



Особо чистые вещества
Занятие 12 (подготовка к экзамену)
17.11.2020

Законы распределения

Большинство методов очистки основано на распределении примеси (микрокомпонента) между двумя фазами.

Известен ряд законов, описывающих равновесное распределение примесей в двухфазных системах.

Для равновесия жидкости с паром – это закон Генри-Дальтона.

Для случая равновесия двух жидкостей равновесие описывается законом Бертло-Нернста.

Для распределения примесей между жидкостью и кристаллами соответствующее правило было получено Хлопиным.

Закон Генри-Далтона

При некотором определенном давлении и постоянной температуре в жидкости растворяется определенное количество газа, зависящее также от свойств жидкости. При увеличении или уменьшении давления газовой атмосферы на жидкость с сохранением температуры увеличивается или уменьшается в таком же отношении количество растворенного газа.

Зависимость первоначально открыта Джозефом Генри, а затем распространена Джоном Далтоном на тот случай, когда газовая атмосфера состоит из двух или большего числа газов.

Растворимость газов зависит от полярности молекул газа и растворителя. Мерой полярности растворителя является его диэлектрическая проницаемость.

Закон Бертло-Нернста

Отношение концентраций каждой из имеющихся в системе форм вещества (каждого компонента) в сопряженных фазах при постоянных температуре и давлении – величина постоянная.

$$\frac{C_i^I}{C_i^{II}} = k_i$$

C_i^I и C_i^{II} – концентрации i -й формы в первой и второй фазах,

k_i – константа распределения.

Если отношение общей концентрации вещества в I-й фазе к концентрации отдельной его формы во II-й фазе не зависит от её доли во II-й фазе, то в I-й фазе вещество практически полностью находится в виде этой формы.

Конвекция

Конвекция – это явление переноса теплоты в жидкостях, или в газах, или сыпучих средах потоками вещества. Существует *естественная* конвекция, которая возникает в веществе самопроизвольно при его неравномерном нагревании в поле тяготения. При такой конвекции нижние слои вещества нагреваются, становятся легче и всплывают, а верхние слои, наоборот, остывают, становятся тяжелее и опускаются вниз. Затем процесс повторяется снова и снова. При определенных условиях процесс самоорганизуется в структуру отдельных вихрей и получается более или менее правильная решетка из конвекционных ячеек.

Возможна и *принудительная* конвекция, при которой перемещение вещества обусловлено действием каких-то внешних сил (насос, лопасти вентилятора) и которая применяется, когда естественная конвекция недостаточно эффективна.

Конвекция

Перемещение вещества, которое нагрето сильнее, происходит под действием архимедовой силы F_A относительно менее нагретого вещества.

$$F_A = \Delta\rho \cdot V ,$$

где $\Delta\rho$ – разность плотностей нагретого вещества и окружающей среды,

V – объем нагретого вещества.

Направление силы, а, следовательно, и конвекции для нагретых объемов вещества противоположно направлению силы тяжести. Конвекция приводит к выравниванию температуры.

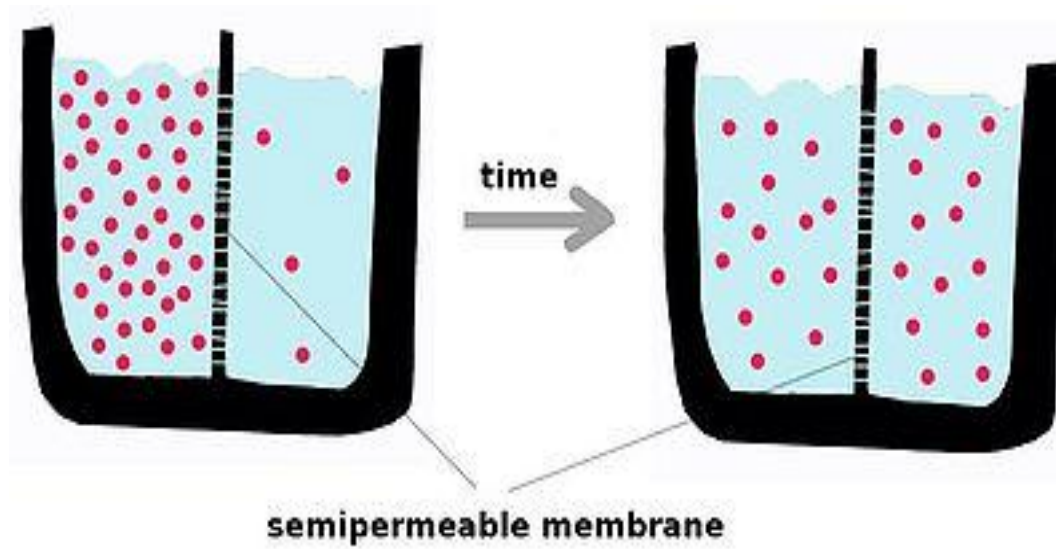
Диффузия

Диффузия – процесс переноса вещества или энергии из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией.

Все виды диффузии подчиняются общим законам: скорость диффузии пропорциональна площади поперечного сечения образца, а также разности концентраций, температур (или зарядов). Скорость диффузии пропорциональна параметру, характеризующему конкретный материал.

С точки зрения термодинамики движущим потенциалом любого процесса является рост энтропии. При постоянном давлении и температуре таким потенциалом является химический потенциал. Поток вещества пропорционален градиенту потенциала.

Диффузия



Диффузия

Закон Фика гласит, что диффузионный поток J пропорционален градиенту концентрации $grad\ c$ с коэффициентом пропорциональности, равном коэффициенту диффузии D . Для одномерной диффузии, когда концентрация изменяется только вдоль одного определенного направления x , **первый закон Фика** записывается в виде:

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}$$

Знак минус в выражении означает, что поток вещества направлен в сторону уменьшения концентрации.

Эффективный коэффициент распределения примесей

В реальных условиях фронт кристаллизации движется со скоростью большей, чем скорость диффузии примесей в расплаве. В этих неравновесных условиях связь между концентрациями примеси в твердой C_S и жидкой C_L фазах определяется с помощью *эффективного коэффициента распределения K* :

$$K = C_S/C_L,$$

где C_L — средняя концентрация примеси в расплаве.

Экспериментально определяемый коэффициент распределения является эффективным и количественная связь между $K_{эф}$ и K определяется выражением:

$$K_{эф} = \frac{K}{K + (1 - K) \exp\left(-\frac{V\delta}{D}\right)},$$

где V — скорость перемещения фронта кристаллизации;
 D — коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе; δ — толщина диффузионного слоя.

Эффективный коэффициент распределения

1. по диаграмме состояния – весьма приблизительно;
2. по касательным к линиям ликвидуса и солидуса;
3. по уравнению Ван-Лаара, если известна только линия ликвидуса*;
4. если в присутствии примеси температура плавления основного вещества понижается, то $\alpha < 1$, и наоборот;
5. $\alpha = 10 C_m$,

где C_m – максимальная растворимость примеси в твердом состоянии, в мол. долях.

Эффективный коэффициент распределения

***Уравнение Ван-Лаара:**

$$\ln C/C' = \Delta H_{\text{пл}}/R(1/T_2 - 1/T_1),$$

где C – концентрация основного вещества в жидкой фазе при температуре T₂;

C' – концентрация основного вещества в твердой фазе при температуре T₁;

ΔH_{пл} – теплота плавления основного вещества;

T₁ – температура плавления.