

Министерство высшего и среднего специального образования
РСФСР

Ленинградский ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горный институт
им.Г.В.Плеханова

Г.Н.Доброхотов

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Учебное пособие

Ленинград
1980

УДК 66.023+66.063.94+66.067 (075.80)

В учебном пособии изложены методы расчета показателей гидрометаллургических процессов и реакций по стандартным термодинамическим данным; дана информация о справочниках, описаны параметры состояния и превращения веществ, изложены методы расчета энергии газообразных реагентов, тепловых эффектов, энергии Гиббса, условий равновесия, направленности электрохимических реакций.

Значительное внимание уделено решению конкретных примеров и задач.

Пособие предназначено для студентов специальности 0402 "Металлургия цветных металлов", 0406 "Физико-химические исследования металлургических процессов" и 0635 "Автоматизация и комплексная механизация металлургического производства" и может быть полезным аспирантам и специалистам, работающим в области гидрометаллургии.

Научный редактор проф. И.Н.Пискулов

Дополнительный
тотплак 1980 г.,
ноз. 228

© Ленинградский горный
институт им.Г.В.Плехана,
1980 г.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрометаллургия является разновидностью химической технологии. Она складывается из многих материальных и энергетических процессов, протекающих по известным законам общей и физической химии. Знание этих законов позволяет предлагать новые операции, управлять процессами и совершенствовать действующее производство. Конкретные формы совершенствования технологии включают технологические расчеты, которые являются неотъемлемым элементом каждого лабораторного эксперимента, составляет главную, наиболее трудоемкую, часть проекта предприятия и широко практикуется при обследовании действующих цехов и установок. В большинстве случаев конечной целью расчетов является нахождение таких условий лабораторного или производственного эксперимента, при которых материальные, энергетические и трудовые затраты минимальны.

При расчетах используют два основных закона природы: закон сохранения массы и закон сохранения энергии. На первом из них базируется составление всех материальных, на втором — всех энергетических балансов.

Строго говоря, закон сохранения массы и соответствующие материальные балансы веществ не являются абсолютно точными. Обычный закон сохранения массы, основанный на многолетних статистических наблюдениях, не учитывает так называемый дефект массы, который сопровождает каждую химическую реакцию. Величина дефекта массы определяется из соотношения $\Delta H = -10^{10} \Delta m c^2$, где ΔH — изменение энтальпии реакции, кДж·моль⁻¹; 10^{10} — коэффициент перевода единиц СИ в систему единиц СГС; Δm — дефект массы, т.е. "потеря" массы вещества за счет наблюдаемого

теплового эффекта реакции; v — скорость света в пустоте, $v = 3 \cdot 10^8$ м.с⁻¹.

Дефект массы играет большую роль при расчетах ядерных реакций, где он является основой составления энергетических балансов. В химических процессах доля дефекта массы невелика. Например, при реакции нейтрализации $H^+ + OH^- = H_2O$ изменению энтальпии $\Delta H_{298}^0 = -55,9$ кДж·моль⁻¹ соответствует дефект массы при образовании одного моля воды $\Delta m = 10^{10} \cdot 55,9 / (3 \cdot 10^{10})^2 \approx 0,6 \cdot 10^{-9}$ г. Столь малые значения дефекта массы позволяют исключить эту поправку из обычных технических расчетов.

Энергия является одним из свойств материи, которое проявляется в двух единственно возможных формах ее перехода — теплоте и работе. Обе эти формы качественно неравноценны. Теплота непосредственно, т.е. без промежуточного преобразования в работу, может быть использована лишь для пополнения запаса внутренней энергии систем, что в конечном итоге приводит к постепенной деградации энергии. Работа же может быть направлена на пополнение запаса любого вида энергии. Так как в замкнутой системе общее количество энергии неизменно, то определение форм энергетических превращений имеет важное практическое значение.

Важные превращения различных видов энергии рассматриваются в общих курсах термодинамики [12], а энергетические преобразования, связанные с химическими реакциями и изменениями агрегатного состояния, в курсах химической термодинамики [10]. Дополненные другими категориями химии и физики они изучаются во многих разделах физической химии [8]. При этом формулируются общие законы, условия, параметры и возможности химических реакций. Применительно к гидрометаллургии, как технической науке, эти законы позволяют рассчитывать тепловые эффекты наблюдаемых или предполагаемых реакций, направленность и величину химического сродства, возможные положения равновесий в системах в зависимости от выбранных условий и параметров, а также определять, как следует изменить эти условия, чтобы наблюдаемые или предполагаемые процессы могли совершаться в нужном направлении и в требуемой степени.

Большим преимуществом термодинамического метода исследования является возможность анализа и расчета гидрометаллургических операций по стандартным термодинамическим данным — табличным значениям термодинамических констант. Такой метод сокращает, а иногда и полностью исключает более трудоемкие экспериментальные измерения. Во многих случаях он также и более надежен. Надежность метода обеспечивается применением уже известных законов развития природы и использованием взаимосвязанных значений термодинамических констант, что исключает возможные ошибки субъективных наблюдений. Поэтому, являясь первым, наиболее простым и удобным приемом научного анализа, термодинамический метод исследования обладает и вполне очевидными преимуществами. История развития гидрометаллургии знает немало примеров того, как пренебрежение к предварительным расчетным оценкам приводило в конечном итоге к неоправданным затратам материальных средств, труда и времени.

Общим недостатком термодинамического метода является исключение фактора времени. Эта переменная величина не входит ни в одно из термодинамических уравнений. Поэтому к изучению операций, связанных с оценкой технологических процессов во времени, термодинамический метод исследования неприменим. К таким проблемам относятся, например, вопросы кинетики, тепло- и массопередачи, моделирования химических реакций и аппаратуры и др.

Современная литература по химической термодинамике, физической химии, теории и технологии гидрометаллургических процессов достаточно обширна. Она дает достаточно полное представление об общих закономерностях теории и практики металлургического производства, но почти не включает примеров практического применения этих законов. В настоящем пособии показаны приемы соответствующих инженерных расчетов.

II. ТЕПЛОВЫЕ ЕДИНИЦЫ И ПЕРЕВОДНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ. СПРАВОЧНИКИ

Технические расчеты обычно выполняют по известным табличным, реже по литературным, значениям термодинамических свойств и констант веществ. Надежность расчетов в значительной степени определяется степенью достоверности исходных данных. Так как термодинамические функции состояния веществ обычно находят по арифметической разнице конечных и начальных состояний, то даже небольшие отклонения исходных (справочных) величин от истинных значений может приводить к большим относительным ошибкам.

С развитием науки данные о свойствах и константах различных веществ постоянно уточняются. Поэтому данные справочных изданий последних лет более корректны, чем предыдущих. Наблюдаемые расхождения иногда объясняются изменением атомных и молекулярных масс, связанных с переходом с 1962 г., от кислородной к углеродной системе единиц, а также различием в оценке величин по термодинамической, теплотехнической (МКСТ) и современной международной (СИ) системам единиц измерения.

Ранее при энергетических расчетах в качестве тепловой единицы обычно принимали малую калорию (кал), равную количеству тепла, необходимому для нагревания при нормальном атмосферном давлении (760 мм рт.ст. или 0,101325 МПа) 1 г воды от 19,5 до 20,5°C или большую калорию (ккал), отвечающую нагреванию 1 кг воды.

В настоящее время эту единицу, получившую название теплотехнической калории (кал_{тт}) уже не связывают с тепловыми свойствами воды, а по определению тепловых величин системы МКСТ (ГОСТ 8550-61) и Международной системы единиц (ГОСТ 9867-61) приравнивают к 4,1868 Дж как к системную величину. Другая также внесистемная единица, термхимическая калория (кал_{тх}), равна 4,1840 Дж. О величине ошибок из-за неравноценности теплотехнической и термхимической калорий

можно судить по значениям универсальной газовой постоянной R и некоторых связанных с ней величин (данные КОДАТ^X 1977 г.), выраженных в соответствующих единицах, при 298,15 К (25 °С):

R	1,98717	1,98584	8,31441
	кал _г ·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	кал _г ·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$R \frac{\ln x}{\lg x}$	4,5757	4,5725	18,1447 (18,14)
$\frac{R}{F} \frac{\ln x}{\lg x}$	-	-	0,00188422 (0,0002)
RT_{298}	592,48	592,07	2478,9
$RT_{298} \frac{\ln x}{\lg x}$	1364,22	1363,29	5707,985 (5708)
$\frac{RT_{298}}{F} \frac{\ln x}{\lg x}$	-	-	0,05916 (0,0592)

Примечания. 1. x - параметр состояния вещества; F - постоянная Фарадея, $F = 96484,56$ Кл·моль⁻¹. 2. В скобках даны значения, рекомендуемые для технических расчетов.

Как видно, разница в оценках энергии составляет около 0,07 %, поэтому в технических расчетах диагностически констант в термохимических или теплотехнических калориях не увеличивает существенно ошибок расчетов.

В современных справочниках энергетические и другие свойства веществ оценивают в единицах СИ, которая применяется как предпочтительная во всех областях науки, техники и народного хозяйства, а также при преподавании. Разночленные определения свойств и констант, а также разнообразие значений переходных коэффициентов, наблюдаемое в старых и новых изданиях, служат потенциальным источником различных ошибок. Поэтому, несмотря

^X Международный комитет по численным данным для науки и техники.

ря на обширный научный и справочный материал ранних изданий, выполнение расчетов в СИ более предпочтительно. При этом реализуется одно из главных достоинств этой системы, заключающееся в том, что все определения любых форм перехода энергии (теплоты, работы, электричества и др.) производятся в одних и тех же единицах (джоулях).

В настоящее время огромный фонд различных сведений по термодинамическим свойствам и константам (ΔH_{298}° , ΔG_{298}° , ΔS_{298}° , C_p° и др.) систематизирован по элементам, соединениям или по каким-либо другим объединяющим признакам. Раньше в справочниках стремились приводить все имеющиеся в литературе данные, что давало возможность обнаружить противоречия и принять наиболее достоверное значение. В настоящее время приводят лишь наиболее вероятное определение, рекомендуемое автором справочника.

Для несложных технических расчетов наиболее удобен "Краткий справочник физико-химических величин" [9], в котором термодинамические свойства веществ объединены в группы по виду соединений, а характеристики свойств выражены в джоулях и в калориях. Справочник также содержит различные сведения по свойствам растворов, сведения по электрохимическим, кинетическим и другим константам, что упрощает поиск другой необходимой информации.

Современные и более полные справочники по термодинамическим константам неорганических веществ [2, II, I3] имеют близкое композиционное строение.

Наиболее полные и надежные значения основных величин представлены в справочнике "Термодинамические константы веществ", издаваемом АН СССР [15]. До 1980 г. опубликовано 7 выпусков из 10. В них приведены сведения по элементам и соединениям O, H, F, Cl, Br, I и инертных газов (вып. 1); S, Se, Te, Po (вып. 2); N, P, As, Sb, Bi (вып. 3); C, Si, Ge, Sn, Pb (вып. 4); B, Al, Ga, In, Tl (вып. 5); Zn, Cd, Hg, Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt (вып. 6); Mn, Re, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Zr, Hf (вып. 7). Следующие выпуски будут по-

свещены Sc, Y, La и лантаноидам, Ac и актиноидам (вып. 8); Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (вып. 9); Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (вып. 10). Расширенное издание первых трех выпусков повторено в 1978 г. [16].

Восьмитомное издание "Химическая термодинамика в цветной металлургии" [4] построено по другому принципу. В нем приведены не избранные, а детальные литературные сведения о термодинамических свойствах веществ и соединений, встречающихся в цветной металлургии. Вышедшие шесть томов охватывают свойства важнейших газов, реакции и свойства соединений Zn (т. 1); Cu, Pb, Sn и Ag (т. 2); W, Mo, Ti, Zr, Nb и Ta (т. 3); Al, Sb, Mg, Ni, Bi и Cd (т. 4); V, Hg и Be (т. 5); Se и Te (т. 6). Приводимую в этом издании информацию целесообразно использовать главным образом при расчетах пирометаллургических процессов.

Предложения по совершенствованию методики расчетов даны в монографиях [3, 7]. В легко доступной форме общие приемы расчетов (в основном пирометаллургических процессов) приведены в монографии [1].

2. ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ

Основными параметрами систем, полностью характеризующими их состояние являются масса, объем, давление и температура. В термодинамике и металлургической технологии они определяются следующим образом.

М а с с а (m). Единицей массы M считают грамм-молекулу вещества или моль, иногда килограмм-молекулу (кмоль), т.е. ту молярную массу или количество вещества в граммах (килограммах), которое численно равно его безразмерной молекулярной массе, собственно молю — единице относительного количества вещества, принимаемой с 1974 г. по Международной системе единиц [14, с.135]. Моль любого вещества содержит $6,022045 \cdot 10^{23}$ молекул. Стандартное состояние, отвечающее одному молю, обозначают надстрочным индексом ($^{\circ}$).

Химически неоднородные вещества (физические смеси, растворы, сплавы) характеризуются средней (безразмерной) молекулярной массой. Это понятие чуждо химии и металлургии, по удобно в технических расчетах. Оно определяет ту условную молекулярную массу, которой обладало бы химически однородное вещество, будучи образованным из среднего количества молекул. Если M — средняя молекулярная масса смеси, то

$$\frac{1}{M} = \frac{q_1}{M_1} + \frac{q_2}{M_2} + \dots + \frac{q_n}{M_n},$$

где q_1, q_2, \dots, q_n — относительное массовое содержание химически однородных компонентов, причем $q_1 + q_2 + \dots + q_n = 1$; M_1, M_2, \dots, M_n — молекулярная масса компонентов.

Например, сухой воздух по массе состоит из 76 % азота, 23 % кислорода и 1 % примесей (условно аргона). Его средняя молекулярная масса

$$M = \frac{1}{\frac{0,76}{28,0134} + \frac{0,23}{31,9988} + \frac{0,01}{39,948}} = 28,96.$$

Параметр массы вещества часто дополняют условием агрегатного состояния. Для этого используют соответствующие подстрочные индексы: для газа — г, жидкости — ж, твердого (кристаллического) тела — т, например лед H_2O_t . В качестве основного или стандартного состояния принимают те модификации, которые наиболее устойчивы в стандартных условиях ($p^0 = 1 \text{ атм} = 0,101325 \text{ мПа}$, $T = 298,15 \text{ К}$). Например, для серы стандартным агрегатным состоянием является ромбическая модификация, для олова — белое олово, для углерода — графит, для воды и ртути — жидкое, для газов — идеализированное состояние.

Смеси газов мало чем отличаются от их индивидуальных форм. В противоположность газовым смесям растворы и сплавы характеризуются заметной теплотой образования. В этих случа-

их применяют дополнительные символы: в.р. — водный раствор, в.ф. — водная фаза, о.ф. — органическая фаза и др. Дополнительные индексы применяют также для обозначения кристаллических модификаций: α , β , γ . Если модификация не указана, то всегда имеется в виду наиболее устойчивая при принятых давлениях и температурах.

Объем (V). Единицами объема служат кубические метры и дециметры. Внесистемная единица литр (л) равна $1,00028 \text{ дм}^3$ и в настоящее время в технике не используется. Объем, занимаемый одним молем вещества, называют молярным или мольным объемом. По закону Авогадро все идеальные газы, независимо от их химической природы, при равных давлениях и температурах всегда имеют одинаковый мольный объем. В нормальных условиях, т.е. при нормальном атмосферном давлении $p_0 = 1 \text{ атм} = 0,101325 \text{ МПа}$ и температуре 0°C , объем одного моля любого идеального газа $V_0 = 22,4136 \text{ дм}^3 = 22,4130 \text{ л}$.

В стандартном состоянии мольный объем идеального газа $V^\circ = (22,4136 \cdot 298,15) / 273,15 = 24,4656 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = 24,4643 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Д а в л е н и е (p). Согласно системе единиц (СИ) давление выражают в паскалях (Па) или в мегапаскалях (МПа), т.е. в ньютонах или в меганьютонах на 1 м^2 ($\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$ или $\text{МН} \cdot \text{м}^{-2}$). В термодинамических и физико-химических расчетах давление часто выражают в физических атмосферах (атм), причем стандартному состоянию веществ отвечает давление $p^\circ = 0,101325 \text{ МПа} = 1 \text{ атм}$. Выбор этой внесистемной единицы в настоящее время оправдан тем, что почти все термодинамические константы, приводимые в справочниках, были определены при этом давлении. При практических расчетах иногда используют метрическую или техническую атмосферы (ат, $\text{кг} \cdot \text{см}^{-2}$, $\text{кгс} \cdot \text{см}^{-2}$). Давление часто выражают также в миллиметрах ртутного или водяного столба (табл. I). Для разграничения понятий абсолютного и избыточного (сверхатмосферного) давления применяют символы и индексы (например, соответственно ата и ати или $p_{\text{абс}}$ и $p_{\text{изб}}$). При оценке давления в физических атмосферах $p_{\text{абс}} = p_{\text{изб}} + 1$.

Таблица 1

Соотношения между единицами давления

Единица давления	Па; Н·м ⁻²	атм	кг·см ⁻² кг·см ⁻²	дин·см ⁻²	бар	мм рт.ст. мм вол. ст.	psi
1 Па; 1 Н·м ⁻²	1	$9,87 \cdot 10^{-8}$	$10,2 \cdot 10^{-6}$	10	$10 \cdot 10^{-6}$	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$0,145 \cdot 10^{-3}$
1 атм	101325	1	1,0333	$1,013 \cdot 10^6$	1,013	760	14,696
1 ат; 1 кг·см ⁻²	98100	0,968	1	$0,981 \cdot 10^6$	0,981	735,5	14,223
1 кг·см ⁻²	0,1	$0,987 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-6}$	1	$1 \cdot 10^{-6}$	$0,750 \cdot 10^{-3}$	$14,50 \cdot 10^{-6}$
1 бар	100000	0,987	1,02	$1 \cdot 10^6$	1	750	14,50
1 мм рт.ст.	133,322	$1,3159 \cdot 10^{-3}$	$1,3598 \cdot 10^{-3}$	1333,22	$1,33322 \cdot 10^{-3}$	1	$19,33 \cdot 10^{-3}$
1 мм вод.ст.	9,80865	$98,8 \cdot 10^{-6}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	98,0865	$98,1 \cdot 10^{-6}$	$78,55 \cdot 10^{-3}$	$1,4223 \cdot 10^{-3}$
1 psi	6895	$68,060 \cdot 10^{-3}$	$70,31 \cdot 10^{-3}$	68950	$68,95 \cdot 10^{-3}$	51,71	1

Реальные газы лишь приближенно следуют известным уравнениям состояния идеальных газов. Наблюдаемая степень отклонения несколько увеличивается с ростом давления и температуры. При математическом описании равновесий реальных газов по уравнениям идеальных газов используют понятие летучести f , имеющее смысл эффективного давления. Численное значение летучести находят простым умножением реального давления p на коэффициент летучести γ . Аналогичный прием распространяют также на жидкости и твердые тела.

При давлениях и температурах, не слишком отличающихся от обычных, коэффициент летучести газов близок к единице:

p , атм (МПа)	1 (0,1)	25 (2,5)	50 (5,0)	75 (7,5)	100 (10)	200 (20)
H_2	~1,0	1,02	1,03	1,06	1,07	1,15
O_2	~1,0	0,98	0,99	0,95	0,925	0,870
CO	0,999	0,986	0,972	0,962	0,954	0,946
CO_2	0,997	0,928	0,88	0,78	0,70	0,46

Для жидкостей и твердых тел коэффициент летучести близок к единице даже при высоких значениях давления и температуры.

Температура (T). В СИ температуру измеряют в кельвинах (К), прежнее название – градус Кельвина. Принятая температурная шкала имеет единственное реперное значение 273,16 К, равное температуре тройной точки воды (равновесного существования льда, воды и водяного пара при $p^0 = 1$ атм). Точка таяния льда (0 °С) лежит на 0,01 градуса ниже тройной точки и имеет температуру 273,15 К. Вторая реперная точка шкалы Цельсия (100 °С или 373,15 К) – температура кипения воды. Нижним пределом температурной стандартной шкалы является абсолютный нуль. Он равен -273,15 °С.

Основной или стандартной температурой, относительно которой определены табличные значения стандартных термодинамических, физико-химических и электрохимических констант, считают 298,15 К (25 °С). Ее обозначают подстрочным индексом 298. С учетом других параметров стандартного состояния ($m^0 =$

= 1 моль; $V^{\circ} = 24,4656 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $p^{\circ} = 1 \text{ атм}$) стандартные термодинамические константы записывают в виде ΔH_{298}° , ΔG_{298}° , ΔS_{298}° , $Q_{p,298}^{\circ}$ и т.д.

Т е п л о т а (Q). По ГОСТу 9867-61 единицами тепла являются джоуль (Дж) и килоджоуль (кДж). Значения коэффициентов для пересчета в другие единицы измерения даны в табл. 2. Тепловые эффекты и теплосодержания веществ принято относить на 1 моль или 1 кмоль.

При всех превращениях экзотермического характера ($Q > 0$), т.е. сопровождающихся потерями тепла системой, изменение теплосодержания рассматривается как убыль энергии системы. Соответственно, приход тепла по эндотермическим реакциям ($Q < 0$) сопровождается увеличением внутренней энергии системы и считается положительным.

Р а б о т а (A). Работу также измеряют в джоулях и килоджоулях, отнесенных к одному молю (Дж·моль⁻¹ и кДж·моль⁻¹). Ее считают положительной, если система осуществляет работу против внешних сил (например при расширении газа, при работе гальванического элемента и т.д.) или отрицательной, при воздействии внешних сил на систему (работа сжатия, электродной поляризации и т.д.).

Г а з. По законам Бойля - Мариотта и Гей-Люссака

$$V = \frac{p_0 V_0}{p} \cdot \frac{T}{273,15}$$

и по уравнению Клапейрона - Менделеева

$$pV = nRT,$$

где p_0 и V_0 - давление и объем газа при 0 °С; n - число молей газа; R - универсальная газовая постоянная (табл. 3), изменение давления p и температуры T газа влечет за собой изменение объема V . Так как нормальный объем всех газов $V^{\circ} = 22,4136 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, то расчеты по приведенным уравнениям позволяют определять параметры состояния газовых систем в любых условиях.

Соотношения между единицами энергии

Единица энергии	Дж·моль ⁻¹	кал _{ТХ} ·моль ⁻¹	кал·моль ⁻¹	ккал·моль ⁻¹	ккал·моль ⁻¹	БТЕ·фунтомоль ⁻¹
1 Дж·моль ⁻¹	1	0,239006	0,238846	9,86923	0,4299	
1 ккал _{ТХ} ·моль ⁻¹	4,1840	1	1,000669	41,2929	1,7939	
1 ккал _{ТХ} ·моль ⁻¹	4,1868	0,998831	1	41,3205	1,8000	
1 см ³ ·атм·моль ⁻¹	0,101325	0,024217	0,024201	1	0,04356	
1 БТЕ·фунтомоль ⁻¹	2,3260	0,55583	1,555553	22,0556	1	

Т а б л и ц а 3

Значения универсальной газовой постоянной R , выраженные
в различных единицах

Параметры нормального состояния газа при $T = 273,15 \text{ К}$		$R = p_0 V_0 / 273,15$
p_0	V_0	
101325 Па	0,0224136 м ³	8,31441 Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
		8,31441 Па·м·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
1 атм	22,4136 дм ³	0,082056 атм·дм ³ ·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ,
		1,98717 кал _{ТХ} ·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
1,0333 кгс·см ⁻²	22,4136 дм ³	8,4788 кгс·дм ³ ·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ ,
		1,98584 кал _{ТТ} ·моль ⁻¹ ·К ⁻¹

По закону Дальтона общий объем смеси газов $V_{\text{общ}}$ равен
сумме парциальных объемов отдельных компонентов:

$$V_{\text{общ}} = V_1 + V_2 + \dots + V_n,$$

а общее давление $p_{\text{общ}}$ — сумме их парциальных давлений:

$$p_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n.$$

Соответственно, $V_1 = p_1 V_{\text{общ}}$; $V_2 = p_2 V_{\text{общ}}$, или $p_1 = V_1 p_{\text{общ}}$;
 $p_2 = V_2 p_{\text{общ}}$ и т.д.

