i}}, \quad (1.3)$$

де v_i – кількість моль даного компоненту у системі; $\sum v_i$ – загальна кількість моль усіх компонентів системи; m_i та M_i – відповідно масовий вміст компонента у кг та молярна маса компонента, кг/моль.

Молярна концентрація або молярність (C_m) показує, скільки моль даного компонента містить 1 кг розчинника.

$$C_m = \frac{v_i}{m_{\text{розч.}}} \text{ [моль/кг]}, \quad (1.4)$$

де v_i - кількість моль i -го компонента; $m_{\text{розч.}}$ - маса розчинника, кг.

Наприклад, якщо 100 кг сплаву містять 97 кг Fe та 3 кг C, розчинником вважають залізо. Молярність такого розчину становить

$$C_m = \frac{m_C}{m_{\text{Fe}}} = \frac{3}{97} = 2,58 \text{ моль/кг.}$$

Об'ємні одиниці концентрації розчинів

Найчастіше ці одиниці концентрації використовують для визначення складу газових сумішей та рідких розчинів.

Об'ємний відсоток (%V) показує, скільки м^3 даного компонента містять 100 м^3 системи.

$$\%V = \frac{V_i}{\sum V_i} \cdot 100 \text{ [%]}, \quad (1.5)$$

де V_i - об'єм i -го компонента, м^3 ; $\sum V_i$ - загальний об'єм системи, м^3 .

Молярна концентрація, або молярність (C_m) показує, скільки моль даного компонента містить 1 дм^3 розчину.

$$C_m = \frac{v_i}{\sum V_i} \text{ [моль/дм}^3\text{]}, \quad (1.6)$$

де v_i - кількість моль i -го компонента, моль; $\sum V_i$ - загальний об'єм розчину, дм^3 .

Молярна концентрація еквівалентів, або нормальність розчину (C_N) показує, скільки моль-еквівалентів даного компонента містить 1 дм^3 розчину.

$$C_N = \frac{n_{e,i}}{\sum V_i} \text{ [моль-екв/дм}^3\text{]}, \quad (1.7)$$

де $n_{e,i}$ - кількість моль-еквівалентів i -го компонента у розчині;
 $\sum V_i$ - загальний об'єм розчину, дм^3 .

Щоб розрахувати кількість моль-еквівалентів даного компонента, треба визначити молярну масу еквівалента даної речовини або сполуки.

$$n_e = \frac{m_i}{M_{e,i}}, \quad M_{e,i} = \frac{M_i}{Z_i}, \quad (1.8)$$

де m_i - масовий вміст i -го компонента у розчині, кг;

$M_{e,i}$ - молярна маса еквівалента i -го компонента, кг/моль-екв;

M_i - молярна маса i -го компонента, кг/моль; Z_i - число еквівалентності i -го компонента.

Для кислоти Z дорівнює кількості іонів H^+ у її молекулі;

для основи Z дорівнює кількості груп OH^- у молекулі основи;

для солі Z розраховується як добуток кількості іонів металу в молекулі солі на ступінь окислення іонів металу.

Наприклад : $Z_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2$ (2 іона H^+); $Z_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3$ (3 іона OH^-);

$Z_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 6$ (2 іона Al^{3+}).

2. Ідеальні розчини. Закон Рауля

Теорія розчинів спрямована на те, щоб пов'язати різні властивості розчинів з їхнім складом і знайти можливості передбачення властивостей розчинів, виходячи з властивостей чистих компонентів.

Зважаючи на дуже складний характер взаємодії компонентів у розчинах, рішення цієї задачі у загальному вигляді є практично неможливим. Тому доцільно спочатку розглянути ідеалізовані випадки, в яких можливо відокремити головні риси явища від другорядних. У теорії розчинів розглядають два основні типи ідеальних розчинів: нескінченно розбавлені та досконалі.

Ідеальними вважають розчини, у яких сили взаємодії між різними молекулами однакові. **Розбавленими** називають розчини, у яких концентрація розчиненої речовини наближається до нульової. **Досконалими** називають розчини, що утворюються речовинами з дуже близькими фізико-хімічними властивостями. Утворення таких розчинів відбувається без теплового ефекту та зміни об'єму (порівняно до вихідних об'ємів чистих компонентів розчину).

Наприклад, досконалі розчини утворюють суміші речовин: бензол-толуол, H_2O-D_2O , Ni-Fe, Cu-Fe, Mn-Fe та інші.

Основним законом ідеальних розчинів є **закон Рауля**, який встановлює залежність тиску насиченої пари розчинника над розчином від складу розчину при сталій температурі.

Насиченою називається пара, що знаходиться в рівновазі з рідиною або твердим тілом за певної температури. Тиск насиченої пари розчинника над розчином залежить від хімічної природи компонентів розчину, їхньої кількості та температури розчину.

Вивчаючи тиск насиченої пари різних органічних розчинників над розчинами нелетких речовин, Рауль у 1887 році сформулював закон:

Тиск насиченої пари розчинника над розчином є пропорційним до мольної частки розчинника у розчині при сталій температурі :

$$P = P_0 X_0 , \quad (1.9)$$

де X_0 – мольна частка розчинника у розчині; P_0 – тиск насиченої пари розчинника над чистим розчинником, Па; P – тиск насиченої пари розчинника над розчином, Па.

Графічно залежність (1.9) являється лінійною (рис.1.2).

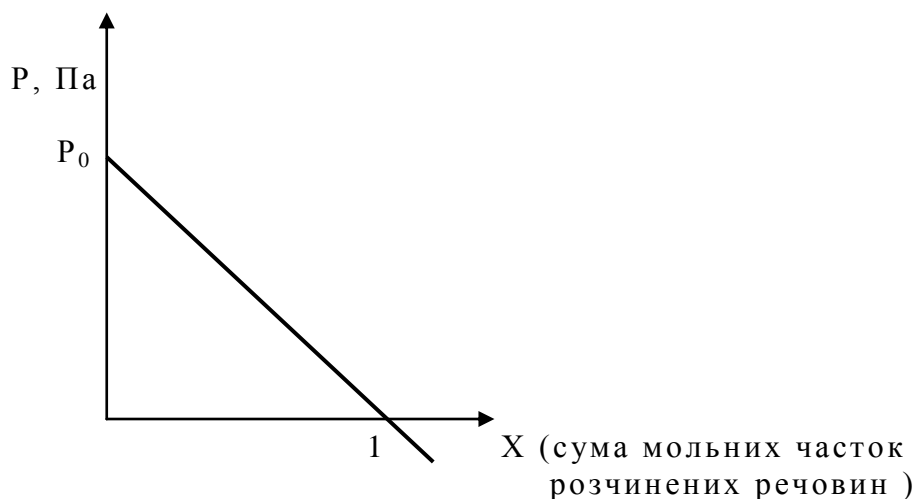


Рис. 1.2. Залежність тиску насиченої пари розчинника над розчином від складу розчину

В окремому випадку для бінарного розчину $X_0 + X = 1$; $X_0 = 1 - X$; $P = P_0 (1 - X)$; $P = P_0 - P_0 X$.

