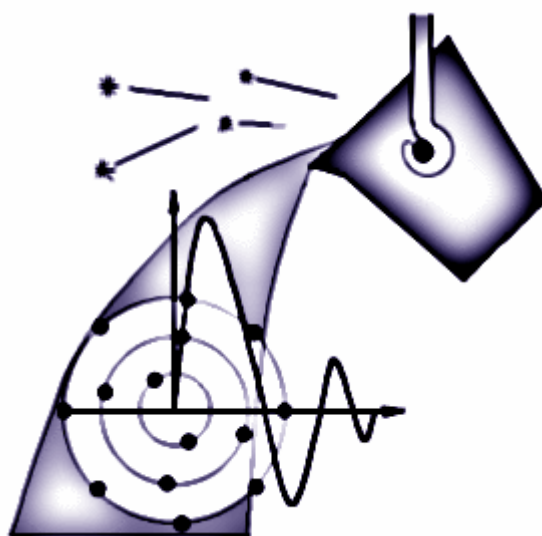


**А.И. Сотников**

**А.Н. Ватолин**

# **ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ГОУ ВПО «УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ – УПИ»**

**А.И. Сотников**

**А.Н. Ватолин**

**ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Допущено Учебно-методическим объединением по образованию в области металлургии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров и дипломированных специалистов 550500 и 651300 - Металлургия

Научный редактор – доц., канд.техн.наук В.К. Новиков

**Екатеринбург**

**2007**

**УДК 541.1:669**

**ББК 24.5:34.3**

**С 67**

Рецензенты: кафедра химии УГГГА (зав. кафедрой – проф., д-р хим. наук В.В. Павлов); чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, проф. Э.А. Пастухов (Ин-т металлургии УрО РАН)

Авторы: А.И. Сотников, А.Н. Ватолин

**С 67 Элементы физической химии металлургических процессов:** Учебное пособие/ А.И. Сотников, А.Н. Ватолин. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. 125 с.  
ISBN 5-321-00474-9

Рассмотрены основы химической термодинамики, теории растворов, кинетики химических реакций, электрохимии, физикохимии поверхностных явлений. Включен раздел по металлургическим расплавам и их взаимодействию, представляющий особый интерес для специалистов металлургического профиля. Изложение наиболее важных для металлургической практики вопросов сопровождается многочисленными примерами физико-химических расчетов.

Пособие предназначено для студентов металлургических специальностей заочной и очно-заочной форм обучения.

Библиогр.: 5 назв. Табл. 3. Рис. 22

УДК 541.1:669

ББК 24.5:34.3

ISBN 5-321-00474-9

© ГОУ ВПО "Уральский государственный  
технический университет – УПИ", 2007

© А.И. Сотников, А.Н. Ватолин, 2007

# Оглавление

Введение.....	5
1. Химическая термодинамика .....	6
1.1. Энергообмен системы со средой.....	7
1.2. Теплоты процессов нагревания и охлаждения. Учет фазовых превращений.....	10
1.3. Тепловые эффекты химических реакций.....	13
1.4. Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса.....	17
1.5. Направление химической реакции и ее равновесие.....	21
1.6. Термодинамика восстановления оксидов.....	27
2. Основы теории растворов.....	34
2.1. Общая характеристика растворов, способы выражения концентраций, активность компонента раствора	34
2.2. Модельные теории растворов.....	37
2.2.1. Идеальные растворы. Закон Рауля.....	37
2.2.2. Бесконечно разбавленные растворы. Закон Генри.....	40
2.3. Парциально-молярные свойства компонентов в растворе.....	43
2.4. Теплоты растворения и смешения.....	45
2.5. Реальные растворы. Расчет коэффициентов активности.....	49
3. Кинетика химических реакций.....	53
4. Особенности электрохимических процессов.....	65
4.1. Проведение окислительно-восстановительной реакции электрохимическим путем.....	65
4.2. Закон Фарадея.....	68

4.3. Электропроводность ионных расплавов.....	69
4.4. Электродный потенциал.....	72
4.5. Термодинамика электродных процессов.....	76
4.6. Электродное перенапряжение.....	78
4.7. Кинетика электродных процессов.....	80
4.8. Электрохимические методы извлечения и рафинирования металлов.....	84
4.8.1. Электролиз.....	84
4.8.2. Селективное восстановление и окисление металлов на электродах.....	87
4.8.3. Примеры расчетов.....	90
5. Metallургические расплавы и их взаимодействие.....	94
5.1. Расплавленные металлы.....	94
5.2. Штейновые расплавы.....	97
5.3. Шлаковые расплавы.....	99
5.4. Взаимодействие металла и шлака.....	101
6. Физико-химия поверхностных явлений.....	105
6.1. Поверхностное натяжение жидкостей.....	105
6.2. Когезия и адгезия, межфазное натяжение.....	112
6.3. Методы определения поверхностного натяжения.....	115
6.4. Термодинамика поверхностных явлений в растворах	119
6.5. Адсорбция на твердых поверхностях.....	121
Библиографический список.....	124

## Введение

Физическая химия – наука, изучающая закономерности протекания химических реакций и сопутствующих им физических явлений. Например, горение топлива сопровождается выделением большого количества тепла, проведение химической реакции в гальваническом элементе приводит к протеканию электрического тока во внешней цепи, фазовые превращения веществ (плавление, кристаллизация, испарение, конденсация) связаны с поглощением или выделением тепла.

Физическая химия является научной основой многих химических и металлургических технологий: процессов получения металлов, повышения их качества, разработки методов рационального использования сырья и топлива, создания новых сплавов с заданными свойствами, создания безотходных технологий.

В большинстве существующих учебников по физической химии авторами сделана попытка охватить все ее многочисленные разделы, что существенно увеличивает объем материала и не позволяет акцентировать внимание на отдельных моментах, представляющих интерес для специалистов, решающих прикладные задачи в конкретной области.

В данном учебном пособии изложены основные разделы курса, важные для специалистов металлургического профиля. Особое внимание уделено расчетам тепловых эффектов, равновесий, анализу скоростей важнейших металлургических реакций, методике определения их направленности, особенностям электрохимических процессов, теории растворов и поверхностным явлениям в металлургических расплавах, электрохимическим методам извлечения и рафинирования металлов.

Авторы пытались передать физический смысл рассматриваемых процессов и явлений, с минимальным привлечением математического аппарата. Изложение наиболее важных для металлургической практики вопросов сопровождается многочисленными примерами физико-химических расчетов. Книга предназначена для активного, самостоятельного изучения основ физической химии.

Авторы благодарны коллективу кафедры «Теория металлургических процессов» УГТУ-УПИ за ценные замечания и пожелания при обсуждении рукописи учебного пособия.

## **1. Химическая термодинамика**

Объектом изучения в химической термодинамике является термодинамическая система – часть материального мира, выделенная для изучения. Все, что не вошло в систему, называют средой. Система может быть отделена от среды какими-либо стенками (например, жидкость в сосуде) или мысленно (выбранная нами совокупность веществ в металлургическом агрегате).

В основе термодинамики как науки лежат фундаментальные законы (начала термодинамики), которые не могут быть получены логическим или математическим путем, а являются обобщением человеческого опыта. Так первое начало термодинамики – это частный случай закона сохранения энергии. Оно используется для вычисления тепловых эффектов различных процессов. Второе начало – это закон о направленности процессов. Оно дает возможность предсказать, в каком направлении пойдет процесс в данных условиях и какой будет система в равновесии.

Состояние термодинамической системы определяется ее свойствами: температурой  $T$ , давлением  $P$ , объемом  $V$ , внутренней

энергией  $U$  и т.д. Поскольку свойство является характеристикой состояния системы, а не процессов, в которых система участвовала, то при переходе системы из некоторого состояния 1 в другое состояние 2 изменение свойства не зависит от пути процесса и равно разности свойств в этих состояниях. Действительно, если в исходном состоянии температура равна  $T_1$ , а в конечном –  $T_2$ , то изменение температуры составит

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

независимо от пути процесса. Руководствуясь этим признаком свойства, мы можем любую функцию, составленную из свойств ( $PV$ ,  $U/T$  и т.д.) считать свойством системы, поскольку изменение этой величины не зависит от пути процесса. В частности, для тепловых расчетов целесообразно считать свойством сумму  $U+PV$ , которая называется энтальпией ( $H$ ):

$$H = U + PV. \quad (1.1)$$

## 1.1. Энергообмен системы со средой

К свойствам системы относится, как было сказано выше, ее внутренняя энергия  $U$ . Она включает в себя кинетическую энергию теплового движения частиц (поступательного, колебательного, вращательного), потенциальную энергию притяжения и отталкивания частиц, а также различные виды внутриатомной энергии, которая не изменяется в химических процессах.

В ходе процесса система выделяет в среду или поглощает из среды энергию, в результате чего величина  $U$  изменяется. Известно два различных вида энергообмена. Система может получить или отдать энергию в форме тепла ( $Q$ ); при этом теплота, поглощаемая системой, считается в термодинамике положительной ( $Q > 0$ ), а выделяемая



системой – отрицательной ( $Q < 0$ ). Наряду с этим система может уменьшать энергию, совершая работу ( $A$ ). Например, газ, расширяясь, преодолевает внешнее давление, на что расходуется часть его внутренней энергии. В металлургии, как правило, можно считаться лишь с работой расширения ( $A > 0$ ), совершаемой системой, или сжатия ( $A < 0$ ), совершаемой средой<sup>1</sup>. Если объем системы увеличился на бесконечно малую (элементарную) величину  $dV$ , то элементарная работа системы  $\delta A$  окажется равной

$$\delta A = p dV. \quad (1.2)$$

Общая работа системы, изменившей объем от  $V_1$  до  $V_2$ , составит

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (1.3)$$

Как видно из уравнения (1.3), работа зависит от того, по какому закону изменялось давление в процессе изменения объема. Иначе говоря,  $A$  зависит от пути процесса и поэтому не является изменением свойства системы. Нельзя говорить о запасе работы, который имеет система. Аналогично, нельзя говорить и о запасе теплоты системы, так как  $Q$  также зависит от пути процесса. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, для обозначений элементарных количеств тепла и работы (характеристики процесса) используют символы  $\delta Q$  и  $\delta A$ , а для обозначений элементарных изменений свойств системы – символы  $dT$ ,  $dV$ ,  $dU$  и т.д.

Независимо от того, по какому пути протекает процесс, общее приращение внутренней энергии должно быть равно количеству поглощенного системой тепла за вычетом работы, совершенной системой

---

<sup>1</sup> В некоторых процессах необходимо считаться с другими видами работы. Например, при электролизе электрический ток от внешнего источника совершает работу против электрического поля, создаваемого системой.

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.4)$$

Это положение вытекает из закона сохранения энергии и называется первым законом (первым началом) термодинамики.

Теплота, выделяемая или поглощаемая системой в ходе процесса, очень важна для металлургии. Так, например, в доменной печи процессы восстановления оксидов железа углеродом кокса протекают с поглощением тепла. Поэтому часть кокса приходится сжигать, чтобы компенсировать потери тепла на восстановление. Напротив, в конвертере окисление примесей чугуна газообразным кислородом сопровождается выделением очень большого количества тепла. Поэтому часто приходится принимать меры для того, чтобы отводить избыток тепла, так как иначе конвертер может перегреться и разрушиться.

Как правило, в интересующих нас агрегатах давление постоянно ( $p = \text{const}$ ). В этих условиях согласно первому закону термодинамики

$$Q_p = \Delta U + A_p = \Delta U + p\Delta V, \quad (1.5)$$

так как по уравнению (1.3) работа при постоянном давлении ( $A_p$ ) равна  $p\Delta V$ . Правая часть выражения (1.5) характеризует изменение энтальпии системы при  $p = \text{const}$ , поэтому

$$Q_p = \Delta H; \quad \delta Q_p = dH. \quad (1.6)$$

Важно, что при постоянном давлении теплота не зависит от пути процесса, так как равна изменению свойства системы. Аналогичный вывод справедлив и при  $V = \text{const}$ , когда согласно формуле (1.3)  $A_V = 0$ , а значит

$$Q_V = \Delta U; \quad \delta Q_V = dU. \quad (1.7)$$

## 1.2. Теплоты процессов нагревания и охлаждения. Учет фазовых превращений

Часто возникает необходимость рассчитать, какое количество тепла нужно израсходовать для нагревания того или иного тела (например, слитка металла) от температуры  $T_1$  до  $T_2$  при постоянном давлении. Для этого используют теплоемкость данного тела, т.е. количество тепла, необходимое для его нагревания на 1 К. Обычно используют молярную теплоемкость, которая найдена для одного моля вещества или удельную, найденную для одного килограмма вещества.

Теплоемкость в свою очередь зависит от температуры. Поэтому величина  $\bar{c}_p$ , равная

$$\bar{c}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \left( \frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p, \quad (1.8)$$

характеризует среднюю теплоемкость в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$ . Индекс  $p$  указывает, что нагревание проводилось при постоянном давлении. Средняя теплоемкость неудобна для расчетов, поскольку она зависит от того, какой интервал температур нас интересует.

Чаще используют истинную молярную или удельную теплоемкость вещества при заданной температуре  $T$ . Она определяется выражением

$$\bar{c}_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (1.9)$$

где  $\delta Q_p$  – теплота, необходимая для нагревания одного моля (или одного килограмма) вещества от температуры  $T$  до  $T+dT$ ;  $dH$  – изменение энтальпии одного моля вещества при таком нагревании. Во всем интересующем нас интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  изменение энтальпии, а значит, теплоту процесса, можно найти интегрированием этого уравнения

$$\Delta H = H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = Q_p. \quad (1.10)$$

Для того, чтобы вычислить интеграл в выражении (1.10), необходимо знать зависимость  $c_p$  от  $T$ . Точные формулы, описывающие эту зависимость, пока не разработаны. Обычно используют эмпирические уравнения типа

$$c_p = a + bT + cT^2, \quad (1.11)$$

или

$$c_p = a + bT + c'/T^2, \quad (1.12)$$

в которых коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $c'$  подобраны так, чтобы получить согласие с экспериментально найденными значениями  $c_p$  при различных температурах. Для чистых веществ, находящихся под давлением  $p=1$  ат (в стандартном состоянии), эти коэффициенты приведены в справочниках. Они позволяют найти теплоемкость вещества в стандартном состоянии ( $c_p^0$ ) при заданной температуре.

Используя эмпирическую зависимость  $c_p^0$  от  $T$  (1.12), можно по формуле (1.10) определить, как изменилась энтальпия одного моля вещества в стандартном состоянии при повышении температуры. Например, при нагревании моля вещества от 298 К (комнатная температура) до температуры  $T$  получим

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^T c_p^0 dT = H_{298}^0 + a(T - 298) + \frac{b}{2}(T^2 - 298^2) - c'(T^{-1} - 298^{-1}). \quad (1.13)$$

Величины  $H_{298}^0$  неизвестны, однако это не затрудняет тепловые расчеты, поскольку при любом изменении температуры мы можем по формуле (1.13) определить разность  $H_{T_2}^0 - H_{T_1}^0$ , равную  $Q_p$ . Если

конечная температура  $T_2$  больше начальной  $T_1$ , то величина  $Q_p$  окажется положительной (система поглощала тепло при нагревании). Напротив, при  $T_2 < T_1$  (охлаждение) окажется, что  $Q_p < 0$ , т.е. происходило выделение тепла в среду.

Если требуемая точность расчетов  $Q_p$  невелика, то можно пренебречь зависимостью  $c_p$  от  $T$  и при любых температурах использовать одинаковую величину  $c_p$ , например, найденную при комнатной температуре. Тогда из уравнения (1.10) имеем для одного моля вещества

$$Q_p = \Delta H \approx c_{p298}^0 (T_2 - T_1) \quad (1.14)$$

или для одного килограмма вещества

$$Q_p \approx c_{p298}^{0(\text{уд.})} (T_2 - T_1). \quad (1.15)$$

В процессе нагревания или охлаждения могут происходить фазовые превращения веществ, важнейшими из которых являются плавление и испарение, протекающие с поглощением тепла, или обратные им процессы кристаллизации жидкости и конденсации пара, протекающие с выделением такого же количества тепла. Изменение энтальпии в ходе этих процессов характеризует их тепловой эффект (теплоту плавления, испарения и др.). В подобных случаях расчеты по формуле (1.10) несколько усложняются. Например, если при исходной температуре  $T_1$  вещество было твердым, а при нагревании до  $T_2$  произошло его плавление (при  $T_{пл}$ ) и затем испарение (при  $T_{кип}$ ), то мы должны учесть нагревание твердого вещества от  $T_1$  до  $T_{пл}$ , плавление, протекающее при  $T_{пл}$ , нагревание жидкости от  $T_{пл}$  до  $T_{кип}$ , испарение при  $T_{кип}$  и нагревание пара (газа) от  $T_{кип}$  до  $T_2$ :

$$H_{T_2}^{0(\text{газ})} = H_{T_1}^{0(\text{ТВ})} + \int_{T_1}^{T_{пл}} c_p^{0(\text{ТВ})} dT + \Delta H_{пл}^0 + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} c_p^{0(\text{с})} dT + \quad (1.16)$$

$$+\Delta H_{\text{исп}}^0 + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} c_p^{0(\text{газ})} dT .$$

Рассчитаем, например, какое количество тепла необходимо для нагревания одного моля никеля от температуры 700 К до 1800 К. Согласно справочным данным температура плавления никеля  $T_{\text{пл}}=1728$  К, молярная теплоемкость жидкого никеля  $c_p^{0(\text{ж})}=38,4$  Дж/моль·К, молярная теплоемкость твердого никеля  $c_p^{0(\text{ТВ})}=25,1 + 7,53 \cdot 10^{-3} T$  Дж/моль·К, молярная теплота плавления никеля  $\Delta H_{\text{пл}}^0=17,7$  кДж/моль.

*Решение.* Согласно уравнению (1.16)

$$H_{1800}^{0(\text{ж})} = H_{700}^{0(\text{ТВ})} + \int_{700}^{1728} (25,1 + 7,53 \cdot 10^{-3} T) dT + 17700 + \int_{1728}^{1800} 38,4 dT .$$

Выполняя интегрирование, получим

$$H_{1800}^{0(\text{ж})} = H_{700}^{0(\text{ТВ})} + 55700 \text{ Дж/моль} .$$

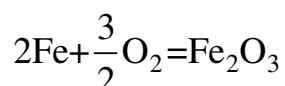
Таким образом, в процессе нагревания и плавления ( $Q_p = \Delta H^0 = H_{1800}^{0(\text{ж})} - H_{700}^{0(\text{ТВ})} = 55,7$  кДж/моль) система поглощает 55,7 кДж/моль, а при охлаждении ( $Q_p = \Delta H^0 = H_{700}^{0(\text{ТВ})} - H_{1800}^{0(\text{ж})} = -55,7$  кДж/моль) произойдет выделение такого же количества тепла.

### 1.3. Тепловые эффекты химических реакций

Любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением тепла. Тепловым эффектом реакции называется количество тепла, выделяемое или поглощаемое при образовании одного моля какого-либо продукта реакции при  $P, T=\text{const}$  ( $Q_p$ ) или при  $V, T=\text{const}$  ( $Q_v$ ). Как правило, приходится рассчитывать тепловой эффект

при  $P, T = \text{const}$ , который равен изменению энтальпии ( $\Delta H$ ) в результате реакции. Температуру фиксируют с той целью, чтобы исходные вещества и продукты реакции находились при одинаковой температуре. В этом случае нет необходимости учитывать дополнительное тепло, затраченное на нагрев или выделенное при охлаждении продуктов реакции.

Для расчетов тепловых эффектов широко используют закон Гесса, согласно которому тепловой эффект химической реакции ( $Q_p$  или  $Q_v$ ) не зависит от пути ее протекания, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы. Закон Гесса вытекает из выражений (1.6) и (1.7), поскольку изменение свойства не зависит от пути процесса. Он позволяет значительно уменьшить объем справочной литературы и приводить в справочниках только теплоты образования реагентов. Например, приводимая в справочниках величина  $\Delta H_{298}^{0(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$  характеризует тепловой эффект ( $Q_p$ ) образования одного моля чистого оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  из железа и кислорода при комнатной температуре ( $T=298\text{K}$ ) по реакции



Аналогичные теплоты образования приведены и для других веществ.

Пусть необходимо рассчитать тепловой эффект реакции



в Дж/моль  $\text{CO}_2$  при  $T=298\text{K}$ . Пользуясь законом Гесса, мы можем мысленно провести реакцию не так, как она записана, а другим путем. Сначала разложим исходные вещества (моль  $\text{CO}$  и 3 моля  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) на простые (моль  $\text{C}$ , 5 молей  $\text{O}_2$ , 6 молей  $\text{Fe}$ ). Затем из простых веществ получим продукты реакции (моль  $\text{CO}_2$ , 2 моля  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Общий тепловой эффект окажется равным теплотам образования продуктов реакции и теплотам разложения исходных веществ на простые:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^{o(\text{CO}_2)} + 2\Delta H_{298}^{o(\text{Fe}_3\text{O}_4)} - \Delta H_{298}^{o(\text{CO})} - 3\Delta H_{298}^{o(\text{Fe}_2\text{O}_3)}. \quad (1.18)$$

В общем виде для любой реакции справедливо следствие из закона Гесса, согласно которому тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования реагентов:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i \underset{\substack{\text{продукты} \\ \text{реакции}}}{v_i} \Delta H_{298}^{o(i)} - \sum_i \underset{\substack{\text{исходные} \\ \text{вещества}}}{v_i} \Delta H_{298}^{o(i)}, \quad (1.19)$$

где  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты в химическом уравнении.

Следующей стадией расчета тепловых эффектов металлургических реакций является пересчет  $\Delta H_{298}^0$  на более высокие температуры ( $\Delta H_T^0$ ), характерные для пирометаллургии. Для реакции (1.17) при температуре  $T$  тепловой эффект равен

$$\Delta H_T = H_T^{(\text{CO}_2)} + 2H_T^{(\text{Fe}_3\text{O}_4)} - H_T^{(\text{CO})} - 3H_T^{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}. \quad (1.20)$$

Для нахождения молярной энтальпии каждого из реагентов при температуре  $T$  необходимо использовать уравнение (1.13). Так для  $H_{T,\text{CO}}^0$  получим

$$H_{T,\text{CO}}^0 = H_{298,\text{CO}}^0 + \int_{298}^T c_{p,\text{CO}}^0 dT = H_{298,\text{CO}}^0 + a_{\text{CO}}(T - 298) + \frac{b_{\text{CO}}}{2}(T^2 - 298^2) - c'_{\text{CO}}(T^{-1} - 298^{-1}). \quad (1.21)$$

Аналогичным образом поступим со всеми реагентами, а найденные величины  $H_{T,i}^0$  подставим в выражение (1.20). Тогда окончательное выражение для расчета теплового эффекта реакции при заданной температуре будет иметь следующий вид:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c'(T^{-1} - 298^{-1}), \quad (1.22)$$



где величины  $\Delta a, \Delta b, \Delta c'$  однотипно находятся по справочным данным, например,

$$\Delta b = b_{\text{CO}_2} + 2b_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - b_{\text{CO}} - 3b_{\text{Fe}_2\text{O}_3}. \quad (1.23)$$

Этот метод можно использовать и для другой реакции. В общем виде величина  $\Delta b$  равна

$$\Delta b = \sum_i^{\text{продукты реакции}} \nu_i b_i - \sum_i^{\text{исходные вещества}} \nu_i b_i. \quad (1.24)$$

Подобным образом находят по справочным данным и величины  $\Delta a, \Delta c'$ .

Приведем пример расчета теплового эффекта реакции (1.17) при температуре 1000 К. Сначала определяем  $\Delta H_{298}^0$  реакции, используя выражение (1.18) и справочные данные о теплотах образования соответствующих веществ:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^{\text{o}(\text{CO}_2)} + 2\Delta H_{298}^{\text{o}(\text{Fe}_3\text{O}_4)} - \Delta H_{298}^{\text{o}(\text{CO})} - 3\Delta H_{298}^{\text{o}(\text{Fe}_2\text{O}_3)} =$$

$$= -393,51 + 2(-1117,13) - (-110,53) - 3(-822,16) = -50,76 \text{ кДж/моль.}$$

Затем рассчитываем коэффициенты  $\Delta a, \Delta b, \Delta c'$ :

$$\Delta a = a_{\text{CO}_2} + 2a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - a_{\text{CO}} - 3a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} =$$

$$= 44,14 + 2 \cdot 86,27 - 28,41 - 3 \cdot 97,74 = -104,95;$$

$$\Delta b = b_{\text{CO}_2} + 2b_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - b_{\text{CO}} - 3b_{\text{Fe}_2\text{O}_3} =$$

$$= (9,04 + 2 \cdot 208,92 - 4,1 - 3 \cdot 72,13) \cdot 10^{-3} = 0,206;$$

$$\Delta c' = c'_{\text{CO}_2} + 2c'_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - c'_{\text{CO}} - 3c'_{\text{Fe}_2\text{O}_3} =$$

$$= [-8,54 + 2 \cdot 0 - (-0,46) - 3(-12,89)] \cdot 10^5 = 30,59 \cdot 10^5.$$

Окончательно по формуле (1.22) определяем  $\Delta H_{1000}^0$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \Delta a(1000 - 298) + \frac{\Delta b}{2}(1000^2 - 298^2) - \\ &- \Delta c'(1000^{-1} - 298^{-1}) = -50760 - 104,95 \cdot 702 + 0,103 \cdot 9,11 \cdot 10^5 - \end{aligned}$$

$$- 30,59 \cdot 10^5 \cdot (-235,5 \cdot 10^{-5}) = -23400 \text{ Дж/моль} = -23,4 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, химическая термодинамика позволяет по уравнениям (1.19) и (1.22) теоретически рассчитывать тепловые эффекты даже таких реакций, которые пока не используются в промышленных агрегатах. Для расчета необходимы имеющиеся в справочниках экспериментальные данные о реагентах (теплоты образования, коэффициенты теплоемкости), однако не требуются сведения об изучаемой реакции.

В данном разделе рассмотрен расчет теплового эффекта реакции, в которой участвуют чистые вещества. В металлургических агрегатах реагенты часто находятся в растворах, где их энтальпии отличаются от стандартных значений для чистых веществ. Процессы растворения и основные свойства растворов кратко рассмотрены в разделе 2. Там же описан способ учета этих процессов при нахождении тепловых эффектов реакций.

#### **1.4. Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса**

Химическая термодинамика позволяет также определить, в каком направлении будет самопроизвольно протекать интересующая нас химическая реакция и каким будет состояние равновесия системы. Для решения этой задачи используют второй закон термодинамики, который на основании опыта (без логического доказательства) постулирует направление какого-либо хорошо изученного процесса. В дальнейшем, используя этот постулат, удастся выяснить направление других процессов, которые не изучались опытным путем. Известно несколько формулировок второго закона термодинамики, согласно одной из них “самопроизвольный перенос тепла протекает только от более нагретого тела к менее нагретому”.