Из закона Дальтона также следует, что простые физические
константы смеси газов (молекулярная масса, плотность, теплоем-
кость и пр.) можно рассчитывать по правилу аддитивности, т.е.
по простому правилу сложения. Если X_1, X_2, \dots, X_n — извест-

ные физические константы компонентов, V_1, V_2, \dots, V_n - объемные доли отдельных составляющих, p_1, p_2, \dots, p_n - их относительные парциальные давления, то общая (средняя) константа

$$K = K_1 V_1 + K_2 V_2 + \dots + K_n V_n;$$

$$K = K_1 p_1 + K_2 p_2 + \dots + K_n p_n.$$

Например, сухой воздух по объему содержит 78 % азота, 21 % кислорода и 1 % примесей (условно аргона). Его средняя молекулярная масса, рассчитанная по правилу аддитивности, $M = 28,0134 \cdot 0,78 + 31,9988 \cdot 0,21 + 39,948 \cdot 0,01 = 28,96$, где 28,0134; 31,9988 и 39,948 - молекулярная масса азота, кислорода и аргона соответственно.

Согласно кинетической теории, молекулярная теплоемкость идеального газа не зависит от параметров состояния (V, p, T) и всецело определяется строением самих молекул. Теплоемкости реальных одноатомных газов (к ним относят инертные газы и щелочные металлы) достаточно точно согласуются с требованиями теории (табл. 4). Свойства двух- и трехатомных газов сравнительно близки к теоретическим. Свойства многоатомных газов заметно от них отличаются. Свойства водяного пара близки к свойствам идеального газа. Его стандартное состояние отвечает температуре 298,15 К и гипотетическому давлению 0,101325 МПа (фактическое равновесное давление 3160 Па).

В отличие от идеальных систем теплоемкости реальных газов несколько меняются с давлением (табл. 5) и особенно с температурой. Последнюю зависимость для удобства расчетов выражают в виде степенного ряда

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^{-2}, \quad (1)$$

где α, β и γ - экспериментальные коэффициенты. Их значения приведены во многих справочниках [9, 11, 13, 15].

Т а б л и ц а 4

Молекулярные теплоемкости газов при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_v и значения адiabатического коэффициента γ (температура 298,15 К, $p = 0,101325$ МПа)

Молекула газа	Газ	Молярная теплоемкость,		Адиабатический коэффициент $\gamma = C_p/C_v$
		Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
Одноатомная	He	20,79	12,44	1,671
	Hg	20,79	12,45	1,670
Двухатомная	CO	29,11	20,75	1,403
	H ₂	28,83	20,32	1,406
	HCl	29,13	20,84	1,398
	N ₂	29,12	20,70	1,401
	O ₂	29,35	21,00	1,398
	Воздух	29,20	20,82	1,402
Трехатомная	Cl ₂	33,94	24,87	1,365
	H ₂ O	33,58	25,36	1,324
	H ₂ S	34,23	25,91	1,337
		32,47	23,51	1,381
Многоатомная	CH ₄	35,61	27,03	1,317
	CO ₂	37,11	23,70	1,293
	NH ₃	35,56	23,20	1,261
	SO ₂	39,87	21,71	1,257
	SO ₃	50,67	42,22	1,200

В о д а. Состояние воды почти не зависит от характера внешних сил и в основном определяется температурой.

В о д н ы е р а с т в о р ы г а з о в. Инертные газы, растворенные в воде, почти не меняют свойств воды, а сами газы следуют законам идеальных газов. В этом случае физические

Молярная теплоемкость газов C_{p1} при температуре 298,15 К, Дж·моль⁻¹·К⁻¹

Газ	Давление, МПа						
	0,001	0,01	0,1	1	4	7	10
Кислород	29,30	29,33	29,35	29,82	31,40	33,09	34,64
Оксид углерода	29,06	29,09	29,11	29,58	31,00	32,28	33,35
Двуокись углерода	36,86	36,90	37,11	40,04	61,34	-	-

Свойства смесей могут определяться аддитивно. Двуокись углерода, хлор, сероводород, аммиак и некоторые другие газы энергично гидролизуются, в результате чего их растворимость в воде намного увеличивается. Растворимость газов в воде в стандартных условиях (298,15 К, $p = 0,101325$ МПа) следующая, моль·(1000 г H_2O)⁻¹·10³:

Газ	Воздух	H_2	O_2	N_2	CO	CO ₂	Cl ₂	H_2^g	NH ₃
Растворимость	0,781	0,781	1,262	0,838	0,855	33,9	90,1	101,9	2090

Присутствие в воде инертных компонентов уменьшает растворимость и активность газов (рис. I), а наличие активных веществ их увеличивает. Например, CO₂ и SO₂ неограниченно растворимы в щелочных средах, O₂ - в растворах сульфита, Cl₂ - в растворах тиосульфата, NH₃ - в кислых средах и т.д. В этих случаях равновесное давление газа над раствором практически равно нулю. При образовании менее прочных соединений наблюдаемые равновесия характеризуются более сложными зависимостями. Например, растворение окиси углерода в медно-аммиачных раство-

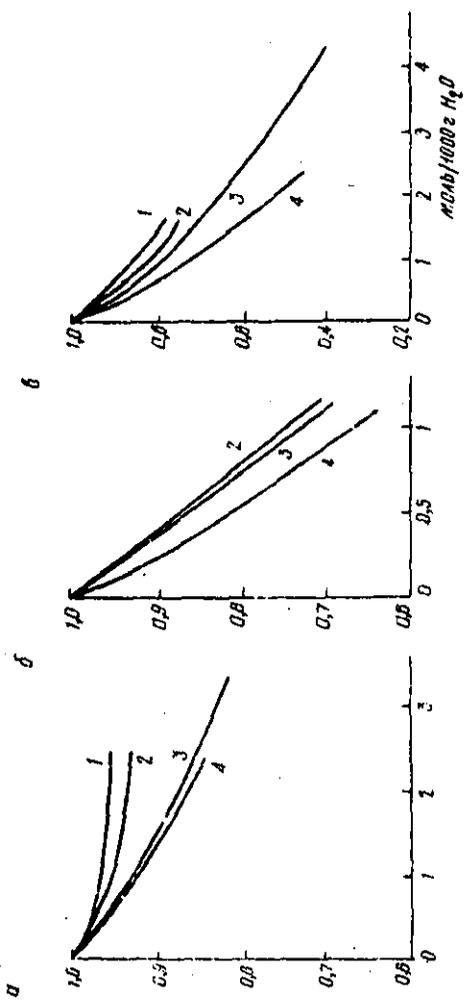


Рис. 1. Изменение активности газов в растворах HCl (а), KOH (б) и KCl (в) в условиях стандартного состояния
 1 - CO₂; 2 - NO; 3 - H₂; 4 - O₂

рах сопровождается образованием малостойкого комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}]^+$. В этом случае равновесное давление окиси углерода формально описывается абсорбционным уравнением Ленгмюра.

В большинстве случаев и, в частности, при взаимодействии инертных газов с водой, равновесная растворимость газов в воде следует закону Генри, т.е. линейно увеличивается с ростом парциального давления. Повышение температуры сначала уменьшает растворимость (рис. 2). Выше примерно 150°C , вследствие прогрессирующих потерь свойств воды, как жидкости, и роста ее свойств как пара, растворимость инертных газов, наоборот, начинает увеличиваться. При этом закон Генри справедлив во всем температурном диапазоне.

В стандартных условиях термодинамическую активность газов в воде принимают равной единице. При этом реальные концентрации газов могут иметь самые разнообразные значения.

Водные растворы электролитов.
В совершенных ("идеальных") растворах сколько-нибудь заметного взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя не происходит. Поэтому объем получаемой смеси точно равен сумме объемов исходных веществ, а разбавление (концентрирование) не сопровождается ни изменениями парциальных объемов, ни изменениями тепловых эффектов растворения, ни изменениями теплоемкости.

В гидрометаллургии большинство растворов представляет собой системы сильных электролитов. Они характеризуются практически полной диссоциацией реагентов и энергичной гидратацией образующихся ионов. Притяжение диполей воды электрическими полями ионов связывает молекулы растворителя и существенно меняет исходное соотношение объемов ионов электролита и воды. Чаще всего объем получающейся смеси оказывается несколько меньшим суммы объемов исходных компонентов. В этом случае растворение электролитов сопровождается сжатием (электрострикцией) системы. Так как степень гидратации ионов зависит от концентрации раствора и температур, то в реальных системах разбавление смесей увеличивает парциальные объемы, меняет тем-

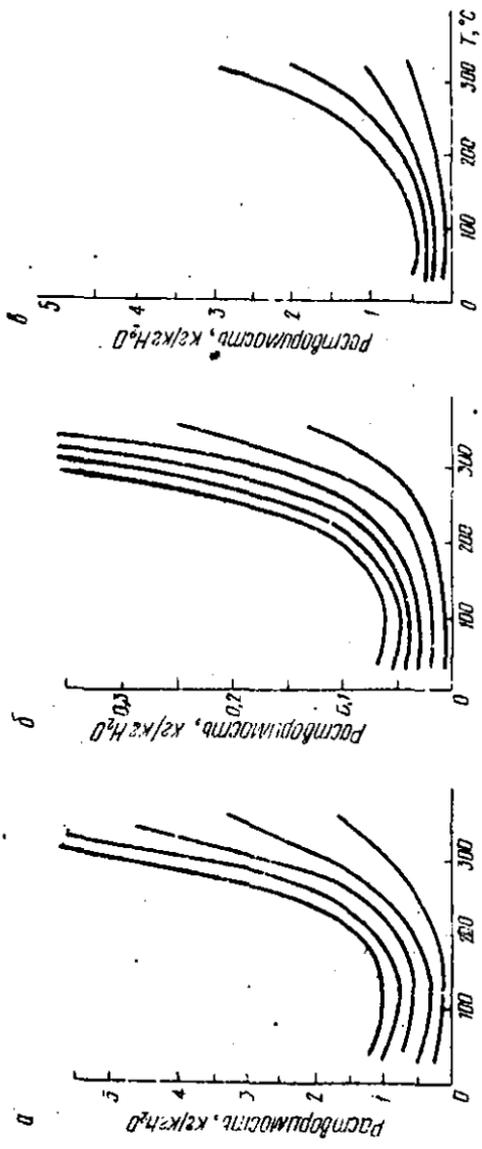


Рис.2. Растворимость кислорода (а), водорода (б) и азота (в) в воде в зависимости от температуры и давления. Давления: 1 - 0,690 МПа (6,81 атм); 2 - 1,38 МПа (13,61 атм); 3 - 2,07 Па (20,42 атм); 4 - 2,76 Па (27,22 атм); 5 - 3,45 Па (34,43 атм); 6 - 4,14 Па (40,84 атм)

ловые эффекты и теплоемкости. Изменение температуры проявляется аналогично. Общий характер этих зависимостей настолько сложен, что полностью исключает возможность каких-либо расчетов по уравнениям аддитивности.

В общем случае ионизация сильных электролитов и гидратация ионов уменьшает парциальную теплоемкость последних. Величина этого изменения увеличивается с разбавлением. Поэтому парциальные теплоемкости сильных электролитов, рассчитанные из условного предположения сохранения теплоемкости чистой воды, обычно характеризуются формальными (чаще отрицательными) значениями теплоемкости (рис. 3). Лишь в очень концентрирован-

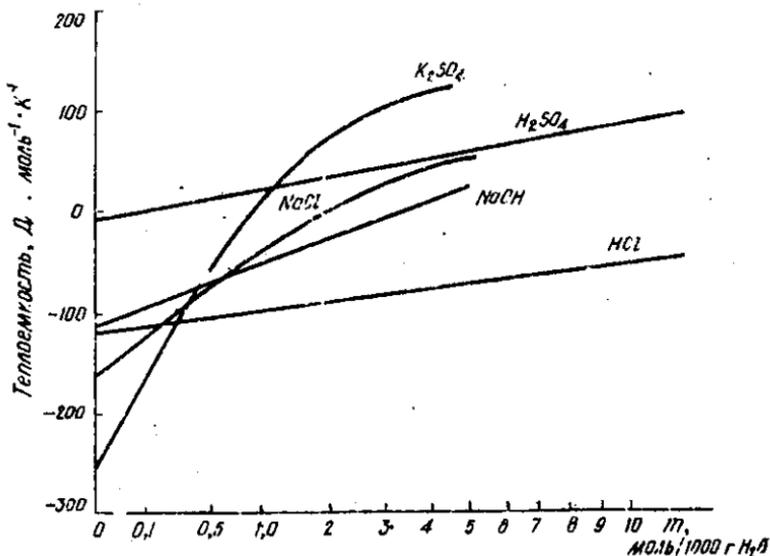


Рис.3. Парциальные молярные теплоемкости сильных электролитов в воде при 20 °С

ных растворах, близких к насыщенным, т.е. при сравнительно небольшой гидратации ионов, теплоемкости солей приближаются к теплоемкостям кристаллов. Так как никаких общих закономер-

ностей тут не наблюдается, то теплоемкости водных растворов сильных электролитов принимают по практическим данным. Обычно все они относятся к температурам, близким к стандартной (298,15 K).

Замена реальных концентраций на условные или активные (точнее на безразмерные активности) позволяет выразить свойства реальных систем гипотетическими характеристиками идеальных растворов. При этом используют моляльные концентрации m , измеряемые в молях или киломолях в 1000 г или в 1000 кг H_2O соответственно и связанные с обычными молярными концентрациями следующими уравнениями:

$$m = C/(\rho - MC); \quad (2)$$

$$C = m\rho/(1 + mM), \quad (3)$$

где M — молярная масса растворенного вещества, моль (кмоль);
 C — молярная концентрация вещества, моль·дм⁻³ (кмоль·м⁻³);
 ρ — плотность раствора, г·дм⁻³ (кг·м⁻³).

Термодинамические активности веществ в растворах a находят простым умножением моляльных концентраций m на соответствующие им средние коэффициенты активности γ_{\pm} .

В разбавленных растворах средние коэффициенты активности могут быть рассчитаны аналитически. Основой расчета служат следующие соображения [6]. По правилу Льюиса и Рендала средний коэффициент активности γ_{\pm} любого разбавленного электролита определяется лишь ионной силой раствора $I = \sum m n^2/2$, где m — моляльные концентрации ионов; n — их валентности. Например, раствор, содержащий 0,02 моля $Fe_2(SO_4)_3$ и 0,1 моля HCl , имеет $m_{Fe^{3+}} = 0,02 \cdot 2 = 0,04$; $n_{Fe^{3+}} = 3$; $m_{SO_4^{2-}} = 0,02 \cdot 3 = 0,06$; $n_{SO_4^{2-}} = 2$; $m_{H^+} = 0,1$; $n_{H^+} = 1$; $m_{Cl^-} = 0,1$; $n_{Cl^-} = 1$. Его ионная сила

$$I = (0,04 \cdot 3^2 + 0,06 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2)/2 = 0,40.$$

В свою очередь ионная сила раствора J связана с коэффициентом активности γ_{\pm} уравнением Десая - Гуккаля ($m < 0,01 - 0,05$):

$$\lg \gamma_{\pm} = -An^+n^-\sqrt{J},$$

о приближенным уравнением Гентельберга ($m < 0,1 - 0,3$):

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{An^+n^-\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}},$$

и с эмпирическим уравнением Дэвиса ($m \leq 0,1 - 0,5$):

$$\lg \gamma_{\pm} = -An^+n^-\left(\frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} - 0,2J\right),$$

где A - коэффициент, зависящий от температуры; n^+ и n^- - валентность катиона и аниона соответственно.

Коэффициент A меняется с температурой следующим образом [II, с. 201]:

$t, ^\circ\text{C}$	20	25	50	75	100	150	200
A	0,3052	0,5098	0,5404	0,5525	0,8022	0,8017	0,8132

Так как температурные изменения среднего коэффициента активности γ_{\pm} сравнительно незначительны (рис. 4), то технические расчеты для условий умеренно высоких температур ($0-80^\circ\text{C}$), можно выполнять по обычным данным стандартных состояний.

Индивидуальные свойства ионов в смеси проявляются более сложными зависимостями. Например, коэффициенты активности галогенидов первой группы периодической системы элементов, как правило, уменьшаются с увеличением заряда катиона: $\gamma_{LiCl} > \gamma_{NaCl} > \gamma_{KCl} > \gamma_{RbCl} > \gamma_{CsCl}$, причем аналогичные и обратные изменения наблюдаются также в снижении среднего коэффициента активности присутствующей одноименной кислоты. Коэффициенты активности оснований в галогенидных растворах меняются в противоположном порядке.

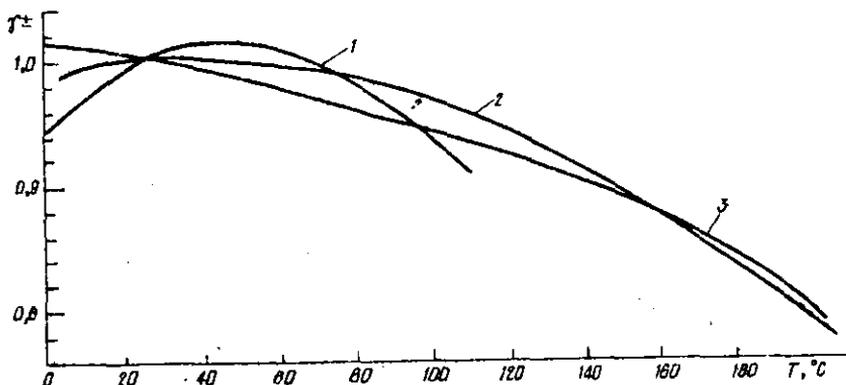


Рис.4. Влияние температуры на относительное изменение среднего коэффициента активности γ_{\pm} ($m = 1$ моль)
 1 и 2 - опытные данные (Na_2SO_4 и NaCl соответственно); 3 - теоретическая кривая

Коэффициенты активности сульфатов снижаются по ряду $\text{Me}^+ > \text{H}^+ > \text{Me}^{2+} > \text{Me}^{3+} > \text{Me}^{4+}$, в котором каждой группе, например MeSO_4 , отвечают близкие значения γ_{\pm} . Влияние сульфатов на изменение коэффициента активности присутствующей серной кислоты проявляется аналогично и симметрично.

Средние коэффициенты активности γ_{\pm} характеризуют собой свойства общего электролита, например CuSO_4 , а не отдельных ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} (соответственно γ_{CuSO_4} , а не $\gamma_{\text{Cu}^{2+}}$ и $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$). Это положение не усложняет обычных расчетов, так как табличные значения γ_{\pm} в свою очередь были определены по концентрации ионов (например по уравнению Нернста в растворах CuSO_4 с выбранной концентрацией Cu^{2+}). В достаточно разбавленных электролитах ($m \leq 0,1$ моль/1000 г H_2O) активности отдельных ионов приближенно могут быть рассчитаны из условного предположения равенства ионных коэффициентов γ_{K^+} и γ_{Cl^-} в растворах KCl . Так как $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma^+ \gamma^-}$ и $\gamma_{\text{KCl}} = \sqrt{\gamma_{\text{K}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}$, то $\gamma_{\text{KCl}} = \gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-}$. Например, для раствора с $m = 0,01$ моль $(1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O})^{-1}$ по табличным данным $\gamma_{\text{KCl}} = 0,902$. Соответственно $\gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,902$.

Это определение позволяет найти коэффициент активности других ионов. Например, для раствора K_2SO_4 при $m = 0,005$ моль \cdot (1000 г H_2O) $^{-1}$, т.е. изомолярного по калий-иону, по табличным данным $\gamma_{K_2SO_4} = 0,778$. Так как $\gamma_{K_2SO_4} = 0,778 = \sqrt{\gamma_{K^+}^2 \gamma_{SO_4^{2-}}} = \sqrt{0,902^2 \gamma_{SO_4^{2-}}}$, то $\gamma_{SO_4^{2-}} = 0,578$.

Аналогично для раствора $CuCl_2$ с концентрацией $m_{CuCl_2} = 0,005$ моль \cdot (1000 г H_2O) $^{-1}$, т.е. изомолярного по хлор-иону, по табличным данным $\gamma_{CuCl_2} = 0,783$. Так как $\gamma_{CuCl_2} = 0,783 = \sqrt{\gamma_{Cu^{2+}} \gamma_{Cl^-}^2} = \sqrt{\gamma_{Cu^{2+}} \cdot 0,902^2}$, то $\gamma_{Cu^{2+}} = 0,590$.

Объединение расчетных значений ионных коэффициентов для соли $CuSO_4$ дает $\gamma_{CuSO_4} = \sqrt{\gamma_{Cu^{2+}} \gamma_{SO_4^{2-}}} = \sqrt{0,590 \cdot 0,578} = 0,585$, что удовлетворительно согласуется с экспериментальным определением $\gamma_{CuSO_4} = 0,573$ для 0,005 Мл раствора сульфата меди.

При практических расчетах обычно используют табличные значения γ_{\pm} [9, 13]. При этом применяют графические зависимости, непосредственно связывающие молярные и активные концентрации раствора (рис. 5).

Т в е р д ы е т е л а. Состав и свойства аморфных тел неопределены. Поэтому табличные значения констант распространяются главным образом на кристаллические модификации. Так как объем твердых тел с изменением давления и температуры меняется незначительно, то в термодинамических расчетах их активность условно принимают равной единице. Но в химических соединениях из нескольких компонентов (например, в сплавах, шлаках, сложных солях) индивидуальные активности имеют переменные и нестандартные значения. Их обычно определяют экспериментально.