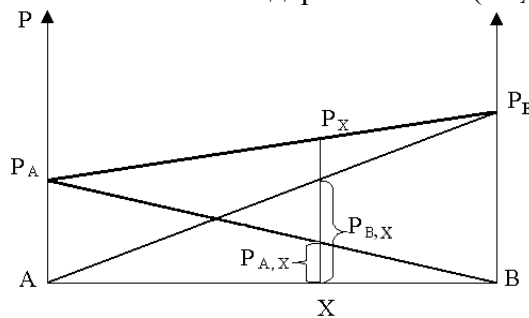
Вигляд закону Рауля для бінарного розчину:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = X, \quad (1.10)$$

де X – мольна частка розчиненої речовини у розчині.

Отже, для бінарного розчину при сталій температурі відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини у розчині.

Якщо розчин складається з двох компонентів (A і B), кожний з яких можна вважати розчинником залежно від його кількості у розчині, закон Рауля можна представити у вигляді діаграми для бінарного розчину (рис.1.3). За допомогою таких діаграм для рідкої системи будь-якого складу X можна визначити тиск насиченої пари кожного компонента ($P_{A,X}$ і $P_{B,X}$) та загальний тиск насиченої пари компонентів над розчином (P_X).



Склад розчину, мольна частка

Рис.1.3. Залежність тиску насиченої пари компонентів та загального тиску насиченої пари над розчином від складу розчину

P_A і P_B – тиск насиченої пари компонентів A і B над чистими компонентами A і B ;

P_{AB} і P_{BA} – залежність тиску насиченої пари відповідно компонента A і компонента B над розчином від його складу ;

P_{AB} – залежність загального тиску насиченої пари компонентів над розчином від його складу.

У більшості реальних розчинів спостерігаються певною мірою відхилення від закону Рауля, до того ж ці відхилення зростають зі збільшенням концентрації розчинів (рис.1.4). Позитивні відхилення від закону Рауля (у бік більшого тиску) спостерігаються тоді, коли утворення розчину йде з поглинанням тепла та деяким збільшенням об'єму порівняно до об'ємів вихідних компонентів розчину ($\Delta H_{розч.} > 0$, $\Delta V_{розч.} > 0$).

Поглинання тепла призводить до зменшення кількості тепла, що необхідне для випаровування компонентів, внаслідок чого процес випаровування полегшується. Тому тиск насиченої пари кожного компонента і загальний тиск насиченої пари компонентів над розчином стає більшим, ніж для ідеального розчину (рис. 1.4,а).

Якщо утворення розчинів супроводжується виділенням тепла та деяким зменшенням об'єму ($\Delta H_{розч.} < 0$, $\Delta V_{розч.} < 0$), для них характерні негативні відхилення від закону Рауля.

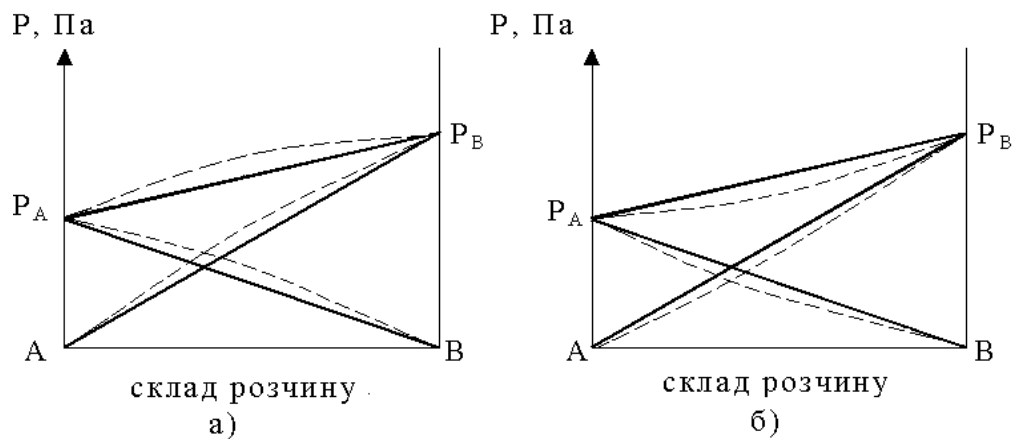


Рис.1.4. Відхилення від закону Рауля
а) позитивні; б) негативні

Виділення тепла при утворенні розчинів веде до того, що теплота випаровування компонентів з розчину стає більшою теплоти випаровування чистих компонентів, а тиск насиченої пари над розчином стає меншим, ніж над ідеальним розчином (рис.1.4,б).

Лекція 2 – Наслідки з закону Рауля Реальні розчини, їх характеристики. Застосування законів ідеальних розчинів до реальних систем.

План лекції

1. Наслідки з закону Рауля
2. Реальні розчини, їх характеристики

Величина тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини визначає температуру кипіння та замерзання розчину. Будь-яка рідина кипить за тієї температури, при якій тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнює зовнішньому тиску

Тиск насиченої пари розчинника над розчином зменшується зі зростанням концентрації розчиненої речовини. Це призводить до збільшення температури кипіння розчину (рис.2.1).

Наслідок 1: Температура кипіння розчину завжди вища за температуру кипіння чистого розчинника при однаковому зовнішньому тиску.