Направленность любого процесса – это проявление двух фундаментальных законов природы. Во-первых, система всегда стремится уменьшить энергию, поэтому вода течет вниз, где ее гравитационная энергия меньше; заряженные частицы перемещаются в ту сторону, где меньше их электростатическая энергия; атомы объединяются в молекулы.

Во-вторых, системы с большим числом частиц стремятся стать более хаотичными. Например, при соприкосновении двух различных газов их молекулы самопроизвольно перемешиваются. Самопроизвольное разделение газов (упорядочение системы) не встречается. По той же причине реакции, в которых молекулы со слабыми связями превращаются в "прочные" молекулы, протекают не до конца. В равновесии сохраняется и некоторое количество молекул со слабыми связями.

Иначе говоря, система с большим числом частиц ( $>10^5$ - $10^6$  шт.) стремится стать более хаотичной, т.е. беспорядочно разместить молекулы в пространстве, увеличить объем, разнообразить природу молекул, хаотично распределить между ними энергию теплового движения и т.д.

Количественной мерой хаотичности системы служит ее энтропия ( $S$ , Дж/моль·К). Она является одним из важнейших свойств системы. С ее помощью второй закон термодинамики можно записать в виде математической формулировки

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.25)$$

Здесь знак равенства относится к обратимым процессам, т.е. процессам, проходящим через непрерывный ряд равновесных состояний. В случае необратимых (самопроизвольных) процессов изменение энтропии всегда больше приведенной теплоты ( $\frac{\delta Q}{T}$ ).

При повышении температуры энтропия одного моля вещества возрастает по известному из физики закону

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}, \quad (1.26)$$

где  $c_p$  – молярная теплоемкость при  $p=\text{const}$ . Увеличение энтропии при плавлении и при испарении равно

$$\Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / T_{\text{пл}} ; \quad \Delta S_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп}} / T_{\text{кип}}, \quad (1.27)$$

если эти процессы протекают при температурах плавления или кипения соответственно.

Определяя направление какого-либо металлургического процесса, следует учитывать обе тенденции (стремление уменьшить энергию и повысить энтропию), так как в металлургических системах число частиц очень велико ( $>10^{20}$  шт). Если процесс протекает при  $P, T=\text{const}$  (обычные металлургические условия), то это удастся сделать с помощью особого свойства системы – ее энергии Гиббса ( $G$ ), которая равна

$$G = H - TS. \quad (1.28)$$

Действительно, объединяя первый (1.6) и второй (1.25) законы термодинамики (при  $P, T=\text{const}$ ), получим

$$dH - TdS \leq 0. \quad (1.29)$$

Как видно, левая часть выражения (1.29) представляет собой дифференциал энергии Гиббса ( $G$ ) при  $P, T=\text{const}$ .

*Таким образом, при  $P, T=\text{const}$  процесс самопроизвольно протекает в таком направлении, чтобы энергия Гиббса системы уменьшалась*

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{исх}} < 0. \quad (1.30)$$

В состоянии равновесия энергия Гиббса минимальна, поэтому при любом отклонении от равновесия система самопроизвольно возвращается к нему.

Сказанное позволяет считать, что энергия Гиббса одного моля  $i$ -го вещества ( $\mu_i$ ) характеризует его реакционную способность, стремление этого вещества превратиться в другие вещества. Выяснить направление процесса – это значит определить, у каких реагентов это стремление больше. Например, необходимо определить, в каком направлении при  $P, T = \text{const}$  будет протекать реакция



Найдем изменение энергии Гиббса системы при взаимодействии одного моля С с одним молем  $\text{CO}_2$ :

$$\Delta G = 2\mu_{\text{CO}} - (\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{CO}_2}).$$

Если в заданных условиях  $2\mu_{\text{CO}} < (\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{CO}_2})$ , то процесс, протекающий в прямом направлении, приведет к уменьшению энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ), а значит, будет протекать самопроизвольно. Если же  $2\mu_{\text{CO}} > (\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{CO}_2})$ , то  $\Delta G > 0$ , и самопроизвольно будет протекать обратная реакция. Наконец, при  $\Delta G = 0$  система находится в равновесии и числа молей реагентов не будут изменяться со временем. Таким образом, молярная энергия Гиббса какого-либо компонента ( $\mu_i$ ) является своеобразным “химическим паспортом” этого компонента, характеризующим его реакционную способность, и поэтому называется химическим потенциалом компонента.

Химический потенциал зависит от природы вещества, температуры и давления. Если вещество находится в растворе, то  $\mu_i$  зависит и от концентрации раствора. Для удобства использования этого свойства из общей величины  $\mu_i$  выделяют химический потенциал компонента, находящегося в стандартном состоянии (в чистом виде при  $P=1$  ат), который обозначается символом  $\mu_i^0$ . Разность между  $\mu_i$  и  $\mu_i^0$  характеризуют активностью компонента  $a_i$ :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i. \quad (1.31)$$

Такой способ представления разности  $\mu_i - \mu_i^0$  позволяет получить более простые и удобные для анализа уравнения.

Термодинамическая активность компонента ( $a_i$ ) является безразмерной величиной. Для чистого конденсированного вещества при  $P < 300$  ат она близка к единице, а для газа, близкого к идеальному, равна

$$a_i = \frac{p_i, \text{ ат}}{1 \text{ ат}} = \frac{p_i, \text{ Па}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}}, \quad (1.32)$$

где  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го газа.

## 1.5. Направление химической реакции и ее равновесие

Один из основных законов химии заключается в том, что ни одна реакция не протекает до полного исчезновения исходных веществ. Устанавливается некоторое состояние равновесия, в котором при заданных условиях (например, при заданных  $P$  и  $T$ ) могут бесконечно долго сосуществовать какие-то количества исходных веществ и продуктов реакции. Как отмечалось выше, в состоянии равновесия при  $P, T = \text{const}$   $G = \text{min}$ , а изменение энергии Гиббса в результате реакции равно нулю.

Рассмотрим химическую реакцию



находящуюся в состоянии равновесия при  $P, T = \text{const}$ . Это означает, что для нее

$$\Delta G = \mu_D - \mu_A - 2\mu_B = 0.$$

Выразив химические потенциалы реагентов через их активности (см. уравнение 1.31), получим

$$\mu_D^0 - \mu_A^0 - 2\mu_B^0 = -RT \ln \left( \frac{a_D}{a_A \cdot a_B^2} \right)_{\text{равн}} . \quad (1.33)$$

Левая часть данного уравнения характеризует изменение энергии Гиббса при протекании не нашей, а некоторой гипотетической реакции, в которой участвуют чистые вещества А, В и D при  $P=1$  ат (вещества в стандартном состоянии):

$$\mu_D^0 - \mu_A^0 - 2\mu_B^0 = \Delta G^0 .$$

Следовательно, величина стандартного изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) зависит только от природы реагентов и температуры. Это означает, что и дробь в правой части уравнения (1.33), которая характеризует нашу реакцию в равновесии, зависит только от природы реагентов и температуры. Она не зависит от давления и концентраций веществ и поэтому называется константой равновесия  $k_a$ :

$$k_a = \left( \frac{a_D}{a_A \cdot a_B^2} \right)_{\text{равн}} . \quad (1.34)$$

Судя по выводу, величина  $k_a$  связана со стандартным изменением энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_a . \quad (1.35)$$

Когда реагенты находятся в газообразном состоянии, то согласно формуле (1.32), вместо активностей можно использовать парциальные давления газов, выраженные в атмосферах. Константу равновесия в этом случае обозначают символом  $k_p$ :

$$k_p = \left( \frac{P_D}{P_A \cdot P_B^2} \right)_{\text{равн}} .$$

В общем случае для любой реакции константа равновесия равна

$$k_a = \prod_i (a_i^{\pm \nu_i})_{\text{равн}} ,$$

где  $a_i$  – активность  $i$ -го реагента, а  $\nu_i$  – соответствующий стехиометрический коэффициент в химическом уравнении. Знак “+” перед этим коэффициентом выбирается для продуктов реакции, “-” – для исходных веществ.

Рассмотрим теперь ту же реакцию, при той же температуре, но в отсутствие равновесия. Активности реагентов здесь отличаются от равновесных. Для такого (реального) процесса

$$\begin{aligned} \Delta G = (\mu_D - \mu_A - 2\mu_B)_{\text{факт}} &= \mu_D^0 - \mu_A^0 - 2\mu_B^0 + RT \ln \left( \frac{a_D}{a_A a_B^2} \right)_{\text{факт}} = \quad (1.36) \\ &= \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{a_D}{a_A a_B^2} \right)_{\text{факт}} . \end{aligned}$$

Здесь величины  $\mu_D^0$ ,  $\mu_A^0$  и  $\mu_B^0$ , а значит, и стандартное изменение энергии Гиббса остались прежними (см. уравнения 1.33 и 1.35), так как температура и природа реагентов не изменились. Дробь в правой части выражения (1.36) теперь не является константой равновесия, хотя по форме она и совпадает с  $k_a$ , но содержит не равновесные, а фактические активности. В общем виде для любой реакции уравнение (1.39) можно записать следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \Pi, \quad (1.37)$$

где символом  $\Pi$  для краткости обозначена величина

$$\Pi = \prod_i (a_i^{\pm \nu_i})_{\text{факт}} .$$

Несколько иной вид соотношения (1.37) получим, выражая  $\Delta G^0$  через  $k_a$  с помощью формулы (1.35),

$$\Delta G = RT [\ln \Pi - \ln k_a] . \quad (1.38)$$

Уравнение (1.38), как и равноценное ему (1.37), называется *уравнением изотермы химической реакции*. Именно эти уравнения позволяют выяснить знак  $\Delta G$ , а значит – определить направление



самопроизвольного протекания реакции при  $P, T = \text{const}$ . Напомним, что при  $\Delta G < 0$  протекает прямая реакция, при  $\Delta G > 0$  – обратная, а при  $\Delta G = 0$  фактическое состояние является равновесным.

Для того чтобы на практике воспользоваться этими уравнениями, необходимо знать фактические активности реагентов и константу равновесия реакции (ее часто удается рассчитать теоретически).

Подчеркнем, что по знаку  $\Delta G^0$  нельзя определить направление интересующей нас реакции в реальной системе. Согласно уравнению (1.37) необходимо еще учесть второе слагаемое ( $RT \ln \Pi$ ) и найти знак  $\Delta G$ .

Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1. При температуре  $T = 1173 \text{ K}$  константа равновесия реакции



равна  $k_p = 31,4$ . Рассчитать равновесный состав газовой фазы при общем давлении  $P = 1 \text{ ат}$ . Выяснить, как он изменится, если при той же температуре повысить общее давление до 10 ат.

Запишем выражение для константы равновесия данной реакции

$$k_a = k_p = \left( \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} a_{\text{CO}_2}} \right)_{\text{равн}} = \left( \frac{p_{\text{CO}}^2}{1 \cdot p_{\text{CO}_2}} \right)_{\text{равн}} .$$

Здесь  $p_{\text{CO}}$  и  $p_{\text{CO}_2}$  выражены в атмосферах. Парциальное давление каждого газа можно связать с его содержанием в объемных процентах и общим давлением  $P$ :

$$p_{\text{CO}} = \frac{\% \text{CO}}{100} P; \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{\% \text{CO}_2}{100} P .$$

Тогда выражение для  $k_p$  примет вид

$$k_p = \left( \frac{P (\% \text{CO})^2}{100 (\% \text{CO}_2)} \right)_{\text{равн}} .$$

Поскольку  $\%CO + \%CO_2 = 100\%$ , то, используя данное значение  $k_p$ , можно найти, что при  $P=1$  ат  $\%CO = 97\%$ ;  $\%CO_2 = 3\%$ . Если давление повысить до 10 ат, то константа равновесия останется прежней, так как она зависит лишь от температуры. Однако равновесный состав газа изменится. Для нового давления

$$31,4 = \frac{10(\%CO)^2}{100(100 - \%CO)},$$

откуда при  $P=10$  ат  $\%CO = 80\%$ ;  $\%CO_2 = 20\%$ .

Таким образом, при повышении давления равновесие сместилось в сторону меньшего числа молей газа (см. химическое уравнение реакции данного примера). Эта закономерность справедлива для любой реакции и вытекает из известного принципа Ле-Шателье, согласно которому равновесная система проявляет консервативность. Если ее вывести из равновесия, повысить давление или температуру, то, переходя в новое равновесие, система стремится уменьшить внешнее воздействие. Протекающие в ней процессы приводят к уменьшению числа молей газа (при повышении давления) и поглощению тепла (при повышении температуры). Рассматриваемая реакция протекает в прямом направлении с поглощением тепла. Поэтому при повышении температуры равновесное содержание CO увеличится, а  $CO_2$  уменьшится. Из сказанного следует, что рост давления не влияет на равновесие реакций, идущих без изменения числа молей газа.

Пример 2. Используя данные о стандартных изменениях энергии Гиббса при окислении металлов и газов кислородом, определить, можно ли использовать газ, содержащий 90% CO и 10%  $CO_2$ , для восстановления оксида FeO до железа при  $T=1073$  К по реакции



Реакцию (a) можно формально представить в виде комбинации двух других реакций (b) и (c) :



причем  $(\text{a}) = [(\text{b}) - (\text{c})] / 2$ . Это означает, что для любого изменения свойства системы, а следовательно, и для  $\Delta G^0$  можно записать

$$(\Delta G_T^{0(\text{b})} - \Delta G_T^{0(\text{c})}) / 2 = \Delta G_T^{0(\text{a})}.$$

Поскольку по справочным данным  $\Delta G_{1073}^{0(\text{b})} = -385$  кДж/моль  $\text{O}_2$ ;

$$\Delta G_{1073}^{0(\text{c})} = -400 \text{ кДж/моль } \text{O}_2, \text{ то } \Delta G_{1073}^{0(\text{a})} = [(-385) - (-400)] / 2 =$$

$= +7,5$  кДж/моль  $\text{Fe} = +7500$  Дж/моль  $\text{Fe}$ . Величину  $\Pi$  для реакции (а) можно найти, зная парциальные давления газов в системе

$$\Pi = \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} = \frac{10}{90} = 0,1.$$

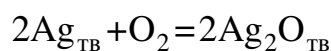
Применяя уравнение изотермы (1.37), получим

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \Pi = 7500 + 8,314 \cdot 1073 \cdot \ln 0,1 = -13 \text{ кДж/моль.}$$

Так как величина  $\Delta G$  оказалась отрицательной, то реакция (а) может протекать в прямом направлении, т.е. восстановление  $\text{FeO}_{\text{ТВ}}$  с помощью  $\text{CO}$  возможно.

Пример 3. Выяснить, будет ли окисляться серебро на воздухе при  $T=873$  К.

Для решения этой задачи необходимо сначала рассчитать константу равновесия реакции



при  $T=873$  К. Мы не поясняли, как это делать, и поэтому используем готовый результат расчета:  $k_a = 8,1 \cdot 10^{-3}$ . Величина  $\Pi$  для этой реакции равна

$$\Pi = \left( \frac{a_{\text{Ag}_2\text{O}}^2}{a_{\text{Ag}}^2 a_{\text{O}_2}} \right)_{\text{факт}} = \left( \frac{1}{1 \cdot p_{\text{O}_2}} \right)_{\text{факт}}.$$

Воздух при  $p=1$  ат содержит 21% кислорода, значит,  $(p_{O_2})_{факт} = (21 \cdot 1)/100 = 0,21$  ат;  $\Pi = 1/0,21 = 4,76$ . По уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta G = RT[\ln \Pi - \ln k_p] = 8,31 \cdot 873 \left[ \ln(4,76) - \ln(8,1 \cdot 10^{-3}) \right] \approx \\ \approx +46260 \text{ Дж/моль } O_2.$$

Как видно,  $\Delta G > 0$ , что говорит о невозможности протекания реакции. Напротив, в данных условиях будет протекать обратная реакция разложения  $Ag_2O$  на серебро и кислород.

## 1.6. Термодинамика восстановления оксидов.

В металлургических агрегатах извлечение металлов из оксидов проводят с помощью реакций взаимодействия оксидов с восстановителем (В):



Продуктами реакции являются металл (Me) и окисленный восстановитель (BO). Нам необходимо выбрать такой восстановитель, чтобы константа равновесия этой реакции была как можно больше. В этом случае в состоянии равновесия практически не останется исходных веществ, а содержание продуктов реакции (металла !) будет большим. В то же время восстановитель должен быть, по возможности, дешевым.

Для решения вопроса о выборе восстановителя представим нашу реакцию в виде комбинации двух процессов окисления элементов газообразным кислородом:





Сумма реакций (1.39) и (а) – это реакция (б), поэтому

$$\Delta G_{1.39}^0 = \Delta G_{(б)}^0 - \Delta G_{(а)}^0$$

или, с учетом уравнения (1.35),

$$k_a^{(1.39)} = \exp \left[ \frac{(-\Delta G_{(б)}^0) - (-\Delta G_{(а)}^0)}{RT} \right]. \quad (1.40)$$

Таким образом, константа равновесия реакции (1.39) определяется разностью  $(-\Delta G_{(б)}^0) - (-\Delta G_{(а)}^0)$ . Чем больше эта разность, тем больше и константа равновесия, тем полнее протекает восстановление.

Величины  $(-\Delta G_{(а)}^0)$  и  $(-\Delta G_{(б)}^0)$  в свою очередь характеризуют полноту протекания реакций (а) и (б), т.е. их константы равновесия. Каждую из этих величин принято называть сродством металла или элемента-восстановителя к кислороду. Если у восстановителя сродство к кислороду намного больше, чем у металла

$$(-\Delta G_{(б)}^0) \gg (-\Delta G_{(а)}^0),$$

то  $k_a^{(1.39)} \gg 1$  и выбранный восстановитель является эффективным.

Справочные данные (рис. 1.1) показывают, что при каждой температуре элементы можно выстроить в ряд по мере убывания их сродства к кислороду. Так при  $T=1273$  К этот ряд имеет вид



Оксид данного металла можно восстанавливать элементами (или газами), расположенными слева от него, так как константа равновесия соответствующей реакции окажется больше единицы (см. уравнение 1.40). Чем ближе элемент-восстановитель к интересующему нас металлу, тем он менее эффективен для восстановления оксида этого металла. Действительно,

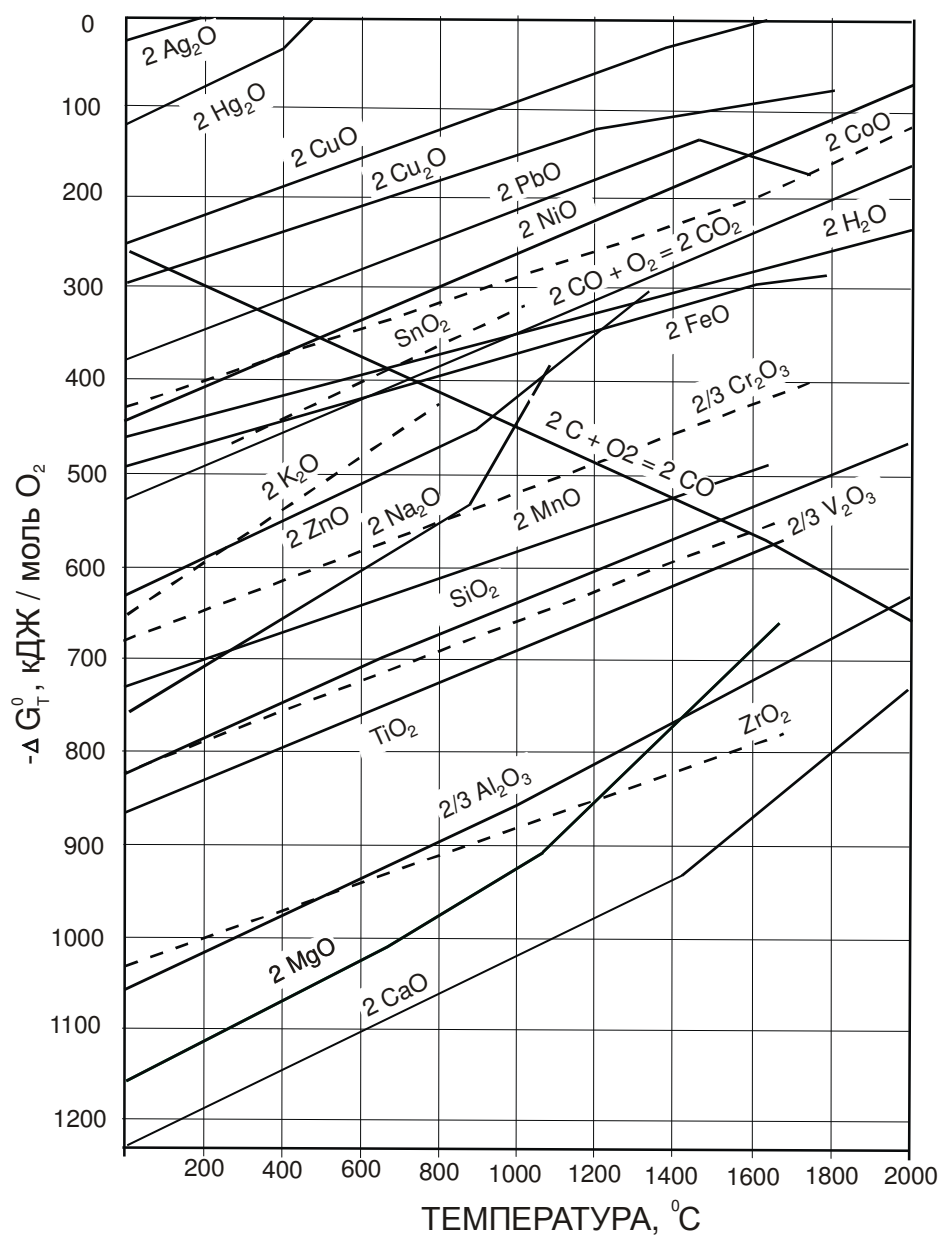
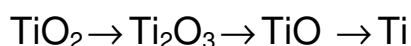


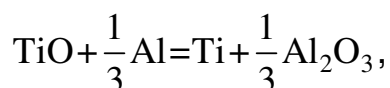
Рис. 1.1. Стандартное изменение энергии Гиббса при окислении некоторых металлов

если  $(-\Delta G_{(б)}^0) \rightarrow (-\Delta G_{(а)}^0)$ , то  $k_a^{(1.39)} \rightarrow 1$ . Это означает, что в состоянии равновесия останется значительное количество исходных веществ. Полнота извлечения металла будет малой.

Специальными приемами иногда удается достичь хорошей полноты извлечения металла из оксида даже при небольших константах равновесия реакции восстановления. Примером может служить восстановление оксида титана алюминием (алюминотермический процесс). В силу тугоплавкости титана ( $T_{пл}=1960$  К) получение его в жидком виде возможно лишь при высоких ( $>2000$  К) температурах. Восстановление протекает ступенчато от высшего оксида ( $TiO_2$ ) до низшего ( $TiO$ ), а затем до металла по схеме



Заключительная стадия восстановления, т.е. реакция

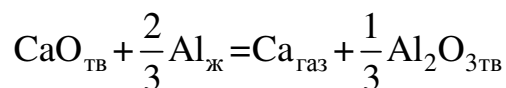


протекает недостаточно полно. Для нее при  $T=2000$  К

$$k_a = \left( \frac{a_{Ti} \cdot a_{Al_2O_3}^{1/3}}{a_{TiO} \cdot a_{Al}^{1/3}} \right)_{равн} = 1,7. \quad (1.41)$$

Иначе говоря, даже при достижении равновесия активность  $TiO$ , а значит, содержание  $TiO$  в оксидном расплаве (шлаке) будет значительным, а полнота использования сырья малой. Для того чтобы понизить  $(a_{TiO})_{равн}$ , процесс организуют так, чтобы продуктом реакции был не чистый титан, а жидкий раствор Fe-Ti (ферротитан). Константа равновесия при этом не изменится, а активность титана станет меньше. Кроме того, в шлак вводят оксид CaO, снижающий активность  $Al_2O_3$ . Указанные мероприятия, как видно из уравнения (1.41), приводят к снижению  $(a_{TiO})_{равн}$  и  $(a_{Al})_{равн}$ , т.е. повышают эффективность использования исходных материалов.

Другим примером воздействия на процесс с целью повышения его эффективности может служить алюминотермическое восстановление оксида CaO до металлического кальция в газообразном состоянии



Для этой реакции при 1273 К  $\Delta G_{1273}^0 = 85$  кДж/моль, а выражение для константы равновесия имеет вид

$$k_p = (p_{\text{Ca}})_{\text{равн}},$$

так как взаимной растворимостью твердых веществ CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и жидкого алюминия можно пренебречь и считать, что их активность равна единице. Указанному значению  $\Delta G_{1273}^0$  отвечает очень малое равновесное давление паров кальция

$$(p_{\text{Ca}})_{\text{равн}} = k_p = \exp\left(-\frac{85000}{8,31 \cdot 1273}\right) = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ ат},$$

при достижении которого процесс прекратится, так как в системе установится равновесие.

Положение принципиально изменится, если восстановление проводить в вакууме, т.е. непрерывно выводить из системы пары кальция, поддерживая  $(p_{\text{Ca}})_{\text{факт}} < (p_{\text{Ca}})_{\text{равн}}$ . В этом случае согласно уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta G = RT[\ln \Pi - \ln k_p] = 8,31 \cdot 1273 \left[ \ln (p_{\text{Ca}})_{\text{факт}} - \ln (p_{\text{Ca}})_{\text{равн}} \right] < 0$$

и восстановление будет протекать до практически полного исчезновения одного из исходных веществ.

Учитывая высокую стоимость чистых металлов, стараются использовать более дешевые восстановители: C, CO и H<sub>2</sub>. Восстановление оксидов твердым углеродом часто называют прямым, а газообразным CO - косвенным.



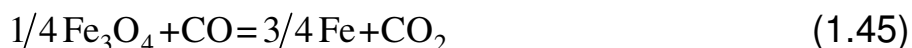
Рассмотрим реакции косвенного восстановления оксидов железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематита),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетита) и  $\text{FeO}$  (вюстита):



Вюстит термодинамически устойчив при температурах  $\geq 845\text{K}$ , поэтому дальнейшее восстановление магнетита при  $T \geq 845\text{K}$  будет протекать по реакциям:



При температурах, меньших  $845\text{K}$ , вюститная фаза не образуется и магнетит восстанавливается по реакции:



Равновесный состав газовой фазы, соответствующий реакциям (1.43)-(1.45), в зависимости от температуры приведен на рис. 1.2. Для реакции (1.42) равновесная концентрация  $\text{CO}$  очень мала ( $< 0,01\%$ ). Как видно, кривые равновесных составов пересекаются в одной точке (при  $845\text{K}$  и  $52,2\%$   $\text{CO}$ ), образуя характерную “вилку”. Константы равновесия трех реакций (1.43) - (1.45) при этой температуре одинаковы. Все рассмотренные реакции, кроме (1.43), идут с выделением тепла, поэтому равновесное содержание  $\text{CO}$  для них возрастает при повышении температуры. На рис. 1.2 обозначены также области устойчивости  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

К сожалению, газы  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  практически не восстанавливают термодинамически прочные оксиды  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ .

