

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

КАФЕДРА ТЕОРІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ та ХІМІЇ

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт
з дисципліни
ВЗАЄМОДІЯ ФАЗ У МЕТАЛУРГІЙНИХ СИСТЕМАХ

Спеціальність: · Металургія
Рівень освіти: Бакалавр (МЕ03)

Розробник: доц.

А.А. Надточій

Дніпро

Лабораторна робота № 1 (4 години)

Тема: «Визначення концентраційної залежності поверхневого натягу розчинів і адсорбції поверхнево-активних речовин»

Мета роботи. Познайомити студентів з теоретичними положеннями поверхневого натягу рідини та адсорбції на межі поділу газ – рідина. Навчити самостійно визначати поверхневий натяг рідини методом Ребіндера. Побудувати ізотерму поверхневого натягу за методом Ребіндера, ізотерму адсорбції, використовуючи рівняння Гіббса. Визначити величину адсорбції, площу, яку займає одна молекула речовини в адсорбційному шарі, та товщину цього шару.

Основні теоретичні положення. Будь-яка поверхня поділу фаз має надлишкову поверхневу енергію, мірою якої для системи газ – рідина є величина поверхневого натягу.

Поверхневий натяг рідини – це робота, яка витрачена на зміну одиниці поверхні поділу фаз. Він є наслідком існування внутрішнього тиску – сили, що втягує молекулу у середину рідини і яка спрямована перпендикулярно поверхні.

Поверхневий натяг розчину залежить від природи і концентрації розчиненої речовини.

Зв'язок між адсорбцією (Γ), концентрацією речовини (C) у розчині і поверхневим натягом (σ) цього розчину на межі поділу газ – розчин при сталій температурі надає рівняння Гіббса.

$$\Gamma = -\frac{C}{R \cdot T} \cdot \frac{d\sigma}{dC},$$

де $-\frac{d\sigma}{dC}$ - поверхнева активність, Дж·м/кмоль.

З рівняння Гіббса видно, що якщо поверхневий натяг рідини збільшується при підвищенні концентрації, то $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, а $\Gamma < 0$. Тобто концентрація речовини у поверхневому шарі буде менша, ніж в об'ємі рідини. В системі відбувається негативна адсорбція. Навпаки, якщо поверхневий натяг рідини зменшується при збільшенні концентрації, то $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, а $\Gamma > 0$. За цих умов концентрація речовини в поверхневому шарі буде більша, ніж в об'ємі розчину, тобто

відбувається позитивна адсорбція. Якщо ж поверхневий натяг рідини не залежить від концентрації речовини, то в системі адсорбція не відбувається.

При введенні у розчин деяких речовин поверхневий натяг розчину змінюється. Речовини, що знижують поверхневий натяг розчинника, називають поверхнево – активними речовинами (ПАР). Вони характеризуються малою розчинністю. Поверхневий натяг поверхнево – активних речовин менший за поверхневий натяг розчинника. Внаслідок цього взаємодія між молекулами ПАР і розчинника завжди менша за взаємодію між молекулами розчинника. Через це молекули поверхнево – активних речовин будуть виштовхуватись з об'єму розчину на його поверхню. В результаті накопичення на поверхні розчинника слабо взаємодіючих між собою молекул поверхнево – активних речовин у поверхневому шарі зменшується міжмолекулярна взаємодія і поверхневий натяг рідини також зменшується.

Залежність величини адсорбції від концентрації розчину виражає також рівняння Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C},$$

де Γ_{∞} - гранична адсорбція, що показує кількість молів речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбента, яка відповідає повному заповненню всіх активних центрів, кмоль/м² (кмоль/г); C – рівноважна концентрація адсорбтиву, кмоль/дм³; K – константа адсорбційної рівноваги, м³/кмоль.

Гранична адсорбція і константа адсорбційної рівноваги залежить від природи адсорбента і адсорбтиву і не залежить від концентрації адсорбтиву і температури.

Математичною обробкою рівняння Ленгмюра можна перетворити у форму

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C},$$

що є рівнянням прямої у координатах $1/\Gamma = f(1/C)$. Останнє дозволяє визначити граничну адсорбцію (Γ_{∞}) і константу адсорбційної рівноваги (K).