Підвищення температури кипіння ($\Delta T_{\text{кип.}}$) розчину порівняно до чистого розчинника визначається як

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}} - T_{\text{кип.0}}, \quad (2.1)$$

де $T_{\text{кип.0}}$ та $T_{\text{кип.}}$ – відповідно температури кипіння чистого розчинника та розчину, К.

Збільшення температури кипіння розчину пропорційне до молярності розчиненої речовини:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E_{\text{кип.}} \cdot C_m, \quad (2.2)$$

де C_m - молярність розчину, моль/кг; $E_{\text{кип.}}$ – ебуліоскопічна стала розчинника, кг·К/моль;

Ебуліоскопічна стала показує підвищення температури кипіння одномолярного розчину будь-якої речовини у даному розчиннику порівняно до чистого розчинника

$$E_{\text{кип}} = \Delta T_{\text{кип}}, \text{ при } C_m = 1 \text{ моль/кг.}$$

Ебуліоскопічна стала залежить тільки від природи розчинника і не залежить від природи та концентрації розчиненої речовини. Знаючи температуру кипіння розчинника та питому теплоту його випаровування, можна розрахувати ебуліоскопічну сталу за рівнянням

$$E_{\text{кип.}} = \frac{R \cdot T_{\text{кип.0}}^2}{Q_{\text{вип.0}} \cdot 1000}, \quad (2.3)$$

де $T_{\text{кип.0}}$ – температура кипіння розчинника, К; R – газова стала, 8,31 Дж/моль·К; $Q_{\text{вип.0}}$ – питома теплота випаровування розчинника, Дж/г.

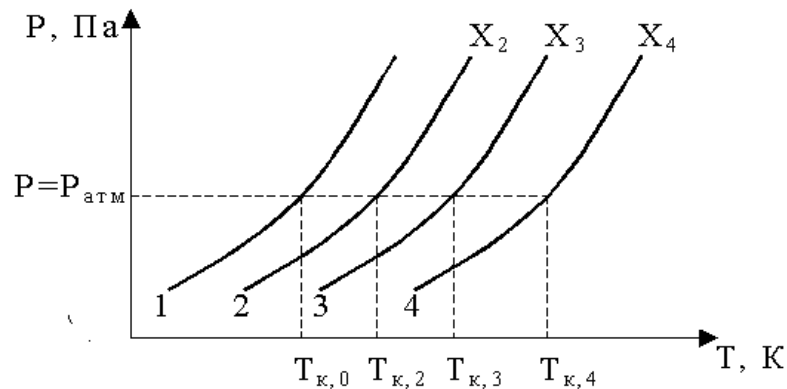


Рис.2.1. Залежність тиску насиченої пари розчинника над чистим розчинником (1) та розчинами(2,3,4) від концентрації розчинів та температури

$T_{\text{к,0}}$ – температура кипіння чистого розчинника, К;
 $T_{\text{к,2}}, T_{\text{к,3}}, T_{\text{к,4}}$ – температури кипіння розчинів, К;
 X_2, X_3, X_4 – мольна частка розчиненої речовини у розчинах;
 $X_2 < X_3 < X_4$.

Наслідок 2 : Температура замерзання розчину завжди нижча за температуру замерзання розчинника при однаковому зовнішньому тиску.

Розчини, на відміну від чистих рідин, не замерзають повністю при постійній температурі. Кристали починають утворюватися за якоїсь однієї температури, їхня кількість зростає при подальшому зниженні температури, доки не затвердіє весь розчин.

Температурою замерзання розчину вважають температуру, за якої починається утворення у ньому перших кристалів, тобто **температуру початку кристалізації**.

Розглянемо залежність тиску насиченої пари розчинника над рідким, твердим розчинником та розчином від температури (рис.2.2).

Умова замерзання рідини : рідина замерзає тоді, коли тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнює тиску насиченої пари розчинника над твердим розчинником.

Зниження температури замерзання розчину ($\Delta T_{\text{зам.}}$) порівняно до чистого розчинника

$$\Delta T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам.0}} - T_{\text{зам.}}, \quad (2.4)$$

де $T_{\text{зам.0}}$ і $T_{\text{зам.}}$ – відповідно температури замерзання чистого розчинника і розчину, К.

Зниження температури замерзання розчину пропорційно до моляльності розчиненої речовини у розчині

$$\Delta T_{\text{зам.}} = E_{\text{зам.}} \cdot C_m, \quad (2.5)$$

де $E_{\text{зам.}}$ – кріоскопічна стала, кг·К/моль; C_m – моляльна концентрація розчину, моль/кг.

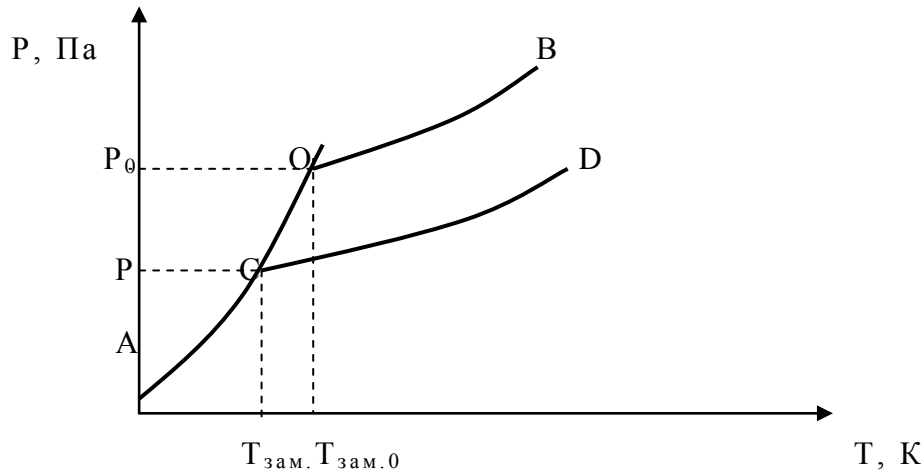


Рис.2.2. Залежність тиску насиченої пари розчинника над твердим (AO), рідким (OB) розчинником та розчином (CD) від температури

Кріоскопічна стала показує зниження температури замерзання одномоляльного розчину порівняно до чистого розчинника

$$\Delta T_{\text{зам.}} = E_{\text{зам.}} \text{ при } C_m = 1 \text{ моль/кг.}$$

Кріоскопічна стала не залежить від природи та концентрації розчиненої у розчині речовини, а визначається лише природою розчинника і може бути розрахована за рівнянням

$$E_{\text{зам.}} = \frac{R \cdot T_{\text{пл.0}}^2}{Q_{\text{пл.0}} \cdot 1000}, \quad (2.6)$$

де $T_{\text{пл.0}}$ – температура плавлення розчинника, К; R – газова стала, 8,31 Дж/моль·К; $Q_{\text{пл.0}}$ – питома теплота плавлення чистого розчинника, Дж/г.