Особое место среди восстановителей занимает углерод. Он не только один из самых дешевых и распространенных восстановителей. В отличие от других его сродство к кислороду увеличивается с температурой, в то время как сродство металлов к кислороду уменьшается с ростом температуры. Следовательно, при достаточно

высоких температурах углерод может использоваться для восстановления большинства оксидов.

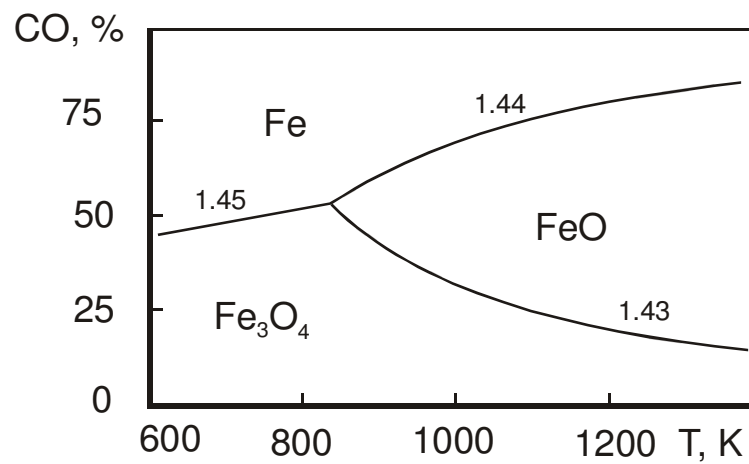


Рис. 1.2. Зависимость равновесного состава газа от температуры для реакций косвенного восстановления оксидов железа

## **2. Основы теории растворов**

### **2.1. Общая характеристика растворов, способы выражения концентраций, активность компонента раствора**

Компоненты металлургических систем очень часто входят в состав растворов. Существуют твердые, жидкие и газообразные растворы. Под раствором понимается однородная, гомогенная система, состоящая из двух или большего количества компонентов, состав которой можно изменять в определенных пределах. В пирометаллургии применяются растворы, образованные жидкими (расплавленными) металлами с неметаллическими примесями (углерод, кремний, сера, кислород, фосфор и т.д.), расплавленными оксидами (жидкие шлаки), сульфидами, солями. В гидрометаллургии широко используются водные растворы. Взаимная растворимость твердых веществ обычно невелика по сравнению с жидкостями, тем не менее твердые растворы играют очень большую роль в процессах термической обработки металлов. Процессы растворения могут протекать с выделением или поглощением тепла, причем иногда этот тепловой эффект очень велик (растворение извести в шлаке). При образовании растворов многие свойства компонентов складываются не аддитивно. Например, объем раствора оказывается неравным сумме объемов чистых компонентов. Основной задачей теории растворов является расчет активностей компонентов в растворе (см. ур. 1.31), а также установление связи между свойствами растворенного вещества и свойствами раствора.

Свойства раствора определяются его составом. Поэтому, прежде всего нужно количественно характеризовать состав раствора. Наиболее

распространенными величинами, которые характеризуют состав раствора, являются следующие:

1. Массовый процент компонента в растворе:

$$\text{м а с . \% } i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^k m_i} 100$$

показывает, какую долю (в процентах) составляет масса данного компонента в общей массе раствора.

2. Мольная доля компонента в растворе:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}$$

– это доля молекул данного компонента среди всех молекул раствора.

3. Молярная концентрация компонента:

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

характеризует количество молей (а значит и молекул) в единице объема раствора. Здесь  $m_i$  – масса данного ( $i$ -го) вещества в растворе, кг;

$\sum_{i=1}^k m_i$  – общая масса раствора;  $k$  – число компонентов, составляющих

раствор;  $n_i$  – количество молей данного ( $i$ -го) вещества;  $V$  – объем раствора.

Понятия растворителя и растворенного вещества – условны. Как правило, растворителем считают тот из компонентов, содержание которого в растворе больше других. Обычно растворитель отмечают индексом 1.

Между содержаниями веществ, выраженными разными способами, существует взаимосвязь, которая в общем виде нелинейна. Например,

$$x_i = \frac{\text{мас.}\% i}{\sum_{i=1}^k \frac{\text{мас.}\% i}{M_i}}; \quad \text{мас.}\% i = \frac{x_i M_i}{\sum_{i=1}^k x_i M_i} 100;$$

$$c_i = \frac{\text{мас.}\% i}{100 M_i} \rho, \text{ моль/см}^3,$$

где  $M_i$  – молярная масса  $i$ -го компонента, г/моль;  $\rho$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>. Если содержание компонента в растворе мало ( $x_i < 10^{-3}$ ), то с хорошим приближением можно полагать, что его концентрации, выраженные различными способами, прямо пропорциональны друг другу.

Насыщенный (равновесный) пар какого-либо компонента раствора, как правило, очень близок к идеальному газу. В этом случае активностью компонента в растворе ( $a_i$ ) называется отношение равновесного парциального давления пара этого компонента над раствором заданной концентрации ( $p_i$ ) к давлению пара этого же компонента в стандартном состоянии ( $p_i^{\text{ст}}$ ):

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^{\text{ст}}}. \quad (2.1)$$

За стандартное состояние можно принимать раствор с любой концентрацией  $i$ -го компонента или даже чистый компонент. Активность будет зависеть от выбора стандартного состояния. Однако, как будет показано далее, целесообразно выбирать такое стандартное состояние, чтобы активность компонента была близка к его концентрации в растворе в каких-либо единицах:

$$a_i = f_i [\text{мас.}\% i], \quad a_i = \gamma_i x_i, \quad a_i = b_i c_i. \quad (2.2)$$

Коэффициенты  $f_i, \gamma_i, b_i$  в этих выражениях называются коэффициентами активности. Для ряда идеализированных растворов

$\gamma_i$ ,  $f_i$ ,  $b_i$  могут быть постоянными, не зависящими от состава раствора, а в частных случаях – равными единице. В реальных растворах коэффициенты активности находят экспериментально.

## 2.2. Модельные теории растворов

Описать термодинамическое поведение реального раствора – довольно сложная задача. Поэтому используют ряд моделей: идеальные (совершенные) растворы, бесконечно разбавленные, регулярные и др., которые с достаточным приближением описывают свойства определенных реальных растворов. Рассмотрим несколько простейших моделей.

### 2.2.1. Идеальные растворы. Закон Рауля

Идеальными называются такие растворы, в которых размеры всех частиц одинаковы, а также одинаковы энергии взаимодействия между любыми одноименными и разноименными частицами. Смешиваемые жидкости должны быть очень близки друг к другу по свойствам. Например, довольно близки к идеальным жидкие растворы Pb-Sn, Fe-Ni, Fe-Cr и ряд других.

Для идеальных растворов при постоянной температуре должны выполняться следующие соотношения:

1. Идеальный раствор образуется без выделения или поглощения тепла. Это означает, что внутренняя энергия ( $U$ ) и энтальпия ( $H$ ) идеального раствора аддитивно складываются из молярных свойств ( $U_i^0$  или  $H_i^0$ ) чистых компонентов:

$$U = \sum_i n_i U_i^0; \quad H = \sum_i n_i H_i^0.$$

2. Объем идеального раствора равен сумме объемов смешиваемых компонентов, т.е. тоже складывается аддитивно:

$$V = \sum_i n_i V_i^0 .$$

3. Процесс смешения компонентов является самопроизвольным, поэтому из второго закона термодинамики следует, что энтропия идеального раствора больше суммы энтропий компонентов. Другими словами, энтропия идеального раствора не может быть получена аддитивным сложением молярных энтропий компонентов:

$$S = \sum_i n_i S_i^0 + \Delta S_{\text{см}} .$$

Появляется дополнительное слагаемое – энтропия смешения ( $\Delta S_{\text{см}}$ ), которое, как и для смеси идеальных газов, можно рассчитать по формуле:

$$\Delta S_{\text{см}} = -R \sum_i n_i \ln x_i .$$

4. Для идеальных растворов справедлив закон Рауля: парциальное давление насыщенного пара любого компонента идеального раствора линейно зависит от его мольной доли в растворе

$$p_i = p_i^0 x_i, \quad (2.3)$$

где  $p_i^0$  – давление насыщенного пара над чистым  $i$ -м компонентом.

Закон Рауля графически представлен на рис.2.1. для раствора компонентов А и В. По оси абсцисс отложена мольная доля вещества В. Как видно, зависимости парциального давления пара компонентов от состава линейны. На этом же графике представлена прямая линия суммарного давления насыщенного пара обоих компонентов.

Сравнивая выражения (2.1) и (2.3), можно заключить, что активность компонента идеального раствора совпадает с его мольной

долей, если за стандартное состояние выбран чистый компонент ( $p_i^{\text{с т}} = p_i^0$ ):

$$a_i = x_i.$$

Такой выбор стандартного состояния называется нормировкой активности по чистому компоненту. Он особенно удобен для растворов, близких к идеальным, в которых активность близка к мольной доле. Однако нормировку активности по чистому компоненту используют и для растворов, существенно отличающихся от идеальных.

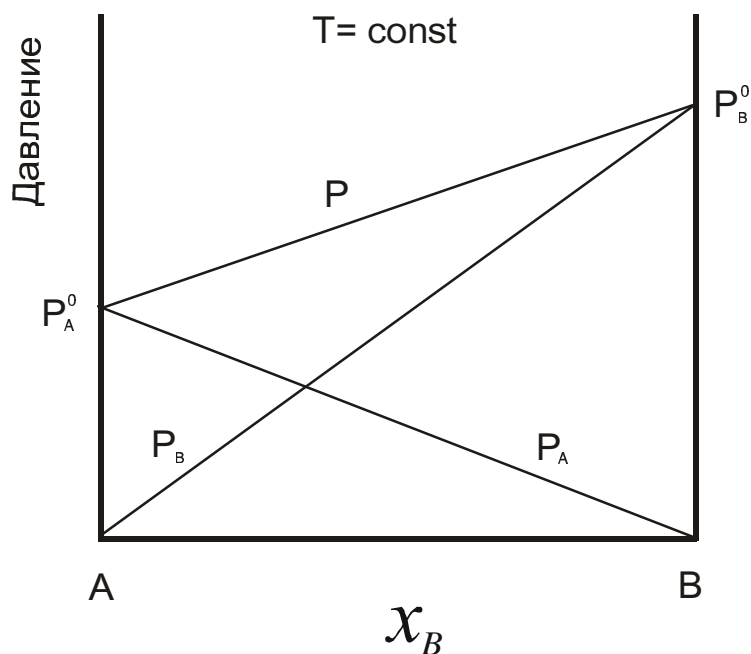


Рис. 2.1. Зависимость общего и парциального давления насыщенного пара от состава идеального раствора



### 2.2.2. Бесконечно разбавленные растворы. Закон Генри

Модель бесконечно разбавленных растворов предполагает, что любая растворенная частица взаимодействует только с молекулами растворителя. Взаимодействия между молекулами растворенного вещества нет, так как они отделены друг от друга большим количеством молекул растворителя. Такая ситуация возможна, когда концентрация растворенного вещества стремится к нулю ( $x_2 \rightarrow 0$ ,  $x_1 \rightarrow 1$ ). На практике многие растворы начинают подчиняться законам бесконечно разбавленных при мольной доле  $x_2 < 10^{-3} - 10^{-5}$ .

При добавлении в бесконечно разбавленный раствор новых порций растворителя его молекулы будут взаимодействовать только с себе подобными молекулами растворителя. Иными словами, наблюдается ситуация, характерная для идеальных растворов, при образовании которых взаимодействуют частицы одинаковых размеров, с одинаковыми энергиями связи. Поэтому для растворителя в бесконечно разбавленных растворах справедливы все закономерности, выполняющиеся для идеальных растворов. В частности, для растворителя справедлив закон Рауля, а активность растворителя равна его мольной доле:

$$a_1 = x_1.$$

Для растворенного вещества это не так. Действительно, добавление новых порций второго вещества в раствор приводит к взаимодействию молекул второго типа только с молекулами растворителя. На них действуют совсем иные силы, чем в чистом втором компоненте. Основной особенностью бесконечно разбавленных растворов является постоянство этих сил до концентраций  $x_2 < 10^{-3} - 10^{-5}$ , при превышении которых могут начать проявляться признаки взаимодействия между молекулами растворенного вещества.

В этом случае раствор уже нельзя считать подчиняющимся законам бесконечно разбавленных.

Таким образом, в бесконечно разбавленных растворах при добавлении второго компонента энергия связей между частицами остается постоянной, поэтому можно ожидать линейной связи между давлением насыщенного пара второго компонента и его концентрацией в растворе. Впервые этот закон был сформулирован Генри:

$$p_2 = p_2^* [\text{мас. \% } 2]; \quad p_2 = p_2^* c_2; \quad p_2 = p_2^* x_2 . \quad (2.4)$$

По форме он напоминает закон Рауля, однако коэффициент пропорциональности ( $p_2^*$ ) между давлением и концентрацией не характеризует давление насыщенного пара над чистым растворителем. Концентрации можно подставлять в любых единицах, так как в бесконечно разбавленных растворах они пропорциональны друг другу, однако постоянная Генри ( $p_2^*$ ) зависит от выбора способа выражения концентрации.

На рис. 2.2 изображена зависимость давления насыщенного пара компонента В от его массового процента в растворе А-В. Как видно, пока раствор подчиняется законам бесконечно разбавленных, зависимость линейна, т.е. закон Генри справедлив. С увеличением концентрации В наблюдаются отклонения от линейности, закон Генри перестает выполняться. Если условно предположить, что закон Генри остается справедливым вплоть до 1 мас.% В (пунктир на графике), то постоянная Генри совпадает с давлением насыщенного пара вещества В в таком гипотетическом однопроцентном растворе. Если состояние вещества В в таком растворе выбрать за стандартное ( $p_B^{\text{ст}} = p_B^*$ ), то активность компонента В в бесконечно разбавленном растворе совпадет с его процентной концентрацией (см. уравнения 2.1 и 2.4):

$$a_B = \text{мас. \% } В .$$

Такой выбор стандартного состояния называется нормировкой активности по бесконечно разбавленному раствору (БРР). За пределами области БРР будет справедливым следующее соотношение:

$$a_B = f_B \text{ мас. \% B,}$$

в котором коэффициент активности  $f_B$  зависит от концентрации и равен единице в той области концентраций, где справедлив закон Генри.

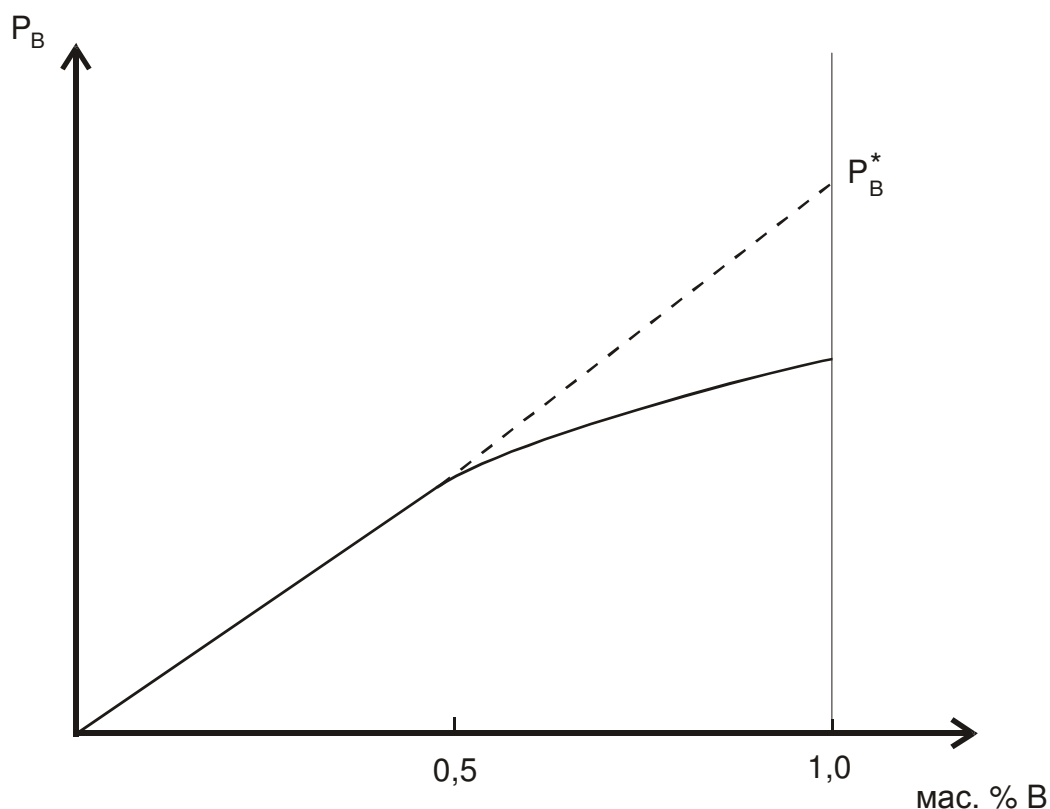


Рис. 2.2. Зависимость парциального давления насыщенного пара от состава реального раствора

## 2.3. Парциально-молярные свойства компонентов в растворе

Любое экстенсивное, т.е. пропорциональное количеству вещества свойство термодинамической системы, состоящей из одного чистого компонента, можно получить, зная его молярное свойство. Например, объем системы, состоящей только из  $i$ -го вещества с молярным объемом  $V_i^0$ , равен

$$V = n_i V_i^0.$$

В идеальных растворах, как было показано выше, некоторые экстенсивные свойства складываются аддитивно. Например, объем идеальной двухкомпонентной системы можно найти из выражения

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0. \quad (2.5)$$

К реальным растворам из-за различия энергий связи между частицами и размеров частиц это выражение неприменимо. Объем реального раствора будет больше или меньше рассчитанного по формуле (2.5). К энтропии, которая также является экстенсивным свойством, данное выражение неприменимо и для случая идеальных растворов.

Для того чтобы использовать удобный вид соотношения (2.5) для любых экстенсивных свойств в реальных растворах, вводят так называемые парциально-молярные свойства компонентов  $\bar{Z}_i$ :

$$Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2. \quad (2.6)$$

Здесь  $Z$  – любое экстенсивное свойство раствора (объем, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса и др.),  $\bar{Z}_i$  – частная производная от экстенсивного свойства по числу молей данного компонента:

$$\bar{Z}_i \equiv \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} .$$

Таким образом, парциально-молярная величина характеризует вклад одного моля  $i$ -го компонента в термодинамическое свойство раствора. Например, если речь идет об объеме раствора, то парциально-молярный объем компонента характеризует увеличение общего объема раствора при добавлении к нему одного моля данного компонента при неизменном составе раствора и постоянных  $P$ ,  $T$ .

Знание парциально-молярных свойств компонентов позволяет достаточно просто (см. уравнение 2.6) рассчитать любое экстенсивное свойство раствора. Зависимость парциально-молярных свойств компонентов от состава раствора передает уравнение Гиббса-Дюгема:

$$\sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0 \quad (p, T = \text{const}).$$

Оно позволяет рассчитать парциально-молярное свойство одного из компонентов бинарного раствора, если известна концентрационная зависимость другого.

Вид термодинамических уравнений при использовании парциально-молярных свойств сохраняется таким же, как и для чистых компонентов. Например, уравнение (1.28) может быть записано в следующем виде:

$$\mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i,$$

где  $\mu_i$  – парциально-молярная энергия Гиббса или, другими словами, химический потенциал  $i$ -го компонента:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} .$$

Парциально-молярные свойства компонентов раствора определяют экспериментально. Обычно используют следующие методы:

1. Метод графического дифференцирования. Экспериментально получают зависимость экстенсивного свойства раствора, например его объема, от числа молей  $i$ -го компонента (рис. 2.3). Парциально-молярный объем компонента  $\bar{V}_i$  находят графическим дифференцированием экспериментальной зависимости, т.е. по угловому коэффициенту наклона касательной, построенной к заданной точке кривой.

2. Метод отрезков. Экспериментально получают зависимость экстенсивного свойства одного моля раствора (например, молярного

объема  $V^m = \frac{V}{\sum_i n_i}$ ) от его состава (кривая  $ABC$  на рис. 2.4). Затем в

нужной точке проводят касательную  $MN$ , которая отсекает на осях ординат искомые величины -  $\bar{V}_1$  и  $\bar{V}_2$  (рис. 2.4.).

## 2.4. Теплоты растворения и смешения

Процессы растворения в реальных металлургических системах могут протекать с выделением или поглощением большого количества тепла. Рассмотрим сначала переход чистого твердого вещества в жидкий растворитель. Этот процесс можно провести в два этапа: сначала расплавить твердое вещество, затем смешать его с жидким растворителем. Следовательно, общий тепловой эффект растворения является суммой теплоты плавления и теплоты смешения:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{смеш}} \cdot \quad (2.7)$$

Первое слагаемое всегда положительно ( $\Delta H_{\text{III}} > 0$ ), так как плавление всегда протекает с поглощением тепла. Второе слагаемое может быть как положительным, так и отрицательным. Это зависит, в основном, от того, насколько прочны возникающие при смешении химические связи между разноименными частицами по сравнению со связями в чистых жидкостях. Так при смешении двух веществ (1 и 2) происходит разрушение связей 1-1 и 2-2 (поглощение тепла) и образование связей 1-2 (выделение тепла). Если энергия возникающих связей ( $\epsilon_{12}$ ) велика (связи очень прочные) по сравнению со средней энергией одноименных связей

$$\epsilon_{12} > (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) / 2,$$

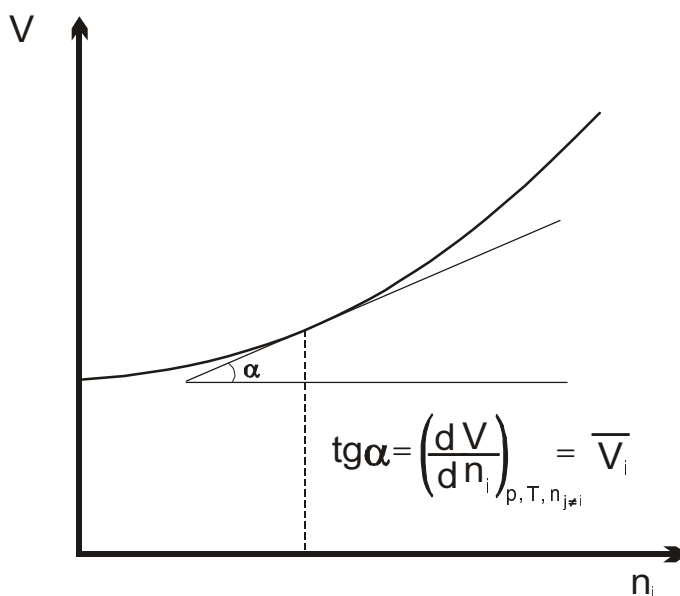


Рис. 2.3. Определение парциально-молярной величины методом графического дифференцирования

то смешение сопровождается выделением тепла (растворы Fe-Si, Fe-Al, Cu-Zn и др.). В противном случае

$$\varepsilon_{12} < (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) / 2$$

тепло поглощается (растворы Ni-Au, Cu-Ag, Cu-Pb и др.). При образовании идеального раствора частицы смешиваемых жидкостей настолько близки друг к другу по свойствам, что

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) / 2,$$

и раствор образуется без поглощения или выделения тепла (к таким системам близки растворы Pb-Sn, Fe-Ni, Fe-Cr и ряд других).

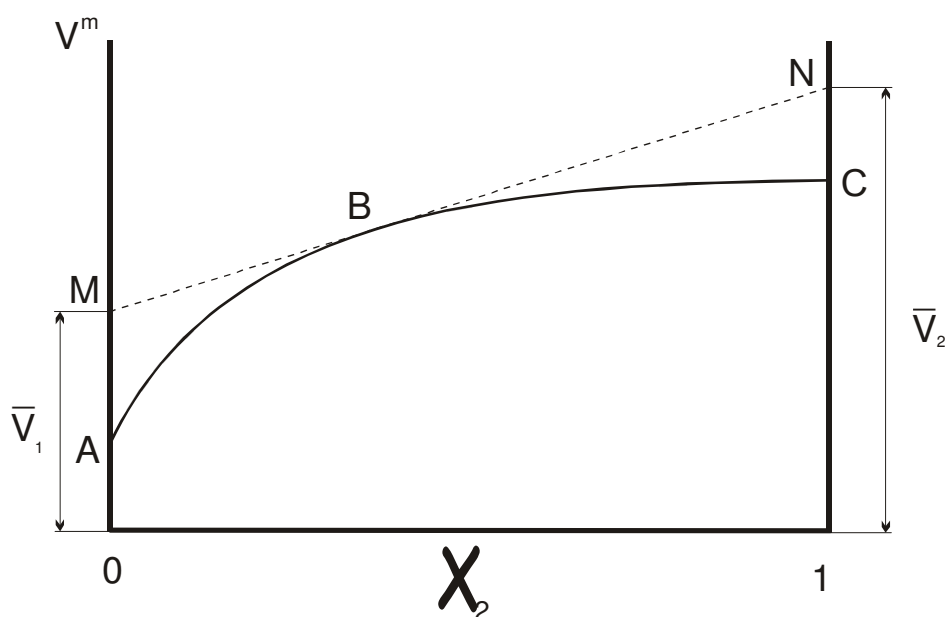
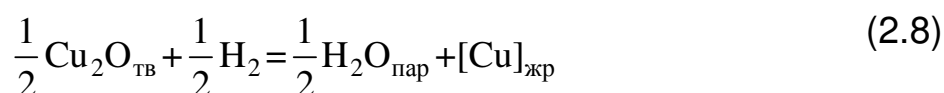


Рис. 2.4. Определение парциально-молярной величины методом отрезков

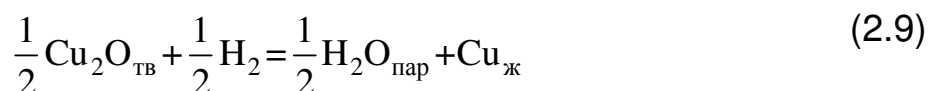


В соответствии со сказанным общий тепловой эффект растворения твердых частиц в жидкостях зависит от знака и величины слагаемых в уравнении (2.7). Эти слагаемые определяют опытным путем. При растворении жидкого вещества в жидком растворителе или в жидком растворе этап плавления отсутствует ( $\Delta H_{\text{пл}}=0$ ), а значит, теплота растворения совпадает с теплотой смешения.