Температурное изменение теплоемкости твердых тел характеризуется степенной зависимостью вида уравнения (I). Приближительное представление о теплоемкости твердых тел дает правило Дюлонга и Пти, по которому атомные теплоемкости всех твердых элементов одинаковы и равны 26-27 Дж \cdot атом $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$, и Неймана - Коппа, по которому молярные теплоемкости твердых веществ определяются как сумма удельных атомных теплоемкостей. Теплоем-

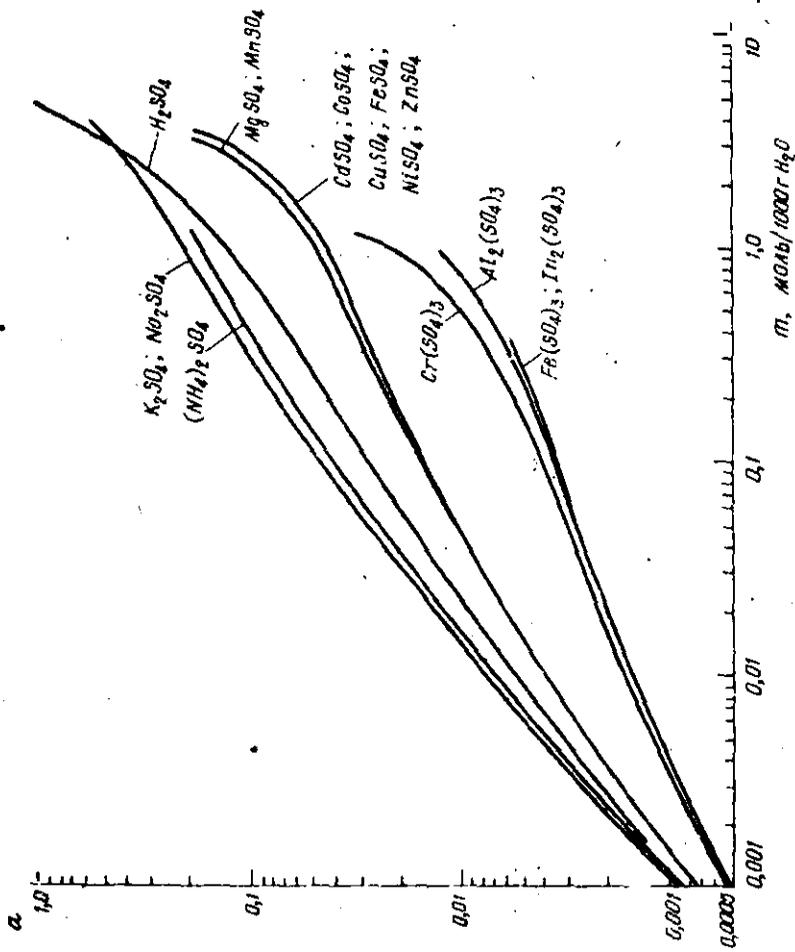


Рис. 5. Изменение активности сульфатов в зависимости от концентрации раствора

кости смесей, не образующих химических соединений, можно рассчитывать аддитивно по правилу Релье:

$$C_{p, \text{общ}} = \frac{m_1 C_{p,1} + m_2 C_{p,2} + \dots + m_n C_{p,n}}{m_1 + m_2 + \dots + m_n},$$

где $C_{p, \text{общ}}$ - средняя молярная теплоемкость, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $C_{p,1}, C_{p,2}, \dots, C_{p,n}$ - молярные теплоемкости компонентов смеси, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; m_1, m_2, \dots, m_n - число молей каждого компонента.

3. ПАРАМЕТРЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Теплота плавления. Плавление сопряжено с затратой энергии на разрушение кристаллической решетки вещества. Эта энергия, подводимая извне, численно равная "скрытой теплоте плавления" $\lambda_{\text{плавл}}$, всегда увеличивает общую энтальпию (теплосодержание) системы ΔH° . Она связана с изменением энтропии плавления $\Delta S_{\text{плавл}}^\circ$ эмпирическим правилом Труттона

$$\Delta S_{\text{плавл}}^\circ = \frac{1000 \lambda_{\text{плавл}}}{T_{\text{плавл}}} = S_{\text{ж}}^\circ - S_{\text{т}}^\circ \approx 8 + 14, \quad (4)$$

где $S_{\text{ж}}^\circ$ и $S_{\text{т}}^\circ$ - энтропии жидкости и твердого вещества, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; $T_{\text{плавл}}$ - температура плавления, К.

Множитель 1000 переводит обычные табличные значения скрытой теплоты плавления $\lambda_{\text{плавл}}$ в килоджоулях на моль в стандартные изменения энтропии или энтропийные единицы (Дж·моль⁻¹·К⁻¹). Коэффициент 8 характерен для металлов и сплавов, 8-10 - для веществ с молекулярным строением и 12-15 - для веществ с ионной структурой типа NaCl.

Теплота испарения. Испарение и возгонка также связана с подводом дополнительной энергии на преодоление сил взаимного притяжения молекул жидкости и на производство работы расширения пара. Поэтому испарение (возгонка) вещества также всегда увеличивает теплосодержание систе-

или ΔH° на скрытую теплоту испарения $\lambda^{\circ}_{\text{исп}}$ или скрытую теплоту возгонки $\lambda^{\circ}_{\text{возг}}$, измеренную в килоджоулях на моль.

Интегрируя известное уравнение изобары Вант-Гоффа, получаем

$$\ln p = - \frac{1000 \lambda^{\circ}_{\text{исп}}}{R} \int \frac{dT}{T^2} = - \frac{1000 \lambda^{\circ}_{\text{исп}}}{RT} + \text{const}; \quad (5)$$

$$\lg p = - \frac{1000 \lambda^{\circ}_{\text{исп}}}{19,14 T} + \text{const};$$

$$\lg \frac{p_1}{p_2} = \frac{\lambda^{\circ}_{\text{исп}}}{19,14} \left(\frac{1000}{T_2} - \frac{1000}{T_1} \right), \quad (6)$$

где $19,14 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ отвечает $2,303R$.

Согласно выражению (6), величина $\lambda^{\circ}_{\text{исп}}$ легко может быть определена экспериментально построением графика в координатах $\lg p - 1000 T^{-1}$. Фактически $\lambda^{\circ}_{\text{исп}} \neq \text{const}$, и получаемый график $\lg p = f(1000 T^{-1})$ имеет слегка выпуклую форму с кривизной, постепенно уменьшающейся по мере приближения к критической температуре $T_{\text{крит}}$.

При $p = 1 \text{ атм}$ ($\lg p = 0$) и $T = T_{\text{кип}}$ уравнение (5) дает

$$\frac{1000 \lambda^{\circ}_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = \text{const} = S^{\circ}_T - S^{\circ}_X = \Delta S^{\circ}_{\text{исп}}, \quad (7)$$

где $\Delta S^{\circ}_{\text{исп}} = S^{\circ}_T - S^{\circ}_X$ — изменение энтропии испарения.

По данным Пикте и Тругона $\Delta S^{\circ}_{\text{исп}}$ одинаково для многих веществ и равно $92 \pm 8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Немногие исключения наблюдаются лишь для сильно ассоциированных жидкостей и веществ с особенно низкой критической температурой.

Уравнения (5)-(7) позволяют найти неизвестные величины, например p , по имеющимся табличным данным $\lambda^{\circ}_{\text{исп}}$ и $\Delta S^{\circ}_{\text{исп}}$, и, наоборот, $\lambda^{\circ}_{\text{исп}}$ и $\Delta S^{\circ}_{\text{исп}}$ по экспериментальным определениям p .

Теплота растворения. Условно теплоту растворения можно разделить на два слагаемых: Q_1 — теплоту перехода растворяющегося вещества в то состояние, в котором оно существует в растворе, и Q_2 — теплоту гидратации (в общем случае — теплоту сольватации). Последняя всегда положительна и общий тепловой эффект растворения зависит от знака и величины Q_1 .

Для газов $Q_1 > 0$. Эта часть тепла складывается из затрат энергии на конденсацию газа (его сжатия до объема раствора) и тепла химической реакции. В тех случаях, когда газ реагирует с компонентами раствора (например, при растворении аммиака в кислотных средах), значения Q_1 соответственно получаются особенно большими.

Для твердых тел $Q_1 < 0$. В этом случае Q_1 представляет собой теплоту разрушения кристаллической решетки. Она наиболее велика у веществ с прочной ионной структурой и мала у неэлектролитов.

Знак и величина общего теплового эффекта $Q_p = Q_1 + Q_2$ зависит от количественного соотношения Q_1 и Q_2 . Кристаллоиды обычно характеризуются сравнительно большими отрицательными значениями Q_1 и сравнительно небольшими положительными величинами Q_2 . Поэтому их растворение чаще всего протекает эндотермически. Сильные кислоты и основания ввиду сильной гидратации получающихся ионов H^+ и OH^- растворяются экзотермически.

Так как степень гидратации определяется концентрацией раствора, то теплота растворения зависит от степени разбавления. Стандартные термохимические данные $Q_p^\circ = -\Delta H_{298}^\circ$ обычно относятся к идеализированному состоянию "бесконечного разбавления".

Теплота смешения. Смешение разбавленных растворов сильных электролитов тепловыми эффектами не сопровождается, так как присутствующие в растворах ионы никаких существенных изменений не претерпевают. Например, при обменной реакции $NiSO_4 + 2NaCl = NiCl_2 + Na_2SO_4$ до и после смешения в растворах присутствуют одни и те же гидратированные ионы Ni^{2+} , Na^+ , Cl^- и SO_4^{2-} .

Это правило однако не соблюдается при образовании нерастворимых осадков. В этом случае реакции осаждения сопровождаются явлениями деионизации и дегидратации и характеризуются тепловыми эффектами, противоположными процессам растворения.

Т е п л о т а н е й т р а л и з а ц и и. В водных растворах сильных кислот и оснований нейтрализации реагентов в основном сводится к простой реакции между ионами гидроксония и гидроксидá: $H^+ + OH^- = H_2O$. Поэтому изменение стандартного теплосодержания $\Delta H_{298}^\circ = -285,84 - 0,0 - (-229,94) = -55,90$ кДж·моль⁻¹ и стандартный тепловой эффект $Q_p^\circ = -\Delta H_{298}^\circ = 55,90$ кДж·моль⁻¹ для всех реакций нейтрализации постоянен и не зависит от природы катионов или анионов.

П р и м е р 3.1. В баллоне объемом 50 дм³ находился кислород под давлением 14,72 МПа (150 ат) при температуре 263 К (-10 °С). После использования части кислорода давление в баллоне упало до 0,49 МПа (5 ат), а температура газа повысилась до 293 К (20 °С). Определить количество израсходованного кислорода.

Р е ш е н и е. Манометр баллона показывал избыточное давление. Поэтому начальное фактическое давление 14,72+0,10 = 14,82 МПа. Массу кислорода рассчитываем по уравнению Клайперона - Менделеева. Число молей кислорода

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{14,82 \cdot 10^6 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 263} = 339 \text{ моль,}$$

или $V_0 = 0,0224136 \cdot 339 \approx 7,6$ м³ O₂ в норм.льных условиях.

Аналогично давление оставшегося кислорода

$$0,49 + 0,10 = 0,59 \text{ МПа,}$$

а его количество

$$n = \frac{0,59 \cdot 10^6 \cdot 50 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 293} = 12,1 \text{ моль}$$

или в нормальных условиях $V_0 = 0,0224136 \cdot 12,1 \approx 0,3 \text{ м}^3$.

Следовательно, израсходовано $339 - 12,1 = 326,9$ моль кислорода или $7,6 - 0,3 = 7,3 \text{ м}^3$.

Пример 3.2. Требуется приготовить 10 м^3 раствора серной кислоты с содержанием H_2SO_4 , равным $150 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Рассчитать расход технической серной кислоты ($92,5\% \text{ H}_2\text{SO}_4$), расход воды и изменение температуры при смешивании.

Решение. Расход кислоты $150 \cdot 10 / 0,925 = 1622 \text{ кг}$ или $1622 / 1826 = 0,888 \text{ м}^3$, где $1826 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ — плотность исходной кислоты (ГОСТ 2184-65). В кислоте содержится $1622 \cdot 0,075 = 122 \text{ кг}$ воды.

Получаемый раствор имеет плотность $1093 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (20°C) и массу $10 \cdot 1093 = 10930 \text{ кг}$. В нем содержится $10930 - 150 \cdot 10 = 9430 \text{ кг}$ воды.

Следовательно, расход воды на приготовление раствора $9430 - 122 = 9308 \text{ кг}$ или $9308 / 998,2 = 9,325 \text{ м}^3$, где $998,2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ — плотность воды (20°C).

Антидilatационный эффект $0,888 + 9,325 - 10 = 0,213 \text{ м}^3$ или около 2% .

Получаемый раствор имеет молярную концентрацию $C = 150 / 98,08 = 1,529$ моль $\cdot \text{дм}^{-3}$, где $98,08 \text{ г}$ — молярная масса серной кислоты M . Согласно уравнению (2) ей отвечает молярная концентрация

$$m = \frac{1,529}{1093 - 98,08 : 1,529} = 1,62 \text{ моль} \cdot (1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O})^{-1}.$$

По табличным данным [9, с.52] интегральная теплота растворения серной кислоты при получении смеси указанной молярности, равна $72,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Поэтому тепловой эффект разбавления $1,62 \cdot 72,9 = 118,1 \text{ кДж} \cdot (1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O})^{-1}$ или $118,1(1,093 - 0,150) = 111,4 \text{ кДж} \cdot \text{дм}^{-3}$.

По экспериментальным данным (см. рис.3) парциальная молярная теплоемкость H_2SO_4 в системе $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при молярности получаемого раствора $m = 1,62 \text{ моль} \cdot (1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O})^{-1}$

равна $33 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. В стандартных условиях она составляет $137,57 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [9, с. 14]. Поэтому теплоемкость смеси, содержащей 1,62 моль H_2SO_4 и 1000 г H_2O или $1000/18,02 = 55,49$ моль H_2O , определяем как сумму

$$33 \cdot 1,62 + 75,31 \cdot 55,49 = 53,46 + 4178,95 \approx 4232 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

где $75,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — теплоемкость воды в стандартных условиях. Найденное значение теплоемкости смеси отвечает удельной теплоемкости раствора $4232 \cdot (1,093 - 0,150) = 3991 \text{ Дж} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$.

Следовательно, при смешивании воды и кислоты температура раствора поднимется на $111,4 \cdot 1000/3991 \approx 28 \text{ К}$.

Приближенный расчет температурного эффекта может быть выполнен без учета электрострикционного взаимодействия компонентов смеси. В этом случае теплоемкости веществ принимаем по их стандартным значениям [9, с. 14], а теплоемкость смеси рассчитываем аддитивно. Соответственно, теплоемкость смеси, содержащей 1000 г H_2O , равна $137,57 \cdot 1,62 + 75,31 \cdot 55,49 \approx 4402 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$, а удельная теплоемкость раствора — $4402 \cdot (1,093 - 0,150) = 4151 \text{ Дж} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$. Температурный эффект смешивания $111,4 \cdot 1000/4151 \approx 27 \text{ К}$.

Пример 3.3. В сернокислых средах окись свинца, присутствующая в цинковых отарках, реагирует с образованием сульфата. Используя табличные значения произведения активностей $\mathcal{S}_\alpha = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ [9, с. 127], рассчитать растворимость сульфата свинца в воде и в 1 м растворах нитрата калия и сульфата цинка.

Решение. При растворении PbSO_4 в чистой воде, учитывая незначительную растворимость этой соли, полные коэффициенты активности $\gamma_{\text{Pb}^{2+}}$ и $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ принимаем равными единице. Соответственно

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_\alpha &= a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \cdot m_{\text{Pb}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} = \\ &= 1 \cdot m_{\text{Pb}^{2+}} \cdot 1 \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} = m_{\text{PbSO}_4}^2 = 1,6 \cdot 10^{-8}, \end{aligned}$$

откуда $m_{\text{PbSO}_4} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,26 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot (1000 г H_2O) $^{-1}$.

Присутствие ионов K^+ и NO_3^- меняет активности ионов Pb^{2+} и SO_4^{2-} , но оставляет неизменным значение термодинамической константы \mathcal{S}_α . Поэтому аналогично

$$\mathcal{S}_\alpha = \gamma_{\text{Pb}^{2+}} m_{\text{Pb}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m_{\text{SO}_4^{2-}} = \gamma_{\pm}^2 m_{\text{PbSO}_4}^2 = 1,6 \cdot 10^{-8}.$$

Согласно теории Льюиса и Рендела растворы равной ионной силы характеризуются равными средними коэффициентами активности. Так как растворимость сульфата свинца сравнительно невелика, то коэффициент активности солей в смешанном электролите $\text{PbSO}_4 + \text{KNO}_3$ принимаем по табличным значениям γ_{\pm} для 1 M раствора нитрата калия. Соответственно имеем $\gamma_{\pm} = 0,443$ [9, с. 128]. Следовательно,

$$m_{\text{PbSO}_4} = \sqrt{\frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{0,443}} = 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot (\text{1000 г } \text{H}_2\text{O})^{-1}.$$

В присутствии инертных электролитов растворимость сульфата свинца несколько увеличивается.

Присутствие сульфат-ионов также не меняет значения термодинамической константы \mathcal{S}_α : $\mathcal{S}_\alpha = \gamma_{\pm}^2 m_{\text{Pb}^{2+}} m_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,6 \cdot 10^{-8}$ и проявляют свое влияние лишь в смещении наблюдаемого равновесия.

Здесь, как и ранее, $m_{\text{PbSO}_4} = m_{\text{Pb}^{2+}}$. По условиям задачи $m_{\text{ZnSO}_4} \approx m_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ моль \cdot (1000 г H_2O) $^{-1}$. Средний коэффициент активности смешанного электролита $\text{PbSO}_4 + \text{ZnSO}_4$ $\gamma_{\pm} = 0,043$ принимаем по табличным значениям для 1 M раствора сульфата цинка [9, с. 128].

Следовательно,

$$m_{\text{PbSO}_4} = \frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{0,043^2} = 87,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot (\text{1000 г } \text{H}_2\text{O})^{-1}.$$

Присутствие хорошо растворимой соли с одноименным ионом (сульфата цинка) в многократном разе увеличивает растворимость сульфата свинца.

Пример 3.4. По экспериментальным данным удельная теплота испарения аммиака над раствором, содержащим 20,7 % NH_3 , в зависимости от температуры, следующая:

T, K	273,15	279,15	284,15	289,15	303,15	319,15	323,15	333,15
$T, ^\circ\text{C}$	0,3	6	11	20	30	40	50	60
$p, \text{мм рт.ст.}$	102	142	172,5	272,5	389	618	918,5	1285,5

Определить скрытую теплоту испарения аммиака.

Решение. Расчет производим графическим методом, используя для этого уравнение изобары в его интегральной форме (6). Так как это уравнение включает в себя разность логарифмов, а не их абсолютные значения, то давление, указанное во внесистемных единицах (миллиметры ртутного столба), в стандартные не переводим. Строим график $\lg p = f(1000/T)$ (рис.6).

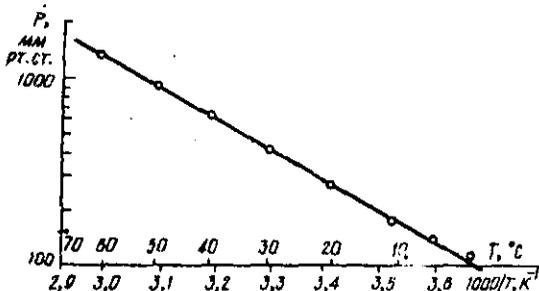


Рис.6. Влияние температуры на изменение давления аммиака

Согласно графику, при $1000/T_1 = 3,7$ $\lg p_1 = 1,93$, и при $1000/T_2 = 3,0$ $\lg p_2 = 3,11$.

Подставляя эти значения в уравнение (6), получим

$$1,93 - 3,11 = \frac{\lambda_{\text{исп}}^{\circ}}{19,14} (3,0 - 3,7),$$

откуда $\lambda_{\text{исп}}^{\circ} = 32,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Другой вариант расчета скрытой теплоты испарения аммиака основан на табличных данных [9, с.16] изменения энтальпии при переходе аммиака из жидкого состояния ($\Delta H_{298}^{\circ} = -69,87$ кДж·моль⁻¹) в газообразное ($\Delta H_{298}^{\circ} = -46,19$ кДж·моль⁻¹). Тогда

$$\lambda_{\text{исп}}^{\circ} = \Delta H_{298,г}^{\circ} - \Delta H_{298,ж}^{\circ} = -46,19 - (-69,87) = 23,68 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Полученное значение отвечает условиям "бесконечно разбавленного" раствора. Для реального раствора, содержащего 20,7 % NH₃ и имеющего степень гидратации $n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{NH}_3} = 3,6$, следует учесть теплоту разбавления до идеального состояния, которая в данном случае равна $34,64 - 32,48 = 2,16$ кДж·моль⁻¹ [9, с.52]. Поэтому окончательно $\lambda_{\text{исп}}^{\circ} = 23,68 - 2,16 = 21,52$ кДж·моль⁻¹.

Скрытую теплоту испарения аммиака $\lambda_{\text{исп}}^{\circ}$ можно рассчитать также по эмпирическому правилу Пикте - Трутона:

$$\frac{1000 \lambda_{\text{исп}}^{\circ}}{T_{\text{исп}}} = 92 \pm 8 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

где $T_{\text{исп}} = 239,6$ К - температура кипения NH₃ при $p = 0,101325$ МПа (1 атм) [9, с.65]. Подстановка значений дает

$$\lambda_{\text{исп}}^{\circ} = \frac{(92 \pm 8) \cdot 239,6}{1000} = 22,1 \pm 1,9 \text{ кДж·моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Как следует из сравнения полученных результатов, последние методы не обеспечивают правильных решений, так как не учитывают сравнительно сильную химическую ассоциацию аммиака с водой.

Пример 3.5. Температурная зависимость давления водяного пара над раствором сульфата аммония с концентрацией

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, равной 300 г на 1000 г H_2O , характеризуется следующими данными:

T, K	273	293	313	333	353	373	383
$T^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	110
$p, \text{мм рт.ст.}$	4,2	16,2	51,1	139,0	328,3	701,8	992,3

Рассчитать теплоту испарения воды и сравнить полученный результат со стандартными данными испарения чистой воды.

Решение. Расчет производим графическим методом по уравнению изобары (6). Так как оно включает в себя отношение давлений, а не их абсолютные значения, то перевода в стандартные величины не производим. Строим график $\lg p = f(1000/T)$ (рис. 7). При $1000/T_1 = 3,7$ $\lg p_1 = 0,52$; при $1000/T_2 = 2,6$ $\lg p_2 = 3,01$.

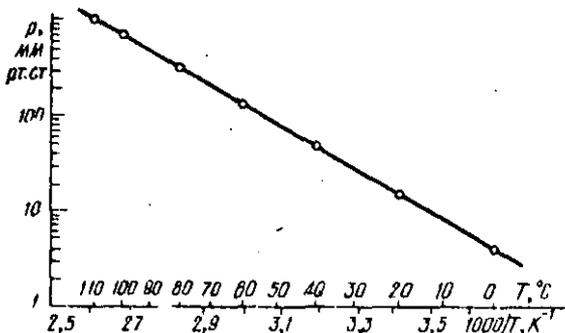


Рис. 7. Влияние температуры на изменение давления водяного пара над раствором сульфата аммония

Подставляя эти значения в уравнение (6), получим

$$0,52 - 3,01 = \frac{\lambda^{\circ} \text{исп}}{19,14} (2,6 - 3,7).$$

откуда $\lambda^{\circ}_{\text{исп}} = 43,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

По табличным данным [5, с. 14] находим, что изменение энтальпии при испарении воды в стандартных условиях

$$\begin{aligned}\lambda^{\circ}_{\text{исп}} &= \Delta H^{\circ}_{298, \text{г}} - \Delta H^{\circ}_{298, \text{ж}} = -241,84 - (-285,84) = \\ &= 44,0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Бликие расчетные результаты свидетельствуют о незначительной химической гидратации сульфата аммония в его водных растворах.

4. ЭНЕРГЕТИКА ГАЗООБРАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ

Многие гидрометаллургические процессы протекают с участием газообразных реагентов. Энергетические показатели, наблюдаемые при расходовании газов, рассчитывают из общих положений кинетической теории идеальных газов и первого начала термодинамики.