Поверхневий натяг на межі поділу газ – рідина можна визначити за методом Ребіндера. Принцип метода полягає в тому, що якщо через капіляр, занурений в рідину, продавлювати бульбашки повітря, то тиск, при якому проскакує бульбашка, буде пропорційним поверхневому натягу

$$P = \frac{\sigma}{A \cdot r},$$

де σ – поверхневий натяг рідини; r – радіус капіляра; A – коефіцієнт пропорційності.

Для двох рідин з різним поверхневим натягом σ і σ_0 при використанні одного й того ж капіляра справедливе рівняння

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{P}{P_0}.$$

Якщо поверхневий натяг однієї рідини відомий (наприклад, σ_0), то, визначивши дослідним шляхом P і P_0 , можна розрахувати поверхневий натяг розчину, що аналізується, за рівнянням

$$\sigma = \sigma_0 \frac{P}{P_0}.$$

Лабораторне обладнання та реактиви. Прилад для визначення поверхневого натягу за методом Ребіндера; розчини з різною концентрацією ПАР.

Порядок виконання роботи. Приготувати прилад до роботи рис.2.1. Для цього ретельно промити посудину Ребіндера (2) і капіляр (3) дистильованою водою. В посудину (2) налити дистильовану воду і вставити пробку з капіляром так, щоб кінчик капіляра тільки торкався поверхні води. У зовнішню склянку (1), яка виконує роль термостата, налити воду кімнатної температури. Посудину (2) з'єднати з манометром (5) і аспіратором (6), який наповнений водопровідною водою. Обережно відкрити кран (7) так, щоб вода по краплям скапувала з аспіратора. В посудині (2) поступово створюється розрідження і через капіляр починають проскакувати бульбашки повітря. За допомогою манометра визначити тиск P_0 , при якому від капіляра відривається бульбашка повітря. Дослід повторити 3 рази. Вилити воду з посудини (2), ретельно промити її і капіляр розчином з найменшою концентрацією розчиненої речовини. Заповнити посудину (2) цим розчином і повторити операції, які виконувались з дистильованою водою. Ті ж самі операції повторити з усіма розчинами, визначаючи тиск, при якому бульбашка повітря відривається від капіляра. Посудину (2) треба перед кожним виміром промивати розчином, який аналізується.

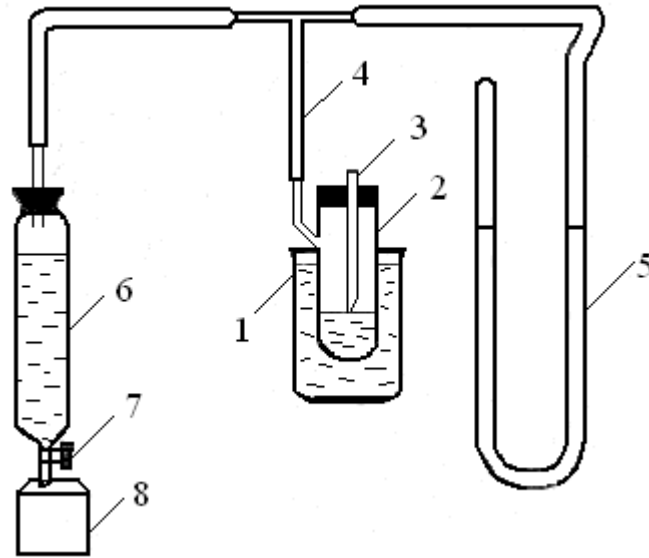


Рис.2.1. Схема приладу для визначення поверхневого натягу:

1 – термостат; 2 – посудина Ребіндера; 3 – капіляр; 4 – з’єднуюча трубка; 5 – манометр; 6 – аспіратор; 7 – кран; 8 – склянка для зливу води

Обробка експериментальних даних

1. Розрахувати поверхневий натяг розчинів з різною концентрацією адсорбтиву за рівнянням

$$\sigma = \sigma_0 \frac{P}{P_0}$$

Значення поверхневого натягу води σ_0 взяти з таблиці 2.1, врахувавши температуру в лабораторії.