Учтем влияние образования растворов при протекании химической реакции на ее тепловой эффект. Пусть при восстановлении оксидов меди водородом образуется не чистая жидкая медь, а медь, растворенная в каком-либо другом жидком металле:



Формально этот процесс можно представить в виде суммы реакции с образованием чистой жидкой меди:



и перехода чистой жидкой меди в раствор:



Поскольку (2.8)=(2.9)+(2.10), то согласно закону Гесса

$$\Delta H_{(2.8)} = \Delta H_{(2.9)} + \Delta H_{(2.10)} ,$$

где  $\Delta H_{(2.10)}$  – теплота смешения меди с жидким раствором.

Отметим, что смесь газов также можно считать раствором, причем, газы неограниченно растворяются друг в друге. Однако теплота их смешения ничтожна и ее можно не учитывать, так как в металлургических условиях газы близки к идеальным, а значит, энергии связей между молекулами пренебрежимо малы.

## 2.5. Реальные растворы.

### Расчет коэффициентов активности

В реальных растворах могут наблюдаться два типа отклонений от закона Рауля. Если энергия возникающих связей ( $\varepsilon_{12}$ ) больше средней энергии одноименных связей

$$\varepsilon_{12} > (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) / 2,$$

то проявляются отрицательные отклонения от идеальности. В этом случае давление насыщенного пара над раствором меньше, чем для идеального раствора (рис. 2.5, б), а коэффициенты активности (см. уравнение 2.2)  $\gamma_i < 1$ . В противном случае, если

$$\varepsilon_{12} < (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) / 2,$$

наблюдаются положительные отклонения от идеальности – кривые общего и парциального давлений пара выгибаются вверх (см. рис. 2.5, а), а коэффициенты активности  $\gamma_i > 1$ .

При больших положительных отклонениях растворы могут расслаиваться, т.е. разделяться на две несмешивающихся фазы различного состава. При больших отрицательных отклонениях в растворах могут образовываться квазимолекулы АВ.

Рассчитаем коэффициент активности какого-либо компонента, например второго ( $\gamma_2$ ), в  $k$ -компонентном растворе. Коэффициент активности  $\gamma_2$  является функцией состава раствора:

$$\gamma_2 = f(x_2, x_3, \dots, x_k).$$

Разложим  $\ln \gamma_2$  в ряд Тейлора, ограничившись производными первого порядка:

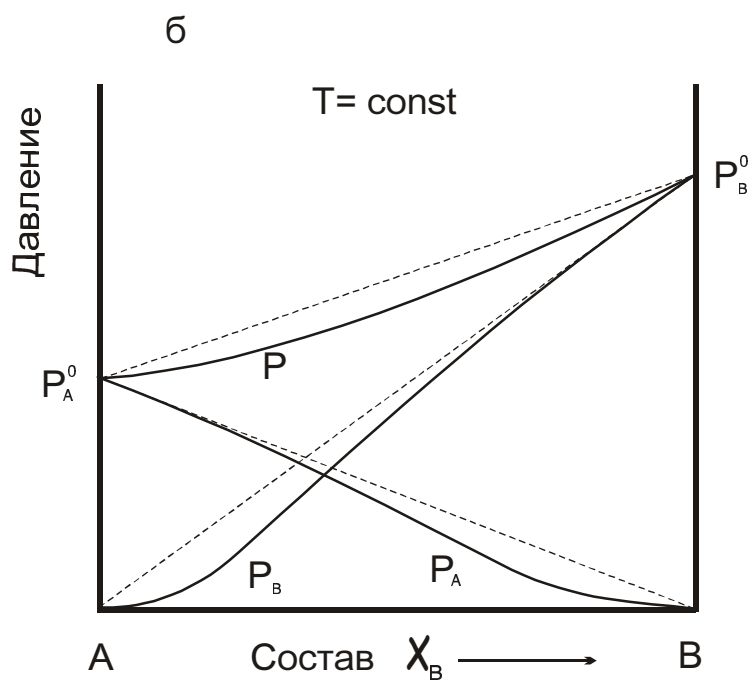
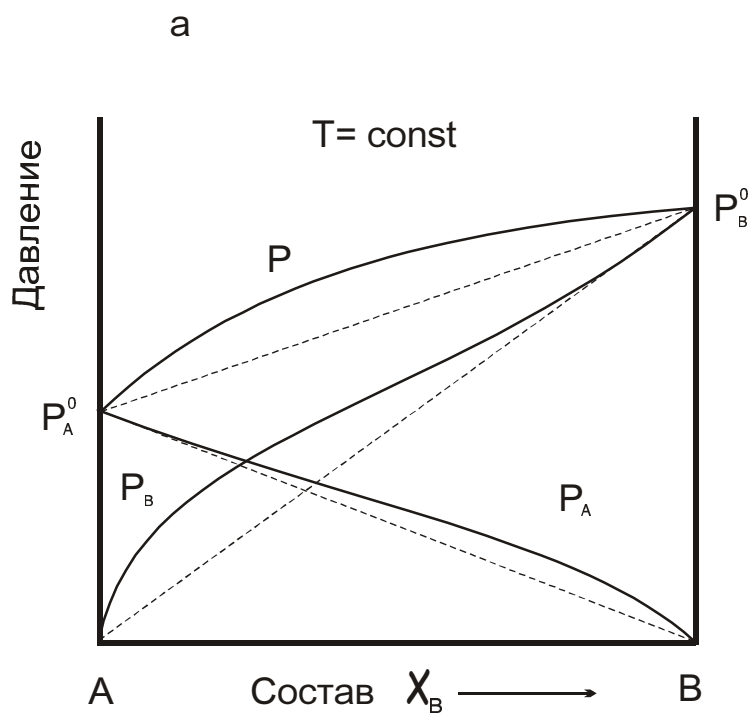


Рис. 2.5. Давление насыщенного пара над раствором с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от закона Рауля

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_{i \neq 1,2}} x_2 + \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} \right)_{P,T,x_{i \neq 1,3}} x_3 + \dots$$

$$+ \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_k} \right)_{P,T,x_{i \neq 1,k}} x_k .$$

Здесь  $\ln \gamma_2^0$  – коэффициент активности 2-го компонента в чистом растворителе при  $x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 0, \dots, x_k \rightarrow 0$ .

Частные производные в уравнении называются параметрами взаимодействия Вагнера первого порядка:

$$\varepsilon_2^{(2)} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_{i \neq 1,2}} ; \varepsilon_2^{(3)} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} \right)_{P,T,x_{i \neq 1,3}} ;$$

$$\varepsilon_i^{(j)} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{P,T,x_{i \neq 1,j}} .$$

Параметры взаимодействия характеризуют влияние каждого из растворенных компонентов на коэффициент активности выбранного (в нашем случае второго) компонента. Они находятся экспериментально и приведены во многих справочниках.

Окончательное выражение для расчета коэффициента активности имеет вид:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^0 + \varepsilon_2^{(2)} x_2 + \varepsilon_2^{(3)} x_3 + \dots + \varepsilon_2^{(k)} x_k . \quad (2.11)$$

Выражение (2.11) обычно используют в том случае, когда за стандартное состояние выбирают чистый второй компонент. Для достаточно разбавленных растворов удобнее нормировать активность по бесконечно разбавленным растворам. Тогда, для раствора, содержащего растворитель и k растворенных веществ, вместо (2.11) следует применять выражение:

$$\lg f_2 = e_2^{(2)} [\text{мас. \% 2}] + e_2^{(3)} [\text{мас. \% 3}] + \dots + e_2^{(k)} [\text{мас. \% k}] . \quad (2.12)$$

В нем  $e_i^{(j)}$  также называются параметрами взаимодействия Вагнера:

$$e_i^{(j)} = \left( \frac{\partial \lg f_i}{\partial [\text{мас. \%j}]} \right)_{P,T, [\text{мас. \%i}]_{i \neq 1, j}},$$

но в отличие от  $\varepsilon_i^{(j)}$  используются с концентрациями, выраженными в массовых процентах. Слагаемое  $\lg f_2^0$  в (2.12) отсутствует, так как при выбранном стандартном состоянии  $f_2^0 = 1$ ,  $\lg f_2^0 = 0$ . Величины  $e_i^{(j)}$  также приведены в справочниках.

Между параметрами взаимодействия существует взаимосвязь:

$$\varepsilon_i^{(j)} = \varepsilon_j^{(i)}; \quad e_i^{(j)} = e_j^{(i)} \frac{M_i}{M_j}; \quad \varepsilon_i^{(j)} = 230 \frac{M_j}{M_1} e_i^{(j)},$$

где  $M_1$  – молярная масса растворителя.

Таким образом, используя выражение (2.11) или (2.12), рассчитывают коэффициенты активности  $\gamma_i$  или  $f_i$  какого-либо компонента реального раствора. Саму величину активности находят из соотношения (2.2).

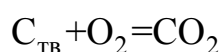
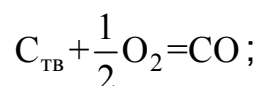
В заключение отметим, что если реагенты находятся в растворах и их концентрация достаточно мала, то константу равновесия химической реакции можно выражать через концентрации ( $k_c$ ). Действительно, с помощью формул (1.34) и (2.2) получим

$$k_a = \left( \frac{b_D c_D}{b_A c_A (b_B c_B)^2} \right)_{\text{равн}} = \frac{b_D}{b_A b_B^2} k_c.$$

Значения  $k_a$  и  $k_c$  различны, однако константа  $k_c$  обладает главным свойством константы равновесия. Она не зависит от концентраций реагентов. Если мы, например, увеличим  $c_D$ , то концентрации  $c_A$  и  $c_B$  в равновесии увеличатся так, что величина  $k_c$  останется прежней. Заметим, что в отличие от  $k_a$  величину  $k_c$  не удастся рассчитать по свойствам чистых веществ. Ее находят только из опыта.

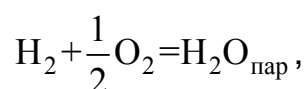
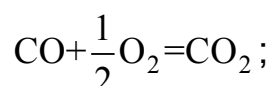
### 3. Кинетика химических реакций

Решая вопрос о целесообразности использования той или иной реакции в технологической схеме процесса, инженер прежде всего должен выяснить, будет ли эта реакция самопроизвольно протекать в интересующих его условиях. Если реакция термодинамически невозможна ( $\Delta G > 0$ ), то с полной определенностью следует утверждать, что она протекать не будет. Если же расчеты показали, что  $\Delta G < 0$ , то возникает вопрос, с какой скоростью пойдет реакция. При очень малой скорости протекания реакция становится неинтересной для инженера, так как в этом случае для получения достаточного количества ее продуктов необходимо слишком много времени. Так на воздухе при комнатной температуре для реакций горения угля

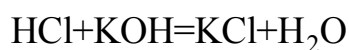


$\Delta G < 0$ , однако нужны столетия для того, чтобы окислилось заметное количество углерода.

Раздел физической химии, посвященный изучению скоростей химических реакций, называется *химической кинетикой*. Различают кинетику гомогенных реакций, в которых участвуют реагенты, находящиеся в одной фазе (в газе, в растворе), и гетерогенных, в которых реагенты находятся в различных фазах и могут взаимодействовать только на границе фаз. К гомогенным относятся процессы горения газов



взаимодействие щелочи с кислотой в растворе, например,



и ряд других реакций. Гетерогенными являются реакции горения угля, растворения металлов в кислотах, процессы взаимодействия расплавленных металлов или сульфидов с жидкими шлаками (оксидными расплавами) и многие другие.

Скоростью гомогенной реакции ( $v$ ) называют количество молей вещества ( $n$ ), прореагировавшего в единицу времени ( $t$ ) в единице объема ( $V$ ). Так для реакции



скоростью служит величина

$$v = \frac{dn_{\text{D}}}{dt} \frac{1}{V} = -\frac{dn_{\text{A}}}{dt} \frac{1}{V}, \text{ моль/м}^3 \text{ с.} \quad (3.2)$$

Если объем системы не изменяется со временем, то скорость можно выразить через изменение концентраций реагентов  $C_{\text{A}}$  или  $C_{\text{D}}$  в единицу времени:

$$v = \frac{dC_{\text{D}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{A}}}{dt}, \text{ моль/м}^3 \text{ с.} \quad (3.3)$$

Опыт и расчеты показывают, что скорость зависит от частоты встреч между молекулами участников реакции, а значит – от концентрации этих молекул. Так, для прямой реакции (3.1)

$$\vec{v} = \vec{k} C_{\text{A}} C_{\text{B}}. \quad (3.4)$$

Для обратной реакции (3.1)

$$\vec{v} = \vec{k} C_{\text{D}}, \quad (3.5)$$

поскольку частота распадов сложных молекул D на A и B пропорциональна концентрации этих молекул ( $C_{\text{D}}$ ). Коэффициенты  $\vec{k}$  и  $\vec{k}$  называются константами скорости прямой и обратной реакций. Они зависят от природы реагентов и от температуры. Не всякое столкновение частиц приводит к их взаимодействию. Взаимодействуют только “активные” частицы, т.е. обладающие необходимым запасом

кинетической энергии. Доля таких частиц увеличивается с ростом температуры по закону Больцмана. Поэтому константа скорости также увеличивается по экспоненциальному закону:

$$k = k_0 \cdot \exp(-E_{x.p} / RT), \quad (3.6)$$

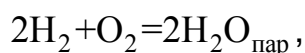
где  $E_{x.p}$  – энергия активации химической реакции (Дж/моль). Она характеризует минимальную кинетическую энергию одного моля встреч, при которой эти встречи заканчиваются взаимодействием;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель; они практически не зависят от температуры.

Общую (эффективную) скорость реакции характеризует разность  $\vec{v} - \vec{v}$ :

$$v = \vec{v} - \vec{v}.$$

Во многих случаях реакция оказывается настолько удаленной от равновесия, что скоростью обратного процесса можно пренебречь. Однако по мере приближения к равновесию концентрация исходных веществ уменьшается, а продуктов реакции – растет. Это приводит к увеличению  $\vec{v}$  и уменьшению  $\vec{v}$ . Наконец, в состоянии равновесия величины  $\vec{v}$  и  $\vec{v}$  становятся одинаковыми и  $v = 0$ .

Кинетические уравнения (3.4) и (3.5) справедливы лишь в том случае, если химическое уравнение (3.1) характеризует механизм протекания реакции, т.е. если прямая реакция действительно протекает при соударениях молекул А и В, а обратная – это акты распада молекул D на А и В. Механизм реакции очень редко совпадает с ее стехиометрическим уравнением. Например, записав стехиометрическое уравнение реакции горения водорода



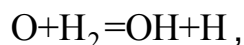
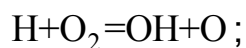
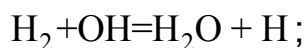
мы можем термодинамическими методами рассчитать ее тепловой эффект, найти константу равновесия, определить направление ее



протекания, но мы не имеем права записывать кинетическое уравнение этого процесса в виде

$$\vec{v} = \vec{k} C_{\text{H}_2}^2 C_{\text{O}_2}.$$

Это уравнение справедливо только в том случае, если элементарный акт реакции – это встреча молекулы  $\text{O}_2$  с парой молекул  $\text{H}_2$ . Однако опыт показывает, что такие встречи не приводят к взаимодействию. Механизм реакции горения водорода более сложен и сводится к одновременному протеканию этапов:



которые обеспечивают появление и исчезновение активных частиц  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{OH}$ . В результате концентрация этих частиц ничтожно мала, но они являются неизменными участниками процесса.

Для большинства реакций механизм их протекания неизвестен. Поэтому в общем виде кинетическое уравнение реакции типа



записывают формально

$$\vec{v} = \vec{k} C_{\text{A}}^m C_{\text{B}}^n C_{\text{C}}^p, \quad (3.7)$$

а показатели степени при концентрациях ( $m, n, p$ ) и также константу скорости ( $\vec{k}$ ) определяют опытным путем. Каждый из показателей степени называется порядком реакции по данному реагенту (так  $n$  – порядок реакции по реагенту  $\text{B}$ ), а их сумма – общий порядок реакции. Сложный механизм протекания процесса может привести к тому, что порядок реакции будет не целым, а дробным числом, или равен нулю.

Как отмечалось выше, константы скорости прямой и обратной реакции увеличиваются с температурой (см. уравнение 3.6). Это приводит к увеличению скорости реакции, причем, влияние температуры

на скорость оказывается настолько сильным, что позволяет путем изменения температуры регулировать скорость взаимодействия в широких пределах. Так, в области комнатных температур увеличение  $T$  на 10 К повышает скорость реакции в 2 – 4 раза (правило Вант-Гоффа). При высоких температурах (1500 – 2000 К) рост  $T$  на 100 К обычно увеличивает скорость в 1,2 – 2 раза.

*Кинетические закономерности гетерогенных реакций* во многом похожи на описанные выше. Скорость химического взаимодействия здесь также зависит от концентрации реагентов (3.4; 3.5; 3.7), а константа скорости экспоненциально возрастает с температурой (3.6). Однако имеются и отличия. Поскольку гетерогенная реакция протекает на границе фаз, то ее скорость характеризуют числом молей реагентов, образующихся или исчезающих в результате реакции в единицу времени на единице реакционной поверхности ( $s$ ). Так, для гетерогенной реакции



скорость  $v$  по определению равна, моль/ $m^2$ с:

$$v = \frac{dn_D}{dt} \cdot \frac{1}{s} = -\frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{s}.$$

Величина  $v$  является функцией концентрации реагентов и температуры. Иногда обсуждают не удельную (на единицу поверхности), а общую скорость, которая показывает, сколько молей вещества образуется или исчезает в единицу времени на всей поверхности:

$$V_{\text{общ}} = \frac{dn_D}{dt} = -\frac{dn_A}{dt} = v \cdot s.$$

Как видно, общая скорость прямо пропорциональна поверхности контакта фаз, на которой протекает реакция. Этим часто пользуются в металлургических технологиях. Например, желая ускорить реакции перехода вредных примесей из жидкой стали в расплавленный шлак, создают эмульсию шлака в металле. При этом площадь контакта фаз

возрастает на несколько порядков величины, а значит, возрастает и общая скорость реакций, протекающих на межфазной поверхности.

Второе очень существенное отличие гетерогенных реакций от гомогенных также связано с тем, что гетерогенные процессы протекают не во всем объеме, а на границе фаз. Следовательно, они возможны лишь в том случае, если исходные вещества доставляются к этой поверхности, а продукты реакции удаляются от нее. Иначе на границе фаз реакция очень быстро достигает равновесия и процесс прекращается.

Транспорт реагентов обеспечивается процессами диффузии. Диффузия, т.е. самопроизвольное выравнивание концентраций (точнее, химических потенциалов) вещества в пределах одной фазы, может протекать двумя путями.

Во-первых, за счет хаотического движения отдельных молекул – молекулярная диффузия. При этом в простейшем случае плотность диффузионного потока ( $j_i$ ), т.е. число молекул  $i$ -того вещества, диффундирующего через  $1 \text{ м}^2$  в секунду, оказывается пропорциональной градиенту концентрации

$$j_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

и направлена от больших концентраций к меньшим. Коэффициент пропорциональности ( $D_i$ ,  $\text{м}^2/\text{с}$ ) называется коэффициентом диффузии  $i$ -го вещества. Коэффициент диффузии возрастает с температурой. В жидкостях и в твердых телах зависимость  $D_i$  от  $T$  весьма существенна и описывается уравнением, похожим на (3.6),

$$D_i = D_{0i} \cdot \exp\left(-E_{D_i} / (RT)\right),$$

в котором предэкспоненциальный множитель  $D_{0i}$  и энергию активации диффузии  $E_{D_i}$  находят из опытных данных. Экспоненциальный характер

зависимости связан с тем, что процесс диффузии в конденсированных телах является активационным. Это значит, что перемещаться под действием градиента химического потенциала могут только активные частицы, т.е. обладающие необходимым запасом энергии для “расталкивания” соседних частиц. Доля таких частиц увеличивается с ростом температуры в соответствии с законом Больцмана.

В газах температура значительно меньше влияет на  $D$ , а соответствующее уравнение имеет вид

$$D_i = A_i \cdot T^n,$$

где показатель степени  $n_i$  для различных систем равен 1,5 – 2. Это связано с тем, что в газах перемещаться способны частицы с любой энергией, диффузия не является активационным процессом.

Во-вторых, в жидкостях и газах наряду с описанной выше молекулярной диффузией проявляется конвективная диффузия, т.е. выравнивание концентрации конвективными потоками жидкости или газа. Потоки могут быть созданы нами с помощью перемешивающих устройств (вентиляторы, мешалки, электромагнитное перемешивание жидкого металла), а могут возникнуть естественным путем при появлении небольших различий температуры или концентрации (а значит, и плотности) в каких-либо областях жидкости или газа. При этом более тяжелые слои опускаются, легкие – поднимаются и возникает конвекция.

Рассмотрим более подробно эти процессы на примере реакции диссоциации карбоната кальция на воздухе:



Продуктами реакции являются оксид CaO, практически нерастворимый в карбонате, и газ CO<sub>2</sub>. Поэтому  $a_{\text{CaCO}_3} \approx 1$ ;  $a_{\text{CaO}} \approx 1$ , а активность CO<sub>2</sub> численно равна парциальному давлению этого газа, выраженному в атмосферах. Следовательно, согласно уравнению изотермы реакции

$$\Delta G = RT \left[ \ln \Pi - \ln k_p \right] = RT \left[ \ln \left( P_{\text{CO}_2} \right)_{\text{факт}} - \ln \left( P_{\text{CO}_2} \right)_{\text{равн}} \right] \quad (3.8)$$

процесс термодинамически возможен ( $\Delta G < 0$ ), если фактическое давление  $\text{CO}_2$  в газовой фазе меньше равновесного.

При создании этих условий процесс начнется и на поверхности карбоната возникнет слой оксида  $\text{CaO}$ . В дальнейшем реакция будет протекать на границе оксида и карбоната (рис. 3.1).

Непрерывным условием протекания реакции является отвод образующихся молекул  $\text{CO}_2$  от реакционной поверхности через поры, имеющиеся в оксидном слое. Иначе в зоне реакции фактическое давление  $\text{CO}_2$  возрастет до равновесного и согласно уравнению (3.8) диссоциация прекратится ( $\Delta G = 0$ ). Для других реакций необходим не только отвод продуктов, но и подвод исходных веществ к реакционной поверхности.

Не менее важным для протекания нашей реакции является и подвод тепла к реакционной поверхности, поскольку при диссоциации карбоната тепло поглощается и тепловой эффект велик ( $\Delta H \approx 175$  кДж/моль  $\text{CaCO}_3$ ). Если поступление тепла невозможно, то в зоне реакции температура начнет уменьшаться. Это приведет к тому, что равновесное давление  $\text{CO}_2$  также будет уменьшаться до тех пор, пока не станет равным фактическому. Согласно уравнению изотермы (3.8) протекание процесса прекратится, так как установится равновесие ( $\Delta G = 0$ ).

Сложное сочетание химической реакции с транспортными процессами переноса молекул  $\text{CO}_2$  и тепла через слой  $\text{CaO}$  может привести к трем различным ситуациям:

1). Теплопередача и диффузия  $\text{CO}_2$  через слой  $\text{CaO}$  не затруднены, поэтому в зоне реакции  $T$  и  $p_{\text{CO}_2}$  такие же, как в объеме газовой фазы. Химическая реакция на границе твердых фаз, напротив,

протекает медленно и скорость процесса определяется только возможностями химической стадии. В этом случае говорят, что процесс протекает в кинетическом режиме. Кинетический режим чаще встречается при относительно низких температурах.

2). Реакция и диффузия протекают без торможения, а подвод тепла к поверхности карбонат-оксид затруднен. Поскольку диффузия здесь легко выравнивает концентрации молекул  $\text{CO}_2$ , то величина  $(p_{\text{CO}_2})_{\text{факт}}$  в зоне реакции будет такой же, как в воздухе.

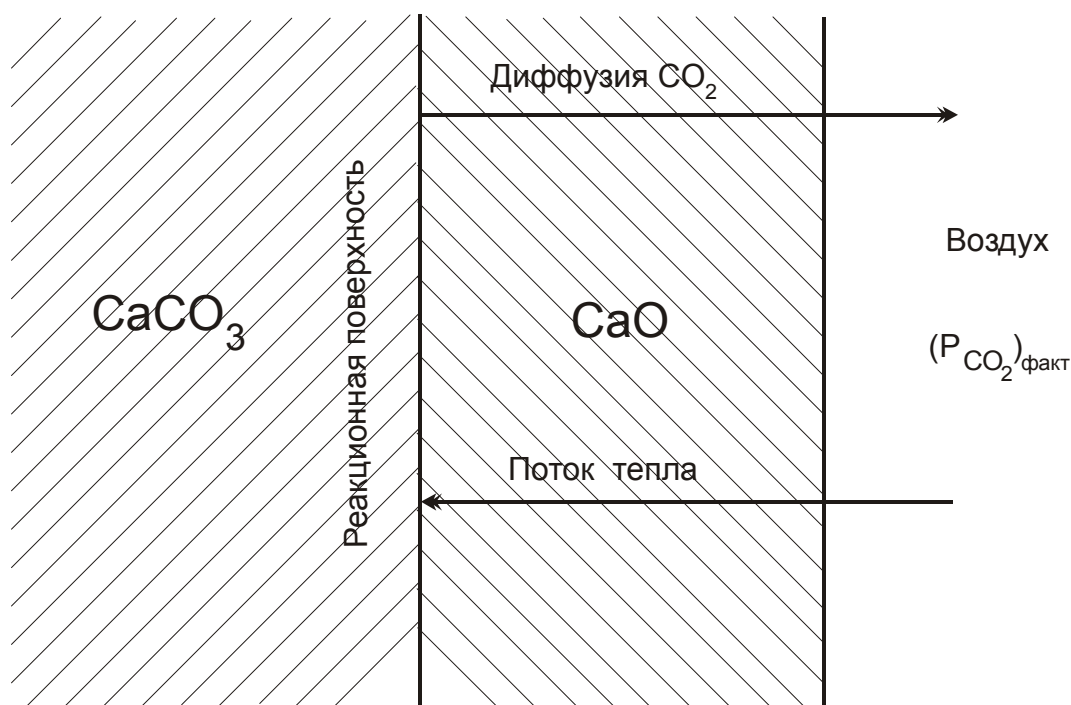


Рис. 3.1. Диффузионный и тепловой потоки при диссоциации куска карбоната кальция

Любая химическая реакция стремится достичь равновесия. В нашем случае, протекая без торможений с поглощением тепла, она вызывает снижение температуры в зоне реакции. При этом равновесное

давление  $\text{CO}_2$  также снижается, приближаясь к фактическому, т.е. система в зоне реакции приближается к равновесию. Если бы поступления тепла извне не было, то после достижения равновесия реакция прекратилась бы. Однако охлаждение зоны реакции вызывает небольшой поток тепла (теплопередача замедлена!) из газовой фазы к реакционной поверхности. Поэтому, стремясь сохранить состояние, очень близкое к равновесию, реакция поглощает это тепло, протекая в прямом направлении. При поступлении каждых  $Q$  джоулей тепла разлагается  $Q/\Delta H$  молей карбоната. Иначе говоря, скорость реакции в данном случае определяется величиной теплового потока. Такой режим называется тепловым.