Известно, что каждое физическое тело или система тел всегда обладает некоторым запасом внутренней энергии U , складывающимся из долевой энергии различного вида: внутриядерной, кинетической, потенциальной, энергии химических превращений и т.д. Условно считают, что в стандартных условиях внутренняя энергия всех простых веществ (элементов) равна нулю. Соответственно, под внутренней энергией какого-либо химического соединения ΔU понимают энергию образования этого вещества из его простых элементов. Ее выражают в килоджоулях на моль⁻¹, и обозначают ΔU°_{298} для стандартных условий.

Отвод или подвод тепла меняет запас внутренней энергии. При превращениях экзотермического характера ($Q > 0$), когда система теряет тепло, запас внутренней энергии уменьшается. При превращениях эндотермического типа ($Q < 0$), когда система пополняется теплом извне, ее энергетический уровень увеличи-

вается. Эта система знаков Q , общепринятая в технике и в настоящем пособии, противоположна системе, исторически сложившейся в современной термодинамике.

Работа, осуществляемая системой, также меняет запас ее внутренней энергии. Запас энергии уменьшается, если система производит работу против внешних сил ($A > 0$) и увеличивается при воздействии на систему внешних усилий ($A < 0$).

Первый закон термодинамики постулирует, что возникновение или уничтожение энергии невозможно и что любое изменение внутреннего запаса энергии может проявляться лишь в двух возможных формах перехода энергии: теплоты и работы, т.е.

$$\Delta U = -Q - A. \quad (8)$$

Рассмотрим конкретные формы приложения первого закона термодинамики к описанию наиболее характерных производственных операций.

Изохорные процессы. В этом случае система сохраняет свой объем и не производит никакой внешней работы сжатия или расширения. Так как $A = 0$, то, согласно уравнению (8), $\pm \Delta U^\circ = \pm Q_V^\circ$ и все отбираемое или подводимое тепло полностью расходуется только на изменение внутренней энергии системы. Соответственно, при охлаждении системы от стандартного состояния

$$\Delta U_{V,T}^\circ = \Delta U_{298}^\circ - 0,001 \int_T^{298} C_V^\circ dT,$$

а при нагревании системы

$$\Delta U_{V,T}^\circ = \Delta U_{298}^\circ + 0,001 \int_{298}^T C_V^\circ dT,$$

где C_V° — истинная теплоемкость системы (реакции) при постоянном объеме, Дж.моль⁻¹.К⁻¹.

Значения C_V° , отвечающие стандартной температуре 298,15 К, даны в табл. 4. Уравнения состояния газов и тепло-

вого эффекта имеют следующий вид:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad (9)$$

$$a_V^\circ = -0,001 \int_{T_1}^{T_2} c_V^\circ dT, \quad (10)$$

$$a_V^\circ \approx -0,001 \bar{c}_V^\circ (T_2 - T_1), \quad (11)$$

$$a_V^\circ \approx -0,001 \bar{c}_V^\circ T_1 \frac{P_2 - P_1}{P_1}, \quad (12)$$

где \bar{c}_V° — средняя теплоемкость газа при постоянном объеме, Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Изобарные процессы. В этом случае следует пользоваться полным уравнением (8). Например, охлаждение системы сопровождается отводом тепла ($Q > 0$) и производством внешней работы сжатия ($A < 0$). Поэтому, при охлаждении от стандартного состояния

$$(\Delta U^\circ)_P = \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 0,001 \int_T^{298} c_P^\circ dT,$$

а при нагревании системы

$$(\Delta U^\circ)_P = \Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + 0,001 \int_{298}^T c_P^\circ dT,$$

где ΔH° — относительный запас внутренней энергии системы при постоянном давлении. Свойства этой функции более подробно изложены в разделе 5. c_P° предельно означает собой истинную теплоемкость системы (реакции) при постоянном давлении, выраженную в Джоулях на моль-кельвин.

Так как большинство производственных процессов протекает при постоянном давлении, то термодинамические функции ΔH_T° и c_P° имеют важное практическое значение. Величины c_P° некоторых газов, отвечающие стандартной температуре 298,15 К, да-

ны в табл. 4; температурные зависимости C_p° приведены в справочниках [9, II, I3]. Уравнения состояния газов, внешней работы и теплового эффекта имеют следующий вид:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad (13)$$

$$A_p^\circ = 0,001 p (V_2^\circ - V_1^\circ), \quad (14)$$

$$A_p^\circ = 0,001 R (T_2 - T_1), \quad (15)$$

$$Q_p^\circ = -0,001 \int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT, \quad (16)$$

$$Q_p^\circ \approx -0,001 \bar{C}_p^\circ (T_2 - T_1), \quad (17)$$

где \bar{C}_p° — средняя теплоемкость газа при постоянном давлении, Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Изотермические процессы. Между молекулами идеального газа не существует ни сил сцепления, ни сил отталкивания. Поэтому при постоянной температуре изменение объема или давления газа не меняет запаса внутренней энергии и $\Delta U^\circ = 0$. Соответственно из уравнения (8) $Q_T^\circ = -A_T^\circ$.

Параметры, максимальная внешняя работа и тепловой эффект изотермических процессов характеризуются следующими уравнениями:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}, \quad (18)$$

$$A_T^\circ = 0,001 \cdot 2,303 RT \lg \frac{V_2}{V_1}, \quad (19)$$

$$Q_T^\circ = -0,001 \cdot 2,303 RT \lg \frac{V_2}{V_1}. \quad (20)$$

Адиабатные процессы. В этом случае теплообмен между внешней средой и системой отсутствует и $Q_A^\circ = 0$. Поэтому, согласно уравнению (8), $\Delta U_A^\circ = -A_A^\circ$.

Параметры и максимальную внешнюю работу определяют по следующим уравнениям:

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (21)$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = \frac{p_1}{p_2}, \quad (22)$$

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^\gamma, \quad (23)$$

$$A_A^\circ = 0,001 \int_{T_1}^{T_2} C_V^\circ dT = \frac{0,001 R (T_2 - T_1)}{(\gamma - 1)} =$$

$$= \frac{0,001 R T_1}{(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \right] = \frac{0,001 R T_1}{(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right], \quad (24)$$

$$A_A^\circ \approx 0,001 C_V^\circ (T_2 - T_1). \quad (25)$$

Пример 4.1. 1000 дм³ двуокиси углерода, находящаяся под давлением 0,1962 МПа (2 ат), нагревают в закрытом сосуде до 0,981 МПа (10 ат). Начальная температура газа $T_1 = 293,15$ К (20°C). Определить расход тепла и конечную температуру газа.

Решение. По уравнению Клапейрона - Менделеева число молей двуокиси углерода, участвующих в процессе,

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{0,1962 \cdot 10^6 \cdot 1000 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 293,15} = 80,6 \text{ моль,}$$

где $8,314 \text{ Па}\cdot\text{м}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ - универсальная газовая постоянная R (см. табл. 3).

Предварительно по табл. 4 принимаем среднюю теплоемкость углекислого газа при постоянном объеме $\bar{C}_V^{\circ} = 28,70 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Используя уравнение (12) для изохорных процессов находим расход тепла на нагревание

$$Q_V^{\circ} \approx -0,001 n \bar{C}_V^{\circ} T_1 \frac{p_2 - p_1}{p_1} = -0,001 \cdot 80,6 \cdot 28,70 \cdot 293,15 \left(\frac{0,981 - 0,1962}{0,1962} \right) = -2712 \text{ кДж.}$$

Знак минус означает, что тепло придется подводить к газу и что этот подвод будет сопровождаться увеличением внутренней энергии системы на 2712 кДж.

Температура нагретого газа

$$T_2 = T_1 - \frac{1000 Q_V^{\circ}}{n \bar{C}_V^{\circ}} = 293,15 + \frac{1000 \cdot 2712}{80,6 \cdot 28,70} = 1465 \text{ К.}$$

В действительности в рассчитанном интервале температур 293–1465 К средняя теплоемкость углекислого газа при постоянном объеме $\bar{C}_V^{\circ} = 42,7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Поэтому при более точном расчете расход тепла на нагревание газа

$$Q_V^{\circ} = -0,001 \cdot 80,6 \cdot 42,7 \cdot 293,15 \left(\frac{0,981 - 0,1962}{0,1962} \right) = -4036 \text{ кДж.}$$

Фактическое изменение внутренней энергии газа $\Delta U = -Q = -(-4036) = 4036 \text{ Дж}$. Температура нагретого газа T_2 не изменится:

$$T_2 = 293,15 + \frac{1000 \cdot 4036}{80,6 \cdot 42,7} = 1465 \text{ К.}$$

Пример 4.2. 65,37 г металлического цинка (1 г. атом Zn) растворили в серной кислоте при 298,15 К и атмосферном давлении. Определить произведенную внешнюю работу, тепловой эффект растворения и изменение внутренней энергии.

Решение. Так как при растворении металлического цинка в серной кислоте изменение объема смеси за счет убыли металлической фазы (около 0,01 дм³) и смены катионов (около 0,06 дм³) незначительно, то расширение системы в основном происходит за счет выделения водорода, объем которого при 298,15 К составляет 24,47 дм³·моль⁻¹. Используя уравнение (14) для изобарных процессов находим, что произведенная внешняя работа

$$A_p^{\circ} = 0,001 p (V_2^{\circ} - V_1^{\circ}) = 0,001 \cdot 101325 (24,47 - 0,01 - 0,06) \cdot 10^{-3} = 2,47 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

причем, являясь работой расширения, она будет положительной.

Растворение цинка протекает по реакции $Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$ и изменение энтальпии

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -152,42 + 0,0 - 0,0 - 2 \cdot 0,0 = -152,42 \text{ кДж},$$

где $-152,42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ — стандартная энтальпия иона цинка [9, с.31].

Тепловой эффект растворения $Q_{p,298}^{\circ} = -\Delta H_{298}^{\circ} = 152,42 \text{ кДж}$.

Согласно первому закону термодинамики изменение внутренней энергии системы, наблюдаемое при растворении цинка,

$$\Delta U_V = \Delta H_{298}^{\circ} - A_p^{\circ} = -152,42 - 2,47 = -154,89 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Этот результат означает, что если бы растворение цинка производилось без увеличения объема выделяющегося водорода, т.е. без производства положительной внешней работы, то тепловой эффект процесса Q_V° оказался бы равным $-\Delta U_{298}^{\circ} = 154,89 \text{ кДж}$.

Пример 4.3. 1 м³ кислорода с температурой 333,15 К (60 °С) под давлением 0,981 Па, abs (10 ата) поступает в реактор высокотемпературного окисления сульфидов. Определить энергетические характеристики кислорода относительно стандартных условий.

Решение. По уравнению Клапейрона - Менделеева найдем массу кислорода:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{0,981 \cdot 10^6 \cdot 1}{8,314 \cdot 333,15} = 354,2 \text{ моль,}$$

и, далее, его объем в стандартных (354,2 · 0,0244656 = 8,67 м³) и нормальных условиях (354,2 · 0,0224136 = 7,94 м³). Здесь 0,0244656 и 0,0224136 м³·моль⁻¹ - удельные объемы кислорода.

В дальнейших расчетах условно примем, что переход к стандартному состоянию осуществляется по стадиям: 1) охлаждения кислорода от 333,15 К до температуры стандартного состояния 298,15 К при постоянном давлении 0,981 МПа; 2) изотермического расширения газа при 298,15 К со снижением давления от 0,981 МПа до стандартной величины 0,101325 МПа.

- Используя уравнение (17) находим, что на первой стадии изобарного охлаждения газа расход тепла

$$Q_1 \approx -0,001 n \bar{c}_p^0 (T_2 - T_1) = -0,001 \cdot 354,2 \cdot 29,35 (298,15 - 333,15) = 364 \text{ кДж,}$$

где $\bar{c}_p^0 = 29,35 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ - средняя теплоемкость кислорода при постоянном давлении (табл. 4).

Положительный тепловой эффект процесса отвечает убыли внутренней энергии газа.

Согласно уравнению (15) на этой стадии будет выполнена внешняя работа

$$A_1 = 0,001 n R (T_2 - T_1) = 0,001 \cdot 354,2 \cdot 8,314 (298,15 - 333,15) = -103 \text{ кДж.}$$

В данном случае отрицательное значение A_1 свидетельствует о работе сжатия и увеличения внутренней энергии газа.

Согласно уравнению (8) общее изменение внутренней энергии кислорода на первой стадии

$$\Delta U = -364 - (-103) = -261 \text{ кДж.}$$

Согласно уравнениям (18) и (20) на стадии изотермического расширения газа тепловой эффект процесса

$$\begin{aligned} Q_1 &= -0,001 n 2,303 RT \lg \frac{p_1}{p_2} = \\ &= -0,001 \cdot 354,2 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15 \lg \frac{0,981 \cdot 10^6}{0,101325 \cdot 10^6} = \\ &= -1994 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Отрицательный тепловой эффект означает, что вторая стадия требует подвода тепла извне и, следовательно, характеризуется увеличением внутренней энергии кислорода. Внешняя работа на этой стадии

$$\begin{aligned} A_2 &= 0,001 n 2,303 RT \lg \frac{p_1}{p_2} = \\ &= 0,001 \cdot 354,2 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15 \lg \frac{0,981 \cdot 10^6}{0,101325 \cdot 10^6} = \\ &= 1994 \text{ кДж,} \end{aligned}$$

является положительной и производится системой.

Общее изменение внутренней энергии газа на второй стадии

$$\Delta U = -(-1994) - 1994 = 0,$$

что полностью отвечает представлению о свойствах кислорода как идеального газа.

Суммарный тепловой эффект относительно стандартных условий

$$Q = Q_1 + Q_2 = 364 - 1994 = -1630 \text{ кДж.}$$

Суммарный результат по внешней работе

$$A = A_1 - A_2 = -103 + 1994 = 1891 \text{ кДж.}$$

Из полученных результатов следует, что вводимый компримированный кислород будет потреблять часть тепла (1630 кДж), выделяющегося по экзотермическим реакциям окисления сульфидов, и вместе с тем энергетически (1891 кДж) будет способствовать протеканию химических реакций окисления.

5. ЭНТАЛЬПИЯ. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ

Термодинамическая функция энтальпии ΔH_T выражает собой относительный запас внутренней энергии системы при постоянном давлении p . Принято считать, что в стандартных условиях ($n = 1$ моль, $p = 1$ атм, $T = 298,15$ К) энтальпии простых веществ (элементов) равны нулю. Соответственно под энтальпией какого-либо химического соединения понимают энергию образования этого вещества из его простых элементов, а под энтальпией реакции — наблюдаемое изменение энтальпии. Применительно к стандартным условиям величину энтальпии обозначают ΔH_{298}° .

С повышением температуры энтальпия всех веществ увеличивается:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \lambda^\circ + 0,001 \int_{298}^T C_p dT, \quad (26)$$

где ΔH_{298}° — стандартная энтальпия, кДж·моль⁻¹; λ° — скрытая теплота фазовых превращений, кДж·моль⁻¹; C_p — истинная теплоемкость вещества при постоянном давлении, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; 0,001 — коэффициент перевода джоулей в килоджоули. В деталь-

ной и более корректной расшифровке зависимость (26) имеет вид

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + 0,001 \int_{298}^{T_{\text{плав}}} c_{p,l} dT + \lambda_{\text{плав}}^\circ + 0,001 \int_{T_{\text{плав}}}^{T_{\text{исп}}} c_{p,ж} dT + \\ + \lambda_{\text{исп}}^\circ + 0,001 \int_{T_{\text{исп}}}^T c_{p,г} dT,$$

где $c_{p,l}$; $c_{p,ж}$; $c_{p,г}$ - истинные теплоемкости вещества в его твердом, жидком и газообразном состоянии; $\lambda_{\text{плав}}^\circ$ и $\lambda_{\text{исп}}^\circ$ - скрытая теплота плавления и испарения; $T_{\text{плав}}$ и $T_{\text{исп}}$ - температуры фазовых переходов, К.

Истинные теплоемкости вещества c_p при температуре T принято выражать уравнением (I). Подстановка степенного ряда (I), например в уравнение (26), и последующее интегрирование дает

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \lambda^\circ + 0,001 \int_{298}^T (\alpha + \beta T + \gamma T^{-2}) dT = \\ = \Delta H_{298}^\circ + \lambda^\circ + 0,001 \left[\alpha (T - 298,15) + \frac{\beta (T^2 - 298,15^2)}{2} + \right. \\ \left. + \frac{\gamma (T - 298,15)}{298,15 T} \right]. \quad (27)$$

Изменение энтальпии реакции $aA + bB = cC + dD$ рассчитывают по уравнению

$$\Delta H^\circ = c \Delta H_C^\circ + d \Delta H_D^\circ - a \Delta H_A^\circ - b \Delta H_B^\circ, \quad (28)$$

где ΔH_A° , ΔH_B° , ΔH_C° и ΔH_D° - энтальпии реагентов и продуктов реакции.

Практические расчеты по уравнению (28) значительно упрощаются введением промежуточной функции теплоемкости реакции $(\sum c_{p,кон} - \sum c_{p,нач})$ (здесь $c_{p,кон}$ и $c_{p,нач}$ - теплоемкости конечных и начальных продуктов реакции). Так как для каждого из этих продуктов температурная зависимость теплоемкости задает-

ся степенным рядом одного и того же вида, то расчет теплоемкости реакции производится по следующей схеме:

$$\begin{aligned} C_{p,C} &= c(\alpha_C + \beta_C T + \gamma_C T^{-2}); \\ C_{p,D} &= d(\alpha_D + \beta_D T + \gamma_D T^{-2}); \\ -C_{p,A} &= -a(\alpha_A + \beta_A T + \gamma_A T^{-2}); \\ -C_{p,B} &= -b(\alpha_B + \beta_B T + \gamma_B T^{-2}), \\ \hline (\sum C_{p,кон} - \sum C_{p,нач}) &= A + BT + \tau T^{-2}, \end{aligned}$$

где A , B и τ — алгебраические суммы произведений стехиометрических коэффициентов на табличные значения α , β и γ в уравнениях теплоемкости отдельных веществ.

В этом случае

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + 0,001 \int_{298}^T (\sum C_{p,кон} - \sum C_{p,нач}) dT = \\ &= \Delta H_{298}^\circ + 0,001 \left[A(T - 298,15) + \frac{B(T^2 - 298,15^2)}{2} + \frac{\tau(T - 298,15)}{298,15T} \right]. \quad (30) \end{aligned}$$

Если температура реакции мало отличается от стандартной 298,15 К, то температурной поправкой на изменение теплоемкости реакций, учитывая погрешности определений самих стандартных энтальпий (они составляют около $\pm 1-2$ кДж·моль⁻¹ для простых веществ и около $\pm 3-8$ кДж·моль⁻¹ для сложных соединений), можно пренебречь. Ее никогда не учитывают при реакциях, протекающих в водных средах, из-за малых значений самой поправки, а также неприменимости правила аддитивности к определению теплоемкости ионов и молекул воды.

Тепловые эффекты реакций находят по формулам $Q_{p,T}^\circ = -\Delta H_T^\circ$ и $Q_{p,298}^\circ = -\Delta H_{298}^\circ$.

Пример 5.1. Определить значение энтальпии и расход тепла на нагревание одного моля O_2 от стандартной температуры 298,15 до 500 К при $p = 0,101325$ МПа (1 атм).

Р е ш е н и е. В стандартных условиях энтальпия газообразного кислорода равна нулю. Повышение температуры увеличивает энтальпию газа. По табличным данным [9, с.10] находим, что температурная зависимость истинной теплоемкости кислорода при постоянном давлении

$$C_p = (31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^{-5} T^2) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Подставляя это определение в уравнение (26) и решая полученное выражение, получим

$$\begin{aligned} \Delta H_{500}^{\circ} &= 0,0 + 0,001 \int_{298}^{500} (31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^{-5} T^2) dT = \\ &= 0,001 \cdot \left[31,46 \cdot (500 - 298,15) + \frac{3,39 \cdot 10^{-3} \cdot (500^2 - 298,15^2)}{2} - \right. \\ &= \left. \frac{3,77 \cdot 10^{-5} \cdot (500 - 298,15)}{298,15 \cdot 500} \right] = 0,001 [6350 + 273 - 51] = \\ &= 6,572 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

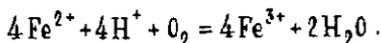
Расход тепла на нагревание кислорода до 500 К

$$Q_{p,500}^{\circ} = - \Delta H_{500}^{\circ} = -6,572 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В данном случае знак минус показывает, что тепло должно подводиться извне.

П р и м е р 5.2. При окислении ферросульфата газообразным кислородом концентрация FeSO_4 снижается на $0,1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Плотность раствора $\rho = 1100 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$; удельная теплоемкость раствора $c = 4 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Определить тепловой эффект реакции и рассчитать изменение температуры раствора.

Р е ш е н и е. Так как раствор ферросульфата представляет собой систему из сильных электролитов, то уравнение реакции принимаем в виде



По табличным данным [9, с.30] стандартные энтальпии веществ, участвующих в этой реакции, имеют следующие значения (кДж·(г·ион)⁻¹ и кДж·моль⁻¹):

$$\Delta H_{298, \text{Fe}^{3+}}^{\circ} = -47,7 \quad \Delta H_{298, \text{H}^+}^{\circ} = 0,0$$

$$\Delta H_{298, \text{H}_2\text{O}}^{\circ} = -285,4 \quad \Delta H_{293, \text{O}_2}^{\circ} = 0,0$$

$$\Delta H_{298, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} = -87,9$$

Согласно уравнению (28) изменение энтальпии реакции равно алгебраической разности энтальпий конечных и начальных состояний. Поэтому $\Delta H_{298}^{\circ} = 4(-47,7) + 2(-285,4) - 4(-87,9) - 4(0,0) - 0,0 = -410$ кДж или $-410:4 = -102,5$ кДж·моль⁻¹ FeSO₄.

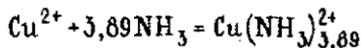
Тепловой эффект реакции $Q_p^{\circ} = -\Delta H_{298}^{\circ} = 410$ кДж.

Положительное значение Q_p° означает, что процесс протекает экзотермично. Возможное повышение температуры $410 \cdot 0,1 \cdot 1000 / 4 \cdot 1100 \cdot 4 = 2,3$ К.

Пример 5.3. Медноаммиачный раствор, содержащий 0,8 г·иона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ и 3,2 моля NH_3 в 1 дм³, обрабатывают водородом при парциальном давлении водорода 2 МПа. При этом медь полностью восстанавливается до металла. Определить тепловой эффект операции.

Решение. Сначала определяем энтальпию медного комплекса, информация о которой отсутствует.