Таблиця 2.1

Поверхневий натяг води при різних температурах

T, K	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298
$\sigma_0 \cdot 10^3$, Дж/м ²	73,3	73,2	73,0	72,9	72,8	72,6	72,4	72,3	72,1	72,0

2. Визначити молярні концентрації розчинів, задані в масових відсотках, за формулою

$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot w, \%}{M}$$

де ρ – густина розчинів, г/см³, прийняти, що $\rho=1$ г/см³; M – молярна маса речовини.

3. Отримані дані занести в таблицю 2.2.

Таблиця 2.2

Експериментальні і розрахункові дані

№ п/п	w, %	C _м , моль/л	Тиск, що спостерігається, мм			P _{сер.} , мм	σ, Дж/м ²	Z	Γ, моль/м ²	1/Γ	1/C
			P ₁	P ₂	P ₃						
1											
...											
8											

4. Побудувати графічну залежність $\sigma = f(C)$.

5. По кривій $\sigma = f(C)$ визначити величину Z. Для цього в різних точках кривої (наприклад, т.а, рис. 2.2) необхідно провести дотичні до перетину з віссю ординат. Потім через ці ж точки проводять прямі, паралельні осі абсцис, до перетину з віссю ординат. Відрізок на осі ординат між дотичною і горизонтальною прямою відповідає величині Z. Тангенс кута нахилу дотичної дорівнює відношенню $\frac{ев}{ва}$, але відрізок ев дорівнює величині Z, а відрізок ав дорівнює концентрації C. Тоді

$$\frac{d\sigma}{dC} = -\frac{Z}{C}, \text{ а } Z = -C \frac{d\sigma}{dC}.$$

Підставивши значення Z в рівняння Гіббса, отримаємо

$$\Gamma = \frac{Z}{RT}.$$

6. За допомогою отриманого рівняння розрахувати величину адсорбції при різних концентраціях розчинів.

7. Побудувати ізотерму адсорбції в координатах $\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{C}$. Відрізок, який відсікає

пряма лінія на осі ординат, дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$. З цього значення розрахувати величину граничної адсорбції Γ_{∞} .

8. Розрахувати площу, яку займає 1 молекула в адсорбційному шарі

$$S_o = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A},$$

де N_A - число Авогадро, дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул.

9. Розрахувати товщину адсорбційного шару з рівняння

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho},$$

де ρ - густина адсорбованої речовини, г/см³; M – молярна маса цієї речовини, г/моль.

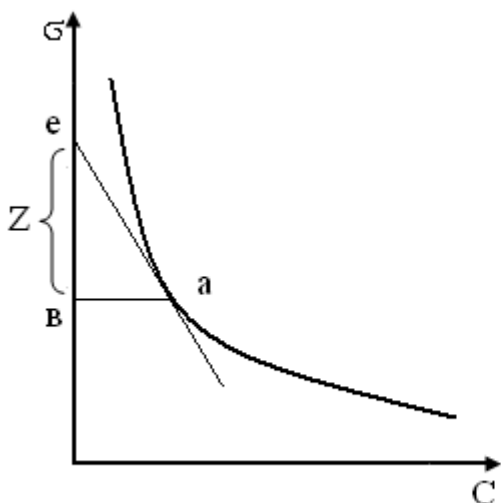


Рис. 2.2. Залежність поверхневого натягу від концентрації

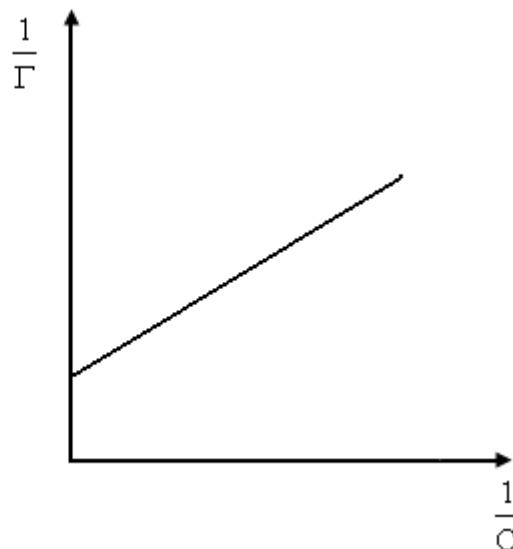


Рис. 2.3. Залежність $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C}\right)$