3). Диффузионный режим наблюдается в таких системах, где химическая реакция и теплопередача могут протекать быстро, а диффузия затруднена. Температура в зоне реакции теперь не отличается от температуры воздуха. Давление  $\text{CO}_2$  в зоне реакции быстро увеличивается и становится близким к равновесному, так как диффузия слишком медленно отводит эти молекулы в воздух. Поддерживая состояние, близкое к равновесию, реакция протекает с такой скоростью, чтобы появление новых молекул  $\text{CO}_2$  компенсировало отвод этих частиц через поры оксидного слоя в объем газовой фазы. Иначе говоря, скорость реакции здесь ограничена возможностями диффузии и зависит от тех параметров, которые ускоряют или замедляют диффузию. Так, например, увеличение толщины оксидного слоя или снижение его пористости уменьшает скорость диссоциации.

В рассмотренной нами системе продукт процесса (газ  $\text{CO}_2$ ) удаляется из зоны реакции только путем молекулярной диффузии, поскольку в мелких порах оксидного слоя конвекцией можно пренебречь. В целом ряде других процессов конвективные потоки играют очень большую роль как в доставке исходных веществ, так и в отводе

продуктов реакции. Рассмотрим, например, любую гетерогенную реакцию на границе двух расплавов – металла и шлака. В объеме этих фаз скорость конвективных потоков, как правило, настолько велика, что концентрации реагентов успевают выравниваться при любой скорости процесса. Однако у границы фаз со стороны каждого расплава имеются тонкие слои ( $10^{-3} - 10^{-4}$  см), в пределах которых быстрой конвективной диффузией можно пренебречь. Действительно, любое течение жидкости, приближаясь к границе фаз, обязательно становится тангенциальным, направленным по касательной к поверхности раздела. В то же время для химической реакции важен перенос реагентов по нормали к поверхности.

Наличие этого тонкого слоя, называемого диффузионным, приводит к тому, что реакция на границе может протекать в диффузионном режиме даже при развитой конвекции в объеме фазы. Чем больше толщина ( $\delta$ ) диффузионного слоя, тем меньше скорость процесса в диффузионном режиме. При этом лимитирующей (ограничивающей) скоростью может быть диффузия исходного вещества из объема к поверхности или диффузия продукта реакции от поверхности в объем через диффузионный слой.

Толщина диффузионного слоя для любого  $i$ -го реагента возрастает при увеличении коэффициента диффузии этого реагента и уменьшается с ростом средней скорости ( $\bar{u}$ ) конвективных потоков в объеме фазы

$$\delta_i \sim (\bar{u})^{-1/2} D_i^n.$$

Показатель степени  $n=1/2$  для подвижной границы раздела жидкость-жидкость или жидкость-газ;  $n=1/3$  для неподвижной границы твердое-газ или твердое-жидкость. Из приведенного соотношения следует, что, повышая  $\bar{u}$ , мы можем ускорить гетерогенные реакции в диффузионном режиме. В кинетическом режиме подобное мероприятие не приведет к



увеличению скорости процесса, поскольку здесь диффузия и без того протекает достаточно быстро и не ограничивает скорость взаимодействия.

Для сознательного управления скоростью гетерогенного процесса необходимо знать его режим. Так при температурах, превышающих температуру воспламенения ( $>750 - 850$  К в зависимости от условий), уголь на воздухе горит в диффузионном режиме. Скорость горения лимитируется диффузией молекул  $O_2$  к границе фаз и отводом продуктов реакции ( $CO$  и  $CO_2$ ) от этой границы. Следовательно, организация дутья (потока воздуха к поверхности угля) увеличит скорость горения. Повышение температуры мало повлияет на величину скорости, так как коэффициенты диффузии в газах слабо зависят от температуры.

При высоких температурах, характерных для пирометаллургии, режим обычно оказывается диффузионным. Однако и здесь встречаются реакции, режим которых может быть близким к кинетическому (переход кислорода и серы через границу металла со шлаком и др.). При температурах, близких к комнатным, оба режима встречаются одинаково часто.

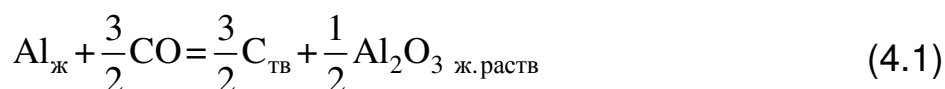
Тепловой режим возможен лишь в тех случаях, когда реакция протекает с большим тепловым эффектом, а “быстрые” способы переноса тепла (конвекция, излучение) почему-либо невозможны или затруднены (диссоциация карбонатов, восстановление оксидов твердым углеродом, жидким алюминием и др.).

## 4. Особенности электрохимических процессов

Как отмечалось выше, подавляющее большинство металлов в природных условиях окислено и в виде ионов  $Me^{z+}$  входит в состав оксидов ( $Me_mO_n$ ) или сульфидов ( $Me_mS_n$ ). Следовательно, получить готовый продукт в металлическом состоянии в принципе можно, создав условия для присоединения ионами электронов, поступающих из внешней цепи. Подобным же образом удастся окислить металл до ионов  $Me^{z+}$ , если внешнюю цепь использовать для удаления электронов. Указанные процессы называются электрохимическими и имеют ряд специфических особенностей, которые обсуждены ниже.

### 4.1. Проведение окислительно-восстановительной реакции электрохимическим путем

Рассмотрим в качестве примера окислительно-восстановительную (ОВ) реакцию



Пусть оксид  $Al_2O_3$  растворен в ионном расплаве, например фторидном, и находится в нем в виде ионов  $Al^{3+}$  и  $O^{2-}$ . Эту реакцию можно представить в виде совокупности двух этапов:



Один из них (а) – отрыв электронов от атомов алюминия и превращение их в ионы  $Al^{3+}$  (окисление  $Al$  до  $Al^{3+}$ ). Второй этап (б) – присоединение электронов к молекулам  $CO$  и превращение их в углерод и ионы  $O^{2-}$

(восстановление  $\text{CO}$  до  $\text{C}$  и  $\text{O}^{2-}$ ). Протекание реакции (4.1) обычным путем требует контактов атомов алюминия с молекулами  $\text{CO}$  для обмена электронами.

Ту же реакцию (4.1) при той же температуре и тех же концентрациях реагентов можно провести электрохимическим путем. Для этого необходимо *пространственно разделить окислитель и восстановитель*, а также создать условия для обмена электронами через внешнюю цепь. Устройство для реализации сказанного (гальванический элемент химического типа) схематически изображено на рис. 4.1.

Здесь на поверхности контакта металла с ионным расплавом созданы условия для протекания окислительного (анодного) этапа (а). На границе твердого углерода с ионным расплавом имеются пузырьки  $\text{CO}$ , а значит, созданы условия для протекания восстановительного (катодного) этапа (б). Однако эти этапы могут протекать лишь в том случае, если замкнута внешняя цепь. Иначе, практически мгновенно, в алюминии (аноде) возникнет некоторый избыток электронов, а в угле (катоде) – их недостаток, и электродные процессы (а) и (б) придут в равновесие. При замкнутой внешней цепи избыточные электроны будут перетекать с анода на катод (рис. 4.1) и оба электродных процесса пойдут в прямом направлении до тех пор, пока реакция (4.1) не достигнет равновесия.

Часто для протекания электрохимических процессов нет необходимости создавать специальную внешнюю цепь. На различных микроучастках одной и той же границы электронного проводника (твердый металл, металлический или сульфидный расплав) с ионным проводником (электролитом) могут одновременно протекать как анодный, так и катодный этапы. При этом подвижные электроны металлического проводника легко перетекают с анодных на катодные участки и скорость взаимодействия фаз оказывается достаточно

большой. Таким образом, например, идут окислительно-восстановительные реакции на границе жидких металлов и ряда сульфидов с оксидными расплавами (см. раздел 4.8), цементационные процессы восстановления ионов  $Me^{z+}$  в разбавленных водных растворах, в кислотах и т.д.

Большое число металлургических технологий основано на включении во внешнюю цепь источника тока. Он позволяет изменить направление потока электронов во внешней цепи, а значит, изменить направление окислительно-восстановительных этапов. В частности, изменив направление потока электронов в устройстве, схематично показанном на рис. 4.1, мы можем организовать восстановление ионов  $Al^{3+}$  до металла. Подобные агрегаты (электролизеры) широко используются для извлечения металлов и их рафинирования.

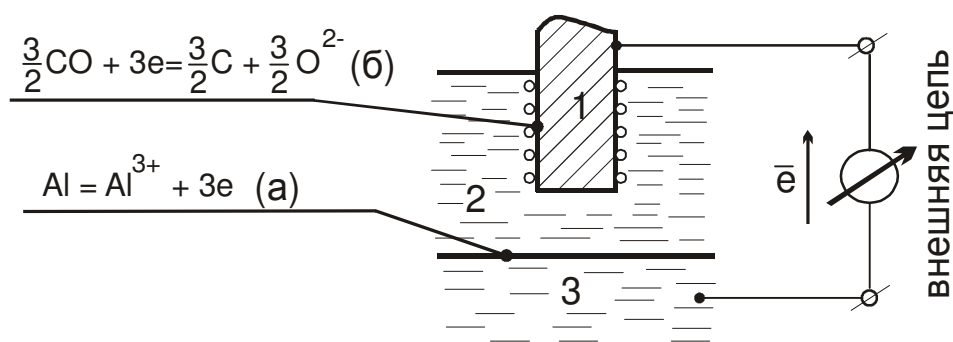
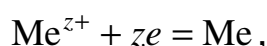


Рис. 4.1. Схема, иллюстрирующая самопроизвольное протекание реакции (3.1) электрохимическим путем:

- 1 - угольный электрод, омываемый пузырьками CO;
- 2 - ионный расплав ( $Na^+$ ,  $F^-$ ,  $Al^{3+}$ ,  $O^{2-}$ );
- 3 - жидкий алюминий

## 4.2. Закон Фарадея

Количество металла, образующегося при электролизе, определяется количеством электричества, которое прошло через внешнюю цепь и израсходовалось на восстановление ионов этого металла. При этом независимо от природы металла здесь проявляется важная общая закономерность. Для ознакомления с ней рассмотрим процесс восстановления



протекающий на катоде. Стехиометрия этого процесса позволяет утверждать, что для образования одного атома металла необходимо подвести из внешней цепи  $z$  электронов, т.е. пропустить через эту цепь  $ze$  кулонов электричества. Для образования одного моля металла эту величину необходимо увеличить в  $N_A$  раз, т.е. пропустить через систему  $zeN_A = zF$  кулонов электричества. Здесь  $F$  – константа Фарадея, равная произведению заряда электрона ( $e$ ) на число Авогадро ( $F = eN_A$ ). Произведение  $zF$  характеризует количество электричества, которое должно пройти через внешнюю цепь при образовании одного моля выбранного нами реагента.

Учтем теперь, что один моль нашего  $z$ -валентного металла содержит  $z$  эквивалентов металла, поэтому для получения одного эквивалента любого металла необходимо израсходовать одно и то же количество электричества, равное  $F$  Кл/экв.

Сказанное можно обобщить на любой электродный процесс и сформулировать закон Фарадея, который гласит, что для электрохимического восстановления или окисления одного эквивалента любого вещества необходимо израсходовать  $F$  кулонов электричества ( $F = 96487$  Кл/экв).

Одновременное протекание ряда процессов и различные осложняющие обстоятельства иногда приводят к отклонениям от закона Фарадея. Эти отклонения количественно характеризуют выходом вещества по току  $\eta$  (в процентах):

$$\eta = \frac{m_{\text{ф}}}{m_{\text{F}}} 100\%, \quad (4.2)$$

где  $m_{\text{ф}}$  – масса вещества, которое фактически окислилось или восстановилось при электролизе;  $m_{\text{F}}$  – та же масса, рассчитанная по закону Фарадея. Например, при электролитическом производстве алюминия величина  $\eta$  составляет 85-90%. Как видим, выход по току близок к 100%, т.е. отклонения от закона Фарадея здесь невелики и этот закон можно использовать для оценочных расчетов.

### 4.3. Электропроводность ионных расплавов

Из закона Ома известно, что величина электрического тока  $I$ , протекающего через электролит, прямо пропорциональна разности электрических потенциалов  $\Delta\psi$ :

$$I = \frac{\Delta\psi}{R} = L\Delta\psi. \quad (4.3)$$

Здесь электрическое сопротивление  $R$  или обратная ему величина  $L$ , называемая электрической проводимостью, характеризуют способность электролитов проводить электрический ток. Электропроводность ( $L$ ) зависит от температуры, структуры электролита, концентрации ионов, их зарядов и других факторов. В частности, на величину  $L$  существенное влияние оказывает геометрическая форма и размеры проводника. Известно, что сопротивление однородного линейного проводника прямо пропорционально его длине  $l$  и обратно пропорционально площади поперечного сечения  $S$ :

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{S}, \quad (4.4)$$

где  $\rho$  – удельное электросопротивление.

Величина  $\kappa$ , обратная удельному электросопротивлению  $\rho$ , называется удельной электропроводностью. Она не зависит от геометрических размеров проводника и поэтому является более удобной для описания электрических свойств электролитов по сравнению с общей проводимостью  $L$ . Размерность удельной электропроводности выражается в Ом<sup>-1</sup>м<sup>-1</sup> или См/м (См – Сименс).

Величина удельной электропроводности расплавленных оксидных электролитов может оказывать существенное влияние на производительность металлургических агрегатов, в которых через жидкий шлак протекает электрический ток: в электрошлаковых технологиях, в дуговых печах для выплавки синтетического шлака и др. Здесь интенсивность выделения тепла зависит от электрического сопротивления шлакового расплава. Кроме того, удельная электропроводность, являясь структурно чувствительным свойством, дает косвенную информацию о строении расплавов, концентрации и природе заряженных частиц.

В более общем случае (неоднородное электрическое поле) удельную электропроводность  $\kappa$  определяют как коэффициент пропорциональности между плотностью тока ( $i = I/S$ ) в проводнике и напряженностью электрического поля ( $E$ ) или градиентом электрического потенциала  $\psi$ :

$$i = \kappa E = -\kappa \frac{d\psi}{dx}. \quad (4.5)$$

В оксидных электролитах в переносе электричества участвуют ионы разных типов: Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> и другие. Каждый из ионов  $j$ -го

сорта может давать свой вклад в общую величину плотности электрического тока:

$$i_j = -\alpha_j \frac{d\psi}{dx}, \quad i = \sum_j i_j, \quad (4.6)$$

где  $\alpha_j$  – парциальная удельная электропроводность, обусловленная электропереносом частиц  $j$ -го сорта.

Доля парциальной проводимости для частиц  $j$ -го сорта в суммарной удельной электропроводности называется числом переноса  $j$ -х частиц ( $t_j$ ):

$$t_j = \frac{\alpha_j}{\alpha}, \quad \alpha = \sum_j \alpha_j. \quad (4.7)$$

Обычно малые по размерам частицы более подвижны, поэтому они дают больший вклад в удельную электропроводность, а их числа переноса могут быть близкими к единице.

Электроперенос, так же как и диффузия (см. раздел 3), является процессом активационным, поэтому с ростом температуры удельная электропроводность оксидных расплавов увеличивается по экспоненциальному закону:

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT}}. \quad (4.8)$$

Здесь  $E_{\alpha}$  – энергия активации электропроводности. Величина  $E_{\alpha} / N_A$  характеризует минимальный запас кинетической энергии частиц, необходимый для того, чтобы эти частицы могли перемещаться в электрическом поле. Повышенный запас энергии колебательного движения необходим для преодоления сил взаимодействия данного иона с окружением, а также для образования вакансии (полости), в которую он переходит. Предэкспоненциальный множитель  $\alpha_0$  зависит от заряда частиц и их концентрации.



Типичные значения  $\kappa$  для металлургических шлаков, содержащих оксиды CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, находятся в интервале 0,1 - 1 См/см вблизи температуры ликвидуса, что значительно меньше электрической проводимости жидких металлов (10<sup>6</sup> - 10<sup>7</sup> См/см). Величина  $E_{\kappa}$  лежит в интервале 40 - 200 кДж/моль в зависимости от состава расплава. Она не зависит от температуры в расплавах с неизменной структурой, но может снижаться с ростом температуры при деполимеризации оксидных расплавов.

При повышенных содержаниях (свыше 10 мас.%) оксидов железа (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или других оксидов переходных металлов (MnO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) характер электропроводности шлаков изменяется, так как кроме ионной в них появляется существенная доля электронной проводимости. Электронная составляющая проводимости в таких расплавах обусловлена движением электронов или электронных дырок по эстафетному механизму от катиона переходного металла с меньшей валентностью к катиону с большей валентностью. Большая подвижность электронов в сочетаниях Me<sup>2+</sup> - O<sup>2-</sup> - Me<sup>3+</sup>, несмотря на сравнительно малую их концентрацию, резко увеличивает удельную электропроводность шлаков. Так, максимальное значение  $\kappa$  для чисто железистых расплавов FeO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может составлять 10<sup>2</sup> См/см, оставаясь тем не менее значительно меньше  $\kappa$  металлов.

#### 4.4. Электродный потенциал

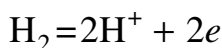
Теоретический анализ и опыт показывают, что даже в состоянии равновесия электрические потенциалы металла и электролита ( $\psi$ ) не выравниваются. Разность этих потенциалов называется электродным потенциалом ( $\varphi$ ):

$$\varphi = \psi_{\text{мет}} - \psi_{\text{эл-та}}$$

Экспериментальное определение и теоретический расчет абсолютных значений  $\varphi$  выполнить не удастся, поэтому всегда измеряют разность электродных потенциалов каких-либо двух электродов. Желая характеризовать потенциал одного, интересующего нас, электрода, на котором протекает  $i$ -й электродный процесс, измеряют разность ( $\varepsilon_i$ ) между  $\varphi_i$  и стандартным электродом сравнения, потенциал которого зависит только от температуры

$$\varepsilon_i = \varphi_i - \varphi_{\text{эл.сравн.}}$$

Величина  $\varepsilon_i$  называется электродным потенциалом  $i$ -го электрода относительно данного электрода сравнения. В качестве последнего часто используют специальным образом приготовленный электрод, на котором процесс



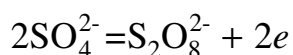
с участием ионов водорода в водном растворе находится в состоянии равновесия при  $a_{\text{H}^+} = 1$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1$  ат (водородный электрод сравнения).

В состоянии равновесия электродный потенциал  $\varepsilon_i^{\text{равн}}$  зависит от природы электродного процесса, температуры, давления и концентрации (точнее, активностей) участвующих в процессе веществ:

$$\varepsilon_i^{\text{равн}} = \varepsilon_i^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i a_i^{v_i} (\text{Ox})}{\prod_i a_i^{v_i} (\text{Red})} \quad (4.9)$$

Здесь  $z$  – число электронов, участвующих в электродном процессе;  $v_i$  – стехиометрический коэффициент при  $i$ -м реагенте;  $\varepsilon_i^0$  – стандартный электродный потенциал, зависящий только от природы системы и температуры. В числителе уравнения (4.9) находятся активности веществ в окисленном ( $\text{Ox}$ ) состоянии системы, а в знаменателе – в восстановленном ( $\text{Red}$ ) состоянии. Отметим также, что для веществ,

находящихся в растворе электролита, активность нормируют по БРР таким образом, что при малых концентрациях частиц их активности равны концентрациям  $c_i$ , моль/дм<sup>3</sup>. При повышении концентрации это равенство становится приближенным. Так, например, для электродного процесса



равновесный электродный потенциал равен

$$\varepsilon^{\text{равн}} \cong \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{c_{\text{SO}_4^{2-}}^2}.$$

Все металлы, способные участвовать в электродных процессах типа



удается выстроить в ряд стандартных потенциалов по мере возрастания положительных значений  $\varepsilon_i^0$  (табл. 4.1). Для процессов, протекающих на инертных анодах, значения  $\varepsilon_i^0$  приведены в табл. 4.2.

Информация, имеющаяся в этих таблицах, позволяет решать целый ряд интересных инженерных задач. В частности, очень важным является расчет минимальной электродвижущей силы (ЭДС) источника тока ( $E_{min}$ ) при электролизе. Найти  $E_{min}$  можно как разность равновесных потенциалов анода ( $\varepsilon_A^{\text{равн}}$ ) и катода ( $\varepsilon_K^{\text{равн}}$ ):

$$E_{min} = \varepsilon_A^{\text{равн}} - \varepsilon_K^{\text{равн}}, \quad (4.11)$$

поскольку именно эта разность характеризует ЭДС гальванического элемента, возникающего при размыкании внешней цепи. Величины равновесных потенциалов находят по формуле (4.9), используя  $\varepsilon_i^0$  из табл. 4.1 и 4.2. При этом в большинстве случаев оказывается, что при температурах, близких к комнатным, и обычных концентрациях

Таблица 4.1

Стандартные электродные потенциалы металлов  
в водных растворах

Электрод	Реакция	$\varepsilon_i^0$ , В
Li, Li <sup>+</sup>	Li = Li <sup>+</sup> + e	+3,045
K, K <sup>+</sup>	K = K <sup>+</sup> + e	+2,925
Ca, Ca <sup>2+</sup>	Ca = Ca <sup>2+</sup> + 2e	+2,87
Na, Na <sup>+</sup>	Na = Na <sup>+</sup> + e	+2,713
Mg, Mg <sup>2+</sup>	Mg = Mg <sup>2+</sup> + 2e	+2,38
Al, Al <sup>3+</sup>	Al = Al <sup>3+</sup> + 3e	+1,66
Zn, Zn <sup>2+</sup>	Zn = Zn <sup>2+</sup> + 2e	+0,763
Fe, Fe <sup>2+</sup>	Fe = Fe <sup>2+</sup> + 2e	+0,44
Cd, Cd <sup>2+</sup>	Cd = Cd <sup>2+</sup> + 2e	+0,402
Co, Co <sup>2+</sup>	Co = Co <sup>2+</sup> + 2e	+0,27
Ni, Ni <sup>2+</sup>	Ni = Ni <sup>2+</sup> + 2e	+0,23
Sn, Sn <sup>2+</sup>	Sn = Sn <sup>2+</sup> + 2e	+0,14
Pb, Pb <sup>2+</sup>	Pb = Pb <sup>2+</sup> + 2e	+0,126
<b>H<sub>2</sub>(Pt), H<sup>+</sup></b>	<b>H<sub>2</sub> = 2H<sup>+</sup> + 2e</b>	<b>± 0,000</b>
Cu, Cu <sup>2+</sup>	Cu = Cu <sup>2+</sup> + 2e	-0,337
Cu, Cu <sup>+</sup>	Cu = Cu <sup>+</sup> + e	-0,52
Ag, Ag <sup>+</sup>	Ag = Ag <sup>+</sup> + e	-0,799
Au, Au <sup>3+</sup>	Au = Au <sup>3+</sup> + 3e	-1,42

Стандартные потенциалы процессов на инертных электродах  
в водных растворах

Электрод	Реакция	$\varepsilon_i^0$ , В
$\text{H}^+$ , $\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ (Pt)	$2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}$	+1,229
$\text{Cr}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ (Pt)	$\text{Cr}^{2+} = \text{Cr}^{3+} + \text{e}$	+0,41
$\text{V}^{2+}$ , $\text{V}^{3+}$ (Pt)	$\text{V}^{2+} = \text{V}^{3+} + \text{e}$	+0,255
<b><math>\text{H}_2(\text{Pt})</math>, <math>\text{H}^+</math></b>	<b><math>\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}</math></b>	<b><math>\pm 0,000</math></b>
$\text{OH}^-$ , $\text{O}_2$ (г) (Pt)	$2\text{OH}^- = 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-0,401
$\text{I}^-$ , $\text{I}_2$ (тв) (Pt)	$\text{I}^- = 1/2\text{I}_2 + \text{e}$	-0,536
$\text{Br}^-$ , $\text{Br}_2$ (ж) (Pt)	$\text{Br}^- = 1/2\text{Br}_2 + \text{e}$	-1,066
$\text{Cl}^-$ , $\text{Cl}_2$ (г) (Pt)	$\text{Cl}^- = 1/2\text{Cl}_2 + \text{e}$	-1,358
$\text{F}^-$ , $\text{F}_2$ (г) (Pt)	$\text{F}^- = 1/2\text{F}_2 + \text{e}$	-2,87

реагентов вклад второго слагаемого в уравнении (4.9) невелик и для грубых оценок можно ограничиться учетом только стандартных потенциалов.

К сожалению, ряд стандартных потенциалов создан лишь для водных растворов, так как в ионных расплавах пока не удалось разработать универсальный электрод сравнения.

#### 4.5. Термодинамика электродных процессов

Для реакций, протекающих электрохимическим путем, справедливы все рассмотренные выше законы термодинамики. В частности, изображенный на рис. 4.1 гальванический элемент будет работать так, как описано выше, лишь в таких условиях (температура,

давление  $\text{CO}$ , концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ионном расплаве), при которых для реакции (4.1)  $\Delta G < 0$ . Если же условия таковы, что  $\Delta G_{(4.1)} = 0$ , то реакция находится в равновесии и замыкание внешней цепи не вызовет потока электронов с анода на катод. Другими словами, электродвижущая сила гальванического элемента станет равна нулю. Напротив, большим отрицательным значениям  $\Delta G$  соответствуют большие значения ЭДС ( $E$ ). Количественная взаимосвязь  $E$  и  $\Delta G$  передается уравнением

$$E = -\frac{\Delta G}{zF}, \quad (4.12)$$

в котором  $F$  – константа Фарадея ( $F = eN_A$ ). Произведение  $zF$  характеризует количество электричества, которое должно пройти через внешнюю цепь при образовании одного моля выбранного нами реагента. Пусть, например, мы рассчитали и подставили в уравнение (4.12) изменение энергии Гиббса в результате окисления одного моля алюминия ( $\Delta G$ , Дж/моль Al). При этом на катоде восстановится 1,5 моля  $\text{CO}$ , а через внешнюю цепь пройдет  $3eN_A$ , т.е.  $3F$  кулонов электричества, поскольку окисление одного атома Al сопровождается протеканием через внешнюю цепь трех электронов. Следовательно, при таком расчете величина  $z$  равна трем.

Изучая зависимость ЭДС гальванического элемента от температуры или давления, можно определить изменение энтропии или объема системы при образовании одного моля продукта реакции

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{zF}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{zF}. \quad (4.13)$$

Как видно, если с ростом температуры ЭДС гальванического элемента увеличивается, то  $\Delta S > 0$ . Саму величину  $\Delta S$  рассчитывают по угловому коэффициенту наклона касательной к кривой, построенной в

координатах “ $E - T$ ”. В случае увеличения  $E$  с ростом давления можно сделать вывод о том, что электрохимическая реакция протекает с уменьшением объема  $\Delta V < 0$ .

