



**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.**

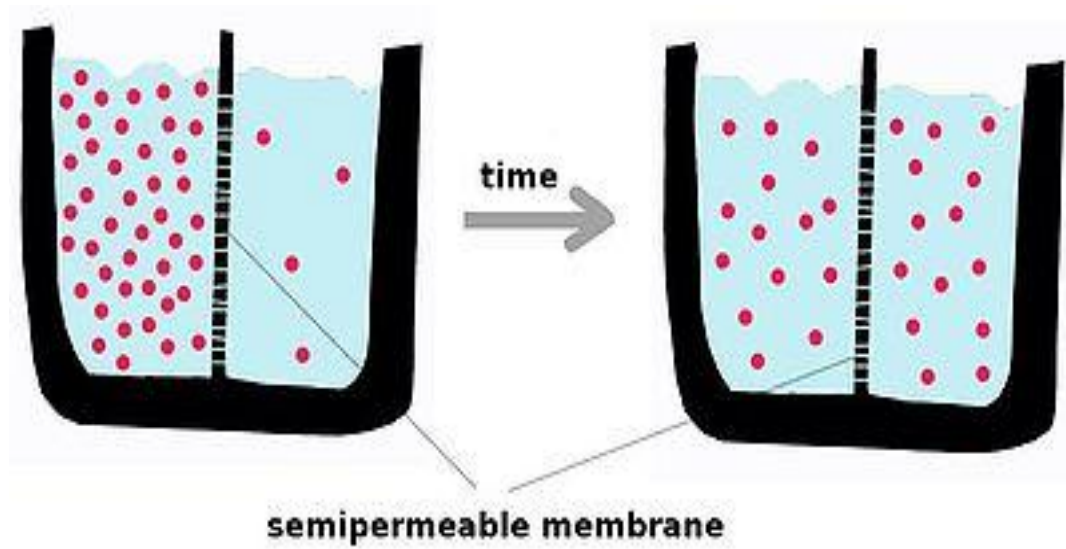
---

**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;  $\delta$ -  
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 T<sub>2</sub>;**

**C' – концентрация основного вещества в твердой фазе при температуре T<sub>1</sub>;**

**ΔH<sub>пл</sub> – теплота плавления основного вещества;**

**T<sub>1</sub> – температура плавления.**