Завдання на самостійну роботу

За експериментальними даними, що отриманні при 298 К (табл.1), побудувати графік залежності поверхневого натягу масляної кислоти (σ) від концентрації (C). Визначити поверхневу активність та адсорбцію масляної кислоти на поверхні розділу розчин-повітря при концентрації C_x (табл.1.2).

Таблиця 1

Залежність поверхневого натягу розчину масляної кислоти від концентрації

$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	74,01	69,51	64,3	63,7	59,58	56,41	51,09	47,21	44,92	44,10
C , кмоль/м ³	0	0,021	0,050	0,06	0,104	0,160	0,246	0,350	0,450	0,489

Таблиця 1.2

Варіанти концентрацій кислоти, при яких визначається величина адсорбції

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_x , кмоль/м ³	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,12	0,14
№	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

$C_x,$ кмоль/м ³	0,16	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22	0,23	0,24	0,25	0,26
№	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$C_x,$ кмоль/м ³	0,27	0,28	0,30	0,32	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,40

Лабораторна робота № 2 (2 години)

Тема: «Адсорбції газів (рідини) на твердих та рідких адсорбентах»

Мета роботи. Вивчити адсорбцію CH_3COOH з водних розчинів на активованому вугіллі, побудувати ізотерму адсорбції, обчислити сталі рівняння Ленгмюра.

Основні теоретичні положення. Адсорбція – самочинний процес зміни концентрації одного з компонентів гетерогенної системи на поверхні поділу фаз.

Сполука, на поверхні якої відбувається адсорбція, називається адсорбентом. Сполука, яка адсорбується, називається адсорбтивом або адсорбатом.

Адсорбція виражається у моль/см² (г/г, моль/г). Величина адсорбції залежить від хімічної природи адсорбента і адсорбату, концентрації адсорбату, температури тощо.

В залежності від природи адсорбційних сил розрізняють фізичну і хімічну адсорбції.

Фізична адсорбція обумовлена міжмолекулярними силами Ван-дер-Ваальса. Ці сили слабкі, але далекодіючі. Фізична адсорбція характеризується полімолекулярним адсорбційним шаром, різною щільністю адсорбційного шару по товщині, малою теплотою адсорбції, великою оборотністю процесу. Молекули адсорбтиву зберігають поступовий рух. Величина адсорбції мало залежить від природи адсорбента і адсорбтиву.

Хімічна адсорбція обумовлена ненасиченими валентними силами поверхневих атомів адсорбента. Ці сили напівхімічні, міцні, але короткодійні. Адсорбція відбувається на активних центрах. Кожен активний центр, який уже адсорбував одну молекулу, стає не здатним до подальшої адсорбції. В результаті на поверхні адсорбента утворюється мономолекулярний адсорбційний шар. Атоми або молекули адсорбтиву зберігають коливальний рух. Хімічна адсорбція характеризується великою теплотою адсорбції, близькою до теплових ефектів хімічних реакцій.

Адсорбцію на межі поділу тверде тіло (активоване вугілля) – розчин кислоти вивчають за зміною концентрації оцтової кислоти в процесі адсорбції. Залежність молекулярної рівноважної адсорбції від концентрації адсорбату характеризується ізотермою адсорбції і для достатньо розведених розчинів описується рівнянням Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C},$$

де Γ – адсорбція (кількість молів кислоти, адсорбованих одним грамом активованого вугілля), моль/см², моль/г; Γ_{∞} – гранична адсорбція (кількість молів кислоти, що покриває один грам поверхні адсорбента щільним мономолекулярним шаром), моль/см², моль/г; C – рівноважна концентрація адсорбату у розчині, моль/дм³; K – константа адсорбційної рівноваги (стала рівняння Ленгмюра), дм³/моль.