Измерив методом ЭДС  $\Delta G$  (4.12) и  $\Delta S$  (4.13) электрохимической реакции, определяют ее тепловой эффект:

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S. \quad (4.14)$$

Таким образом, реализуя какую-либо окислительно-восстановительную реакцию в гальваническом элементе, можно методом ЭДС определить многие ее термодинамические характеристики.

#### 4.6. Электродное перенапряжение

Рассмотрим электрод, на котором может протекать только один  $i$ -й электродный процесс типа (4.10). В состоянии равновесия, когда скорости прямого и обратного процесса (4.10) одинаковы, потенциал электрода имеет равновесное значение  $\mathcal{E}_i^{\text{равн}}$ . При пропускании электрического тока через границу фаз процесс отклоняется от равновесия и фактическая величина  $\mathcal{E}_i$  становится отличной от  $\mathcal{E}_i^{\text{равн}}$ . При  $\mathcal{E}_i > \mathcal{E}_i^{\text{равн}}$  металл становится более положительным и процесс (4.10) протекает в прямом (анодном) направлении, так как теперь положительные ионы  $\text{Me}^{z+}$  охотно покидают металл, переходя в электролит. Напротив, при  $\mathcal{E}_i < \mathcal{E}_i^{\text{равн}}$  процесс (4.10) протекает в обратном (катодном) направлении, так как скорость перехода положительных ионов  $\text{Me}^{z+}$  из электролита в металл становится больше, чем в равновесии.

Для каждого электродного процесса плотность электрического тока ( $i$ ), характеризующая скорость процесса, зависит от разности  $\varepsilon_i - \varepsilon_i^{\text{равн}}$ , которая называется электродным перенапряжением ( $\Delta\varepsilon_i$ ):

$$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon_i^{\text{равн}}.$$

Вид зависимости  $i$  от  $\Delta\varepsilon$  определяется кинетическими особенностями процесса и, прежде всего, его режимом. В диффузионном режиме, когда приграничные концентрации реагентов отличаются от объемных, перенапряжение называют *концентрационным*. Если замедлен сам акт перехода электронов через границу фаз, наблюдают *перенапряжение перехода*.

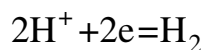
Из сказанного следует, что для анодного процесса перенапряжение положительно ( $\Delta\varepsilon_A > 0$ ), а для катодного – отрицательно ( $\Delta\varepsilon_K < 0$ ). Поэтому при любой конечной величине тока электролиза фактическая ЭДС источника тока ( $E$ ) должна быть больше минимальной:

$$\begin{aligned} E &= \varepsilon_A - \varepsilon_K = (\varepsilon_A^{\text{равн}} + \Delta\varepsilon_A) - (\varepsilon_K^{\text{равн}} + \Delta\varepsilon_K) = \\ &= E_{\text{min}} + \Delta\varepsilon_A + |\Delta\varepsilon_K| = E_{\text{min}} + \Delta E. \end{aligned}$$

Это превышение ( $\Delta E$ ) возрастает при увеличении тока электролиза и приводит к дополнительному расходу электроэнергии. Так в промышленных электролизерах производства алюминия  $E_{\text{min}} \approx 1,06$  В, а  $\Delta E$  достигает 0,8 В, что приводит к увеличению расхода электроэнергии на ~70%.

В ряде других случаев перенапряжение оказывается полезным. Пусть, например, нам необходимо восстановить на катоде ионы  $\text{Zn}^{2+}$  в водном растворе, содержащем кислоту. Судя по данным табл. 4.1, для этого необходимо проводить электролиз таким образом, чтобы потенциал катода был более отрицательным, чем  $\sim(-0,76$  В). При этом будут восстанавливаться и ионы водорода ( $\text{H}^+$ ):





Однако скорость этого процесса становится существенной лишь при очень больших отклонениях потенциала от равновесия, поскольку на большинстве электродов перенапряжение при выделении водорода очень велико даже при малых плотностях тока. Поэтому ток практически не будет расходоваться на выделение водорода.

#### 4.7. Кинетика электродных процессов

Скорость электродного процесса, как и любой гетерогенной реакции, можно выразить через количество молей вещества, выделившегося в результате электролиза на единице поверхности ( $S$ ) в единицу времени ( $\tau$ ). Например, скорость реакции (4.10) определяется выражением

$$v = -\frac{1}{s} \frac{dn_{\text{Me}}}{d\tau} = \frac{1}{s} \frac{dn_{\text{Me}^{2+}}}{d\tau}. \quad (4.15)$$

Используя закон Фарадея, скорость реакции ( $v$ ) можно связать с плотностью электрического тока ( $i$ ), протекающего через границу металл-электролит,

$$i = zFv. \quad (4.16)$$

В отличие от обычной гетерогенной реакции скорость электродного процесса зависит не только от температуры и концентрации реагентов, но и от величины электродного перенапряжения. Основной задачей электрохимической кинетики является установление функциональной связи между плотностью тока  $i$  и электродным перенапряжением  $\Delta\varepsilon$ . Зависимость  $i$  от  $\Delta\varepsilon$  называется вольтамперной характеристикой электрода. Вид этой зависимости определяется лимитирующей стадией электродного процесса.

Для высокотемпературных металлургических систем металл-оксидный расплав наиболее часто реализуется диффузионный режим взаимодействия. Он характерен для электродных процессов



с участием частиц железа, кобальта, никеля, марганца и др. металлов. Здесь, как правило, замедлена диффузия ионов  $\text{Me}^{z+}$ . Одним из доказательств диффузионного режима разряда таких частиц является рост плотности тока при увеличении интенсивности перемешивания фаз. Такой тип перенапряжения называют концентрационным (диффузионным), вольтамперная характеристика электрода имеет вид

$$i = i_{\Pi} \left( e^{\frac{zF}{RT} \Delta \varepsilon} - 1 \right). \quad (4.17)$$

Здесь  $i_{\Pi}$  – предельный ток диффузии ионов  $\text{Me}^{z+}$ , который характеризует максимально возможный диффузионный поток этих ионов к межфазной границе при протекании процесса в обратном направлении

$$i_{\Pi} = zF \frac{D}{\delta} c, \quad (4.18)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии частиц,  $c$  – их объемная концентрация,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя.

Типичная экспериментальная вольтамперная (поляризационная) характеристика электрода для рассматриваемого случая приведена на рис. 4.2. Как видно, связь между током и перенапряжением не линейна, т.е. закон Ома для границы металл-электролит не выполняется. При отклонении потенциала электрода от равновесного значения в положительном направлении наблюдается неограниченный рост плотности тока. При больших отрицательных перенапряжениях (процесс протекает в обратном направлении) достигается предельное значение

плотности тока  $i_{\text{п}}$ . Анализ поляризационных зависимостей, полученных в различных экспериментальных условиях, позволяет выявлять природу разряжающихся частиц и определять их относительные коэффициенты диффузии.

В ряде случаев замедленным является сам акт перехода электронов через границу фаз, в этом случае наблюдают перенапряжение перехода:

$$i = i_0 \left( e^{\frac{\beta z F}{RT} \Delta \varepsilon} - e^{-\frac{\alpha z F}{RT} \Delta \varepsilon} \right). \quad (4.19)$$

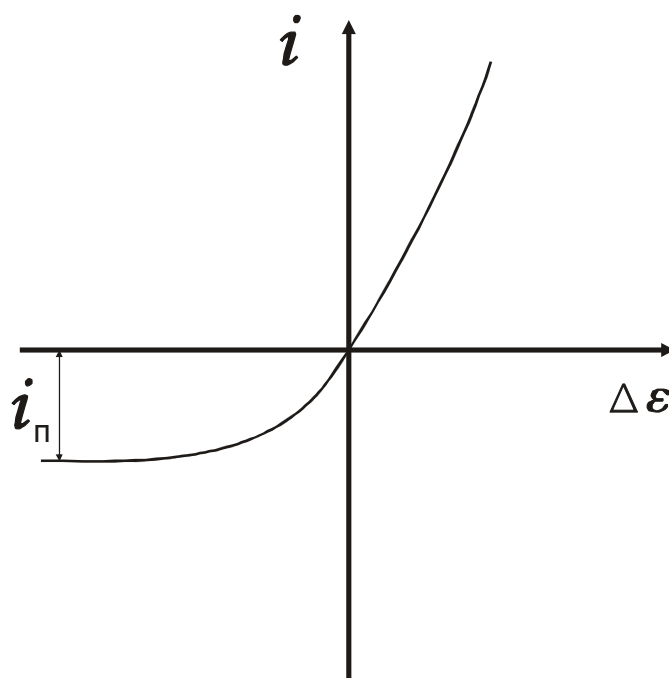


Рис. 4.2. Вольтамперная характеристика процесса в диффузионном режиме

Здесь  $i_0$  – ток обмена, который в электрических единицах  $A/m^2$  характеризует скорость прямого или обратного процесса в равновесии;  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты переноса заряда, передающие влияние потенциала электрода на энергию активации прямой и обратной электродной реакции  $\alpha + \beta = 1$ . Вид вольтамперной характеристики представлен на рис. 4.3. Анализ зависимости в полулогарифмических координатах “ $\ln i - \Delta \varepsilon$ ” позволяет определить кинетические параметры  $i_0$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ .

Отметим, что акт разряда-ионизации затруднен, как правило, при низких температурах, поэтому кинетическое уравнение (4.19) широко используется в электрохимии водных растворов. В оксидных расплавах замедленный разряд встречается значительно реже, например, он может проявляться в процессах с участием ионов кислорода, серы и др. частиц, транспорт которых не слишком замедлен.

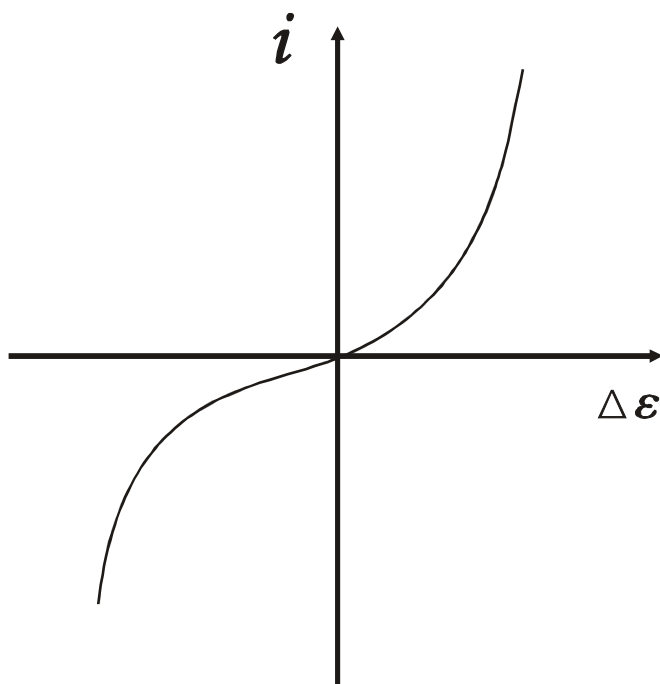


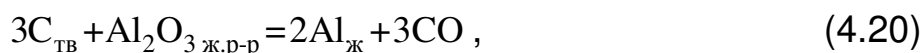
Рис. 4.3. Вольтамперная характеристика процесса, протекающего в режиме замедленного разряда

## 4.8. Электрохимические методы извлечения и рафинирования металлов

Для извлечения или рафинирования металлов широко используются процессы электрохимического восстановления и окисления. Электролизом водных растворов удается не только получить многие металлы высокой степени чистоты, но и сделать это с наименьшими затратами (кадмий, хром, кобальт, железо, цинк). С помощью электролитического рафинирования в водных растворах получают чистые медь, золото, серебро, свинец, висмут, никель, олово. Электролиз расплавов является промышленным способом получения алюминия, щелочных и щелочноземельных металлов, а также бериллия, урана, молибдена, вольфрама, титана и др.

### 4.8.1. Электролиз

В агрегате для проведения электролиза (электролизере) всегда электрохимическим путем протекает та или иная окислительно-восстановительная (ОВ) реакция, иногда группа реакций. Рассмотренная выше ОВ – реакция (4.1) позволила нам понять, каким образом можно провести процесс электрохимическим путем. В прикладном отношении интересна обратная ей реакция



поскольку ее проведение позволяет, расходуя дешевый восстановитель (углерод), получить металлический алюминий. Однако сродство к кислороду алюминия значительно больше, чем углерода. Поэтому самопроизвольное протекание реакции (4.20) возможно лишь при очень малых давлениях CO (в глубоком вакууме), что сильно осложняет и делает неэкономичным ее проведение обычным путем. Намного более

дешевым оказывается использование электролиза. Схема соответствующего агрегата приведена на рис. 4.4.

Как видно, электролизер мало чем отличается от гальванического элемента. Различия сводятся к следующему. Желая провести реакцию (4.1) в обратном направлении, т.е. реализовать процесс (4.20), мы изменили направление потока электронов через внешнюю цепь. С этой целью пришлось использовать внешний источник тока. Электроны, поступающие в алюминий, теперь восстанавливают ионы  $Al^{3+}$  до атомов Al (металл стал катодом). Источником электронов теперь стал угольный электрод (анод), на котором протекает окисление углерода до CO.

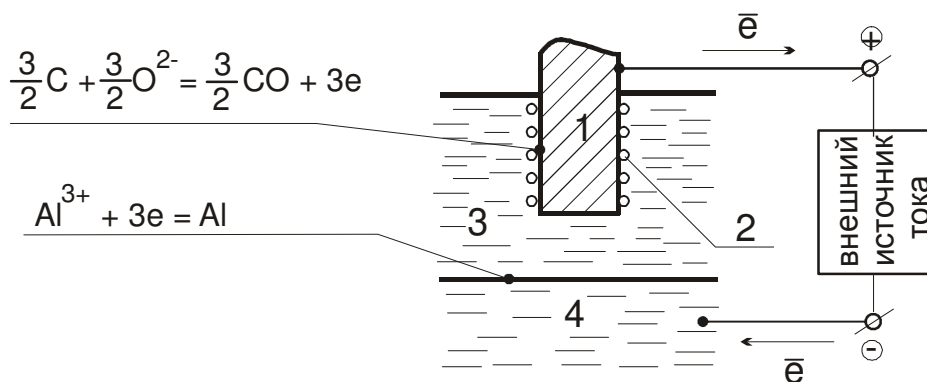


Рис. 4.4. Схема электролизера для производства алюминия:

- 1 - угольный электрод (анод);
- 2 - всплывающие пузырьки CO;
- 3 - ионный расплав ( $Na^+$ ,  $F^-$ ,  $Al^{3+}$ ,  $O^{2-}$ );
- 4 - жидкий алюминий (катод)

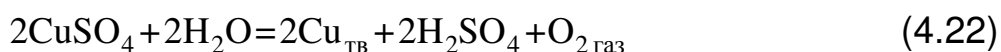
Для того чтобы обеспечить движение электронов в нужном нам направлении, внешний источник тока, играющий роль насоса, перекачивающего электроны, должен иметь ЭДС ( $E_{\text{вн}}$ ), превышающую  $E$  для гальванического элемента:

$$E_{\text{вн}} > [-\Delta G_{(4.1)} / (3F)]. \quad (4.21)$$

Иначе система, стремясь окислить алюминий, изменит направление потока электронов и электролитическая ванна превратится в гальванический элемент с замкнутой внешней цепью.

В реальных электролизерах производства алюминия электролитом служит фторидный расплав ( $\text{NaF}$ ,  $\text{AlF}_6$ ), в котором растворено до 10 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Температура электролиза составляет 1220-1235 К, а давление близко к 1 ат. В этих условиях  $\Delta G_{(4.1)} \approx 305$  кДж/моль  $\text{Al}$ , следовательно, по уравнению (4.21)  $E_{\text{вн}}$  должна быть больше, чем 1,06 В. Реальное напряжение, создаваемое источником тока, существенно больше этой величины, так как для достижения высокой производительности агрегата необходимо пропускать большой ток (100-150 кА), а значит преодолевать сопротивление проводников (металл, электролит, провода, угольный анод), а также границ раздела фаз (углерод-электролит, металл-электролит). Поэтому общее напряжение на ванне составляет 4,0-4,5 В.

В рассмотренном выше электролизере угольный анод непрерывно окисляется в процессе электролиза, так как углерод является участником электродного процесса. В ряде случаев используют инертные аноды, на поверхности которых протекают процессы окисления тех или иных компонентов системы, но сам материал анода в этих процессах не участвует. Например, можно провести электролитическое выделение меди из водного раствора сульфата меди по реакции



При этом на медном катоде восстанавливаются ионы меди



а на инертном аноде окисляются молекулы воды



В данной системе угольный анод будет инертным.

#### 4.8.2. Селективное восстановление и окисление металлов на электродах

В многокомпонентных металлургических системах на границе металла или сплава с электролитом может протекать одновременно ряд электродных процессов. Для каждого из них характерно свое значение равновесного электродного потенциала, а фактическое значение  $\varepsilon$ , зависящее от плотности тока, одинаково для всех процессов. Это значит, что, изменяя плотность тока, мы можем установить такое значение  $\varepsilon$ , при котором одни процессы типа (4.10) будут протекать в прямом (анодном) направлении, так как для них  $\varepsilon_i > \varepsilon_i^{\text{равн}}$ , а другие – в обратном (катодном), поскольку для них  $\varepsilon_i < \varepsilon_i^{\text{равн}}$ . Эта закономерность позволяет разделить все компоненты системы на окисляющиеся и восстанавливающиеся и лежит в основе многих металлургических технологий. Для того чтобы рассчитать величину  $\varepsilon$  для такого избирательного (селективного) электролиза, необходимо сначала найти равновесные потенциалы интересующих нас процессов. С этой целью используют уравнение (4.9), величины  $\varepsilon_i^0$  берут из таблиц 4.1 и 4.2. При этом в большинстве случаев оказывается, что при температурах, близких к комнатным, и обычных концентрациях реагентов вклад второго слагаемого в уравнении (4.9) невелик и для грубых оценок



можно ограничиться учетом только стандартных потенциалов. Так, для электролитического выделения меди по реакции (4.22) получим по данным таблиц

-для процесса (а):  $\varepsilon_K^0 = +0,337 \text{ В}$ ;

-для процесса (б):  $\varepsilon_A^0 = +1,229 \text{ В}$ .

Отсюда  $E_{\min} \approx \varepsilon_A^0 - \varepsilon_K^0 = 1,229 - 0,337 \approx 0,9 \text{ В}$ .

В нижней части ряда стандартных потенциалов (табл. 4.1) находятся более благородные (электроположительные) металлы. При обычных концентрациях их ионов они легко восстанавливаются на катоде, а окисляются на аноде только при большом смещении электродного потенциала в положительном направлении. Ионы металлов верхней части ряда восстанавливаются на катоде лишь при очень отрицательных потенциалах, а атомы этих (электроотрицательных) металлов охотно окисляются на аноде. Сказанное справедливо и для процесса с участием водорода, однако скорость его выделения на катоде становится заметной лишь при большом отклонении  $\varepsilon$  от равновесного потенциала  $\varepsilon_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{равн}}$ .

Важнейшая технология, которая основана на закономерностях селективного электролиза – это технология электролитического рафинирования (очистки от примесей). Такой способ рафинирования используют в том случае, если применяемый способ производства металла (например, пирометаллургический) не может обеспечить требуемую чистоту металла.

Электрорафинирование проводят следующим образом. Металл, загрязненный примесями других металлов, подвергают анодному растворению в растворе электролита. Важным оказывается обеспечение такого потенциала анода, при котором происходит окисление основного металла и менее благородных по сравнению с ним

примесей. Более благородные примеси не окисляются и в виде порошка оседают на дно электролитической ванны (переходят в шлам). Туда же попадают неметаллические включения в загрязненном металле.

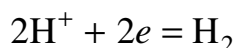
Одновременно на катоде происходит восстановление ионов основного металла. При этом потенциал катода оказывается недостаточно отрицательным для восстановления ионов менее благородных металлов и они накапливаются в электролите. Часто в электролит вводят компоненты, взаимодействуя с которыми эти ионы образуют твердые соли и также переходят в шлам. Шлам подвергается дальнейшей переработке, чем обеспечивается комплексное использование сырья.

Подобный способ электролитического рафинирования оказывается весьма эффективным. Так, например, черновой никель, полученный пирометаллургическим способом, содержит 88-89% основного металла, наряду с которым имеется кобальт (1,2-2,2%), медь (4,5-6,5%), железо (2,5-2,6%), сера (0,4-0,5%) и др. После электролитического рафинирования содержание основного металла удается довести до 99,99%.

Очень часто одновременное протекание нескольких электродных процессов оказывается возможным без внешнего источника тока. Так, при погружении металла в кислоту могут одновременно протекать анодный процесс окисления металла

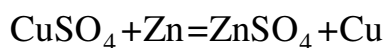


и катодный процесс восстановления ионов водорода



Электроны, генерируемые первым электродным процессом, расходуются вторым, и общий ток оказывается равным нулю. Подобным образом протекает электрохимическое взаимодействие металла со шлаком (раздел 5.4).

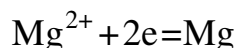
На этом же явлении основано выделение металлов (восстановление его ионов в электролите) *цементацией*. При погружении в электролит первого металла ( $Me_I$ ), его равновесный потенциал, близкий к  $\mathcal{E}_I^0$ , оказывается более отрицательным, чем равновесный потенциал металла  $Me_{II}$ , ионы которого имеются в электролите. Поэтому ионы  $Me_{II}^{z+}$  восстанавливаются, а  $Me_I$  окисляется до  $Me_I^{z+}$ . При этом фактическое значение  $\mathcal{E}$  оказывается таким, чтобы общий ток был равен нулю (компромиссный потенциал). В согласии со сказанным, в ряду стандартных потенциалов (табл. 4.1) цинк будет вытеснять из раствора все металлы от железа до золота. Примером цементации может служить очистка сернокислотных растворов от ионов меди и кадмия цинком:



### 4.8.3. Примеры расчетов

В заключение рассмотрим несколько примеров использования описанных закономерностей электрохимии.

*Пример 1.* Рассчитать по закону Фарадея, сколько времени необходимо пропускать ток силой 200 А, чтобы на катоде образовалось 100 г магния при протекании электродного процесса



*Решение.* Один моль магния содержит 2 эквивалента данного металла, поэтому, пропустив  $Q$  кулонов электричества, получим  $n_{Mg}$  молей магния:

$$n_{Mg} = Q / (2F)$$

Число молей магния равно  $n_{\text{Mg}} = m_{\text{Mg}} / M_{\text{Mg}}$ , где  $M_{\text{Mg}}$  (г/моль) – молярная масса. Количество электричества  $Q$  равно произведению силы тока на время ( $t$ ) его протекания

$$Q = I \cdot t.$$

Отсюда масса образовавшегося металла оказывается равной

$$m_{\text{Mg}} = \frac{ItM_{\text{Mg}}}{2F}. \quad (4.23)$$

Решая полученное уравнение относительно времени, найдем

$$t = \frac{m_{\text{Mg}} 2F}{IM_{\text{Mg}}} = \frac{100 \cdot 2 \cdot 96487}{200 \cdot 24} \approx 4020 \text{ с} = 1,12 \text{ ч}.$$

Заметим, что уравнение (4.23) легко распространяется на любой электродный процесс образования  $i$ -го вещества:

$$m_i = \frac{ItM_i}{z_i F},$$

где  $z_i$  – число эквивалентов в одном моле  $i$ -го вещества.

*Пример 2.* Оценить минимальный расход электроэнергии при электролитическом производстве одного грамма алюминия по реакции (4.20)

*Решение.* Мощность, потребляемая электролизером, равна произведению подаваемого напряжения ( $U$ ) на силу тока ( $I$ ), а расход электроэнергии ( $W$ ) за время  $t$  составляет

$$W = U I t.$$

Произведение  $I t$ , т.е. прошедшее через электролизер количество электричества, по закону Фарадея равно

$$I t = Q = n_i z_i F = \frac{m_i}{M_i} z_i F,$$

где  $z_i$  – количество эквивалентов в одном моле вещества.

Таким образом,

$$W_{\min} = U_{\min} \frac{m_i}{M_i} z_i F.$$

Поскольку напряжение близко к ЭДС источника тока, то величину  $U_{\min}$  можно найти по изменению энергии Гиббса ОВ-реакции, протекающей в электролизере

$$U_{\min} \approx E_{\min} = \Delta G / (z_i F).$$

Для данного процесса  $E_{\min} = 1,06$  В, поэтому, подставляя в расчетное уравнение  $m_{\text{Al}} = 1$  г,  $M_{\text{Al}} = 27$  г/моль,  $z = 3$ , получим

$$W_{\min} = 1,06 \frac{1}{27} 3 \cdot 96487 \approx 11364 \text{ Дж/г} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ кВт}\cdot\text{ч/г}.$$

*Пример 3.* Рассчитать производительность, потребляемую электролизером мощность и затраты энергии при производстве 1 г алюминия, если фактическое напряжение, подаваемое на электролизер, равно  $U = 4,3$  В; сила тока составляет 125 кА, а выход алюминия по току  $\eta = 87\%$ .

*Решение.* С учетом выхода по току, масса образующегося алюминия равна

$$m_{\text{Al}} = \frac{Q}{3F} M_{\text{Al}} \frac{\eta}{100} = \frac{It}{3F} M_{\text{Al}} \frac{\eta}{100}.$$

Таким образом, в единицу времени ( $t = 1$  с) агрегат производит

$$\frac{125 \cdot 10^3 \cdot 1}{3 \cdot 96487} \cdot 27 \cdot \frac{87}{100} = 10,1 \text{ г/с}.$$

Потребляемая при этом мощность равна  $UI$ , т.е. составляет

$$185 \cdot 10^3 \cdot 4,3 = 537500 \text{ Вт} = 537,5 \text{ кВт}.$$

Иначе говоря, каждую секунду агрегат потребляет  $537,5/3600 = 0,149$  кВт·ч электроэнергии, а значит, на производство 1 г металла расходуется

$$0,146/10,1 \approx 1,48 \cdot 10^{-2} \text{ кВт}\cdot\text{ч/г}$$

электроэнергии.

Примеры 2 и 3 показывают, что фактический расход электроэнергии более чем в 4,5 раза превышает минимальный. Тем не менее, это экономически оправдано, так как минимальный расход требует проведения электролиза при  $I \rightarrow 0$ , т.е. при ничтожно малой производительности агрегата. Кроме того, расчеты показывают, что электролитическое получение металла является очень энергоемким. Потребляемые мощности здесь очень велики и все же во многих случаях – это самое экономичное производство целого ряда металлов.

## 5. Metallurgical melts and their interaction

In pyrometallurgical aggregates, the most important physico-chemical processes occur with the participation of melts. From their properties depend thermodynamic and kinetic features of processes, therefore the study of structure and properties of melts in metallurgy traditionally pays a great deal of attention. Especially, they study liquid metals, because, by acting on their structure, it is possible to effectively influence the service characteristics of solid metals and especially alloys.