Якщо розчинення речовини у розчині супроводжується дисоціацією молекул на іони, цей процес треба обов'язково враховувати при визначенні температури кипіння або замерзання розчину. Внаслідок дисоціації число іонів розчиненої речовини у розчині стає більшим за число розчинених молекул, що призводить до зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином і відповідної зміни температури кипіння або замерзання.

Отже, для розчинів електролітів

$$\Delta T_{\text{кип}} = E_{\text{кип.}} \cdot C_m \cdot i, \quad (2.7)$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = E_{\text{зам.}} \cdot C_m \cdot i, \quad (2.8)$$

де $E_{\text{кип.}}$ та $E_{\text{зам.}}$ – відповідно ебуліоскопічна та кріоскопічна сталі розчинника, кг·К/моль; C_m – моляльна концентрація розчину, моль/кг; i – ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа.

Ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів збільшується кількість розчинених часток у розчині внаслідок дисоціації молекул розчиненої речовини.

$$i = 1 + \alpha \cdot (v - 1), \quad (2.9)$$

де α – ступінь дисоціації речовини у розчині; v – кількість іонів, що утворюються з однієї молекули внаслідок її дисоціації у розчині.

$$\alpha = \frac{\text{кількість дисоційованих молекул у ір}}{\text{загальна кількість розчинених мол}}$$

Для сильних електролітів ($\text{HCl}, \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{KOH}, \text{NaOH}, \text{KCl}, \text{NaCl}, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{NaNO}_3$ та інші) α наближається до одиниці.

Для слабких електролітів ($\text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{NH}_4\text{OH}$, органічні кислоти, гідроксиди амфотерних металів) $\alpha \ll 1$.

Наслідки з закону Рауля мають велике практичне значення. Наприклад, для зниження температури замерзання мастил до них додають спеціальні добавки; для розморожування ґрунту в умовах вічної мерзлоти його обробляють водним розчином, що містить до 24% NaCl . Важливим для металургів є використання другого наслідку для визначення температури початку кристалізації сталей і сплавів, які виявляються значно нижчими порівняно до температури кристалізації металу - основи сплаву.

Другий наслідок з закону Рауля також використовують для експериментального визначення молярної маси розчиненої речовини (неелектроліту) :

$$M = \frac{T_{\text{зам.0}} \cdot m \cdot 100}{m_0 \cdot \Delta T_{\text{зам.}}} , \quad (2.10)$$

де $E_{\text{зам.0}}$ – криоскопічна стала розчинника, $\text{кг} \cdot \text{К} / \text{моль}$; $\Delta T_{\text{зам.}}$ - зниження температури замерзання розчину порівняно до чистого розчинника, К ; m – маса розчиненої речовини, кг ; m_0 – маса розчинника, кг ; M – молярна маса розчиненої речовини, $\text{кг} / \text{моль}$.

Задача : Визначити температуру початку кристалізації чавуну, який містить 4,3 мас.% вуглецю. Температура плавлення чистого заліза становить 1808 К , а теплота плавлення дорівнює $13,02 \cdot 10^3$ $\text{Дж} / \text{моль}$. Вплив інших домішок на зниження температури кристалізації не враховують.

Розв'язання. Залізо складає основу сплаву, отже воно є розчинником цього високотемпературного розчину. Температура плавлення чистого заліза дорівнює 1808 К і водночас є його температурою кристалізації (замерзання).

Зниження температури кристалізації чавуну $\Delta T_{\text{зам}}$ порівняно до чистого заліза можна визначити за рівняннями 1.14 та 1.15.

За умовами задачі чавун містить 4,3% вуглецю. Отже 100 кг чавуну містять 4,3 кг вуглецю та 95,7 кг заліза. Тоді

$$C_m = \frac{m_C}{m_{\text{Fe}}} , \quad C_m = \frac{4,3}{95,7} = 3,74 \text{ моль} / \text{кг}.$$

Криоскопічну сталю заліза розраховуємо за рівнянням (2.6)

$$E_{\text{зам. Fe}} = \frac{R \cdot T_{\text{пл. Fe}}^2}{Q_{\text{пл. Fe}} \cdot 1000}$$

Визначаємо питому теплоту плавлення заліза

$$Q_{\text{пл. Fe}} = \frac{\Delta H_{\text{пл. Fe}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{13020}{56} = 232,5 \text{ Дж/г},$$

де $\Delta H_{\text{пл. Fe}}$ - мольна теплота плавлення заліза, Дж/моль; M_{Fe} - молярна маса заліза, г/моль.

$$E_{\text{зам. Fe}} = \frac{8,31 \cdot (1808)^2}{232,5 \cdot 1000} = 116,84 \text{ кг} \cdot \text{К/моль},$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = 116,84 \cdot 3,74 = 436,98 \approx 437 \text{ К}.$$

Отже, температура початку кристалізації чавуну, що містить 4,3 мас. % вуглецю, буде нижчою за температуру кристалізації чистого заліза на 437 К і становитиме

$$T_{\text{зам.}} = T_{\text{зам. Fe}} - \Delta T_{\text{зам.}} = 1808 - 437 = 1371 \text{ К}.$$

2. Реальні розчини, їх характеристики

Внаслідок існування у реальних розчинах сил взаємодії між частками компонентів розчину, мольні властивості компонентів у розчині відрізняються від мольних властивостей чистих компонентів. Наприклад, якщо додати $100 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}$ до 100 см^3 концентрованої H_2SO_4 , то загальний об'єм розчину становитиме 182 см^3 .

Щоб визначити частку, яку вносить даний компонент у загальні властивості розчину, використовують поняття про парціальну мольну величину. Воно стосується тільки екстенсивних властивостей (які залежать від маси речовини) – об'єму, маси, внутрішньої енергії, ентальпії, ентропії, вільної енергії та інших.