По литературным данным [18], при реакции



изменение энтальпии

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{298, \text{Cu}(\text{NH}_3)_{3,89}^{2+}}^{\circ} - \Delta H_{298, \text{Cu}^{2+}}^{\circ} - 3,89 \Delta H_{298, \text{NH}_3}^{\circ} = -88,3 \text{ кДж},$$

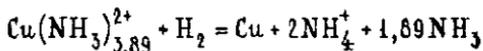
тогда при табличных значениях $\Delta H_{298, \text{Cu}^{2+}}^{\circ} = 64,4$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta H_{298, \text{NH}_3}^{\circ} = -69,9$ кДж·моль⁻¹ [9] энтальпия комплекса $\text{Cu}(\text{NH}_3)_{3,89}^{2+}$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298, \text{Cu}(\text{NH}_3)_{3,89}^{2+}}^{\circ} &= -88,3 + \Delta H_{298, \text{Cu}^{2+}}^{\circ} + 3,89 \Delta H_{298, \text{NH}_3}^{\circ} = \\ &= -88,3 + 64,4 + 3,89 \cdot (-69,9) = -295,8 \text{ кДж·моль}^{-1}. \end{aligned}$$

При восстановлении меди содержание свободного аммиака и степень закомплексованности несколько увеличивается, что сопровождается небольшим ростом энтальпии комплекса. Учитывая это обстоятельство, принимаем расчетное значение энтальпии комплекса

$$\Delta H_{298, \text{Cu}(\text{NH}_3)_{3,89}^{2+}}^{\circ} = -300 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Восстановление меди протекает по реакции



и сопровождается изменением энтальпии

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 0,0 + 2 \cdot (-132,8) + 1,89 \cdot (-69,9) - (-300,0) - 0,0 = \\ &= -97,7 \text{ кДж·моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Тепловой эффект реакции $Q_p^{\circ} = -\Delta H_{298}^{\circ} = 97,7$ кДж.

Так как расчет ведем применительно к стандартным условиям, то дополнительно должно быть учтено тепло изотермического расширения водорода от 2 до 0,101325 МПа. Согласно уравнениям (18) и (19) это тепло

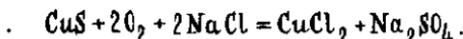
$$\begin{aligned} Q_{298}^{\circ} &= -0,001 \cdot 2,303 \lg \frac{P_1}{P_2} = \\ &= -0,001 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15 \lg \frac{2 \cdot 10^6}{0,101325 \cdot 10^6} = -7,4 \text{ кДж·моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Общий тепловой эффект реакции восстановления

$$Q_{\text{общ}} = Q_p^{\circ} + Q_T^{\circ} = 97,7 - 7,4 = 90,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Следовательно, в целом процесс протекает экзотермически и при осаждении меди в количестве $0,8 \text{ г} \cdot \text{ион} \cdot \text{дм}^{-3}$ сопровождается выделением тепла в размере $90,3 \cdot 0,8 = 72,4 \text{ кДж} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Пример 5.4. Огарок медной руды для перевода ценных компонентов в водорастворимую форму хлорирует при 800 К . При этом протекает следующая (условная) реакция



Рассчитать изменение энтальпии и тепловой эффект этой реакции, а также определять возможную погрешность расчетов.

Решение. Сравнивая данные различных справочников [2,9,II,I3], примем следующие значения стандартной энтальпии веществ, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$:

$$\Delta H_{298, \text{CuS}}^{\circ} = -50,6 \pm 1,6$$

$$\Delta H_{298, \text{CuCl}_2}^{\circ} = -211,7 \pm 6,3$$

$$\Delta H_{298, \text{O}_2}^{\circ} = 0,0$$

$$\Delta H_{298, \text{Na}_2\text{SO}_4}^{\circ} = -1385,7 \pm 1,7$$

$$\Delta H_{298, \text{NaCl}}^{\circ} = -411,3 \pm 0,4$$

Найдем изменение энтальпии реакции в стандартных условиях:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -211,7 - 1385,7 + 50,6 + 2 \cdot 0,0 + 2 \cdot 411,3 = -724,2 \text{ кДж}.$$

Стандартный тепловой эффект реакции $Q_p^{\circ} = -\Delta H_{298}^{\circ} = 724,2 \text{ кДж}$.
Погрешность расчета

$$\pm \Delta H_{298}^{\circ} = (6,3^2 + 1,7^2 + 1,6^2 + 2 \cdot 0,4^2)^{0,5} = 6,75 \text{ кДж},$$

что составляет около $0,9 \%$ основной величины (здесь $6,3$; $1,7$; $1,6$; $0,4$ — индивидуальные погрешности).

По табличным значениям теплоемкости и индивидуальных ве-

шесть [9], рассчитаем температурную зависимость теплоемкости реакции хлорирования:

Соединение	Его теплоемкость
CuCl_2	$c_p = 84,52 + 80,21 \cdot 10^{-5} T$
Na_2SO_4	$c_p = 85,00 + 220,90 \cdot 10^{-5} T$
CuS	$-c_p = -42,06 - 11,06 \cdot 10^{-5} T$
2O_2	$-c_p = -2(31,48 + 3,39 \cdot 10^{-5} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2})$
2NaCl	$-c_p = -2(45,84 + 16,32 \cdot 10^{-5} T)$

Тогда

$$\sum c_{p, \text{кон}} - \sum c_{p, \text{нач}} = -67,33 + 220,64 \cdot 10^{-5} T + 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Изменение энтальпии реакции при 800 К по уравнению (30)

$$\begin{aligned} \Delta H_{800}^{\circ} &= -724,2 + 0,001 \left[-67,33(800 - 298,15) + \frac{220,64 \cdot 10^{-5} (800^2 - 298,15^2)}{2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{3,77 \cdot 10^5 (800 - 298,15)}{298,15 \cdot 800} \right] = -724,2 - 33,8 + 60,8 + 0,8 = \\ &= -696,4 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Соответственно при 800 К тепловой эффект реакции хлорирования $Q_{p,800} = 696,4$ кДж.

Отклонение от величины теплового эффекта реакции при стандартном состоянии веществ $33,8 - 60,8 - 0,8 = -28,8$ кДж·моль⁻¹ (около 4%), что заметно превышает погрешность табличных определений ΔH_{298}° .

6. ЭНТРОПИЯ. СВЯЗАННАЯ (БЕСПОЛЕЗНАЯ) ЭНЕРГИЯ

В технике под энтропией ΔS понимают меру емкости связанной или бесполезной энергии, т.е. той энергии системы, которая не может быть использована для производства какой-либо работы. Это количество бесполезной энергии оценивают как произведение ΔST , где T выражают в кельвинах. Физический смысл энтропии во многом родственен понятию теплоемкости, но в этом сравнении категории оцениваемых теплот имеют различное энергетическое содержание.

В отличие от относительных термодинамических функций ΔU° , ΔH° , ΔG° величины которых определяют относительно условий стандартного состояния, энтропии всех веществ, их соединений, реакция и систем имеют абсолютные значения. В справочниках [I, 9, II, 13] обычно приводят значения энтропии при стандартной температуре 298,15 K (ΔS_{298}°), выражая их в единицах СИ (джоуль на моль-кельвин) или в старых внесистемных единицах (калория на моль-градус), условно называемых энтропийными единицами (э.е.).

Энтропии плавления $1000 \lambda_{\text{плав}}^\circ T^{-1}$ и испарения $1000 \lambda_{\text{исп}}^\circ T^{-1}$ приблизительно постоянны и равны, соответственно, 8-14 и 92 ± 8 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Эти константы известны как эмпирические правила Трутона и Пикте - Трутона (см. раздел 3).

Неизвестные энтропии ионов определяют главным образом из электрохимических измерений. Так как максимальная полезная работа

$$A_{p,298}^\circ = \frac{n F \varphi_{23}^\circ}{1000} = 96,485 n \varphi_{23}^\circ,$$

(здесь n - валентность ионов, F - число Фарадея, φ_{23}° - стандартный электрохимический потенциал), а в изобарных условиях

$$\left(\frac{dA^{\circ}}{dT}\right)_p = -\left(\frac{d\Delta G^{\circ}}{dT}\right)_p = \frac{\Delta S^{\circ}}{1000},$$

(здесь ΔG° - энергия Гиббса), то

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 96485 n \left(\frac{d\varphi}{dT}\right)_p; \quad (31)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 96485 n \left(\frac{dE^{\circ}}{dT}\right)_p. \quad (32)$$

где $(d\varphi/dT)_p$ и $(dE^{\circ}/dT)_p$ - температурные градиенты электродных потенциалов или э.д.с. гальванических пар, определяемые при активности компонентов, равной единице, и давления 0,101325 МПа (1 атм).

В небольшом температурном интервале эти функции почти линейны и изменение энтропии (в данном случае стандартной) находят из наклона температурных графиков, построенных в координатах $\varphi^{\circ}-T$ или $E^{\circ}-T$. Эти опыты проводят при различных концентрациях раствора, экстраполируя экспериментальные определения на ординату с активной концентрацией $a=1$.

С повышением температуры энтропии всех веществ и химических реакций увеличивается. В упрощенной форме эту зависимость выражают уравнением

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \frac{1000\lambda^{\circ}}{T_{\text{прев}}} + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T}, \quad (33)$$

где ΔS_{298}° - энтропия стандартного состояния; λ° - скрытая теплота фазовых превращений, кДж·моль⁻¹ или ккал·моль⁻¹; $T_{\text{прев}}$ - температура фазовых превращений, К; C_p - истинные теплоемкости веществ или реакций, определяемые уравнениями (1) и (29).

В более корректной форме уравнение (29) должно учитывать пределы интегрирования, определяемые температурами возможных фазовых превращений и температурные изменения истинной теплоемкости, наблюдаемые при нагревании. Для краткости изло-

ложения эта более корректная форма зависимости здесь не приводится. Подстановка значения C_p по уравнению (I) и последующее интегрирование дает

$$\begin{aligned} \Delta S_T^\circ &= \Delta S_{298}^\circ + \frac{1000 \lambda^\circ}{T_{\text{прев}}} + \int_{298}^T \frac{(\alpha + \beta T + \gamma T^{-2}) dT}{T} = \\ &= \Delta S_{298}^\circ + \frac{1000 \lambda^\circ}{T_{\text{прев}}} + \alpha \ln \frac{T}{298,15} + \beta(T - 298,15) - \frac{\gamma(T^2 - 298,15^2)}{2T^2 298,15^2}. \end{aligned} \quad (34)$$

Аналогично при изменении теплоемкости реакции C_p , согласно уравнению (29), получим

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \frac{1000 \lambda^\circ}{T_{\text{прев}}} + A \ln \frac{T}{298,15} + B(T - 298,15) - \frac{\Gamma(T^2 - 298,15^2)}{2T^2 298,15^2}. \quad (35)$$

Изменение энтропии реакции $aA + bB = cC + dD$ рассчитывают по уравнению

$$\Delta S^\circ = c \Delta S_C^\circ + d \Delta S_D^\circ - a \Delta S_A^\circ - b \Delta S_B^\circ, \quad (36)$$

где ΔS_A° , ΔS_B° , ΔS_C° и ΔS_D° — энтропии реагентов и продуктов реакции.

П р и м е р . 6. I. Рассчитать изменение энтропии реакции цементации меди цинком: $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$, протекающей в стандартных условиях.

Р е ш е н и е. По табличным данным [9, с. 8 и 30] находим значения энтропии реагирующих веществ, Дж·моль⁻¹·К⁻¹:

$$\begin{array}{ll} \Delta S_{298, \text{Cu}^{2+}}^\circ = -96,70 & \Delta S_{298, \text{Cu}}^\circ = 33,30 \\ \Delta S_{298, \text{Zn}}^\circ = 41,59 & \Delta S_{298, \text{Zn}^{2+}}^\circ = -106,46 \end{array}$$

По уравнению (36) изменение энтропии

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 33,30 + (-106,48) - (-98,70) - 41,59 = -16,07 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$$

Пример 6.2. Огрок медной руды хлорируют при 800 К (см. пример 5.4). Найти изменение энтропии процесса, считая, что хлорирование протекает по условной реакции $\text{CuS} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{NaCl} = \text{CuCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Решение. По табличным данным [9, с.10-18] значения энтропий веществ в их стандартном состоянии следующие, Дж·моль⁻¹·К⁻¹:

$$\Delta S_{298}^{\circ}, \text{CuS} = 66,5$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}, \text{CuCl}_2 = 113,0$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}, \text{Cl}_2 = 205,0$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}, \text{Na}_2\text{SO}_4 = 149,4$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}, \text{NaCl} = 72,4$$

По уравнению (36) изменение энтропии реакции хлорирования в стандартных условиях

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 113,0 + 149,4 - 66,5 - 2 \cdot 205,0 - 2 \cdot 72,4 = -158,9 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$$

Теплоемкость реакции $C_p = \sum C_{p, \text{кон}} - \sum C_{p, \text{нач}}$ принимаем по результатам расчета примера 5.4:

$$C_p = -67,33 + 220,64 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,77 \cdot 10^{-5} T^2$$

Изменение энтропии реакции хлорирования при 800 К по уравнению (35)

$$\begin{aligned} \Delta S_{800}^{\circ} &= -158,9 - 67,33 \ln \frac{800}{298,15} + 220,64 \cdot 10^{-3} (800 - 298,15) - \\ &- \frac{3,77 \cdot 10^{-5} (800^2 - 298,15^2)}{2 \cdot 800^2 - 298,15^2} = -158,9 - 66,4 + 66,5 - 1,8 = \\ &= -160,5 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1} \end{aligned}$$

7. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Согласно второму закону термодинамики в полезную работу может перейти только часть всей внутренней энергии системы. В процессах, протекающих при постоянном объеме, эта "свободная" часть внутренней энергии, называется энергией Гельмгольца (старые названия "свободная энергия при постоянном объеме", "изохорно-изотермический потенциал" и др.)

$$\Delta F = \Delta U - 0,001 \Delta S T.$$

Если процесс протекает при постоянном давлении, то полезная энергия, называемая энергией Гиббса (старые названия и обозначения "свободная энергия при постоянном давлении", "изобарно-изотермический термодинамический потенциал", ΔF , ΔZ и др.)

$$\Delta G = \Delta H - 0,01 \Delta S T. \quad (37)$$

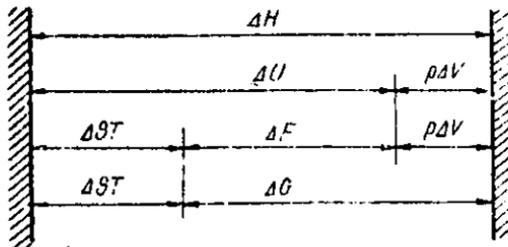


Рис. 8. Соотношения между основными термодинамическими функциями

Энергетическое соотношение между этими термодинамическими функциями показано на рис. 8. Из них только ΔS является абсолютной. остальные, определяемые применительно к условиям стандартного состояния, являются относительными.

Их температурные зависимости показаны на рис. 9.

В изотермических процессах возможная максимальная работа или максимальная возможность протекания какой-либо химичес-

кой реакции, т.е. мера химического средства, при постоянном объеме

$$A_V^{\circ} = -\Delta F^{\circ}$$

и при постоянном давлении

$$A_p^{\circ} = -\Delta G^{\circ} = -\Delta F^{\circ} - 0,001 p \Delta V^{\circ}, \quad (38)$$

где $p \Delta V^{\circ}$ — работа расширения системы, Дж (1 Дж = 1 Па·м³ = 9,86923·10⁶ атм·м³).

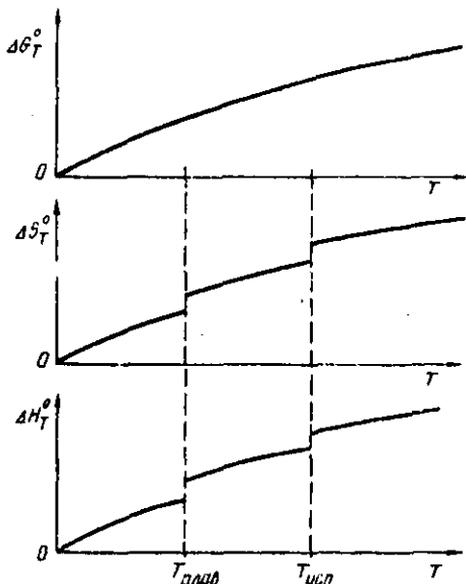


Рис.9. Характер зависимости функций ΔH_T° , ΔS_T° и ΔG_T° от температуры

чего следует, что цинк намного более реакционноспособен, чем кадмий.

Для сложных химических реакций $aA + bB = cC + dD$ энергию

Так как большинство металлургических процессов протекает при постоянном давлении, то вычисление функций (37) и (38) имеет большое практическое значение. В частности, величины $A_{p,T}^{\circ}$ и ΔG_T° определяют принципиальную возможность тех или иных химических превращений, относительное химическое средство веществ и, как показано ниже, состояние возможных устойчивых равновесий. Например, энергия Гиббса ионизации металлического кадмия и цинка в стандартных условиях составляет $-77,4$ и $-147,21$ Дж·атом⁻¹, из

Гиббса рассчитывают по уравнению

$$\Delta G^{\circ} = c\Delta G_C^{\circ} + d\Delta G_D^{\circ} - a\Delta G_A^{\circ} - b\Delta G_B^{\circ}, \quad (39)$$

где ΔG_C° , ΔG_D° , ΔG_A° и ΔG_B° - энергия Гиббса продуктов реакции и реагентов.

Уравнение (39) применяют, если известны энергии Гиббса индивидуальных веществ. Во многих случаях соответствующая информация о значениях ΔG° , относящаяся главным образом к условиям стандартного состояния, содержится в ряде специальных справочников [9, II, I3].

Если табличные определения констант энергии Гиббса отсутствуют, например, при высокотемпературных превращениях, то расчет изменения энергии Гиббса более сложен. Подставляя в уравнение (37) развернутые значения изменения энтальпии и энтропии по уравнениям (26) и (33), получим

$$\begin{aligned} \Delta G_T^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} - 0,001 \Delta S_{298}^{\circ} T + 0,001 \int_{298}^T C_p dT - 0,001 \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} = \\ &= \Delta H_{298}^{\circ} - 0,001 \Delta S_{298}^{\circ} T + f(C_p), \end{aligned} \quad (40)$$

где $f(C_p)$ - температурная функция теплоемкости реакции.

Для процессов, протекающих в водных средах, математического описания этой функции пока нет. Однако известно, что энергетический вклад этой функции сравнительно незначителен. Поэтому, в практических расчетах энергетики гидрометаллургических реакций поправкой на теплоемкости обычно пренебрегают. Это приводит к следующему приближенному уравнению

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 0,001 \Delta S_{298}^{\circ} T. \quad (41)$$

Метод определения энергии Гиббса по уравнению (40) называется энтропийным. В этом случае значения стандартной энтальпии ΔH_{298}° и стандартной энтропии ΔS_{298}° реакцией находят по уравнениям (28) и (36), пользуясь обычными табличными значениями констант индивидуальных веществ.

Пример 7.1. Рассчитать изменение энергии Гиббса при осаждении гидрата закиси никеля в стандартных условиях, протекающего по реакции $\text{NiSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Ni(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Решение. Так как смесь реагирующих веществ представляет собой систему сильных электролитов, то уравнение реакции записываем в более простом виде $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ni(OH)}_2$.

Литературные сообщения о термодинамических константах этих веществ заметно противоречивы. В данном случае для расчета принимаем следующие табличные значения [13, с. 53, 296]:

	Ni^{2+}	OH^-	Ni(OH)_2
ΔH_{298}° , кДж·моль ⁻¹	-59,2	-230,2	-531,7
ΔG_{298}° , кДж·моль ⁻¹	-45,8	-157,4	-447,3
ΔS_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-128,1	-10,9	82,8

Так как энергии Гиббса ионд дуальных веществ известны, то свободную энергию реакции рассчитываем по уравнению (39). Согласно данным задания

$$\Delta G_{298}^\circ = -447,3 - (-45,6) - 2(-157,4) = -86,9 \text{ кДж.}$$

Отрицательное значение энергии Гиббса показывает, что предложенная реакция может протекать самопроизвольно.

Можно поступить иначе. Сначала, по уравнению (28) находим изменение энтальпии реакции

$$\Delta H_{298}^\circ = -531,7 - (-53,2) - 2(-230,2) = -18,1 \text{ кДж.}$$

Затем по уравнению (36) определяем изменение энтропии

$$\Delta S_{298}^\circ = 82,8 - (-128,1) - 2(-10,9) = 230,5 \text{ Дж·К}^{-1}$$

и по уравнению (41) рассчитываем энергию Гиббса

$$\Delta G_{298}^\circ = -18,1 - 0,001 \cdot 230,5 \cdot 298,15 = -86,8 \text{ кДж.}$$

Оба варианта дают совпадающие результаты.

Пример 7.2. Рассчитать энергию Гиббса реакции $ZnO + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2O$, протекающей при 350 К.

Решение. По табличным данным [9, с.14-31] находим значения энтальпии веществ в их стандартном состоянии, кДж·моль⁻¹:

$$\Delta H_{196, ZnO}^{\circ} = -349,0$$

$$\Delta H_{196, Zn^{2+}}^{\circ} = -152,4$$

$$\Delta H_{196, H^+}^{\circ} = 0,0$$

$$\Delta H_{196, H_2O}^{\circ} = -285,8$$

По уравнению (28) изменение энтальпии реакции в стандартных условиях

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -152,4 - 285,8 - (-349,0) - 2 \cdot 0,0 = -89,2 \text{ кДж.}$$

Аналогично находим стандартные энтропии веществ, и по уравнению (36) рассчитываем изменение энтропии реакции, Дж·моль⁻¹·К⁻¹:

$$\Delta S_{196, ZnO}^{\circ} = 43,50$$

$$\Delta S_{196, Zn^{2+}}^{\circ} = -106,48$$

$$\Delta S_{196, H^+}^{\circ} = 0,00$$

$$\Delta S_{196, H_2O}^{\circ} = 69,96$$

Тогда

$$\Delta S_{298}^{\circ} = -106,48 + 69,96 - 43,50 - 2 \cdot 0,00 = -80,02 \text{ Дж·К}^{-1}$$

Стандартная энергия Гиббса по уравнению (41)

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -89,2 - 0,001(-80,02 \cdot 298,15) = -65,3 \text{ кДж.}$$

Энергия Гиббса при 350 К

$$\Delta G_{350}^{\circ} = -89,2 - 0,001(-80,02 \cdot 350) = -61,2 \text{ кДж.}$$

Повышение температуры несколько ухудшает термодинамическую возможность реакции.

Пример 7.3. Автоклавное выщелачивание халькопиритного концентрата, протекающее по реакции $\text{CuFeS}_2 + 4,25\text{O}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, ведут при температуре 453 К (180 °С). Кислород поступает под давлением 2,533 МПа, абс (25 атм, абс) и имеет температуру 343 К (70 °С). По табличным данным [11] термодинамические константы веществ, участвующих в реакции, следующие:

ΔH_{298}°	CuFeS_2	O_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Cu^{2+}	SO_4^{2-}	Fe_2O_3	CaSO_4	H_2O
ккал·моль ⁻¹	-42,3	0,0	-235,7	15,8	-217,3	-187,0	-342,8	-68,3
ΔS_{298}°								
кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-42,7	49,0	19,9	-22,9	4,2	20,9	25,5	18,7

Рассчитать тепловой эффект процесса и изменение энергии Гиббса.

Решение. Сначала определяем термодинамические функции при стандартном состоянии. По уравнению (28) изменение стандартной энтальпии реакции

$$\Delta H_{298}^\circ = 15,6 - 217,3 - 0,5 \cdot 197,0 - 342,8 - 68,3 + 42,3 - 4,25 \cdot 0,0 + 235,7 = -433,3 \text{ ккал} = -1813 \text{ кДж},$$

по уравнению (36) изменение стандартной энтропии

$$\Delta S_{298}^\circ = -22,9 + 4,2 + 0,5 \cdot 20,9 + 25,5 + 16,7 + 42,7 - 4,25 \cdot 49,0 - 19,9 = -151,5 \text{ кал} \cdot \text{K}^{-1} = -634 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1},$$

по уравнению (41) изменение стандартной энергии Гиббса

$$\Delta G_{298}^\circ = -1813 - 0,001(-634 \cdot 298,15) = -1624 \text{ кДж},$$

и аналогично изменение энергии Гиббса при температуре выщелачивания 453 К

$$\Delta G_{453}^{\circ} = -1813 + 0,001 \cdot 634 \cdot 453 = -1526 \text{ кДж.}$$

Из полученных результатов следует, что с повышением температуры термодинамическая возможность автоклавного окисления калькопирита несколько ухудшается.