### 5.1. Molten metals

Like all liquids, molten metals are able to flow, and the friction forces, which arise during the movement of a layer of liquid metal relative to adjacent layers, are small compared with other liquids. The viscosity of metallic liquids is of the order of magnitude of  $\approx 1$  mPa·s, which is close to the viscosity of water. Diffusion coefficients ( $D_i$ ) of components in metallic melts are also close to the values  $D_i$  in aqueous solutions ( $\approx 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s), while in solid metals  $D_i$  are much smaller ( $10^{-8} - 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s and less), and the viscosity of solid metals exceeds  $10^{11} - 10^{12}$  Pa·s.

As for other properties, liquid metals at slightly higher temperatures above the melting point are close to solid. In particular, the volume of most metals increases during melting only by 3-6 %, which means that the average interatomic distances increase only by 1-2 %. Since atoms in liquid metals are almost as densely packed as in crystalline ones, the main

видом теплового движения частиц жидкой фазы также является колебательное движение. Лишь отдельные частицы, у которых энергия колебательного движения случайно стала достаточно большой, способны “растолкать” соседей и переместиться на расстояние, близкое к межатомному. Чем больше энергия, требуемая для такого перемещения, тем больше вязкость и меньше диффузионная подвижность частиц.

Основными структурными единицами жидких металлов, как и твердых, являются ионы  $Me^{z+}$  и общие (коллективизированные) валентные электроны. Взаимное притяжение ионов и электронов обеспечивает весьма прочную химическую связь между частицами, причем энергии связи в жидких и кристаллических металлах близки. Также близки и значения электропроводности ( $\approx 10^6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) в твердом и в жидком состояниях.

В жидких сплавах многие металлические компоненты образуют с основным металлом растворы, близкие к идеальным (марганец, никель, хром в железе; серебро в меди; кобальт в никеле и др.). Неметаллические примеси, как правило, образуют растворы, сильно отличающиеся от идеальных. Многие из этих примесей (C, N, H и др.) также находятся в металлическом состоянии, т.е. отдают свои валентные электроны в “общее пользование”. Примеси с большим сродством к электрону (O, S) притягивают к себе коллективизированные электроны, приобретая отрицательный заряд. Наряду с металлической в ряде случаев проявляется ковалентная связь между частицами. В жидком железе особенно велика доля ковалентного взаимодействия атомов Fe с частицами кремния и фосфора.

Важным свойством любой жидкости является ее поверхностное натяжение ( $\sigma$ ), которое можно характеризовать работой, необходимой для увеличений поверхности на  $1 \text{ м}^2$ . У металлов, по сравнению со



многими другими жидкостями, межчастичные связи весьма прочные и значения  $\sigma$  велики, обычно 200-2000 мДж/м<sup>2</sup>. Эта особенность проявляется в ряде металлургических процессов и будет подробнее рассмотрена при их анализе.

Степень упорядочения частиц в любых жидкостях, в том числе и металлических, намного меньше, чем в кристаллическом состоянии. В кристаллах существует так называемый дальний порядок, который обнаруживается следующим образом. Если, двигаясь от любого атома идеального кристалла по прямой линии, мы на каком-то расстоянии от него встретим другой атом, то, продолжая движение, мы будем встречать другие атомы на таком же расстоянии друг от друга. В жидкостях такая закономерность не соблюдается. Некоторое подобие порядка мы обнаружим лишь в том случае, если мысленно будем перемещаться с одним из произвольно выбранных атомов (центральный атом), участвующих в тепловом движении. Перемещаясь таким образом, мы заметим, что около нашего атома число ближайших соседей остается почти постоянным. Мало изменяется и расстояние до ближайших соседей. Во втором слое атомов (вторая координационная сфера) их число уже изменяется в довольно широких пределах. Также изменяется и расстояние до частиц второй сферы. Еще больше случайностей в расположении атомов следующих слоев. Таким образом, упорядочение в жидких металлах проявляется только для близко расположенных частиц (3-5 межатомных расстояний), и такой порядок называется ближним. Характерно, что тип упорядочения для жидкого и кристаллического металлов может быть различным. Более того, на тех расстояниях от центрального атома, где в кристаллах находятся другие атомы, вероятность встретить частицу в расплаве часто оказывается меньше средней. Иначе говоря, жидкость – это не “испорченный” кристалл, а вполне самостоятельная фаза со своими особенностями взаимного расположения частиц.

В настоящее время продолжают исследования структурных особенностей жидких металлов и сплавов. Результаты этих исследований выявляют новые возможности и для прикладной металлургии. Отметим два таких достижения, которые кажутся весьма перспективными. Во-первых, удалось показать, что ряд металлических сплавов при очень быстром охлаждении со скоростью  $10^5 - 10^6$  К/с не кристаллизуются, а затвердевают, сохраняя структуру жидкого сплава. Подобные сплавы в твердом состоянии называются аморфными. Они обладают рядом уникальных свойств (магнитных, механических и др.); скорость коррозии аморфных сплавов в десятки и сотни тысяч раз меньше, чем кристаллических. Во-вторых, обнаружено, что характер атомного упорядочения значительно изменяется при нагревании расплава. При этом последующее охлаждение перегретого расплава не обязательно сопровождается возвратом к прежней структуре. Таким образом, перегрев расплава позволяет влиять на его структуру перед кристаллизацией. Это в свою очередь влияет на ход кристаллизации, а значит, и на свойства твердого металла. Иначе говоря, найден новый способ управления свойствами металла путем воздействия на его структуру в жидком состоянии.

## **5.2. Штейновые расплавы**

Штейновый расплав представляет собой жидкий сплав сульфидов, в котором растворено небольшое количество металлов и их оксидов. Структура и свойства штейнов изучены значительно хуже, чем жидких металлов. Известно, что жидкие сульфиды могут быть очень разнообразны как по природе структурных единиц, так и по физико-химическим свойствам. Так, сульфиды  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и ряд других – это

ионные жидкости со значительной долей ковалентной связи между частицами.

Типичные металлургические штейны, т.е. сульфиды железа, меди, никеля, свинца и других тяжелых металлов – это, как правило, вырожденные полупроводники с большой долей электронной проводимости. Структурными единицами здесь являются положительные ионы (катионы) металлов и отрицательные ионы (анионы) серы. Наряду с ними имеются и способные перемещаться (коллективизированные) электроны. В целом, в расплаве проявляется сложное сочетание ионной, ковалентной и металлической связей между частицами. Концентрация свободных электронов здесь намного меньше, чем в металлах, а значит, меньше и удельная электропроводность ( $\kappa = 10^4 - 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ), вызванная, в основном, движением электронов. Вид температурной зависимости  $\kappa$  изменяется с содержанием металла в штейне. Если оно меньше, чем в стехиометрическом сульфиде, то  $\kappa$  растет с температурой ( $d\kappa/dT > 0$ ), что типично для полупроводников. В противоположном случае  $d\kappa/dT < 0$ , что характерно для металлов.

Доля ионной проводимости жидких сульфидов тяжелых металлов обычно невелика, особенно для расплавов, в которых содержание металла больше стехиометрического (металлизированные штейны). Поэтому электролизом этих расплавов не удастся выделить металл.

Плотность штейновых расплавов (4-5,7 г/см<sup>3</sup>) меньше, чем у металлических, но больше, чем у оксидных расплавов тех же металлов. Вязкость штейнов (2-5 мПа·с) близка к вязкости металлических жидкостей. Малая вязкость сочетается с пониженными, по сравнению с металлами, значениями поверхностного натяжения ( $\sigma = 200-350 \text{ мДж/м}^2$ ). Это приводит к быстрому проникновению жидких штейнов в поры и трещины огнеупорных материалов.

### 5.3. Шлаковые расплавы

Жидкий шлак – это, в основном, сплав оксидов кальция, магния, кремния, алюминия, железа и др., содержащий в небольших количествах сульфиды, фториды и некоторые другие соединения. В процессе плавки в шлак собираются нерудные составляющие шихты: пустая порода, зола топлива, компоненты разрушающихся огнеупорных материалов, а также специально добавляемые флюсующие материалы, которые придают шлаку требуемые физико-химические свойства.

Являясь, с одной стороны, отходом производства, шлак вместе с тем играет очень большую роль в пирометаллургии. Он предохраняет металл от интенсивного окисления атмосферой печи, а на границе шлака с металлом протекает ряд гетерогенных реакций, в результате которых многие вредные примеси переходят из металла в шлак, а полезные, напротив, переходят из шлака в металл. Поэтому часто из печи удаляют шлак, образовавшийся при плавлении шихтовых материалов, и создают новый шлак, состав которого наилучшим образом отвечает требованиям достаточно полной и быстрой очистки металла от вредных примесей. Иногда в отдельных агрегатах специально выплавляют шлак для рафинирования жидкой стали при ее выпуске из печи в ковш.

По своей природе шлак, как и любой другой оксидный расплав – это ионная жидкость с большей или меньшей долей ковалентной связи между ионами. Структурными единицами шлака являются катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , анионы  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ , а также комплексные ионы  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AlO}_4^{5-}$ ,  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{FeO}^+$ ,  $\text{AlO}^+$  и др. Большая доля жесткой ковалентной связи между частицами комплексных ионов обеспечивает их устойчивость. При больших концентрациях комплексных кремнекислородных анионов они объединяются (полимеризуются) в

крупные образования типа  $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ ,  $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z^{n-}$ , число частиц в которых может достигать нескольких сотен. Важным свойством шлака является его основность. Она характеризуется содержанием (точнее, активностью) свободных ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Основность растет с увеличением содержания основных оксидов, которые в порядке убывания основности можно расположить в ряд  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ .

Рост концентрации кислых оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) снижает основность, поскольку они связывают свободные ионы  $\text{O}^{2-}$  в комплексы, например, по реакции



В соответствии со сказанным, жидкие шлаки являются ионными проводниками (электролитами). Их ионная электропроводность может изменяться в широких пределах (от  $10^{-1}$  до  $10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ ) в зависимости от содержания крупных, особенно полимеризованных ионов, которые не только малоподвижны, но и препятствуют движению других ионов. Как видим, электропроводность оксидных расплавов значительно меньше, чем металлов, поэтому в электропечах шлак часто играет роль нагревательного элемента, в котором под действием электрического тока выделяется тепло. При высоких содержаниях оксидов железа, марганца, хрома, ванадия и других переходных металлов шлак приобретает смешанную ионно-электронную проводимость, причем доля ионной проводимости может стать малой.

Вязкость оксидных расплавов также может изменяться в широких пределах ( $10^{-2} - 10^1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) в зависимости от температуры и содержания малоподвижных полимеризованных ионов. Metallурги обычно стараются уменьшить вязкость шлака, так как при этом возрастает диффузионная подвижность ионов, а значит, и скорость реакций с металлом, которые обычно протекают в диффузионном режиме. Кроме

того, при снижении вязкости растет интенсивность конвективных потоков, что также способствует ускорению взаимодействия с металлом. Характерные значения коэффициентов диффузии в шлаках по порядку величины близки к  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

#### 5.4. Взаимодействие металла и шлака

Ионная природа оксидных расплавов предопределяет электрохимический характер их взаимодействия с металлом даже в отсутствие электрического тока, протекающего через границу фаз от внешнего источника. Рассмотрим, например, реакцию десульфурации металла шлаком



Здесь, как принято в металлургии, компоненты металла записаны в квадратных скобках, а шлака – в круглых. Данная реакция может, в принципе, протекать неэлектрохимическим путем. Для этого необходимы соударения частиц  $[S]$  и  $(O^{2-})$ , находящихся в разных фазах. Однако намного более быстрым оказывается другой способ взаимодействия. Атомы серы в металле в любом месте границы фаз могут переходить в шлак в виде ионов  $S^{2-}$ :



обедняя металлическую фазу электронами. Возникающий недостаток электронов компенсируется их появлением в результате окисления ионов кислорода



на других участках поверхности. Большая подвижность электронов в металле обеспечивает выравнивание их концентрации.

При отсутствии тока от внешнего источника процессы (5.3) и (5.4) протекают с одинаковыми скоростями, причем для наблюдателя их одновременное протекание эквивалентно реакции (5.2).

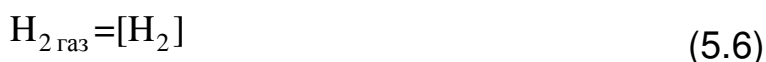
Учет электрохимического характера взаимодействия фаз особенно важен для кинетического анализа реакций, который требует знания их механизма. Если же мы ограничиваемся термодинамическим анализом, то, как отмечалось выше (глава 1), достаточно правильно записать стехиометрическое уравнение процесса.

Более того, стехиометрические уравнения различных реакций можно формально складывать и вычитать, как мы и поступали в главе 1. Так, например, прибавив  $\text{Ca}^{2+}$  к обеим частям химического уравнения реакции десульфурации, мы имеем право записать ее в виде



Это совсем не означает, что мы допускаем взаимодействие с участием молекул (CaO) и (CaS). Мы используем возможности термодинамики, которая позволяет решать свои задачи (рассчитывать тепловые эффекты, константы равновесия и др.), не интересуясь механизмом реакции.

В то же время термодинамический анализ требует точного знания стехиометрии процесса. Например, мы допустим ошибку, записав реакцию перехода водорода из газа в металл в виде

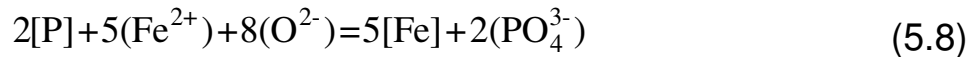


Правильное стехиометрическое уравнение здесь имеет вид



поскольку водород в металле находится в виде одноатомных частиц. Об этом говорит тот факт, что при  $T = \text{const}$  равновесное давление водорода в газе пропорционально  $c_{[\text{H}]}^2$ . Точно также следует строго соблюдать стехиометрию, анализируя реакции шлака с металлом.

Поясним сказанное на примере реакции дефосфорации металла шлаком:



Здесь учтена форма существования фосфора в шлаке в виде ионов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Константа равновесия реакции (5.8) может быть записана следующим образом:

$$k_a = \left( \frac{a_{(\text{PO}_4^{3-})}^2 a_{[\text{Fe}]}^5}{a_{[\text{P}]}^2 a_{(\text{Fe}^{2+})}^5 a_{(\text{O}^{2-})}^8} \right)_{\text{равн}} = f(T). \quad (5.9)$$

При характерных для металлургии малых содержаниях фосфора в металле и в шлаке, как отмечалось выше (глава 2), активности ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) и  $[\text{P}]$  прямо пропорциональны концентрациям в соответствующих фазах:

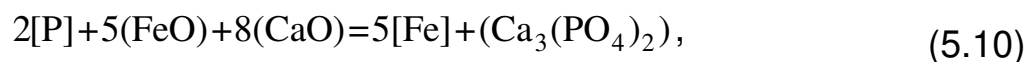
$$a_{(\text{PO}_4^{3-})} \sim c_{(\text{P})}; \quad a_{[\text{P}]} \sim c_{[\text{P}]}$$

Это означает, что, в соответствии с уравнением (5.9), при  $a_{(\text{O}^{2-})} = \text{const}$ ;  $a_{[\text{Fe}]} = \text{const}$ ;  $T = \text{const}$  увеличение в несколько раз содержания фосфора в шлаке приведет к увеличению его равновесной концентрации в металле во столько же раз, т.е.

$$c_{[\text{P}]} \sim c_{(\text{P})}.$$

Сделанный вывод согласуется с опытом и, следовательно, является правильным.

Формально, прибавляя к обеим частям химического уравнения (5.8) по три моля  $\text{Ca}^{2+}$  и записывая его в виде

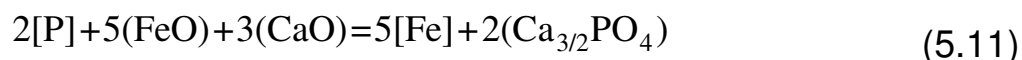


мы допускаем ошибку, так как нарушаем истинную стехиометрию процесса. Действительно, из уравнения (5.10) следует не согласующийся с опытом вывод о том, что в указанных выше условиях

$$c_{[\text{P}]} \sim c_{(\text{P})}^{1/2}.$$



Указанное противоречие исчезает, если химическую формулу фосфата кальция записать в виде  $Ca_{3/2}PO_4$ :



Общий вывод можно сформулировать следующим образом: в одной формульной единице химического соединения должно быть столько атомов интересующего нас элемента, сколько их содержится в реальной структурной единице. Подчеркнем, что соблюдение этого условия позволяет, не интересуясь механизмом процесса, правильно провести термодинамический анализ. Для кинетического описания реакций металла со шлаком мы должны учитывать электрохимическую природу взаимодействия этих фаз. Основные приемы такого описания разработаны в настоящее время, но их рассмотрение выходит за рамки данного пособия.

## 6. Физико-химия поверхностных явлений

К поверхностным относятся явления, происходящие на границе раздела фаз в гетерогенных системах. Они часто используются на практике, например, при поглощении вредных примесей (адсорбция на угле), рекуперации (извлечении ценных веществ из отработанных смесей), флотации (обогащении руд в результате всплывания мелких частиц руды, прилипших к газовым пузырькам), при сварке, пайке, производстве порошков и композиционных материалов. Они определяют скорость многих гетерогенных процессов – при образовании новой фазы, в гетерогенном катализе. Изучение поверхностных явлений может дать ценную информацию о свойствах границ раздела фаз и механизме их взаимодействия.

### 6.1. Поверхностное натяжение жидкости.

#### Межфазное натяжение

Рассмотрим однокомпонентную систему, состоящую из жидкости и насыщенного пара над ней (рис. 6.1). В объеме жидкости молекулы связаны с соседями химическими связями, природа которых определяется особенностями конкретной системы. У поверхностных молекул число химических связей меньше, так как энергия их взаимодействия с насыщенным паром ничтожно мала. Поэтому физико-химические свойства объемных и поверхностных молекул существенно различаются.

Если мы будем увеличивать (растягивать) поверхность, то многие объемные молекулы станут поверхностными, у которых химические связи с соседями частично разорваны. На разрыв связей приходится затрачивать работу. Таким образом, увеличение поверхности жидкости

обязательно сопряжено с работой, затрачиваемой на разрыв химических связей.

Работа обратимого процесса увеличения поверхности на  $1 \text{ м}^2$  при  $P, T = \text{const}$  называется поверхностной энергией ( $\sigma$ , Дж/м<sup>2</sup>).

Из термодинамики известно, что подобная работа, совершаемая над системой, равна приращению энергии Гиббса, поэтому, увеличивая поверхность  $\omega$  на  $\Delta\omega$ , мы увеличиваем энергию Гиббса на  $\sigma\Delta\omega$ . Для того, чтобы учесть рассмотренную особенность систем с поверхностью, в традиционное выражение для энергии Гиббса однокомпонентной системы  $G = \mu n$  необходимо ввести дополнительное слагаемое и записать его в виде

$$G = \mu n + \sigma\omega. \quad (6.1)$$

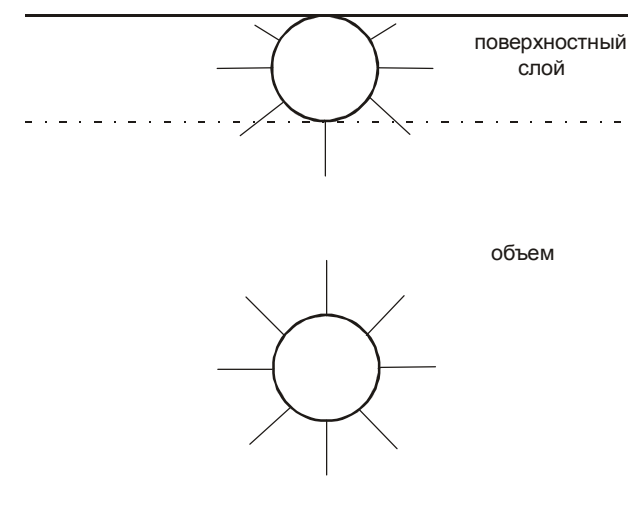


Рис.6.1. Схема возникновения поверхностного натяжения

Здесь  $\mu$  – химический потенциал компонента системы с пренебрежимо малой долей поверхностных молекул, например, в очень массивной фазе. Из уравнения (6.1), в частности, следует, что в отсутствие внешних сил система при  $P, T = \text{const}$  стремится самопроизвольно сократить поверхность, так как при этом снижается ее энергия Гиббса. Поэтому в отсутствие внешних сил капли жидкости имеют сферическую форму.

Наряду с поверхностной энергией  $\sigma$  в физике известно другое свойство, которое также характеризует стремление жидкости сократить поверхность. Это свойство называется поверхностным натяжением ( $\gamma$ , Н/м). Поверхностное натяжение – это сила, действующая на единицу периметра поверхности жидкости и направленная по касательной к поверхности таким образом, чтобы сократить поверхность. Сила поверхностного натяжения – вектор; его абсолютная величина для поверхности жидкости совпадает с поверхностной энергией  $\sigma$ . Для поликристаллических твердых тел значения  $\sigma$  и  $\gamma$  обычно также близки. В то же время для поверхности монокристалла величины  $\sigma$  и  $\gamma$  могут существенно различаться, так как в этих системах сила поверхностного натяжения зависит от направления.

Поскольку для подавляющего большинства важных в металлургии систем  $\sigma$  и  $\gamma$  практически совпадают, то в металлургической литературе поверхностную энергию  $\sigma$  часто называют поверхностным натяжением.

Величина поверхностной энергии  $\sigma$  (поверхностного натяжения) жидкости определяется прочностью химических связей между частицами этой жидкости. Например, органические жидкости (спирты, эфиры, масла и др.) имеют сравнительно малую поверхностную энергию, так как межмолекулярные связи являются самыми слабыми из известных в физической химии. Соответственно, работа на их разрыв

при увеличении поверхности оказывается малой. Напротив, металлические связи, действующие в металлах, являются прочными, поэтому поверхностная энергия жидких металлов сравнительно велика.

Типичные значения  $\sigma$  приведены в таблице 6.1, где жидкости расположены в порядке возрастания прочности химических связей.

Таблица 6.1

Типичные значения поверхностной энергии жидкостей

№ п/п	Тип химической связи	Примеры	$\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
1	Межмолекулярная	Спирты, эфиры и др. органические жидкости	2-40
2	Водородная	Вода	72
3	Ионная	Расплавленные соли, оксиды, шлаки	100-400
4	Металлическая	Расплавленные металлы	200-3000

Рассмотрим теперь поверхность контакта жидкого раствора двух веществ 1 и 2 с насыщенным паром. Увеличивая поверхность контакта фаз, мы здесь также совершаем работу на разрыв химических связей, а значит, увеличиваем энергию Гиббса системы. Поэтому уравнение типа (6.1) здесь также справедливо. Однако система теперь является двухкомпонентной, поэтому оно имеет вид

$$G = \sum_i \mu_i n_i + \sigma \omega. \quad (6.2)$$

Энергии связи молекул разной природы с соседями различны. Пусть, например, у молекул сорта 2 они меньше, чем у молекул сорта 1 (см. рис. 6.2). При увеличении поверхности на  $\Delta\omega$  частично разрываются химические связи у молекул обоих сортов. Однако величина совершаемой работы ( $\sigma\Delta\omega$ ) теперь зависит от того, какие

молекулы преобладают в поверхностном слое. Если там преобладают «сильные» молекулы 1, то работа будет большой, если преобладают «слабые» молекулы 2, то она будет малой. Стремясь уменьшить энергию Гиббса, система формирует поверхностный слой такого состава, чтобы величина  $\sigma$  была малой (см. ур.(6.2)). Следовательно, в поверхностном слое концентрация молекул со слабыми связями будет больше, чем в объеме. Вещества, состоящие из таких молекул, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Добавление их в раствор приводит к снижению поверхностного натяжения.

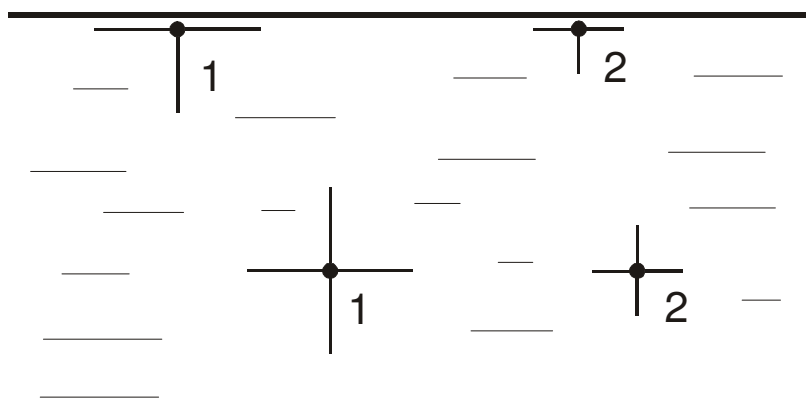


Рис.6.2. Влияние энергетической неравноценности частиц в растворе на его поверхностное натяжение

Рассмотрим, какой вид имеет зависимость  $\sigma$  от концентрации поверхностно-активного вещества 2. При  $c_2=0$  значение  $\sigma$  велико, так как система состоит из молекул 1, прочно связанных друг с другом. При введении небольшого количества ПАВ состав в объеме изменится мало. Однако концентрация частиц 2 в поверхностном слое станет значительной, так как эти частицы поверхностно активны.

Следовательно, величина  $\sigma$  сильно уменьшится (рис. 6.3). В дальнейшем, повышая  $c_2$ , мы мало изменим состав поверхностного слоя, который уже практически заполнен частицами сорта 2. Соответственно, поверхностная энергия останется практически постоянной.

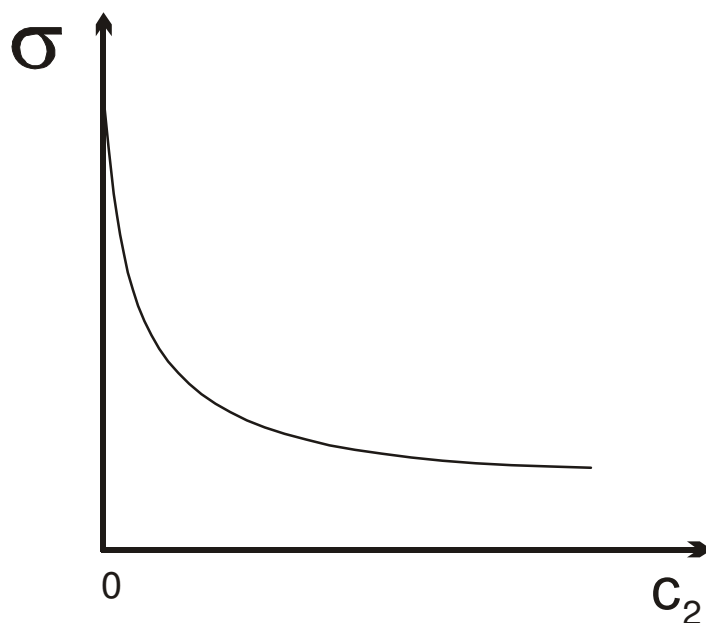


Рис. 6.3. Зависимость поверхностной энергии раствора от концентрации поверхностно-активного вещества

Из сказанного следует, что снизить поверхностное натяжение жидкости сравнительно просто путем введения небольших количеств ПАВ. Напротив, для повышения  $\sigma$  необходимо тщательно очистить жидкость от малых примесей ПАВ, что требует применения сложных технологий и больших затрат.