У загальному випадку екстенсивна властивість розчину залежить від тиску, температури та його складу. Якщо температура і тиск залишаються незмінними, то екстенсивна властивість залежатиме тільки від складу розчину.

$$g_{\text{заг.}} = f(n_1, n_2 \dots n_i)_{P, T},$$

де $g_{\text{заг.}}$ – загальна екстенсивна властивість розчину (V, m, H, S, G); $n_1, n_2 \dots n_i$ – кількість моль компонентів у розчині.

При додаванні до розчину будь-яких компонентів загальна екстенсивна властивість зміниться згідно з рівнянням

$$(dg_{\text{заг.}})_{P, T} = \left(\frac{\partial g_{\text{заг.}}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_j} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial g_{\text{заг.}}}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_j} \cdot dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial g_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_k} \cdot dn_k,$$

де n_i – число моль i -го компонента розчину; n_j – число моль інших компонентів розчину.

Отже

$$\left(\frac{\partial g_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P, T} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial g_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}.$$

Парціальна мольна величина (g_i) дорівнює

$$g_i = \left(\frac{\partial g_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}. \quad (2.11)$$

Парціальна мольна величина (ПМВ) – це часткова похідна від загальної екстенсивної властивості системи за числом моль i -го компонента при сталому тиску, температурі та числі моль інших

компонентів розчину. Парціальна мольна величина показує, як і наскільки змінюється екстенсивна властивість розчину при додаванні до нього 1 моль даної речовини. ПМВ може приймати позитивні, негативні та нульові значення.

Знаючи парціальні мольні величини компонентів розчину та його склад, можна розрахувати значення загальної екстенсивної властивості за рівнянням Гіббса-Дюгема

$$g_{\text{заг.}} = \sum_{i=1}^k \bar{g}_i \cdot n_i = \bar{g}_1 \cdot n_1 + \bar{g}_2 \cdot n_2 + \dots + \bar{g}_k \cdot n_k. \quad (2.12)$$

Найчастіше використовують такі парціальні мольні величини, як

парціальний мольний об'єм $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}, \quad (2.13)$

парціальна мольна ентальпія $\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}, \quad (2.14)$

хімічний потенціал $\bar{\mu}_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G_{\text{заг.}}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}. \quad (2.15)$

Хімічний потенціал (μ_i) показує, як і наскільки змінюється вільна енергія розчину при додаванні до нього 1 моль і-го компонента при сталому тиску, температурі і кількості моль інших компонентів системи.

Хімічні потенціали компонентів є важливими термодинамічними характеристиками стану системи. У загальному випадку самодовільні процеси в хімічних системах при $P, T = \text{const.}$ спрямовані у бік зменшення енергії Гіббса G . Тому умовою відбування таких процесів буде

$$dG_{P,T} = \left(\sum \mu_i dn_i \right)_{P,T}, \quad \left(\sum \mu_i dn_i \right)_{P,T} \leq 0.$$

У гетерогенних системах самодовільні процеси йдуть у напрямку вирівнювання хімічних потенціалів кожного з компонентів у різних фазах. У стані рівноваги хімічні потенціали кожного з компонентів системи у різних фазах будуть однакові.

Для парціальних мольних величин являються справедливими усі термодинамічні співвідношення, що були отримані для чистих речовин.

Чисті речовини:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P,$$

Парціальні мольні величини:

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_P = \bar{C}_P,$$

$$G = H - T S,$$

$$\bar{G} = \bar{H} - T \cdot \bar{S} \quad \text{та інші.}$$

Залежність хімічного потенціалу і-го компонента μ_i в ідеальному розчині від молярної частки X_i цього компонента у розчині має вигляд :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i, \quad (2.16)$$

де μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал і-го компонента при $X_i^0 = 1$.

Хімічний потенціал і-го компонента у неідеальному (реальному) розчині можна визначити за рівнянням

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (2.17)$$

де μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал і-го компонента при $a_i^0 = 1$; a_i – активність і-го компонента.

Активністю (а) компонента розчину називається функція концентрації цього компонента, яку треба підставити у вираз для хімічного потенціалу компонента ідеального розчину, щоб отримати її значення для реального розчину. Величина активності, крім концентрації, залежить також від природи розчинника, інших компонентів розчину, їх концентрацій, температури, тиску.

Коефіцієнт активності (γ) - це відношення активності компонента до його концентрації у розчині.

$$\gamma_x = \frac{a_x}{X} ; \quad \gamma_m = \frac{a_m}{C_m} ; \quad \gamma_M = \frac{a_M}{C_M} ; \quad (2.18)$$

$$a_x = \gamma_x \cdot X ; \quad a_m = \gamma_m \cdot C_m ; \quad a_M = \gamma_M \cdot C_M , \quad (2.19)$$

де X , C_m , C_M – відповідно мольна частка, моляльна або молярна концентрація розчиненої речовини; a_x , a_m , a_M – активність розчиненої речовини, визначена відповідно через її мольну частку, моляльність або молярність ; γ_x , γ_m , γ_M – коефіцієнти активності.

Для визначення активності та коефіцієнта активності компонента треба обрати стандартний стан, коли ці величини дорівнюють одиниці. Для розчинів двох рідин, що мають необмежену взаємну розчинність у якості стандартного було обрано чистий компонент (1-й стандартний стан). Таким самим є стандартний стан для розчинника у розчинах газів і твердих речовин.

Для розчиненої речовини (газ, тверде тіло) у якості стандартного був обраний гіпотетичний розчин з концентрацією, що дорівнює одиниці, та з властивостями ідеального розчину (2-й стандартний стан).

Коефіцієнт активності відображає відхилення реального стану компонента у розчині від його ідеального стану. Якщо для розчину є справедливим закон Рауля, то коефіцієнт активності $\gamma = 1$. Для реальних розчинів з позитивними відхиленнями від закону Рауля $\gamma > 1$, а для розчинів з негативними відхиленнями від закону Рауля $\gamma < 1$.

Активність леткої розчиненої речовини може бути визначена за парціальним тиском насиченої пари речовини над розчином

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} , \quad (2.20)$$

де P_i – тиск насиченої пари i -го компонента над розчином;
 P_i^0 – тиск насиченої пари i -го компонента над чистим компонентом.