По отношению к стандартному состоянию компримированный и нагретый кислород несет с собой дополнительную энергию. Для ее оценки условимся, что переход к стандартному состоянию осуществляется по стадиям: изобарного охлаждения кислорода от 343 до 298,15 К при давлении 2,533 МПа, абс и изотермического расширения газа при 298,15 К со снижением давления до стандартной величины 0,101325 МПа.

На первой стадии теплоотдача

$$Q_1 \approx -0,001 \pi \bar{c}_p^{\circ} (T_2 - T_1) = -0,001 \cdot 4,25 \cdot 29,35 (298,15 - 343) = \\ = 5,6 \text{ кДж,}$$

где $\bar{c}_p^{\circ} = 29,35 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — средняя теплоемкость кислорода при постоянном давлении (табл. 4).

При этом будет выполнена внешняя работа

$$A_1 = 0,001 \pi R (T_2 - T_1) = 0,001 \cdot 4,25 \cdot 8,314 (298,15 - 343) = -1,6 \text{ кДж.}$$

На второй стадии расход тепла

$$Q_2 = -0,001 \pi 2,303 RT_2 \lg \frac{P_1}{P_2} = -0,001 \cdot 4,25 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \times \\ \times 298,15 \lg \frac{2,533 \cdot 10^6}{0,101325 \cdot 10^6} = -33,9 \text{ кДж,}$$

и внешняя работа

$$A_2 = 0,001 \pi 2,303 RT \lg \frac{P_1}{P_2} = 0,001 \cdot 4,25 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \times \\ \times 298,15 \lg \frac{2,533 \cdot 10^6}{0,101325 \cdot 10^6} = 33,9 \text{ кДж.}$$

Общий тепловой эффект реакции выплачивания

$$Q_{343} = 1813 + 5,6 - 33,9 = 1784,7 \text{ кДж}$$

и общее изменение энергии Гиббса

$$\Delta G_{343, \text{общ}}^{\circ} = -1526 + 1,6 - 33,9 = -1558,3 \text{ кДж.}$$

Следовательно, с повышением давления кислорода термодинамическая возможность проведения процесса несколько улучшается.

Пример 7.4. Рассчитать энергию Гиббса реакции $\text{CuS} + 2\text{O}_2 + 2\text{NaCl} = \text{CuCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, протекающей при обжиге огарка медной руды при 800 К. При расчете использовать ранее найденные значения изменения энтальпии $\Delta H_{298}^{\circ} = -724,2$ кДж и $\Delta H_{800}^{\circ} = -696,4$ кДж (см. пример 5.4) и изменения энтропии $\Delta S_{298}^{\circ} = -158,9$ Дж·К⁻¹ и $\Delta S_{800}^{\circ} = -160,5$ Дж·К⁻¹ (см. пример 6.2).

Решение. Энергию Гиббса рассчитываем по уравнению (41). В стандартных условиях

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -724,2 - 0,001(-158,9 \cdot 298,15) = -677 \text{ кДж,}$$

и при температуре 800 К, с учетом изменения теплоемкости реакции,

$$\Delta G_{800}^{\circ} = -696,4 - 0,001(-160,9 \cdot 800) = -568 \text{ кДж.}$$

Следовательно, с повышением температуры термодинамическая возможность реакции хлорирования кобальтина несколько ухудшается.

Приближенный расчет энергии Гиббса по уравнению (4Г) дает

$$\Delta G_{800}^{\circ} = -724,2 - 0,001(-158,9 \cdot 800) = -587 \text{ кДж,}$$

что отличается от более точного результата на 5 %.

8. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ

Выбор оптимальных режимов реакций намного упрощается при определении факторов, влияющих на положение равновесий. Термодинамический метод исследований позволяет найти эти факторы и оценить их влияние. При этом анализ равновесий осуществляется расчетным путем на основе известных (табличных) значений стандартных термодинамических констант.

Как известно, в изотермических условиях равновесие реакции общего вида $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ определяется константой равновесия

$$K_p = a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b, \quad (42)$$

где α — активности (летучести) компонентов.

В этом определении понятие активности имеет смысл активной концентрации $\alpha = \gamma_{\pm} m$, где γ_{\pm} — средний коэффициент активности; m — моляльная концентрация вещества, моль \cdot (1000 г H_2O)⁻¹. Понятие летучести характеризует собой активное давление газообразного компонента $f = \gamma p$ (см. раздел 2). При давлениях и температурах неощутственно отличающихся от обычных $f \approx p$.

Константа равновесия K_p связана с изменением энергии Гиббса реакции ΔG_T° уравнением изобары

$$1000 \cdot \Delta G_T^\circ = -RT \ln K_{p,T} \quad (43)$$

где $R = 8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ — универсальная газовая постоянная; 1000 — коэффициент перевода величин энергии Гиббса ккалорей на моль в джоули на моль.

Объединив уравнения (42) и (43), получим

$$\begin{aligned} \lg K_{p,T} &= - \frac{1000 \Delta G_T^\circ}{2,303 \cdot 8,314 T} = \\ &= - \frac{1000 \Delta H_{298}^\circ}{19,14 T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{19,4} + \frac{1000 f'(C_p)}{19,14 T} \end{aligned} \quad (44)$$

или в общем виде

$$\rho K_{p,T} = AT^{-1} - B - CT, \quad (45)$$

где A , B и C — коэффициенты, определяемые по табличным источникам, их значения для некоторых минеральных кислот, часто применяемых в гидрометаллургических операциях, даны в табл. 6.

Если отклонение процесса от стандартной температуры (298,15 К) невелико, то поправкой на теплоемкости в уравнении (44) пренебрегают. В этих условиях

$$\lg K_{p,T} \approx - \frac{1000 \Delta H_{298}^\circ}{19,14 T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{19,4} \quad (46)$$

и

$$\lg \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{19,14} \left(\frac{1000}{T_2} - \frac{1000}{T_1} \right), \quad (47)$$

где ΔH_{298}° и ΔS_{298}° — изменение энтальпии и энтропии реакции в стандартных условиях, соответственно кДж·моль⁻¹ и Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Значения коэффициентов в температурной зависимости (45) [11, с.185]

Реакция	A	B	$-C \cdot 10^2$
$H_3AsO_4 = H_2AsO_4^- + H^+$	1707	10,425	2,385
$H_2AsO_4^- = HAsO_4^{2-} + H^+$	1957	5,593	2,012
$HAsO_4^{2-} = AsO_4^{3-} + H^+$	2742	2,38	1,766
$H_3BO_3 = H_2BO_3^- + H^+$	2064	2,105	1,484
$H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$	2028	5,932	1,869
$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$	2431	4,096	2,003
$H_2O = OH^- + H^+$	4466	5,941	1,664
$H_2S = HS^- + H^+$	3599	12,41	2,522
$HS^- = S^{2-} + H^+$	4668	9,53	2,276
$H_2SO_3 = HSO_3^- + H^+$	1030	8,217	2,182
$HSO_3^- = SO_3^{2-} + H^+$	1057	1,530	1,737
$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$	318,5	4,146	1,687

Практически расчетные термодинамические исследования сводятся к составлению конкретных уравнений типа (42)–(47) и их анализу.

Пример 8.1. Рассчитать растворимость $Al(OH)_3$ в воде при 298,15 К по табличным термодинамическим данным.

Решение. Растворяясь в воде, гидрат оксида алюминия ионизируется по схеме $Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3OH^-$. По справочнику [9, с.30] энергия Гиббса индивидуальных веществ имеет следующие значения, кДж·моль⁻¹;

$$\Delta G_{298}^{\circ}, Al(OH)_3 = -1137,63$$

$$\Delta G_{298}^{\circ}, Al^{3+} = -481,20$$

$$\Delta G_{298}^{\circ}, OH^- = -157,30$$

По уравнению (39) изменение энергии Гиббса реакции растворения $Al(OH)_3$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -481,20 + 3(-157,30) - (-1137,63) = 184,53 \text{ кДж.}$$

По уравнению (43) находим константу равновесия реакции ионизации, которая в данном случае является произведением активностей ионов $\mathcal{J}'_{\alpha} = \sigma_{Al^{3+}} \alpha_{OH^{-}}^3$:

$$\lg \mathcal{J}'_{\alpha} = - \frac{1000 \Delta G_{298}^{\circ}}{2,303 RT} = - \frac{1000 \cdot 184,53}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15} = -32,3,$$

откуда $\mathcal{J}'_{\alpha} = 1 \cdot 10^{-32,3} = 5 \cdot 10^{-33}$.

Полученный результат вполне удовлетворительно согласуется с табличным значением $\mathcal{J}'_{\alpha} = 4 \cdot 10^{-33}$ [9, с.127].

Так как растворимость $Al(OH)_3$ в воде незначительна, то коэффициенты активности ионов принимаем равными единице. Переходя к моляльным концентрациям, получаем

$$\mathcal{J}' = m_{Al^{3+}} \cdot m_{OH^{-}}^3 = 1 \cdot 10^{-32,3}$$

Из уравнения реакции растворения следует, что $m_{Al(OH)_3} = m_{Al^{3+}} = \frac{1}{3} m_{OH^{-}}$. Поэтому

$$m_{Al(OH)_3} = \left(\frac{1 \cdot 10^{-32,3}}{3^3} \right) 0,25 = 1,05 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot (1000 \text{ г } H_2O)^{-1}.$$

Пример 8.2. Природный минерал гетит растворяется по реакции $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 2H_2O = 2Fe^{3+} + 6OH^{-}$. Найти концентрацию железа в рудничной воде при 25 и 100 °С. Термодинамические константы веществ следующие [11]:

	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	H_2O	Fe^{3+}	OH^{-}
ΔH_{298}° , кДж·моль ⁻¹	-1117,96	-285,84	-47,70	-228,84
ΔG_{298}° , кДж·моль ⁻¹	-980,73	-237,18	-10,54	-157,30

Решение. Растворяющийся гетит рассматриваем как равновесную систему. Константа равновесия реакции или произведение активностей

$$K_a^r = \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}^2 \alpha_{\text{OH}^-}^6}{\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \alpha_{\text{Fe}^{3+}}^2 \alpha_{\text{OH}^-}^6 \quad (48)$$

Эту величину оцениваем как обычную термодинамическую константу K_p , связанную с изменением энергии Гиббса уравнением (43). По уравнению (39) находим, что при 298,15 К изменение энергии Гиббса реакции растворения гетита

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 2(-10,54) + 6(-157,30) - (-980,73) - 2(-237,18) = 490,21 \text{ кДж.}$$

По уравнению (43)

$$\lg K_{p,298} = \lg K_a^r = - \frac{1000 \cdot 490,21}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298,15} = -85,9,$$

откуда $K_{a,298}^r = 10^{-85,9}$ и $pK_{a,298}^r = 85,9$.

Так как раствор очень разбавлен, то коэффициент активности феррионов принимаем равным единице. Соответственно, переходя к моляльным концентрациям и учитывая, что в нейтральной воде $\alpha_{\text{OH}^-,298} = 10^{-7,0}$ [9, с.127], из уравнения (48) имеем

$$m_{\text{Fe}^{3+}} = \left[\frac{10^{-85,9}}{(10^{-7,0})^6} \right]^{0,5} = 10^{-22} \text{ г.ион} (1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O})^{-1}.$$

По уравнению (28) изменение энтальпии реакции растворения гетита при 298,15 К

$$\Delta H_{298}^{\circ} = 2(-47,70) + 6(-229,94) - (-1117,96) - 2(-285,84) = 214,6 \text{ кДж.}$$

По уравнению (47) определяем произведение активностей при 373,15 К (100 °С)

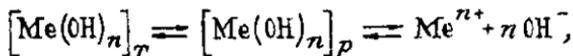
$$\begin{aligned} \lg S_{\alpha, 373} &= \lg S_{\alpha, 298} - \frac{214,6}{19,14} \left(\frac{1000}{373,15} - \frac{1000}{298,15} \right) = \\ &= -85,9 + 7,6 = -78,3. \end{aligned}$$

При 100°C $\alpha_{\text{OH}^-} = 10^{-6,1}$. Поэтому

$$m_{\text{Fe}^{3+}} = \left[\frac{10^{-78,3}}{(10^{-6,1})^6} \right]^{0,5} = 10^{-21} \text{ г. ион. (1000 г H}_2\text{O)}^{-1}.$$

Столь малая растворимость гетита хорошо объясняет наблюдаемый генезис руд цветных металлов и механизм образования так называемых "железных шляп".

Пример 8.3. Растворение или осаждение гидроксидов металлов, протекающее по реакции



характеризуется следующими равновесными величинами рН [6]:

$$\text{pH} = \frac{\lg S_{\alpha}}{n} - \lg K_w - \frac{\lg \alpha_{\text{Me}^{n+}}}{n},$$

где S_{α} — произведение активностей; K_w — ионное произведение воды.

Провести анализ влияния температуры на изменение величин рН растворения (осаждения) гидроксидов и оценить это влияние на возможные показатели технологических операций.

Решение. Рассмотрим два режима какой-либо операции, проводимой при температуре 298,15 К и T . Значения рН следующие:

$$\text{pH}_{298} = \frac{\lg S_{\alpha, 298}}{n} - \lg K_{w, 298} - \frac{\lg \alpha_{\text{Me}^{n+}, 298}}{n};$$

$$pH_T = \frac{\lg a_{\alpha, T}}{n} - \lg K_{w, T} - \frac{\lg a_{Me^{n+}, T}}{n}$$

Используя уравнение (47), получаем

$$\Delta pH = pH_{298} - pH_T = \frac{1}{n} \left[\frac{\Delta H_{298}^0}{19,14} \left(\frac{1000}{T} - \frac{1000}{298,15} \right) \right] - \lg \frac{K_{w, 298}}{K_{w, T}} - \frac{1}{n} \lg \frac{a_{Me^{n+}, 298}}{a_{Me^{n+}, T}}, \quad (49)$$

где ΔH_{298}^0 — изменение энтальпии реакции ионизации гидроокиси, в стандартных условиях, кДж·моль⁻¹.

Из уравнения (49) следует, что изменение величины pH с температурой определяется значением энтальпии реакции, изменением степени ионизации воды и изменением активности самих катионов. Некоторое влияние будет оказывать также валентность последних. Рассмотрим влияние этих факторов на конкретном примере с $T = 373,15$ К.

В среднем изменение энтальпии реакции ионизации гидроокисей составляет 21,8 кДж для двухзарядных и 74,8 кДж для трехзарядных катионов (табл. 7). Соответственно, величина первого слагаемого уравнения (49) — 0,38 и — 0,86.

Величина второго компонента уравнения определяется только свойствами воды. По табличным данным [9, с.127] $K_{w, 298} = 10^{-14,00}$ и $K_{w, 373,15} = 10^{-12,23}$. Следовательно,

$$\lg K_{w, 298} / K_{w, 373,15} = \lg 10^{-14,00} / 10^{-12,23} = -14,00 + 12,23 = -1,77.$$

Изменение третьего слагаемого уравнения (49) связано с температурным увеличением активности ионов и меньшей активностью трехзарядных катионов по сравнению с двухзарядными (см. рис.5). Температурное изменение активности двухзарядных катионов оцениваем по увеличению коэффициента A в формуле Дебая — Гшкеля [11, с.20]. Тогда $A_{298} : A_{373} = 0,5098 : 0,6022 = 0,847$ и третье слагаемое $\frac{1}{2} \lg 0,847 \approx -0,04$. В области сред-

Таблица 7

Изменение энтальпии реакции ионизации гидроксидей

 $Me(OH)_n = Me^{n+} + n OH^-$ при 298,15 К

Формула $Me(OH)_2$	ΔH_{198}° , кДж	Формула $Me(OH)_3$	ΔH_{198}° , кДж
Cd	25,5	Al	61,1
Co	13,8	Cr	43,9
Cu	43,3	Fe	86,6
Fe	20,5	In	71,5
Mg	2,8	Tl	153,6
Mn	19,2	Y	27,6
Ni	14,2		
Zn	30,1		
Среднее	21,8	Среднее	74,8

них концентраций активность солей с трехзарядными катионами приблизительно равна 2/3 активности солей с двухзарядными ионами. В этом случае третье слагаемое приблизительно равно -0,02.

По полученным данным, изменение величин pH растворения (осаждения) гидроксидей типа $Me(OH)_2$

$$\Delta pH = pH_{298} - pH_{373} = -0,38 + 1,77 + 0,04 = 1,43,$$

а гидроксидей типа $Me(OH)_3$

$$\Delta pH = pH_{298} - pH_{373} = -0,88 + 1,77 + 0,02 = 1,09.$$

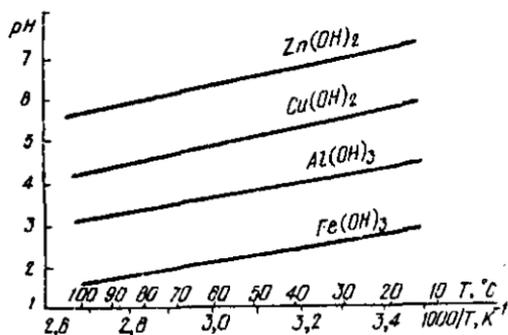


Рис. 10. Зависимость изменения pH растворения (осажден: 1) гидроксидом от температуры ($m = 0,1$ моль $(1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O})^{-1}$)

Анализ показывает, что во всех случаях повышение температуры снижает равновесные значения pH, причем для гидроксидов типа $\text{Me}(\text{OH})_2$ это снижение более прогрессивно, чем для гидроксидов типа $\text{Me}(\text{OH})_3$ (рис. 10). Это обстоятельство несколько ухудшает принципиальные возможности отделения цветных металлов от примесей. Влияние ин-

дивидуальных свойств гидроксидов по группам незначительно.

Пример 3.4. В зависимости от относительного содержания аммиака x в медноаммиачных комплексах термодинамические константы комплексообразования меняются следующим образом (указанные внесистемные единицы сохранены по оригиналу [19]):

x , моль	1	2	3	4	5
$-\Delta H_{298}^{\circ}$, ккал·моль	5,6	11,1	10,7	22,0	27,1
$-\Delta S_{298}^{\circ}$, кал·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	-0,3	2,0	7,4	15,3	34,7
$-\Delta G_{298}^{\circ}$, ккал·моль $^{-1}$	5,7	-10,5	14,48	17,4	19,7

Рассчитать показатели общих констант диссоциации комплексов (констант нестойкости) при 303,15 К.

Решение. Константу диссоциации любого из комплексов можно рассматривать как обычную термодинамическую константу K_p . Для ее определения используем уравнение (46), заменив при этом значение переходного коэффициента $2,303 R = 19,14$ на $2,303 \cdot 1,987 = 4,576$. Кроме того, в указанных термодинами-

ческих константах учитываем форму уравнения реакции, так как понятие о диссоциации противоположно понятию о комплексобразовании. В зависимости от относительного содержания аммиака получаем следующие данные:

x , моль	$\lg K_p, 303$
1	$-\frac{1000 \cdot 5,6}{4,578 \cdot 303,15} - \frac{0,9}{4,578} = -4,14$
2	$-\frac{1000 \cdot 11,1}{4,578 \cdot 303,15} + \frac{2,0}{4,578} = -7,58$
3	$-\frac{1000 \cdot 16,7}{4,578 \cdot 303,15} + \frac{7,4}{4,578} = -10,42$
4	$-\frac{1000 \cdot 22,0}{4,578 \cdot 303,15} + \frac{15,9}{4,578} = -12,52$
5	$-\frac{1000 \cdot 27,1}{4,578 \cdot 303,15} + \frac{34,7}{4,578} = -11,98$

Полученные результаты хорошо согласуются с табличными данными [9, с.123].

Пример 8.5. По данным примера 8.4 построить графики изменения констант диссоциации медноаммиачных комплексов с температурой.

Решение. Графики строим согласно уравнению (47), выбирая координаты $\lg K_p - 1000 T^{-1}$ (рис. II). На диаграмме отмечаем реперные значения констант диссоциации K_p (см. пример 8.4). При декременте обратной температуры, равном единице, и числе аддендов 1, 2, ..., 5 декременты ординат графиков K_p следующие:

Число аддендов	$\Delta H_{293}^{\circ}, 2,303$
1	5,6 : 4,578 = 1,22
2	11,1 : 4,578 = 2,43
3	16,7 : 4,578 = 3,65
4	22,0 : 4,578 = 4,81
5	27,1 : 4,578 = 5,92

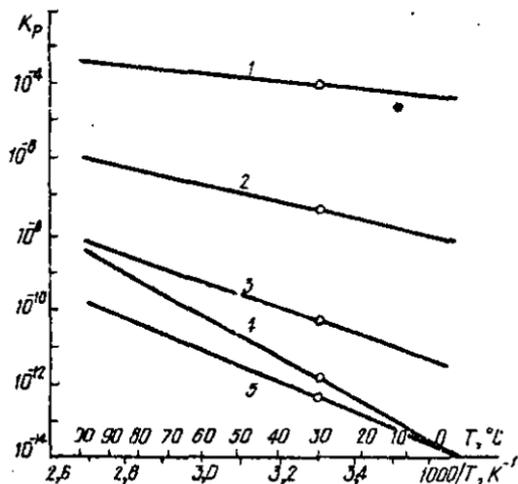
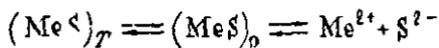


Рис. 11. Влияние температуры на изменение констант диссоциации аммиаков меди
1-5 - число адендов

Диаграмму получаем, проводя через реперные точки линейные графики K_p с рассчитанными декрементами ординат наклона.

Пример 8.6. Технологические процессы, основанные на реакциях растворения или осаждения сульфидов, отличаются высокой избирательностью и экономичностью. Некоторые термодинамические особен-

ности этих операций были рассмотрены в работах [5,6,18]. Было показано, что большинство сульфидов цветных металлов относятся к группе малорастворимых соединений, которые в водных средах диссоциируют по схеме

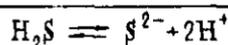
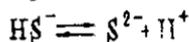
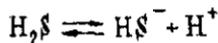


с константой равновесия

$$K_p = \frac{a_{Me^{2+}} a_{S^{2-}}}{a_{MeS}} = a_{Me^{2+}} a_{S^{2-}} = \mathcal{S}_a, \quad (50)$$

где \mathcal{S}_a - произведение активностей.

Раствор сероводорода в воде представляет собой слабый электролит. Образующаяся сероводородная кислота ступенчато диссоциирует по реакциям



с константой общей диссоциации

$$K_{\text{общ}} = \frac{a_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (51)$$

Объединив уравнения (50) и (51), получим

$$\alpha_{\text{H}^+} = \left(\frac{S_a}{K_{\text{общ}} \alpha_{\text{H}_2\text{S}} \alpha_{\text{Me}^{2+}}} \right)^{0,5}$$

и

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left[\lg S_a - \lg K_{\text{общ}} - \lg \alpha_{\text{H}_2\text{S}} - \lg \alpha_{\text{Me}^{2+}} \right] \quad (52)$$

Указать основные факторы, определяющие положение равновесий и рекомендовать оптимальные режимы селективного растворения (осаждения) сульфидов.