Гранична адсорбція і константа адсорбційної рівноваги залежать від природи системи і не залежать від концентрації (тиску) адсорбтиву і температури.

Рівняння Ленгмюра може бути приведено до лінійної форми

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C}.$$

Використавши останнє, можна визначити графічно Γ_{∞} і K .

На величину адсорбції сильно впливає питома поверхня твердого адсорбента.

$$S_{\text{пит.}} = \frac{S}{m},$$

де $S_{\text{пит.}}$ – це поверхня 1г адсорбента, м²/г; S – сумарна поверхня даної маси адсорбента, м²; m – маса адсорбента, г.

Питома поверхня ефективного адсорбента становить 400 – 1000 м²/г.

Фізична адсорбція – процес екзотермічний і відповідно до рівняння ізобари – ізохори повинна зменшуватись при підвищенні температури. Вона протікає здебільшого при низьких температурах. Значне збільшення температури підвищує кінетичну енергію адсорбованих молекул, що сприяє зростанню можливості їх відриву від поверхні адсорбента. Завдяки цьому фізична адсорбція зменшується. При високих температурах зростає вірогідність протікання хімічної адсорбції, яка з ростом температури збільшується.

Лабораторне устаткування та реактиви. Терези, колби ємкістю 200см³ і 100см³, мірний циліндр ємкістю 50см³, бюретки ємкістю 50см³, мірні піпетки ємкістю 10см³, паперові фільтри, розчини оцтової кислоти різної концентрації, розчин гідроксиду натрію, розчин фенолфталеїну.

Порядок виконання роботи. У ряд колб (4 – 8) насипати попередньо зважене на терезах активоване вугілля (1 – 2г) і додати у кожну колбу по 50см³ розчину оцтової кислоти різних концентрацій. Колби щільно закрити та

струшувати через 5 – 6 хвилин протягом 45 – 60 хвилин для встановлення рівноваги між адсорбційним шаром та об'ємом розчину. Початкову концентрацію розчину кислоти встановити триразовим титруванням 10см³ розчину кислоти розчином NaOH (KOH) відомої концентрації у присутності фенолфталеїну. Після встановлення адсорбційної рівноваги в колбах, вугілля відокремити від розчину фільтруванням, а концентрацію розчинів кислоти після адсорбції визначити вказаним вище способом. Результати титрування занести в табл.1.1.

Таблиця 1.1

Експериментальні дані титрування

№ р-ну кислоти	Об'єм NaOH (KOH), витрачений на титрування 10см ³ кислоти, см ³							
	до адсорбції				після адсорбції			
	V ₁	V ₂	V ₃	V _{сер.}	V ₁	V ₂	V ₃	V _{сер.}
1								
...								
8								

Обробка експериментальних даних

1. За даними таблиці 1.1 визначити початкову концентрацію (C₀) розчинів оцтової кислоти та концентрацію їх після встановлення адсорбційної рівноваги (C) за рівнянням

$$C_{\text{к-ти}} \cdot V_{\text{к-ти}} = C_{\text{лугу}} \cdot V_{\text{лугу}}$$

2. Визначити адсорбцію кислоти для всіх її концентрацій за рівнянням

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{1000 \cdot m},$$

де Γ – адсорбція кислоти, моль/г; V – об'єм розчину кислоти, з якого відбувається адсорбція (50 см³); m – наважка активованого вугілля, г.

3. Обчислити величини 1/ Γ і 1/C. Одержані дані занести в табл.1.2.

Таблиця 1.2

Розрахункові дані

№ розчину кислоти	C ₀	C	C ₀ -C	Γ	1/ Γ	1/C
1						
...						
8						

4. Побудувати графік ізотерми адсорбції в координатах $\Gamma = f(C)$ (рис.1.1) та графік у координатах $1/\Gamma = f(1/C)$ (рис.1.2).