Коефіцієнт активності компонента можна розрахувати, визначивши зниження температури його замерзання відносно до чистого розчинника:

$$\ln \gamma = 2 \cdot \left(\frac{\Delta T_{\text{зам.}}}{E_{\text{зам.}} \cdot C_m} - 1 \right) , \quad (2.21)$$

Аналогічно хімічний потенціал чистих реальних **газів** або газових сумішей при сталій температурі можна визначити за рівнянням

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln f_i , \quad (2.22)$$

де μ_i^0 – стандартний хімічний потенціал реального газу;

f_i – фугитивність (леткість) реального газу, атм.

Фугитивність (f) – це функція парціального тиску чистого газу або газового компоненту у суміші газів, при підстановці якої у вираз хімічного потенціалу ідеального газу можна отримати значення

хімічного потенціалу реального газу. Фугитивність пов'язана з тиском газу (P_i) через коефіцієнт фугитивності (γ_i)

$$\gamma_i = \frac{f_i}{P_i} \quad (2.23)$$

Розрахувати фугитивність (леткість) газу приблизно можна за рівнянням

$$f_i = \frac{(P_i)^2}{P_{ид.}} \quad (2.24)$$

де P_i – тиск реального газу, Па; $P_{ид.} = (RT/V)$ – тиск, який мав би ідеальний газ за вказаних умов (V, T).

Для газових та рідких розчинів, що за своїми властивостями наближаються до ідеальних (гранично розбавлених), коефіцієнти активності та фугитивності наближаються до 1. Отже, за цих умов можна користуватися величинами концентрації та парціального тиску речовин, не визначаючи їхньої активності чи фугитивності.

Лекція 3 – Газові розчини. Закони Генрі та Сівертса. Закон розподілу Нернста-Шилова. Їх значення для металургії

План лекції

1. Газові розчини. Закони Генрі та Сівертса.
2. Розчинність рідин у рідких розчинниках
3. Закон розподілу Нернста-Шилова та його застосування в екстракції. Видалення шкідливих домішок з розплавів металів

1. Газові розчини. Закони Генрі та Сівертса

За звичайних умов (невисокий тиск та температура) газу характеризуються необмеженою взаємною розчинністю. При збільшенні температури взаємна розчинність газів зростає.

В умовах високого тиску взаємна розчинність газів часто буває обмеженою, наприклад, у системі $N_2 - NH_3$ (рис. 3.1).



Рис.3.1. Взаємна розчинність компонентів у системі $N_2 - NH_3$

У рідких розчинниках газу характеризуються незначною розчинністю. Високу розчинність у рідинах мають газу з високими температурами кипіння, великими молекулами : CH_4 , C_2H_4 , Cl_2 , CO_2 , NH_3 . Незначну розчинність мають інертні газу, N_2 , O_2 , H_2 .

Розчинність газів у рідких розчинниках підкоряється **закону Генрі**: при сталій температурі розчинність газу у даному розчиннику прямо пропорційна до парціального тиску цього газу над розчином

$$L_{г/р} = K \cdot P_i, \quad (3.1)$$

де L – розчинність і-го газу у рідкому розчиннику, кг/м^3 ;

P_i – парціальний тиск і-го газу над розчином, Па;

K – коефіцієнт Генрі, $\text{кг/м}^3 \cdot \text{Па}$.

Коефіцієнт Генрі (константа Генрі) залежить від природи газу, розчинника, температури.

Вплив температури на розчинність газів у рідинах визначається рівнянням ізобари (1.1). При розчиненні газів у рідких розчинниках не відбувається процес подрібнення молекул газу на атоми ($\Delta H_{\text{подр.}} = 0$). Отже, знак теплоти розчинення визначається знаком другої складової теплоти розчинення - $\Delta H_{\text{вз.}}$ – теплоти взаємодії з розчинником, яка є негативною. Тому $\Delta H_{\text{розч.}} < 0$, і розчинність газів буде падати при збільшенні температури.

Ця залежність покладена в основу процесу дегазації рідин. Наприклад, звільнення від розчинених газів CO_2 , N_2 , O_2 , H_2 промислової оборотної води при підвищенні температури (кип'ятінням) забезпечує зниження її корозійної активності.

Інший метод дегазації рідин, заснований на законі Генрі, - вакуумування рідких газових розчинів.

Розчинність двохатомних газів у розплавах металів описується **законом Сівертса** : при сталій температурі розчинність двохатомних газів (O_2 , N_2 , H_2 та інших) у розплавах металів пропорційна до кореня квадратного з парціального тиску цього газу над розплавом

$$L_{г/мет.} = K \cdot \sqrt{P}, \quad (3.2)$$

де $L_{г/мет.}$ - розчинність газу у розплаві металу, кг/м^3 ;

P – парціальний тиск газу над розплавом, Па;

K – коефіцієнт Сівертса, $\text{кг/м}^3 \cdot \text{Па}$.

Коефіцієнт Сівертса (константа Сівертса) визначається природою газу, розчинника та температурою.

Розчинність газів у розплавах металів супроводжується подрібненням молекул газів до атомів, що потребує значних витрат енергії. Тому для цих розчинів $\Delta H_{\text{розч.}} > 0$, і розчинність двохатомних газів у розплавах металів при збільшенні температури зростає.

Це явище є небажаним у процесі плавки металів, тому що насичення розплаву, наприклад, воднем, веде до погіршення механічних властивостей металу і тому потребує проведення додаткових технологічних операцій по очищенню металу від розчиненого газу.

2. Розчинність рідин у рідких розчинниках

Взаємна розчинність компонентів у рідких системах може бути необмеженою ($\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$), обмеженою ($\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ та ін.), може бути відсутня ($\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$).

Тип взаємної розчинності рідин обумовлений характером взаємодії їхніх молекул. Якщо переважає взаємодія однойменних молекул, взаємна розчинність є обмеженою або відсутня. Якщо переважає взаємодія молекул різних рідин, спостерігається їхня необмежена взаємна розчинність.

Діаграма стану двокомпонентної рідкої системи з обмеженою взаємною розчинністю компонентів

Уперше обмежена взаємна розчинність компонентів у рідкій системі була вивчена на прикладі системи вода–анілін.