Р е ш е н и е. Оценим сначала термодинамические характеристики сульфидов, необходимые для дальнейших расчетов.

Показатели произведения активностей ($\rho S_a = -\lg S_a$) и изменение энтальпии растворения некоторых сульфидов [II, с. IBI] следующие:

Сульфид	$\rho S_{a,298}$ (оценка)	$\rho S_{a,373}$ (расчет)	ΔH_{298}° , кДж·моль ⁻¹ (расчет)
AlS	27,19	23,19	119,7
CoS	19,74	17,32	66,6
CuS	35,85	30,41	154,7
FeS	18,47	14,73	49,8
MnS	12,85	11,98	28,0
NiS	21,03	18,53	70,7
PbS	28,06	23,21	137,7
ZnS	24,92	22,28	74,8

В этой оценке для сульфидов никеля, кобальта и железа были приняты значения, отвечающие модификациям, устойчивым в кислых средах. Значения ΔH_{298}^0 были рассчитаны по уравнению (28), константы $\rho K_{a,373}$ — по уравнению (47). Как следует из приведенных данных, растворение сульфидов протекает эндотермично.

При 298,15 К константы диссоциации сероводородной кислоты $\rho K_1 = 7,06$; $\rho K_2 = 12,85$, что дает $\rho K_{\text{общ}} = 7,06 + 12,85 = 19,91$.

Используя уравнения, приведенные в табл. 6, получим для температуры 373,15 К

$$\begin{aligned} \rho K_{\text{общ},373} &= (3539+4668) \cdot 373,15^{-1} - (12,41+9,33) + \\ &+ (2,522+2,276) \cdot 10^{-2} \cdot 373,15 = 17,95. \end{aligned}$$

В стандартном состоянии давление сероводорода над раствором $p_{\text{H}_2\text{S}} = 0,101325$ МПа, что отвечает фактической растворимости сероводорода в воде $3,46 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ и термодинамической активности $a_{\text{H}_2\text{S}} = 1$. С повышением давления растворимость и активность сероводорода линейно увеличивается. Поэтому в уравнении (52) величина $\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$ может быть заменена на $p_{\text{H}_2\text{S}}$. Присутствие посторонних солей, в частности сульфатов, несколько снижает растворимость. Однако, влияние этого фактора сказывается незначительно. С повышением температуры активность H_2S быстро уменьшается и при $p_{\text{H}_2\text{S}} = 0,101325$ МПа меняется следующим образом:

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20	25	30	40
$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$	2,08	1,49	1,13	1,00	0,894	0,728
$T, ^\circ\text{C}$	50	60	70	80	90	100
$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$	0,612	0,523	0,362	0,200	0,193	0,185

Коэффициенты активности сульфатов двухвалентных металлов почти однозначны и потому связь между моляльными и активными концентрациями практически однозначна (см. рис.5). Например, при $m = 0,1 \text{ моль} \cdot (1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O})^{-1}$ для всех сульфатов $\alpha \approx 0,015$. Повышение температуры до 373,15 К равномерно увеличивает активность сульфатов (см. пример 8.3) до $0,015 \cdot 0,6022 / 0,5098 = 0,018$,

Используем эти определения для практического решения уравнения (52). При температуре 293,15 К получим

$$pH_{298} = \frac{1}{2} \left[\lg S_{\alpha, 298} + 19,91 - \lg p_{H_2S} - \lg \alpha_{Me^{2+}} \right]$$

и, например, при $p_{H_2S} = 1$ атм и $m = 0,1$ моль $\cdot (100 \text{ г } H_2O)^{-1}$

$$pH_{298} = \frac{1}{2} \left[\lg S_{\alpha, 298} + 19,91 - \lg 1 - \lg 0,015 \right] = 9,04 - 0,5 p S_{\alpha, 298}.$$

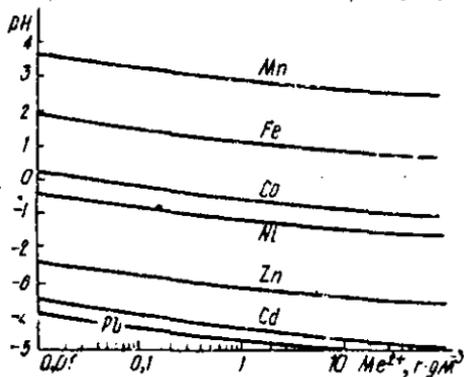


Рис.12. Величины pH растворения (осаждения) сульфидов при 293,15 К и $p_{H_2S} = 1$ атм

Анализ этой зависимости показывает, что способность сульфидов к растворению в кислых средах (рис.12) уменьшается по ряду $MnS - FeS - CoS - NiS - ZnS - CdS - PbS - CuS$, а к осаждению - в обратном порядке. Расположение графиков свидетельствует, например, о возможности селективного отделения Cu , Pb , Cd и Zn от Ni , Co , Fe и Mn ;

Ni и Co от Fe и Mn и т.д. Изменение давления сероводорода приводит к обратному смещению всех графиков и селективности осаждения металлов не меняет.

При температуре 373,15 К аналогично

$$pH_{373} = \frac{1}{2} \left[\lg S_{\alpha, 373} + 17,95 - \lg (0,185 p_{H_2S}) - \lg (1,18 \alpha_{Me^{2+}}) \right]$$

и, например, при $p_{H_2S} = 1$ атм и $m = 0,1$ моль $\cdot (100 \text{ г } H_2O)^{-1}$

$$pH_{373} = \frac{1}{2} \left[\lg S_{\alpha, 373} + 17,95 - 1,27 - \lg 0,018 \right] = 7,74 - 0,5 p S_{\alpha, 373}.$$

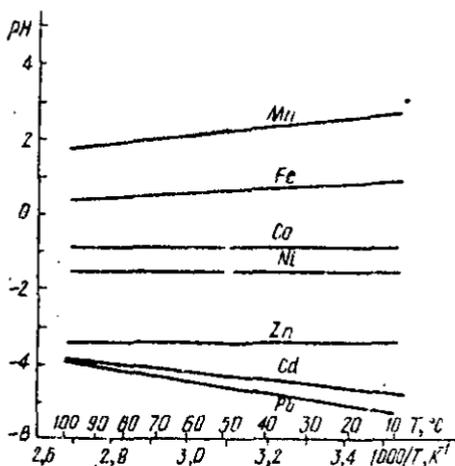


Рис. 13. Изменение величин pH растворения (осаждения) сульфидов с температурой ($m = 0,1$ моль $\cdot (1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O})^{-1}$; $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ атм}$)

Сравнение температурных режимов (рис. 13) показывает, что повышение температуры несколько уменьшает разницу величин pH растворения (осаждения) сульфидов, но существенных изменений в порядок их реакционной способности не вносит.

9. УСЛОВИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Во многих случаях химические процессы, протекающие на поверхности твердой фазы, имеют электрохимическую природу [17].

Наблюдаемые гальванические микропары представлены катодными и анодными участками поверхности, замкнутыми между собой материалом твердой фазы — проводниками или полупроводниками электрического тока.

На катодных участках твердой фазы реализуются электрохимические процессы присоединения (ассимиляции) свободных электронов (электронного газа) к катионам раствора и молекулам деполаризатора. В химическом отношении они сводятся к реакциям восстановления. На анодных участках идут реакции отдачи (десимиляции) электронов от анионов раствора или материала твердой фазы и реализуются процессы окисления.

В простейшем случае роль катоцов и анодов играют металлы. Наблюдаемые при этом явления характеризуются как процессы цементации. Металл Me_2 , с меньшей величиной потенциала φ_{Me_2} , растворяясь, цементует металл Me_1 , обладающий более высоким значением электрохимического потенциала φ_{Me_1} . Количество образующихся продуктов реакций пропорционально количеству прошедшего электричества, а скорость реакции пропорциональна силе тока гальванической пары i .

Принципиальная возможность электрохимических процессов определяется величиной э.д.с. возникающего гальванического элемента $E = \varphi_{Me_1} - \varphi_{Me_2}$ или в общем случае $E = \varphi_k - \varphi_a$, где

$$\varphi_k = \varphi_k^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}; \quad (53)$$

$$\varphi_a = \varphi_a^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}; \quad (54)$$

φ_k и φ_a° — стандартные электрохимические потенциалы катодного и анодного участков; a_{ox} и a_{red} — активности окисленной (oxidation) и восстановленной (reduction) форм реагентов.

Общую э.д.с. гальванического элемента E и электрохимические потенциалы отдельных электродов (систем) — φ_k и φ_a часто называют окислительно-восстановительными потенциалами (ОВП) или редокс-потенциалами реакций и процессов.

Стандартные электродные потенциалы φ_k° и φ_a° могут быть рассчитаны по табличным термодинамическим данным. Это позволяет установить возможность, направление и условия электрохимических процессов, не прибегая к эксперименту. Так как максимальная полезная работа, проводимая гальваническим элементом (или отдельной электродной реакцией), $A_{p, 298}$, отвечает приращению энергии Гиббса, ΔG°_{298} , то основное расчетное соотношение имеет вид

$$A_{p,298}^{\circ} = -\Delta G_{298}^{\circ} = \frac{nF\varphi_{25}^{\circ}}{1000} = 96,485 n \varphi_{25}^{\circ}, \quad (55)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; $F = 96485$ Кл — число Фарадея; 1000 — коэффициент перевода кулон-вольт в килоджоули.

Расчеты по уравнению (55) связаны с выбором определенной системы знаков. Для получения полярности φ_{25}° , отвечающей европейской системе знаков, принятой в СССР, электродная реакция должна быть записана с участием электронов в левой части уравнения и получившийся знак числа электронов должен быть введен в коэффициент n .

В простейших случаях, например в процессах цементации, окисленными формами являются катионы раствора. Соответственно $\alpha_{ок}$ представляют собой активные концентрации реагирующих катионов. Восстановленными формами являются сами металлы. При неметаллических электродах $\alpha_{ред} = 1$. Поэтому

$$\varphi_k = \varphi_{Me_1}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{Me_1};$$

$$\varphi_a = \varphi_{Me_2}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{Me_2},$$

что дает

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{Me_1}^{\circ} - \varphi_{Me_2}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{Me_1}}{\alpha_{Me_2}}.$$

В более сложных системах значения электродных потенциалов определяются активностями окисленных и восстановленных форм реагентов электролита и свойствами материала электродов. В электрохимическом отношении роль отсутствующих реагентов проявляется главным образом в явлениях деполаризации, облегчающих ассимиляцию электродов в катодных процессах и отдачу электронов на анодных участках. Катодные и анодные процессы весьма разнообразны, их возможные сочетания приводят к различным тех-

нологическим вариантам, поэтому целесообразно рассмотреть электродные реакции в отдельности.

Катодные деполаризаторы. В химическом отношении все катодные деполаризаторы являются окислителями и в ходе катодных реакций изменяют свой состав до восстановленных форм. Они характеризуются более электроположительными значениями редокс-потенциала φ_k , способствующими продвижению общего электрохимического акта. Простейшие системы из катионов и атомов одного металла отвечают известным технологическим вариантам обычного электролиза, цементации, автоклавного восстановления металлов и др. В более сложных случаях окислителями являются Fe^{3+} , Cu^{2+} , O_2 , Cl_2 или другие компоненты раствора. Восстановление этих деполаризаторов может протекать непосредственно в растворе, и тогда необходимость в катодной поверхности определяется лишь особенностями анодного окисления. Но во всех этих случаях величина возникающего катодного потенциала определяется уравнением (53).

Например, при окислении ионами трехвалентного железа $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ величина редокс-потенциала системы Fe^{3+}/Fe^{2+} характеризуется уравнением

$$\varphi_k = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 0,771 + 0,0002T \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}, \quad (56)$$

где $a_{Fe^{3+}}$ и $a_{Fe^{2+}}$ - активности ферри- и ферросолей.

В кислых средах изменение кислотности раствора мало меняет активности и потому величина редокс-потенциала почти не зависит от величины pH. В слабокислых средах имеет место гидролиз феррисолей. Поэтому величина $a_{Fe^{3+}}$ определяется растворимостью осадка $Fe(OH)_3$. Так как, например, при 298,15 K произведение активностей $s_a = a_{Fe^{3+}} a_{OH^-}^3 = 1 \cdot 10^{-37,4}$, то

$$a_{Fe^{3+}} = \frac{s_a}{a_{OH^-}^3} = \frac{s_a a_{H^+}^3}{K_w^3} = \frac{10^{-37,4} a_{H^+}^3}{10^{-13,9973}} = 10^{4,591} a_{H^+}^3.$$

Подставляя это значение $a_{\text{Fe}^{2+}}$ в уравнение (56), получим $\varphi_{\text{к}} = 1,043 - 0,178 \cdot \text{pH} - 0,0592 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$.

В нейтральных средах гидролизуют соли закисного железа. Аналогично $s_a = a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2 = 1 \cdot 10^{-15,0}$,

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{s_a a_{\text{H}^+}^2}{K_w^2} = \frac{10^{-15,0} a_{\text{H}^+}^2}{10^{-13,997 \cdot 2}} = 10^{12,994} a_{\text{H}^+}^2 ;$$

$$\varphi = 0,273 - 0,0592 \text{ pH}.$$

Из анализа рассмотренных равновесий следует, что деполяризация ионами трехвалентного железа быстро снижается при $\text{pH} > 2$ (рис. 14). В кислых растворах наблюдаемые величины редокс-потенциалов также сравнительно невелики, но вместе с тем вполне достаточны для окисления многих цветных металлов и их сульфидов. Согласно уравнению (56), они увеличиваются при снижении концентрации феррионов, чего практически можно достигнуть за счет интенсивной аэрации раствора.

Катодная деполяризация ионами двухвалентной меди $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$ во многом аналогична предыдущему случаю. Статический потенциал этой реакции определяется выражением

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = 0,153 + 0,00027 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}}, \quad (57)$$

где $a_{\text{Cu}^{2+}}$ и a_{Cu^+} — активности купри- и купросолей.

В сульфатных средах вследствие диспропорционирования зарядов в реакции $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$ наблюдаемые концентрации купроионов очень малы, и статический редокс-потенциал достигает значений простого медного электрода ($\varphi_{23}^0 = 0,337 \text{ В}$). Он еще более увеличивается при окислении купроионов кислородом или, например, при связывании купроионов во вторичные медные сульфиды или растворимые комплексные соединения. В противоположность этому образование гидратов меди делает потенциал менее благородным (см. рис. 14).

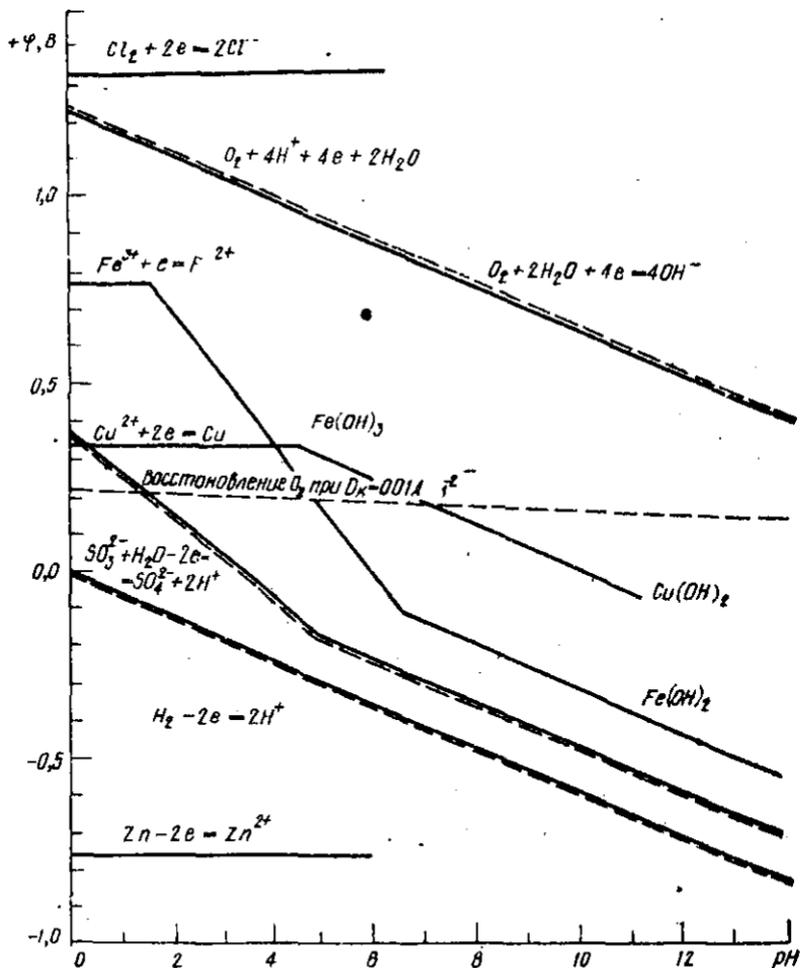


Рис.14. Изменения редокс-потенциалов реакций в зависимости от pH среды при 298,15 К при $p = 1$ атм (сплошная линия) и $p = 10$ атм (пунктирная)

Катодная деполаризация молекулярным кислородом в кислых ($O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$) и щелочных ($O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$) средах характеризуется потенциалом ионизации молекулярного кислорода

$$\varphi = 1,229 + \frac{RT}{4F} \ln a_{O_2} a_{H^+}^4 = \quad (58)$$

$$= 1,229 + 0,00005 T \lg p_{O_2} - 0,0002 T pH$$

и при 298,15 К:

$$\varphi_{15} = 1,229 + 0,0148 \lg p_{O_2} - 0,0592 pH,$$

где p_{O_2} — давление кислорода, атм.

Как следует из представленных уравнений повышение давления кислорода на один порядок увеличивает равновесный потенциал восстановления на 0,00005 В (или на 0,0148 В при 25 °С), а повышение кислотности среды на 0,0592 В/pH. Из этого следует, что изменение кислотности раствора является более эффективным средством, чем изменение давления кислорода.

Статический потенциал ионизации кислорода намного благороднее потенциалов систем Fe^{3+}/Fe^{2+} и Cu^{2+}/Cu^+ . Это приводит к обманчивому представлению о кинетическом преимуществе реакций первого типа. В действительности, реакции восстановления кислорода протекают с огромной химической поляризацией, что намного смещает наблюдаемый динамический потенциал в электроотрицательную сторону. Он становится ниже потенциалов железа и меди уже при плотности тока около 0,01 А·м⁻². Это обстоятельство предопределяет ступенчатый механизм всего окисления: сравнительно медленную стадию взаимодействия молекулярного кислорода в общем объеме раствора, с последующим более быстрым окислением, например сульфидов, промежуточными продуктами — катионами железа и меди.

Наиболее энергичным технологическим реагентом является газобразный хлор ($\varphi^0 = 1,360$ В). Гипотетически он способен окислять воду с выделением молекулярного кислорода.

Анодные реакции. Они заключаются в отдаче электронов от ионов (молекул) реагирующего материала и всегда имеют более низкие значения редокс-потенциала, обеспечивающие образование соответствующих гальванических пар. В химическом отношении все анодные реакции отвечают процессам окисления.

Простейшими примерами анодных процессов являются реакции ионизации металлических атомов. Они отвечают известным технологическим операциям химического растворения металлов в кислотах и щелочах, анодного растворения при электролитическом рафинировании металлов и др.

Более сложные анодные реакции наблюдаются при ионизации водорода, сернистого газа и окиси углерода - восстановителей, широко применяемых при автоклавном выделении металлов.

Согласно уравнению (54), окислительно-восстановительный потенциал реакции ионизации газообразного водорода ($H_2 - 2e = 2H^+$)

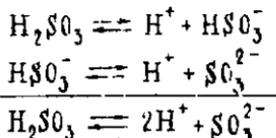
$$\varphi = 0,000 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{H^+}^2}{\alpha_{H_2}} = -0,00017 \lg p_{H_2} - 0,00027 pH, \quad (59)$$

а при 298,15 К

$$\varphi = -0,0296 \lg p_{H_2} - 0,0592 pH.$$

Катастольному снижению редокс-потенциала водорода способствует повышение давления газа и величина pH среды. Изменение давления водорода на один порядок смещает потенциал водорода на 0,0296 В, а изменение кислотности среды на 0,0592 В/pH. Соответственно, изменение давления водорода менее эффективно, чем изменение кислотности среды.

Растворяясь в воде, сернистый газ образует слабую сернистую кислоту. Последняя диссоциирует по уравнениям



со значением констант диссоциации $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5,0 \cdot 10^{-6}$ и $K_{\text{общ}} = 6,5 \cdot 10^{-8}$ при 298,15 К. Сернистый газ окисляется по электрохимической реакции взаимодействия сульфит-ионов и воды согласно уравнению $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2e = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$. Ей отвечает изменение энергии Гиббса $\Delta G_{298}^\circ = -20,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Соответственно стандартный электрохимический потенциал этой реакции

$$\varphi^\circ = - \frac{1000 \Delta G_{298}^\circ}{nF} = \frac{-1000 \cdot 20,0}{-2 \cdot 96485} = 0,104 \text{ В.}$$

В нестандартных условиях окисление сульфит-иона характеризуется значениями равновесного потенциала

$$\varphi = 0,104 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{SO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $a_{\text{SO}_3^{2-}} = K_{\text{общ}} a_{\text{H}_2\text{SO}_3} / a_{\text{H}^+}^2$.

Так как в кислых средах доля диссоциированных молекул H_2SO_3 раствора сравнительно невелика, то активность сернистой кислоты можно считать прямо пропорциональной давлению сернистого газа. Поэтому, при 298,15 К

$$\begin{aligned} a_{\text{SO}_3^{2-}} &= 6,5 \cdot 10^{-8} p_{\text{SO}_2} / a_{\text{H}^+}; \\ \varphi &= 0,104 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{6,5 \cdot 10^{-8} p_{\text{SO}_2}} = \\ &= 0,388 + 0,0296 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - 0,0296 \lg p_{\text{SO}_2} - 0,1184 \text{ pH.} \end{aligned}$$

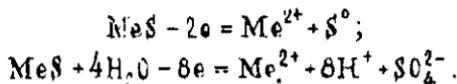
В щелочных средах сульфит-соли практически полностью диссоциированы и потому $a_{\text{SO}_3^{2-}} \approx p_{\text{SO}_2}$.

Соответственно

$$\begin{aligned} \varphi &= 0,104 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{SO}_2}} = \\ &= 0,104 + 0,0296 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - 0,0296 \lg p_{\text{SO}_2} - 0,0592 \text{ pH.} \end{aligned}$$

Как следует из полученных данных, сорнистый газ является сравнительно слабым восстановителем. Его реакционная способность усиливается с увеличением давления SO_2 и ростом pH, причем, как и в предыдущих случаях, изменение pH оказывается более эффективно, чем изменение давления (см. рис. 14).

В кислых и нейтральных средах электрохимическое окисление сульфидов протекает по реакциям с образованием элементарной серы и сульфат-ионов:



Значения редокс-потенциалов этих реакций

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Me}^{2+}} = \varphi^{\circ} + 0,00017 T \lg \alpha_{\text{Me}^{2+}}; \quad (60)$$

$$\varphi_{25} = \varphi^{\circ} + 0,0296 \lg \alpha_{\text{Me}^{2+}}$$

и

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{8F} \ln \alpha_{\text{Me}^{2+}} \alpha_{\text{H}^+}^8 \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} = \varphi^{\circ} + 0,000257 T \lg \alpha_{\text{Me}^{2+}} \alpha_{\text{H}^+}^8 \alpha_{\text{SO}_4^{2-}}; \quad (61)$$

$$\varphi_{25} = \varphi^{\circ} + 0,0074 \lg \alpha_{\text{Me}^{2+}} + 0,0074 \lg \alpha_{\text{SO}_4^{2-}} - 0,0592 \text{pH},$$

могут быть определены экспериментально или рассчитаны по общим термодинамическим данным.