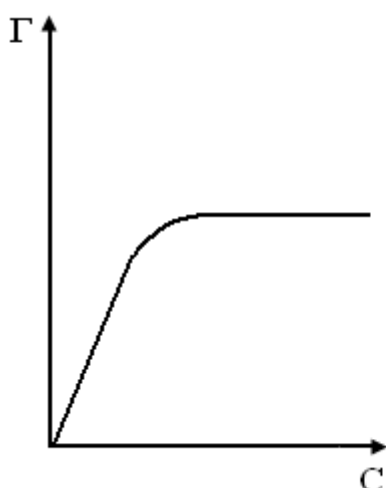


Рис. 1.1. Ізотерма адсорбції кислоти

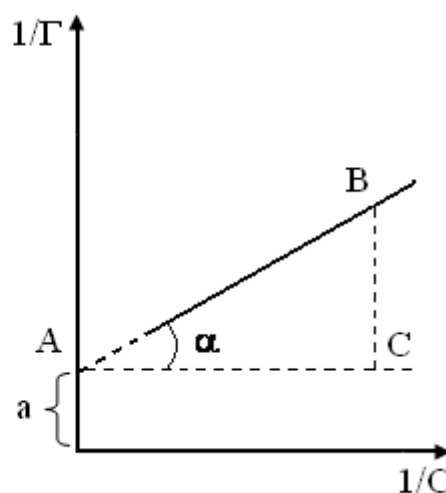


Рис. 1.2. Залежність $(1/\Gamma)$ від розведення кислоти $(1/C)$

З останнього графіка визначити граничну адсорбцію (Γ_∞) та сталу адсорбційної рівноваги (K) в рівнянні Ленгмюра, скористувавшись наступними рівняннями

$$\frac{1}{\Gamma_\infty} = \alpha, \quad \text{звідси } \Gamma_\infty = \frac{1}{\alpha};$$

$$\frac{1}{\Gamma_\infty \cdot K} = \text{tg}\alpha, \quad \text{звідси } K = \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot \text{tg}\alpha}; \quad \text{tg}\alpha = \frac{BC}{FC} = \frac{\frac{1}{\Gamma_2} - \frac{1}{\Gamma_1}}{\frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_1}}.$$

Завдання для самостійної роботи

За експериментальними даними (табл. 1) адсорбції адсорбтива на адсорбенті **графічним та математичним** методами визначити **константи** рівняння Ленгмюра, користуючись якими побудувати ізотерму адсорбції Ленгмюра. Знайти ступінь заповнення адсорбенту при заданій концентрації адсорбтива.

Таблиця 1

№		1	2	3	4	5	Концентрація
1	$C \cdot 10^2$, моль/л	3,0	6,0	7,5	9,0	-	$1,5 \cdot 10^{-2}$, кмоль/м ³
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	0,70	1,05	1,12	1,15	-	
2	$P \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	1,0	10,0	75,0	200,0	-	$0,5 \cdot 10^2$, Па
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	35,0	112,0	174,0	188,0	-	