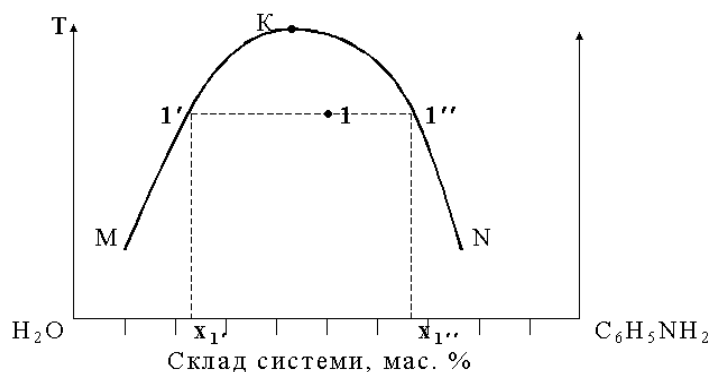


Рис.3.2. Діаграма стану двокомпонентної рідкої системи з обмеженою взаємною розчинністю компонентів

Залежність взаємної розчинності компонентів від температури та складу системи зображена на рис.3.2 кривою розчинення MKN. Крива поділяє діаграму на дві області. Вище неї система перебуває у гомогенному стані, обидві рідини змішуються у будь-яких співвідношеннях з утворенням однорідних розчинів, тобто компоненти мають необмежену взаємну розчинність.

Нижче кривої MKN система є гетерогенною, складається з двох рідких шарів, кожний з яких містить обидва компоненти. Верхня точка кривої – точка K – має назву критичної температури, вище якої настає необмежена взаємна розчинність компонентів. На діаграмах стану рідких систем з обмеженою взаємною розчинністю компонентів можуть існувати верхні критичні точки, нижні, бути присутніми або відсутніми обидві.

Вплив температури на взаємну розчинність рідин визначає тип діаграми та наявність верхньої або нижньої критичної точки. Згідно з рівнянням ізобари для процесу рівноважного розчинення:

$$\frac{d \ln L}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{розч.}}}{RT^2},$$

де L – розчинність речовини за певної температури T , моль/дм³; T – температура, К; $\Delta H_{\text{розч.}}$ – тепловий ефект розчинення речовини, Дж/моль.

Якщо утворення речовини відбувається з поглинанням тепла ($\Delta H_{\text{розч.}} > 0$), то зі збільшенням температури взаємна розчинність компонентів зростає і на діаграмі спостерігається верхня критична точка.

Якщо утворення розчину відбувається із виділенням тепла ($\Delta H_{\text{розч.}} < 0$), то із зростанням температури взаємна розчинність рідин зменшується і на діаграмі спостерігається нижня критична точка (рис. 3.3,а).

На деяких діаграмах з обмеженою взаємною розчинністю рідин можуть одночасно спостерігатися верхня і нижня критичні точки (рис.3.3,б). Це обумовлено зміною знаку $\Delta H_{\text{розч.}}$ у певному температурному інтервалі (система нікотин – вода).

У деяких випадках ділянки кривої розшарування можуть уриватися, а відповідна критична температура розчинності не досягається внаслідок кристалізації або кипіння речовин.

Якщо фігуративна точка (рис.3.2), що завдає стан системи, знаходиться у гетерогенній області діаграми, склад рівноважних рідких фаз визначають на кривій розшарування MKN при температурі, що завдає стан системи. Ліва ділянка кривої визначає склад розчину аніліну у воді, права – склад води у аніліні. Для гетерогенної системи 1 склад рівноважних фаз визначається як проекції на вісь складу системи точок перетину ізотерми 1'1'', проведеної через т.1, з кривою розшарування MKN. Склад розчину аніліну у воді відповідає точці X_{1'} (24% C₆H₅NH₂, 76% H₂O), склад розчину води в аніліні відповідає точці X_{1''} (34% H₂O, 66% C₆H₅NH₂).

За правилом важеля можна визначити співвідношення мас рідких рівноважних фаз у системі 1(рис. 3.2) :

$$\frac{m_{1'}}{m_{1''}} = \frac{l1''}{l1'}$$

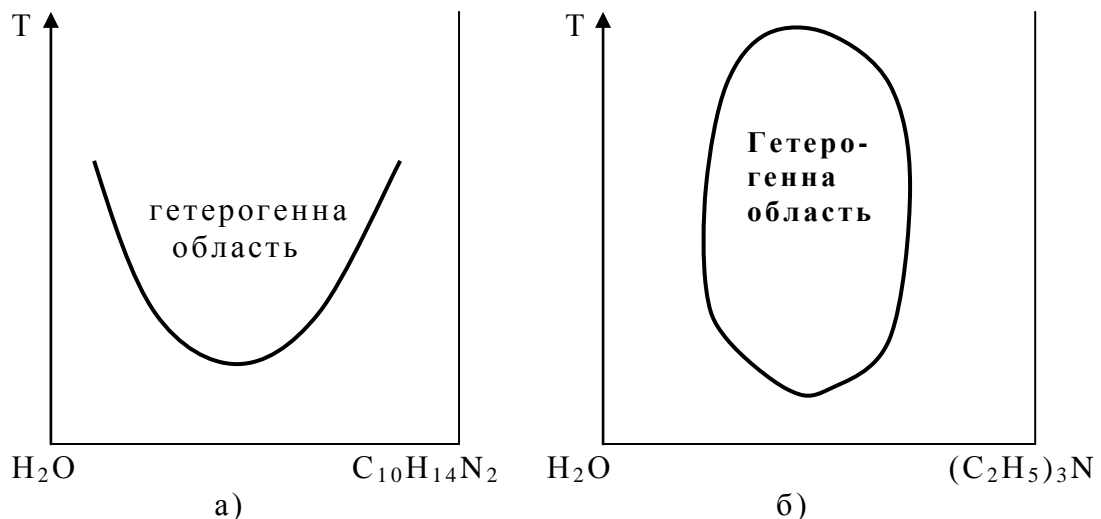


Рис.3.3. Діаграми розчинності триетиламіну у воді (а) та нікотину у воді (б)

3. Закон розподілу Нернста-Шилова та його застосування в екстракції. Видалення шкідливих домішок з розплавів металів

Якщо у систему, що містить два розчинники, які не змішуються між собою, додати третій компонент і деякий час здійснювати механічне

перемішування, то згодом встановиться рівновага між двома розчинами третього компоненту у двох розчинниках.