Расчетный способ заключается в вычислении энергии Гиббса реакций по уравнению (39), стандартного электрохимического потенциала по уравнению (55) и определении наблюдаемого редокс-потенциала по уравнению (53) или (54). Результаты расчетов для некоторых сульфидов представлены в табл. 8.

В обоих технологических вариантах термодинамическая способность сульфидов к окислению возрастает в ряду Cu - Pb - Cd - Zn - Ni - Co - Fe - Mn (рис. 15). Из уравнений (60) и (61) также следует, что редокс-потенциалы окисления сульфидов до элементарной серы не зависят от значений pH среды. Потенциалы окис-

Изменения энергии Гиббса реакций и стандартные электрохимические потенциалы окисления некоторых сульфидов, рассчитанные по термодинамическим константам [11]

Формула сульфида	$MeS - 2e = Me^{2+} + S^0$		$MeS \cdot nH_2O - 8e = Me^{2+} + 8OH^- + SO_4^{2-}$	
	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	φ^0 , В	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	φ^0 , В
CdS	71,96	0,372	276,8	0,359
CoS	28,41	0,147	231,3	0,302
CuS	118,83	0,616	323,8	0,419
FeS	8,24	0,042	212,8	0,276
MnS	-11,84	-0,061	193,1	0,250
NiS	38,94	0,180	239,6	0,310
PbS	74,35	0,385	279,2	0,362
ZnS	56,57	0,283	261,5	0,330

ления сульфидов до сульфат-ионов энергично снижаются с уменьшением кислотности. Относительному продвижению реакции окисления до сульфат-ионов способствует повышение температуры, а продвижению реакции окисления до элементарной серы – повышение концентрации сульфат-ионов.

Селективнее растворение сульфидов при окислении до элементарной серы более вероятно, чем при окислении до сульфат-ионов. Эти и другие выводы облегчают выбор оптимальных технологических режимов.

С о в м е щ е н н ы е р е а к ц и и. Их строение может быть представлено в виде гальванических пар, образованных вариантными сочетаниями различных катодных и анодных процессов (см. рис. 14 и 15). Пространственные модели примерных топохимических реакций, отражающих электрохимический механизм известных технологических операций (рис. 16) определяются величиной развиваемой э.д.с. Так как она представлена разницей значений

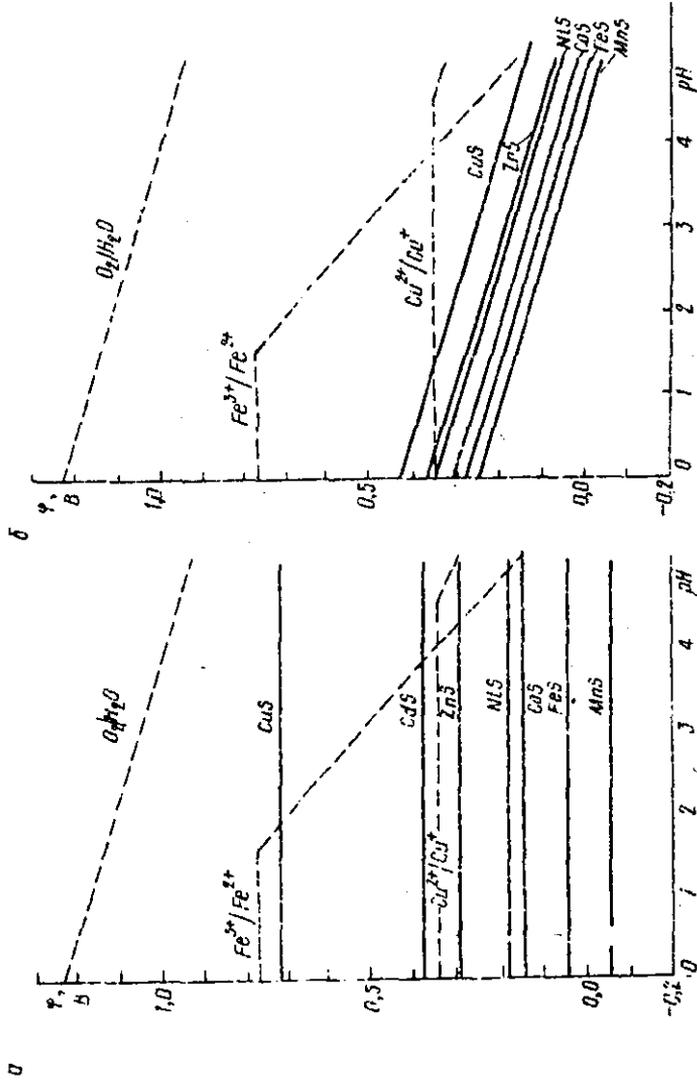


Рис. 15. Потенциалы окисления сульфидов до элементарной серы (а) и сульфат-ионов (б) в стандартных условиях (пунктиром показаны потенциалы анодных реакций)

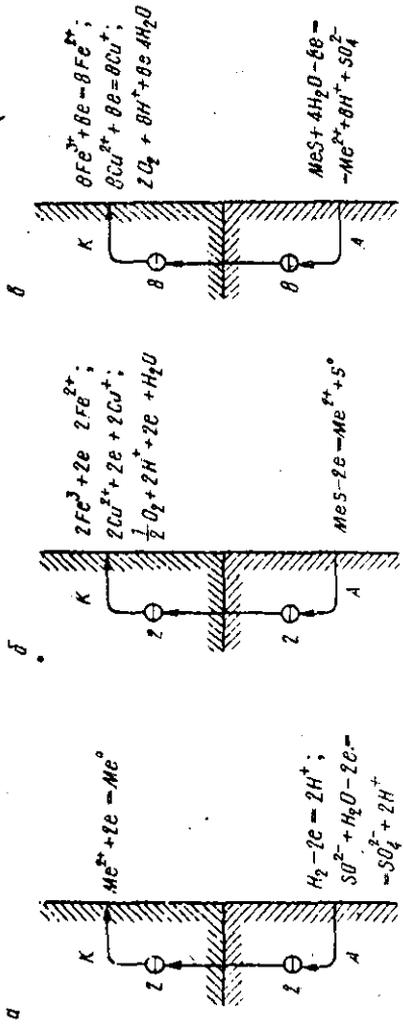


Рис.16. Модели электрохимических процессов: а - восстановление катодов водородом и сернистым газом; б - окисление сульфидов с получением элементарной серы; в - окисление сульфидов с получением сульфат-ионов
 К - катод; А - анод

отдельных редокс-потенциалов, величины которых в свою очередь определяются вариантами условиями эксперимента, то электрохимический анализ процессов упрощает поиск оптимальных технологических режимов. В этом отношении он является более полным и более объективным, чем оценка возможности протекания реакций по величине изменения энергии Гиббса.

Пример 9.1. Раствор сульфата меди с начальной концентрацией 1 моль \cdot (1000 г H_2O)⁻¹ обрабатывают водородом при 450 К и давлении водорода 1 МПа. При этом медь восстанавливается до металлического состояния. Найти предельное (равновесное) содержание меди в конечном растворе.

Решение. Процесс протекает по общему уравнению $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 = \text{Cu}^0 + 2\text{H}^+$ со стальными на катоде $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$ и на аноде $\text{H}_2 - 2e = 2\text{H}^+$. Так как остаточное содержание меди в растворе незначительно, то содержание регенерированной серной кислоты в растворе, согласно со стехиометрией, примем равным 1 моль \cdot (1000 г H_2O)⁻¹.

Активность серной кислоты при 298,15 К (см. рис.5) $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,132$, а при 450 К $\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,132 \cdot 0,7723 / 0,5098 = 0,200$ в соответствии с температурным изменением коэффициента A в уравнении Дебая - Гвелья [II, с.201].

Редокс-потенциал катодной и анодной стадий по уравнениям (53) и (59) соответственно

$$\varphi_{\text{к}} = 0,337 + \frac{0,0002 \cdot 450}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{CuSO}_4}}{1} = 0,337 + 0,0450 \lg \alpha_{\text{CuSO}_4}$$

$$\varphi_{\text{а}} = -0,0001 \cdot 450 \lg 9,87 + 0,0002 \cdot 450 \lg 0,200 = -0,108 \text{ В,}$$

где 9,87 атм = 1 МПа, $-\lg 0,200 = \text{pH} = 0,70$.

В конечном (равновесном) состоянии $\varphi_{\text{к}} = \varphi_{\text{а}}$ и $0,337 + 0,0450 \lg \alpha_{\text{CuSO}_4} = -0,108$, откуда $\alpha_{\text{CuSO}_4} = 10^{-9,89}$. Коэффициент активности сульфата меди в конечном растворе примем равным 0,07. Содержание меди в конечном растворе

$$m = 10^{-9,89} / 0,07 = 10^{-8,74} \text{ моль} \cdot (1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O})^{-1}.$$

Пример 9.2. Никелевый концентрат флотации файнштейна, состоящий из Ni_3S_2 , выщелачивают раствором, содержащим 0,1 моль $\cdot (1000 \text{ г } H_2O)^{-1}$ кислоты и 0,01 моль $\cdot (1000 \text{ г } H_2O)^{-1}$ сульфата железа. Давление кислорода 1 МПа. Оценить окислительную способность реагентов при 298,15 К.

Решение. Определяем характеристики катодных процессов. В кислых растворах феррионы окисляются кислородом сравнительно медленно. Принимаем соотношение концентраций $[Fe^{3+}]:[Fe^{2+}] = 1$. По уравнению (53) редокс-потенциал железной системы

$$\varphi_K = 0,771 + 0,0002 \cdot 298,15 \lg \frac{\gamma_{Fe^{3+}} \cdot 0,005}{\gamma_{Fe^{2+}} \cdot 0,005} = 0,771 \text{ В,}$$

где $\gamma_{Fe^{3+}}/\gamma_{Fe^{2+}} \approx 1$.

Заданной кислотности (см. рис.5) отвечает активность

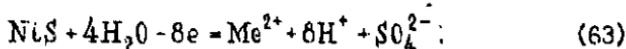
$$a_{H_2SO_4} = 0,0265 \text{ и } pH = 1,58.$$

По уравнению (58) катодный потенциал кислорода

$$\varphi_K = -1,229 + 0,00005 \cdot 298,15 \cdot \lg 9,87 - 0,0002 \cdot 298,15 \cdot 1,58 = 1,150 \text{ В,}$$

где 9,87 = 1 МПа.

Растворение хизлевулита протекает по стадиям



Используя табличные значения термодинамических констант [II], находим изменение энергии Гиббса реакции (62)

$$\Delta G_{298}^\circ = -45,1 + 2(-79,5) + 197,1 = -7,0 \text{ кДж}$$

и по уравнению (55) ее стандартный электрохимический потенциал

$$\varphi^\circ = - \frac{\Delta G_{298}^\circ}{96,485 \cdot 2} = - \frac{-7,0}{-96,485 \cdot 2} = -0,036 \text{ В.}$$

По уравнению (54) $\varphi_a = -0,036 + 0,0296 \lg \alpha_{Ni^{2+}}$. Л.А. Сизнев показал, что в данном случае активность никеля в растворе определяется растворимостью миллерита. Так как $\alpha_{Ni^{2+}} \cdot \alpha_{S^{2-}} \approx \delta_a = 10^{-21,03}$, а $\alpha_{S^{2-}} \cdot \alpha_{H^+}^2 / \rho_{H_2S} = \alpha_{S^{2-}} \cdot \alpha_{H^+}^2 / \rho_{H_2S} = 10^{-19,91}$ (см. пример 8.6), то

$$\alpha_{Ni^{2+}} = \frac{10^{-21,03}}{\alpha_{S^{2-}}} = \frac{10^{-21,03} \alpha_{H^+}^2}{10^{-19,91} \rho_{H_2S}} = \frac{10^{-1,12} \alpha_{H^+}^2}{\rho_{H_2S}}$$

и

$$\varphi_a = -0,036 + 0,0296 \lg \frac{10^{-1,12} \alpha_{H^+}^2}{\rho_{H_2S}} \approx -0,0296 \lg \rho_{H_2S} - 0,0592 \text{ рН.}$$

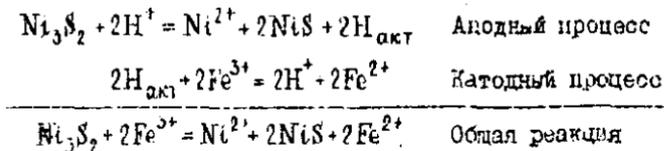
Следовательно, при $\rho_{H_2S} = 1$ атм хизлевудит выполняет функции всеобъемлющего водородного электрода.

Редокс-потенциал реакции (63) рассчитываем по уравнению (61), используя константы, приведенные в табл.8:

$$\begin{aligned} \varphi_a &= 0,310 + 0,00025 \cdot 298,15 \lg \alpha_{Ni^{2+}} \cdot \alpha_{H^+}^8 \alpha_{SO_4^{2-}}^{-2} = \\ &= 0,310 + 0,0074 \lg \alpha_{Ni^{2+}} \cdot \alpha_{SO_4^{2-}}^{-2} - 0,0592 \cdot 1,58 = \\ &= 0,216 + 0,0074 \lg \alpha_{Ni^{2+}} \cdot \alpha_{SO_4^{2-}}^{-2} = 0,216 + 0,0148 \lg \frac{1}{m_{NiSO_4}}, \end{aligned}$$

где рН = 1,58 — показатель кислотности раствора.

Результаты расчета (рис. 17) показывают, что развитие реакции (62) более предпочтительно, чем реакции (63) и что оптимальные условия окисления хизлевуда ферри-ионами отвечают значениям рН начала гидратообразования, т.е. рН около 2. Так как хизлевудит выполняет функции водородного электрода; то вероятный механизм окисления следующий:



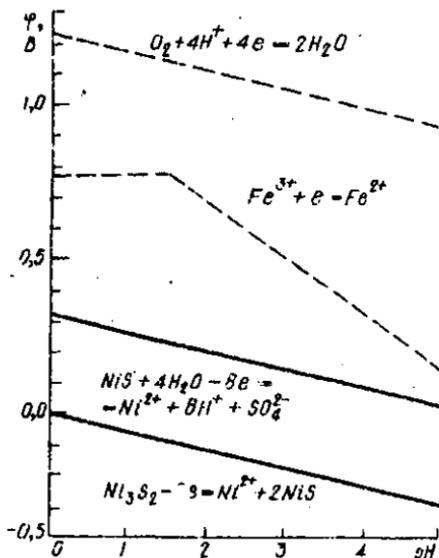


Рис. 17. Значения редокс-потенциалов катодных (пунктирная линия) и анодных реакций (сплошная) при выщелачивании халькопирита в стандартных условиях

энергично разлагают воду с выделением кислорода. Поэтому надежных определений термодинамических свойств иона Mn^{4+} в литературе не имеется.

По предложению К.Р. Тер-Даниелянца для расчета редокс-потенциала пирролизита используем реакцию $MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$, стандартный потенциал которой $\varphi^0 = 1,23$ В. Соответственно равновесный катодный потенциал

$$\begin{aligned} \varphi_k &= 1,23 + 0,0296 \lg \frac{a_{MnO_2} a_{H^+}^4}{a_{Mn^{2+}} a_{H_2O}^2} - \\ &= 1,23 - 0,0296 \lg a_{Mn^{2+}} - 0,1184 \text{ pH}. \end{aligned}$$

Пример 9.3.

Халькопиритный концентрат выщелачивают, применяя в качестве окислителя пирролизит. Технологический процесс описывается реакцией $2(CuFeS_2 + 17MnO_2 + 32H^+ = 2Cu^{2+} + 2Fe^{3+} + 17Mn^{2+} + 4SO_4^{2-} + 18H_2O$. Дать анализ электрохимического механизма выщелачивания и предложить оптимальные технологические условия операции. Расчеты выполнить применительно к $T = 298,15$ К.

Решение. В водных растворах пирролизит растворяется по реакции $MnO_2 + 2H_2O = Mn(OH)_2 = Mn^{4+} + 4OH^-$. В стандартных условиях ($a_{Mn^{4+}}; a_{Mn^{2+}} = 1; \varphi^0 = 1,84$ В) окислительный потенциал, создаваемый ионами Mn^{4+} , настолько велик, что ионы Mn^{4+}

Анодный процесс характеризуется реакцией $\text{CuFeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} - 16e = \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 16\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$, изменение энергии Гиббса которой по данным [II]

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 15,60 - 22,05 + 16 \cdot 0,00 - 2 \cdot 177,78 + 42,70 + 8 \cdot 56,69 = 134,21 \text{ ккал} = 561,53 \text{ кДж.}$$

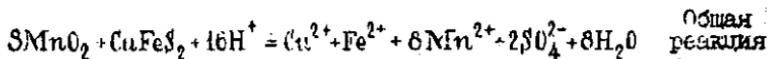
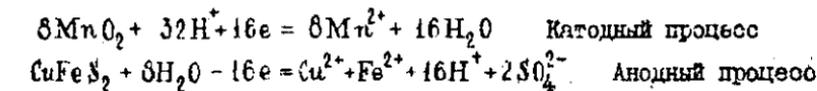
По уравнению (55) находим стандартный потенциал реакции окисления халькопирита

$$\varphi^{\circ} = -561,53 / -96,485 \cdot 16 = 0,364 \text{ В.}$$

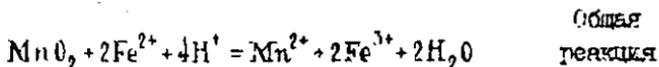
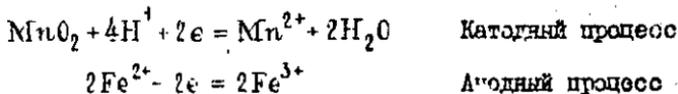
и равновесный анодный потенциал

$$\begin{aligned} \varphi_a &= 0,364 + \frac{0,0592}{16} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{H}^+}^{16} a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{CuFeS}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^8} = \\ &= 0,364 + 0,0037 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 - 0,0592 \text{ pH.} \end{aligned}$$

Согласно полученным результатам, электрохимическая схема окисления халькопирита пиролизитом может быть представлена в следующем виде



Аналогичная схема окисления ферроконов имеет вид



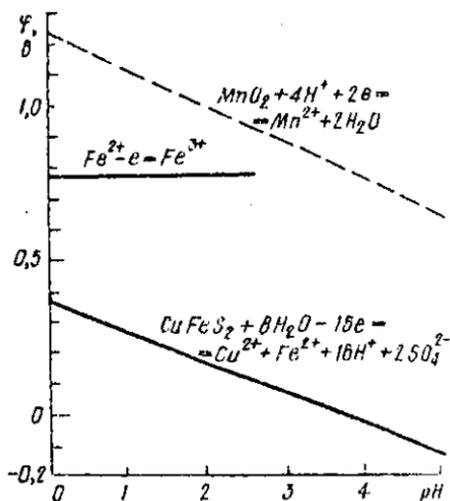


Рис. 18. Значения редокс-потенциалов катодных (пунктирная линия) и анодных (сплошная) реакции при выщелачивании халькопирита в стандартных условиях

Это в сумме дает формулу общей реакции, приведенную в задании.

Выщелачивание халькопирита возможно также по первичной стадии окисления ферросульфата и вторичного взаимодействия халькопирита с образующимся феррисульфатом. В обоих вариантах окислению халькопирита способствует увеличение кислотности среды (рис. 18).

ЛИТЕРАТУРА

1. Агеевков В.Г., Михин Я.Я. *Металлургические расчеты*. М., *Металлургия*, 1962.
2. Булах А.Г., Булах К.Г. *Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов*. Л., *Недра*, 1978.
3. Владимиров Л.П. *Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций*. М., *Металлургия*, 1970.
4. Герасимов Я.И., Кресловников А.А., Шахов А.С., Горбов А.И. *Химическая термодинамика в цветной металлургии*. М., *Металлургия*. Т. 1, 1960; т. 2, 1961; т. 3, 1963; т. 4, 1966; т. 5, 1973; т. 6, 1974.
5. Грейвер Т.Н. *Выбор методики расчета растворимости халькогенидов*. - Изв. вуз. Цветная металлургия, 1967, № 6, 44.
6. Зеликман А.И., Вольдман Г.М., Болыевская Л.В. *Теория гидрометаллургических процессов*. М., *Металлургия*, 1976.
7. Киреев В.А. *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*. М., *Химия*, 1976.
8. Киреев В.А. *Курс физической химии*. М., *Химия*, 1975.
9. *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Изд. 7-е, испр. Л., *Химия*, 1974.
10. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. *Химическая термодинамика*. М., *Металлургия*, 1973.
11. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Холаковский И.Л. *Справочник термодинамических величин (для геологов)*. М., *Атомиздат*, 1971.
12. Путилов К.А. *Термодинамика*. М., *Наука*, 1971.
13. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. *Термодинамические свойства веществ*. Л., *Химия*, 1977.
14. Сена Л.А. *Единицы физических величин и их размерности*. М., *Наука*, 1977.
15. *Термодинамические константы веществ* / Под ред. В.П. Глушко. М., изд. ВИНТИ АН СССР. Вып. 1, 1965; вып. 2, 1966; вып. 3, 1968; вып. 4, ч. 1, 1970, ч. 2, 1971; вып. 5, 1971; вып. 6, ч. 1, 1972, ч. 2, 1973; вып. 7, ч. 1, 1974, ч. 2, 1974.

16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. В.П.Глушко, Л.В.Гурвич, Г.А.Бергман, И.В.Вейц, В.А.Медведева, Г.А.Хачкурузова, В.С.Юнгман. М., Наука, 1978.
17. Хабаша Ф. Основы прикладной металлургии. М., Металлургия, 1975, Т. 2.
18. Цефт А.Л., Сериков А.П. Физико-химические основы солевого и кислотного выщелачивания сульфидных материалов. - Тр. Иркутского политехнического института, 1963, вып. 18.
19. Яцмирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М., изд-во АН СССР, 1950.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	3
1. Тепловые единицы и переводные коэффициенты. Справочники	6
2. Параметры состояния веществ	9
3. Параметры превращений	29
4. Энергетика газообразных реагентов	39
5. Энтальпия. Тепловые эффекты реакций	48
6. Энтропия. Связанная (беспользная) энергия	56
7. Энергия Гиббса	90
8. Условия равновесия реакций	68
9. Условия электрохимических реакций	82
Литература	101

Григорий Николаевич Доброхотов
ГИДРОМЕГАЛЛУРГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
Учебное пособие

Редактор Л.А.Левина
Технический редактор Р.И.Кравцова
Корректор Е.С.Дрибинская

Славо в набор 06.11.80. Подписано к печати 29.12.80, М-29852;
Формат 60x84/16, Бумага типографская №2. Печал. 6,43. Усл.печ.л. 5,98.
Уч.-изд.л. 5,28. Тираж 400 экз. Изд.№138. Заказ 2148. Цена 25 коп.

РТП ЛГИ, 198026, Ленинград, 21-я линия, 2