3	$P \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	10,0	44,8	144,0	250,0	-	1,5·10 ² , Па
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	32,3	66,7	117,2	145,0	-	
4	$P \cdot 10^{-5}$, Н/м	1,9	5,88	12,06	16,82	-	1,5·атм
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	0,160	0,189	0,199	0,200	-	
5	$P \cdot 10^{-5}$, Н/м ²	1,62	3,44	6,70	10,13	-	1,25·10 ⁵ , Па
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	0,130	0,154	0,169	0,172	-	
6	$C \cdot 10^2$, моль/л	1,5	4,5	7,5	9,0	-	1,25·10 ⁻² , кмоль/м ³
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	0,40	1,05	1,18	1,20	-	
7	$P \cdot 10^{-5}$, Н/м ²	1,61	3,55	7,40	12,06	-	4,5·10 ² , кПа
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	0,150	0,183	0,191	0,199	-	
8	$P \cdot 10^{-2}$, Н/м	99	99,8	297,0	398,5	-	0,15·атм
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	32,0	91,0	107,3	108,0	-	
9	$P \cdot 10^{-2}$, Н/м	1,0	5,0	30,0	100,0	-	1,5·кН/м ²
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	35,0	86,0	152,0	178,0	-	
10	$C \cdot 10^{-2}$, моль/л	3,0	6,0	7,5	9,0	-	8·10 ⁻² ·кмоль/м ³
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	0,85	1,30	1,35	1,40	-	
11	$P \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	10,0	100,0	250,0	452,0	-	30 кПа
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	32,3	96,2	145,0	177,0	-	
12	$C \cdot 10^2$, моль/л	3,0	6,0	7,5	9,0	-	1,5·10 ⁻² ·кмоль/м ³
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	0,80	1,13	1,18	1,20	-	
13	$C \cdot 10^2$, моль/л	1,5	4,5	7,5	9,0	-	0,01·кмоль/м ³
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	0,52	1,13	1,35	1,40	-	
14	$P \cdot 10^{-2}$, Н/м	5,0	10,0	30,0	75,0	100,0	0,05·атм
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	86,0	112,0	152,0	174,0	178,0	
15	$P \cdot 10^{-2}$, Н/м	49,7	99,8	200,0	297,0	398,5	0,1·атм
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	70,0	91,0	102,0	107,3	108,0	
16	P , Н/м	373	680	1266	1733	4532	7,6 мм рт.ст.
	$\Gamma \cdot 10^6$, м ³ /кг	11,8	17,3	23,0	26,0	32,7	
17	$P \cdot 10^{-2}$, Н/м ²	9,9	49,7	99,8	200,0	297,0	10 ³ , Па
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	32,0	70,0	91,0	102,0	107,3	
18	C , моль/л	0,031	0,062	0,125	0,250	0,50	0,3·кмоль/м ³
	$\Gamma \cdot 10^3$, кг/кг	2,05	3,42	4,52	5,26	6,03	
19	$P \cdot 10^3$, Н/м ²	2,5	3,43	7,42	13,10	17,20	0,01 Па
	$\Gamma \cdot 10^4$, моль/г	1,68	2,27	4,47	6,97	8,19	
20	P , мм рт.ст.	100	300	500	600	700	7,6 мм рт.ст.
	$\Gamma \cdot 10^3$, моль/г	46,8	113,4	164,6	185,6	205,6	

Лабораторна робота № 3 (2 години)

Тема: «Вплив форми твердої речовини на визначення швидкості процесу»

Форма твердого вещества, вступающего в реакцию с жидкостью или газом, играет важную роль в определении скорости процесса. Если твердое вещество имеет форму пластинки или диска, то площадь поверхности в течение реакции будет неизменной, поэтому скорость реакции будет постоянной. При условии пренебрежения реакции на торцах. Если образец имеет форму цилиндра или шара, то по мере протекания реакции площадь поверхности и соответственно скорость реакции будет меняться.

Рассмотрим реакцию системы твердое тело – жидкость, например растворение металла в кислоте. Допустим, что концентрация кислоты остается постоянной в течение всей реакции, тогда

$$-\frac{dM}{d\tau} = kFC \quad (1)$$

где M - масса твердого тела в момент времени τ ; F – площадь его поверхности; C – концентрация кислоты; k - константа скорости.

Отрицательный знак показывает на убывании массы при растворении.

При изменении геометрии твердого тела получаются различные кинетические уравнения.

Плоский образец (пластинка).

Площадь поверхности F будет постоянна в течение всего процесса растворения:

$$-\int_{M_0}^M dM = kFC \int_0^{\tau} d\tau, \quad (2)$$

$$M_0 - M = kFC\tau \quad (3)$$

Следовательно, график зависимости $M_0 - M$ от τ должен быть прямой линией с наклоном равным kFC , из которого можно вычислить k .

Образец в форме шара.

Площадь поверхности будет убывать во времени:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dM}{d\tau} &= kFC \\ F &= 4\pi r^2 \\ M &= \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где r – радиус, а ρ - плотность.

Следовательно:

$$r = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{M}{\rho} \right)^{1/3} \quad \text{и} \quad F = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} M^{2/3},$$

$$-\frac{dM}{d\tau} = k4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} M^{2/3} C = k' M^{2/3},$$

$$-\int_{M_0}^M \frac{dM}{M^{2/3}} = k' \int_0^\tau d\tau,$$

$$3(M_0^{1/3} - M^{1/3}) = k' \tau \quad (5)$$

Следовательно, график зависимости $(M_0^{1/3} - M^{1/3})$ от τ или $M^{1/3}$ от τ должен быть прямой линией.