Константа рівноваги процесу розподілу називається **коефіцієнтом розподілу** і визначається за певної температури законом Нернста-Шилова (3.3) як співвідношення рівноважних концентрацій третього компонента у двох розчинниках, що не змішуються.

$$K_T = \frac{C_{3/1}}{C_{3/2}} = \frac{C'_{3/1}}{C'_{3/2}} = \frac{C''_{3/1}}{C''_{3/2}}, \quad (3.3)$$

де K_T – коефіцієнт розподілу третього компонента;

$C_{3/1}$, $C'_{3/1}$, $C''_{3/1}$ – концентрації третього компонента у першому розчиннику; $C_{3/2}$, $C'_{3/2}$, $C''_{3/2}$ – концентрації третього компонента у другому розчиннику.

Коефіцієнт розподілу залежить від природи розчинників, третього компонента та температури і не залежить від концентрацій третього компонента.

Якщо при розчиненні третього компонента в якомусь з розчинників відбувається процес асоціації або дисоціації молекул третього компонента, закон Нернста-Шилова набуває вигляду:

$$K_T = \frac{C_{3/1}}{(C_{3/2})^m}, \quad (3.4)$$

$$m = \frac{M_{3/1}}{M_{3/2}}, \quad (3.5)$$

де $M_{3/1}$ та $M_{3/2}$ – молярні маси третього компонента відповідно у першому та другому розчинниках.

На законі розподілу ґрунтується процес екстракції. **Екстракція** – це процес вилучення розчиненої речовини з первинного розчину за допомогою іншого розчинника. Успішним цей процес може бути за умови, коли третій компонент краще розчинюється у другому розчиннику, ніж у первинному розчині.

Процес очищення розплавів металів від шкідливих домішок (сірки, фосфору та інших) можна здійснити шляхом обробки його розплавом шлаку, у якому домішки краще розчинюються, ніж у розплаві металу. Наприклад, для сірки коефіцієнт розподілу її між розплавами шлаку та металу :

$$K_T = \frac{C_{S/шл}}{C_{S/мет}} = 4 \quad (1600^\circ\text{C}).$$

Якщо процес обробки повторювати декілька разів, використовуючи кожний раз свіжий шлак, можна досягти практично повного очищення розплаву металу від домішок.

Отже, якщо є розчин якоїсь речовини, яку треба з нього вилучити за допомогою іншого розчинника, то масу речовини у первинному розчиннику після кількох обробок його певним об'ємом іншого чистого розчинника можна розрахувати за рівнянням:

$$m_n = m_0 \cdot \left(\frac{K_T \cdot V_1}{K_T \cdot V_1 + V_2} \right)^n \quad (3.6),$$

де m_0 – маса розчиненої речовини (третього компонента) у первинному розчині, кг; m_n – залишкова маса розчиненої речовини у розчині після екстракції, кг; V_1 та V_2 – відповідно об’єми первинного розчину та розчинника, за допомогою якого здійснюють екстракцію (екстрагента), m^3 ; n – кількість обробок (екстракцій) первинного розчину свіжим екстрагентом; $K_T = C_{3/1}/C_{3/2}$ – коефіцієнт розподілу розчиненої речовини (третього компонента) між вихідним розчинником та екстрагентом.

Приклад: розплав металу обробляють розплавом шлаку з метою вилучення з металу фосфору. Конвертор містить $15 m^3$ металу. Проведено три послідовних обробки металу рідким шлаком з наступним наведенням свіжого шлаку, разовий об’єм якого дорівнює $2 m^3$. Треба визначити відсоток вилученого з металу фосфору. Коефіцієнт розподілу фосфору між рідким металом та шлаком дорівнює $0,12$ ($1600K$).

Рішення: відсоток фосфору (m_n), що залишиться у розплаві металу після кількох обробок (n) його шлаком можна розрахувати за рівнянням (3.6), де m_0 – початковий вміст фосфору у металі (100%); V_1 – об’єм розплаву металу, m^3 ; V_2 – разовий об’єм розплаву шлаку, m^3 ; n – кількість послідовних обробок металу шлаком; $K_T = C_{P/мет}/C_{P/шл}$ – коефіцієнт розподілу фосфору між рідким металом і шлаком.

Отже

$$m_3 = 100 \cdot \left(\frac{0,12 \cdot 15}{0,12 \cdot 15 + 2} \right)^3 = 10,5.$$

Після трьох послідовних обробок рідкого металу розплавом свіжого шлаку у розплаві металу залишиться $10,6\%$ від вихідної кількості фосфору. Отже, з розплаву буде вилучено : $100 - 10,6 = 89,4$ відсотки від початкової кількості фосфору.

Інший спосіб очищення металів від шкідливих домішок називається методом “зонної плавки” і також базується на законі Нернста – Шилова. Він полягає у наступному.

Металеву заготовку (циліндричну) поміщують у кільцевий нагрівач (рис.3.4), який повільно пересувають уздовж заготовки від одного краю до іншого. На ділянці заготовки, що знаходиться всередині нагрівача, з поверхні утворюється шар розплаву. Домішки краще розчинюються у розплаві металу, ніж у твердому металі. Коефіцієнт розподілу домішок між рідким та твердим металом $K = C_{рід}/C_{тв} > 1$. Тому внаслідок дифузії домішки будуть концентруватися у зоні розплаву і пересуватися разом із нагрівачем до одного з країв заготовки. Процес очищення повторюють кілька разів, в результаті чого досягається високий ступінь очищення металу від домішок. Той край заготовки, на якому концентруються домішки, видаляють механічним способом.

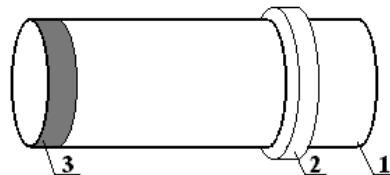


Рис.3.4. Схема очищення металу від домішок методом “зонної плавки”

1. Циліндрична заготовка
2. Кільцевий нагрівач (зона розплаву)
3. Зона концентрування домішок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: В.Ш., 1988.-496с.
2. Голиков Г.А. Руководство по физической химии.-М.: Химия, 1988.-382с.