Наряду с поверхностью жидкость-газ приходится встречаться с поверхностью контакта двух жидкостей, например воды и масла,

жидкого металла и жидкого шлака и т.д. Особенностью этих систем является наличие химических связей поверхностных молекул с частицами соседней фазы. Тем не менее и здесь приходится совершать работу при увеличении поверхности контакта фаз (рис. 6.4). Причиной этого является различие энергий связи поверхностной молекулы с частицами «своей» и соседней фаз. Связи с частицами «своей» фазы более прочные, чем с соседней. Поэтому, увеличивая поверхность на  $\Delta\omega$ , мы вынуждены совершать работу, равную  $\sigma_{12}\Delta\omega$ , на частичный разрыв связей. Величина  $\sigma_{12}$ , характеризующая работу обратимого увеличения поверхности контакта фаз 1 и 2 на  $1\text{ м}^2$  при  $P, T = \text{const}$ , называется межфазной энергией (межфазным натяжением) на границе этих фаз.

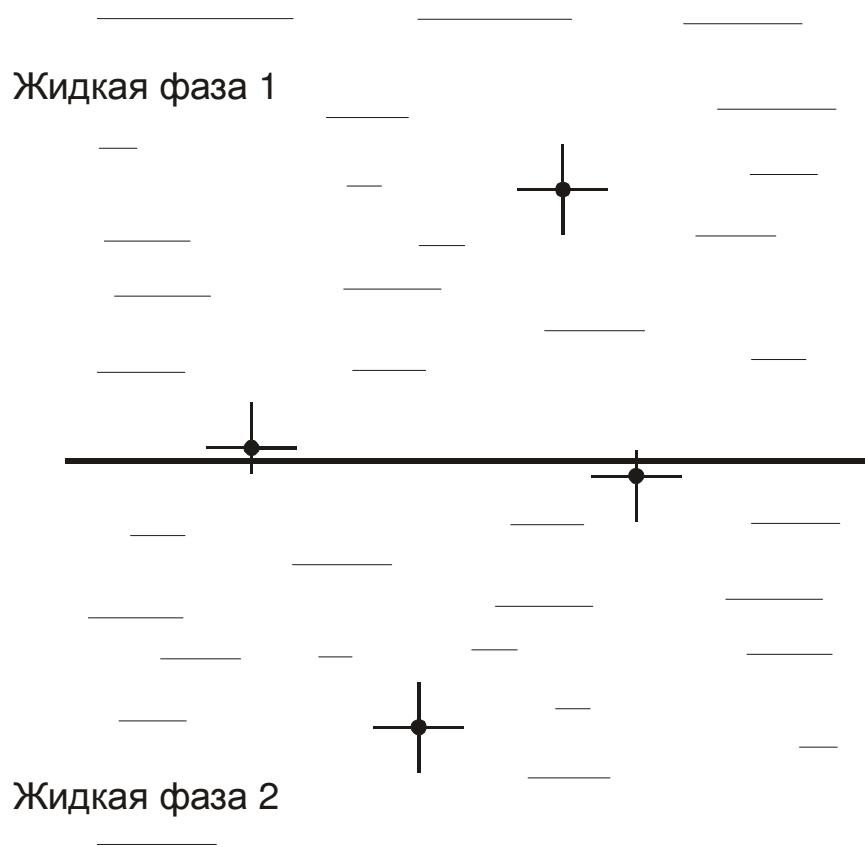


Рис.6.4. Схема возникновения межфазного натяжения



## 6.2. Работа адгезии и когезии фаз.

### Смачиваемость твердых тел жидкостью

Наличие химических связей между поверхностными молекулами контактирующих конденсированных фаз приводит к сцеплению этих фаз. Иногда мы заинтересованы в том, чтобы прочность этого сцепления была большой (при пайке, склеивании). В других случаях стремятся уменьшить прочность сцепления. Например, желая ускорить очистку жидкой стали от мелких неметаллических включений, мы должны уменьшить прочность сцепления включений с жидким металлом и увеличить ее – с жидким шлаком. Тогда, попадая на границу металл-шлак, включение прилипнет к шлаку и растворится в нем.

Термодинамической характеристикой прочности сцепления двух конденсированных фаз является работа адгезии этих фаз ( $W_a$ , Дж/м<sup>2</sup>), характеризующая работу обратимого разделения фаз на единичной поверхности их контакта при  $P, T = \text{const}$ . Величина этой работы тесно связана с поверхностными свойствами системы (рис. 6.5). Действительно, разделяя фазы, мы образуем поверхности их контакта с газом, каждая из которых равна 1 м<sup>2</sup>. На это потребовалась работа, равная  $\sigma_1 + \sigma_2$ . Кроме того, при разделении мы ликвидировали 1 м<sup>2</sup> поверхности контакта двух конденсированных фаз, а значит, получили энергию в форме работы, равную  $\sigma_{12}$ . Общая работа, потраченная на разделение фаз, составила  $W_a$ :

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}. \quad (6.3)$$

Работа когезии фазы ( $W_k$ ) совершается в том случае, если мы обратимо и при  $P, T = \text{const}$  разрываем эту фазу в сечении единичной площади. В этом случае работа затрачивается только на образование

двух одинаковых поверхностей фазы, каждая из которых имеет площадь  $1 \text{ м}^2$ . Следовательно,

$$W_{\kappa} = 2\sigma. \quad (6.4)$$

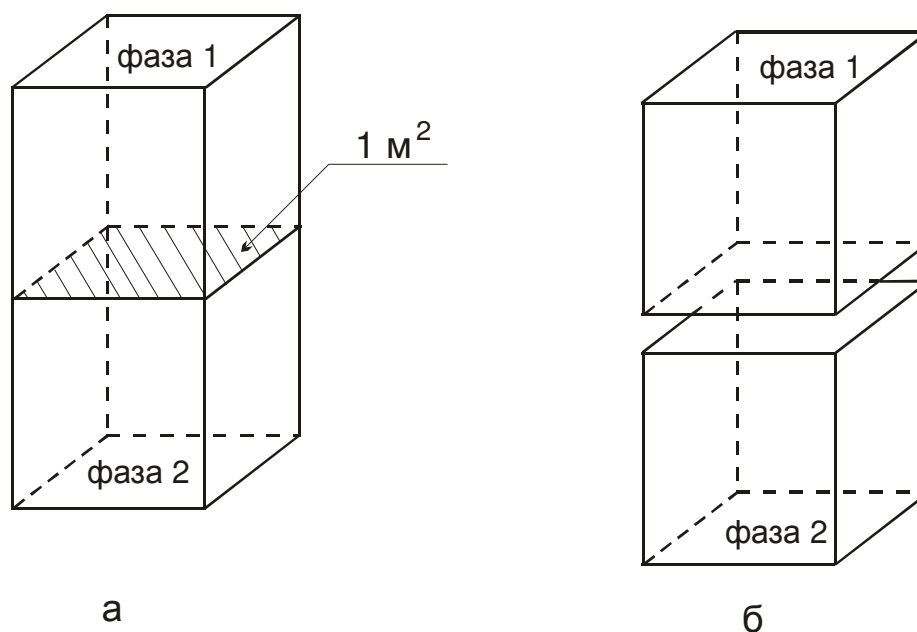


Рис. 6.5. Разделение двух фаз на единичной поверхности их контакта:

- а - фазы 1 и 2 до разделения;
- б - те же фазы после разделения

Поверхностные свойства системы определяют еще одно важное для ряда технологий свойство – угол смачивания твердой поверхности жидкостью. Для иллюстрации этого свойства рассмотрим форму двух жидких капель на твердых поверхностях (рис. 6.6). В обеих системах поверхность контакта жидкости с твердым телом представляет собой круг, ограниченный периметром смачивания. В первом случае (рис. 6.6, а) жидкость хорошо смачивает твердую поверхность, во втором (рис. 6.6, б) – смачиваемость плохая. Количественной

характеристикой смачиваемости является угол смачивания  $\theta$ , т.е. равновесный угол между твердой поверхностью и касательной, проведенной через точку периметра смачивания к поверхности жидкости. Угол смачивания принято отсчитывать со стороны жидкости.

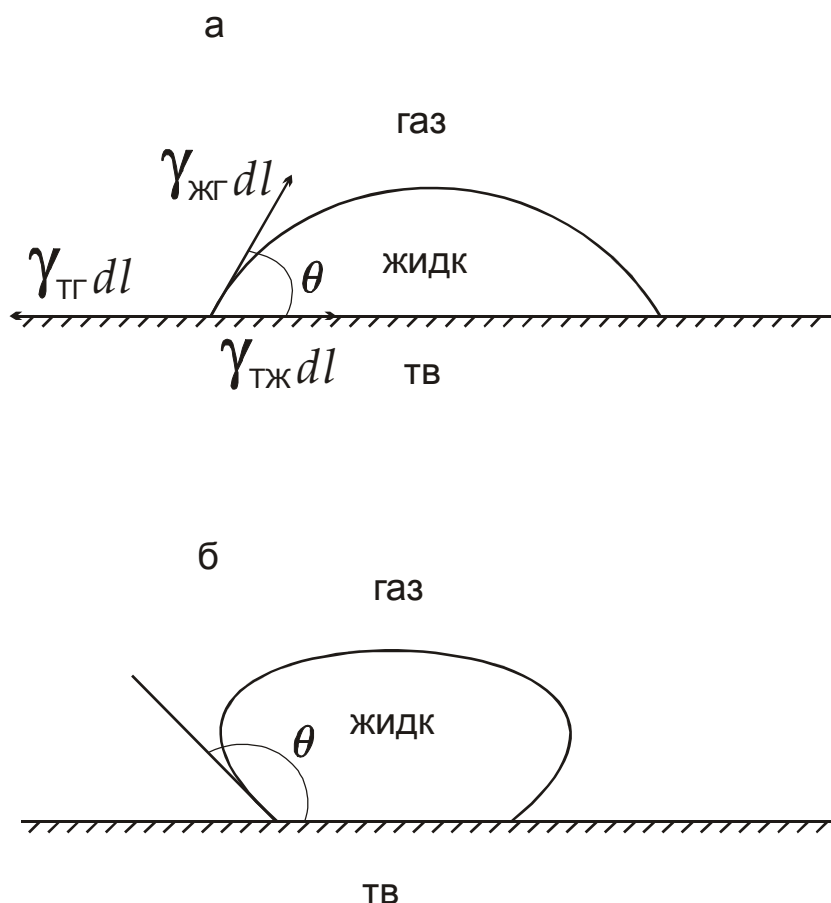


Рис. 6.6. Схема действия поверхностных сил на границе раздела жидкой, твердой и газообразной фаз:

- а - хорошая смачиваемость;
- б - плохая смачиваемость

Величину угла смачивания можно найти из равновесия горизонтальных проекций сил поверхностного натяжения, действующих на элемент периметра смачивания ( $dl$ ). По касательной к поверхности

жидкости действует сила, равная  $\gamma_{жг} dl$ , где  $\gamma_{жг}$  – поверхностное натяжение на границе жидкости с газом. По касательным к поверхностям твердое тело-газ и твердое тело-жидкость действуют силы  $\gamma_{тг} dl$  и  $\gamma_{тж} dl$ . В состоянии равновесия

$$\gamma_{тг} dl = \gamma_{тж} dl + \gamma_{жг} dl \cos \theta.$$

Отсюда, учитывая, что  $\gamma_{жг} = \sigma_{жг}$ ,  $\gamma_{тж} \approx \sigma_{тж}$ ,  $\gamma_{тг} \approx \sigma_{тг}$ , получим

$$\cos \theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}. \quad (6.5)$$

Таким образом, угол смачивания однозначно определяется поверхностными натяжениями на трех различных поверхностях: т/г, т/ж и ж/г. Формула (6.5) показывает, что введение в жидкость ПАВ обязательно улучшит смачиваемость, так как при этом величины  $\sigma_{тж}$  и  $\sigma_{жг}$  уменьшатся, а значит, уменьшится и угол смачивания. Это обстоятельство используют в литейном производстве, где для получения качественной отливки важно, чтобы жидкий металл хорошо смачивал литейную форму. В тех случаях, когда подобная смачиваемость особенно важна (художественное литье), в металл вводят добавки с большой поверхностной активностью даже в том случае, если они снижают механические свойства отливки, например, фосфор в чугуне.

### 6.3. Методы определения поверхностного натяжения

Существуют многочисленные расчетные и экспериментальные методы определения поверхностного натяжения жидкостей. Рассмотрим лишь некоторые, наиболее употребимые из них.

1. Оценка поверхностного натяжения по упругости насыщенного пара жидкости ( $p$ ). Поверхностное натяжение можно связать с

давлением насыщенного пара жидкости при данной температуре, так как для испарения требуется разрыв тех же межчастичных связей, что и при выходе молекулы в поверхностный слой:

$$\sigma = \alpha \frac{RT \left( \ln \frac{RT}{pV_{\text{ж}}} - 1 \right)}{f N_A^{1/3} V_{\text{ж}}^{2/3}} .$$

Здесь  $\alpha$  – структурный коэффициент, имеющий значение от 0,17 до 0,31 в зависимости от типа решетки металла;  $f$  – коэффициент упаковки атомов в поверхности, изменяется для металлов в пределах 1,05 - 1,17;  $V_{\text{ж}}$  – молярный объем жидкости. Расчетные значения  $\sigma$  неплохо согласуются с экспериментальными данными при небольших перегревах металла над точкой плавления, когда пар подчиняется законам идеальных газов.

Отметим, что давление насыщенного пара жидкости зависит от кривизны ее поверхности (уравнение Кельвина):

$$\ln \frac{p_r}{p_{\infty}} = \frac{2\sigma M}{\rho R T r} ,$$

где  $p_r$  и  $p_{\infty}$  – упругость пара над каплей жидкости радиуса  $r$  и плоской поверхностью,  $M$  и  $\rho$  – молярная масса и плотность жидкости. В уравнение для расчета поверхностного натяжения следует подставлять упругость пара над плоской поверхностью жидкости.

2. Метод капиллярного поднятия – один из самых распространенных и точных методов измерения поверхностного натяжения жидкостей при комнатных температурах. Для расплавленных металлов применение метода ограничивается трудностями выбора коррозионностойкого материала капилляра. Метод заключается в измерении высоты поднятия столбика жидкости ( $h$ ) в капилляре радиусом  $r$  (рис. 6.7). Жидкость поднимается за счет разности

давлений, возникающей по разные стороны искривленной поверхности (уравнение Лапласа):

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R},$$

где  $R$  – радиус кривизны поверхности. В равновесии давление Лапласа компенсируется давлением столбика жидкости:

$$P = \rho g h,$$

где  $\rho$  – плотность жидкости,  $g$  – ускорение свободного падения.

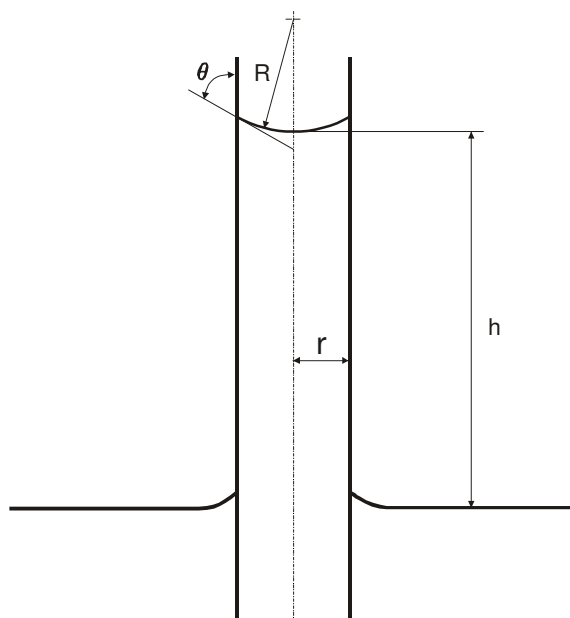


Рис. 6.7. Схема измерения поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия

Отсюда расчетное выражение для  $\sigma$  имеет вид:

$$\sigma = \frac{\rho g h r}{2 \cos \theta}.$$

3. Метод максимального давления в газовом пузыре. Основан на измерении максимального давления, необходимого для продавливания пузыря инертного газа через капилляр, помещенный на определенную глубину в исследуемый расплав. По мере формирования пузыря его радиус проходит через минимум (рис. 6.8), равный радиусу капилляра. В соответствии с уравнением Лапласа:

$$\sigma = \frac{P_{\max} r_{\text{к}}}{2}.$$

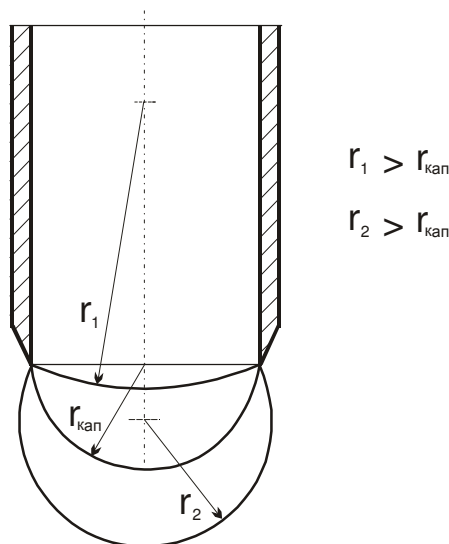


Рис. 6.8. Схема измерения поверхностного натяжения методом пузырька

4. Метод лежащей капли широко используется для измерения поверхностного натяжения металлургических расплавов при высоких температурах и является одним из самых точных в этих условиях. Метод заключается в определении формы и размеров капли жидкости, лежащей на твердой несмачиваемой подложке (рис. 6.9). Зная массу

капли, величины  $L$  и  $h$ , по специальным графикам можно определить  $\sigma$ . Обычно для определения формы и размеров капли ее фотографируют.

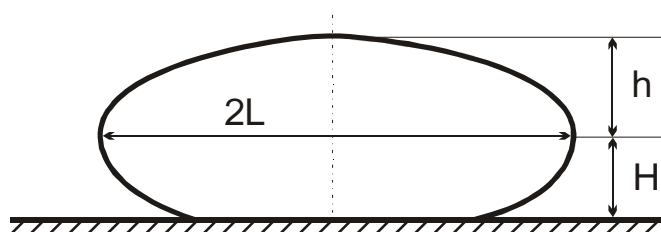


Рис. 6.9. Размеры профиля капли, используемые при расчете поверхностного натяжения

#### 6.4. Термодинамика поверхностных явлений в растворах.

##### Адсорбция. Способы ее выражения

В растворах силы взаимодействия между частицами различных компонентов не одинаковы. Сильновзаимодействующие частицы удерживают вокруг себя также сильновзаимодействующие. Слабовзаимодействующие частицы выталкиваются на поверхность, понижая  $\sigma$ . Состав поверхностного слоя отличен от глубинного. Компоненты, уменьшающие  $\sigma$  и имеющие большую концентрацию в поверхностном слое, называются поверхностно активными. Оценить разность концентраций компонентов в поверхностном слое ( $c_i^{\omega}$ ) и объеме ( $c_i^v$ ) можно с помощью величины адсорбции  $\Gamma_i$ :



$$\Gamma_i = \frac{n_i^\omega - n_i^v}{\omega} = (c_i^\omega - c_i^v) \delta. \quad (6.6)$$

Здесь  $n_i^\omega$  и  $n_i^v$  – число молей  $i$ -го компонента в поверхностном слое и в объемном слое, выбранном для сравнения;  $\omega$  – величина поверхности жидкости;  $\delta$  – толщина поверхностного слоя.

В термодинамике границу между поверхностным слоем и объемом можно провести на любом расстоянии от поверхности, но обязательно там, где концентрации компонентов не отличаются от объемных. Обычно эту границу проводят поближе к поверхности, где проявляется действие поверхностных сил, приводящих к появлению избытка одних веществ (ПАВ) и недостатку других (поверхностно-инактивные вещества).

Величину адсорбции  $\Gamma_i$  чаще всего определяют по методу Гуггенгейма. Для расчета  $n_i^v$  Гуггенгейм предложил выбирать в глубине жидкости слой такой толщины, в котором содержится одинаковое с поверхностным слоем суммарное количество молей всех компонентов:

$$\sum_i n_i^\omega = \sum_i n_i^v.$$

В этом случае реализуется  $n$ -вариант адсорбции по Гуггенгейму:

$$\Gamma_i^{(n)} = \frac{n_i^\omega - n_i^v}{\omega}.$$

Отличительной особенностью этого типа адсорбции является равенство нулю суммы адсорбций всех компонентов раствора:

$$\sum_i \Gamma_i^{(n)} = 0.$$

Используются также  $m$  и  $V$  - варианты адсорбции Гуггенгейма, которые отличаются от рассмотренного тем, что глубинный и поверхностные слои имеют одинаковую массу или объем соответственно. Величины адсорбции, выраженные по любому из

методов, могут совпадать только в бесконечно разбавленных растворах. Поэтому при расчетах важно указывать используемый тип адсорбции.

Влияние состава раствора на его поверхностное натяжение передает адсорбционное уравнение Гиббса:

$$d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (6.7)$$

Из него, в частности, следует, что величину адсорбции на поверхности бинарного бесконечно разбавленного раствора можно определить, зная экспериментальную зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации компонента:

$$\Gamma_2^{(n)} = - \frac{c_2}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c_2}. \quad (6.8)$$

Как видно, если с ростом концентрации  $i$ -го компонента поверхностное натяжение снижается, то адсорбция положительна, т.е. вещество накапливается в поверхностном слое, являясь поверхностно-активным. Например, кислород и углерод в жидком железе поверхностно-активны, оба уменьшают поверхностное натяжение металла. Однако активность кислорода значительно выше: поверхностное натяжение убывает значительно сильнее, чем при добавках углерода.

## 6.5. Адсорбция на твердых поверхностях

Адсорбцию ( $\Gamma$ ) газов на твердых поверхностях можно рассматривать как взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента. Причина адсорбции – образование связей между молекулами газа и твердой поверхности. Различают физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция обусловлена межмолекулярными Ван-дер-Ваальсовыми связями. Энергия этих связей невелика, поэтому

физическая адсорбция доминирует при низких температурах, с ростом температуры она быстро убывает.

Химическая адсорбция (хемосорбция) возникает за счет образования прочных ковалентных связей. Для образования связей необходима большая кинетическая энергия частиц адсорбата, поэтому хемосорбция преобладает при высоких температурах. Однако с ростом температуры  $\Gamma$  уменьшается, так как тепловой эффект процесса адсорбции отрицательный, адсорбция протекает с выделением тепла. Величину  $\Gamma$  обычно выражают через количество молей газа, поглощенного единицей поверхности адсорбента (моль/см<sup>2</sup>).

Существует несколько теоретических моделей адсорбции, позволяющих рассчитывать величину  $\Gamma$  в зависимости от давления адсорбата в газовой фазе при постоянной температуре. Такая зависимость  $\Gamma$  от  $P$  называется изотермой адсорбции. Рассмотрим наиболее распространенную изотерму Ленгмюра. Модель предполагает, что адсорбент имеет ограниченное число мест для адсорбции, на каждом месте адсорбируется только одна частица, все места энергетически равноценны, между адсорбированными частицами отсутствует взаимодействие. При выполнении этих условий справедливо выражение

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bP}{1 + bP},$$

в котором  $b$  – константа равновесия процесса адсорбции,  $\Gamma_{\infty}$  – общее число мест для адсорбции. Модельные константы  $b$  и  $\Gamma_{\infty}$  легко найти из экспериментальной зависимости “ $1/\Gamma - 1/P$ ” (рис. 6.10). Действительно, в этих координатах угловой коэффициент наклона прямой равен  $1/(b\Gamma_{\infty})$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, –  $1/\Gamma_{\infty}$ .

Изотерма адсорбции Ленгмюра и сделанные в модели допущения не всегда согласуются с экспериментом. Существуют более точные

уравнения, учитывающие энергетическую неоднородность поверхности адсорбента, взаимодействие адсорбированных частиц и другие факторы. Однако в первом приближении теория Ленгмюра позволяет рассчитывать величину адсорбции и использовать ее для анализа промышленных процессов, например, при определении скоростей гетерогенного катализа.

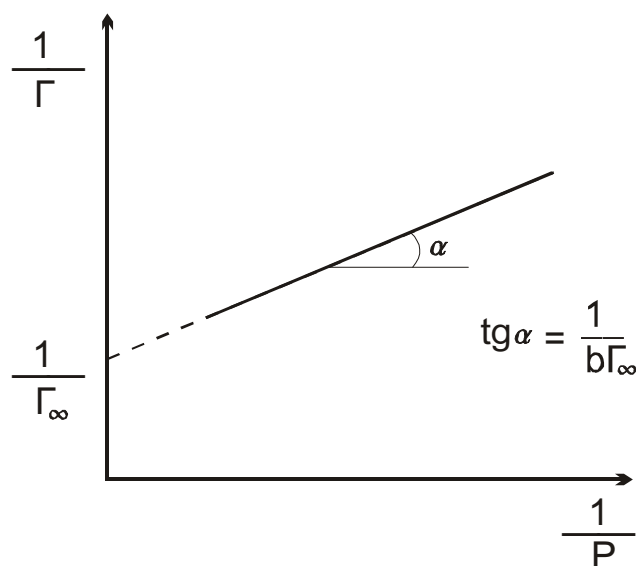


Рис. 6.10. Изотерма адсорбции Ленгмюра

## Библиографический список

1. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1987. 688 с.
2. Физическая химия: Учебное пособие/ Под ред. К.С.Краснова. М.: Высшая школа, 1982. 687 с.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 1988. 496 с.
4. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство/ Под ред. акад. Б.П.Никольского. Л.: Химия, 1987. 880 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. 10-е изд., испр. и доп. СПб.: Иван Федоров, 2002. 240 с.

*Учебное издание*

Элементы физической химии металлургических процессов

Анатолий Иванович Сотников

Анатолий Николаевич Ватолин

Редактор *О.С. Смирнова*

Компьютерная верстка *А.Н. Ватолина*

---

Подписано в печать 3.08.2007

Формат 60x84 1/16

Бумага типографская      Офсетная печать

Усл. печ. л. 7,27

Уч.-изд.л. 5,7

Тираж 600

Заказ

Цена "С"

---

Редакционно-издательский отдел ГОУ ВПО УГТУ-УПИ

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19