Образец в виде цилиндра или проволоки.

Пренебрегая реакцией на концах и считая длину цилиндра или проволоки $l = \text{const}$, получим следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dM}{d\tau} &= kFC \\ F &= 2\pi r l \\ M &= \pi r^2 l \rho \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Следовательно

$$r = \left(\frac{M}{\pi l \rho} \right)^{1/2}, \quad F = 2\pi l \left(\frac{M}{\pi l \rho} \right)^{1/2} = 2 \left(\frac{\pi l}{\rho} \right)^{1/2} M^{1/2},$$

$$-\frac{dM}{d\tau} = 2k \left(\frac{\pi l}{\rho} \right)^{1/2} M^{1/2} C = k' M^{1/2}, \quad -\int_{M_0}^M \frac{dM}{M^{1/2}} = k' \int_0^\tau d\tau,$$

$$2(M_0^{1/2} - M^{1/2}) = k' \tau \quad (7)$$

Следовательно, график зависимости $(M_0^{1/2} - M^{1/2})$ от τ или $M^{1/2}$ от τ должен быть прямой линией.

Образец в форме куба.

В этом случае используем уравнения:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dM}{d\tau} &= kFC \\ F &= 6r^2 \\ M &= r^3 \rho \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Следовательно:

$$\left. \begin{aligned} r &= \left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/3}, F = 6\left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}, \\ -\frac{dM}{d\tau} &= 6k \frac{M^{2/3}}{\rho^{2/3}} C = k' M^{2/3} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Получаем уравнение такое же, как для шара.

Уравнения скорости, выраженные в прореагировавших долях.

Прореагировавшая доля (степень превращения) твердого вещества задается выражением $\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0}$. Кинетические уравнения для образцов различной формы приведены ниже:

1. Шар

$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3},$$

$$\frac{r^3}{r_0^3} = 1 - \alpha, r = r_0(1 - \alpha)^{1/3}$$

Для расчетов используем уравнения (49). Получаем:

$$-\frac{dM}{d\tau} = 4\pi r^2 \frac{dr}{d\tau}, \quad -4\pi r^2 \frac{dr}{d\tau} = 4\pi r^2 kC,$$

$$-\int_{r_0}^r dr = \frac{kC}{\rho} \int_0^\tau d\tau, \quad r_0 - r = \frac{kC}{\rho} \tau, \quad r_0 - r_0(1 - \alpha)^{1/3} = \frac{kC}{\rho} \tau,$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{kC}{r_0 \rho} \tau \quad (10)$$

График зависимости $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от τ дает прямую линию.

2. Куб

$$\alpha = \frac{r_0^3 \rho - r^3 \rho}{r_0^3 \rho} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3}, \quad r = r_0 (1 - \alpha)^{1/3}$$

Для расчетов используем уравнение скорости (46). Получаем:

$$-\rho 3r^2 \frac{dr}{d\tau} = 6r^2 kC, \quad -\int_{r_0}^r dr = \frac{2kC}{\rho} \int_0^\tau d\tau,$$

$$r_0 - r = \frac{2kC}{\rho} \tau,$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{2kC}{r_0 \rho} \tau \quad (11)$$

Следовательно, график зависимости $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ от τ дает прямую линию.

3. Цилиндр.

$$\alpha = \frac{\pi r_0^2 l \rho - \pi r^2 l \rho}{\pi r_0^2 l \rho} = 1 - \frac{r^2}{r_0^2}, \quad r = r_0 (1 - \alpha)^{1/2}.$$

$$-\frac{dM}{d\tau} = kFC,$$

$$-2\pi r l \rho \frac{dr}{d\tau} = 2\pi r l kC, \quad -\int_{r_0}^r dr = \frac{kC}{\rho} \int_0^\tau d\tau, \quad r_0 - r = \frac{kC\tau}{r_0 \rho},$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = \frac{kC\tau}{r_0 \rho} \quad (12)$$

Следовательно, график зависимости $1 - (1 - \alpha)^{1/2}$ от τ дает прямую линию.