

Краевой конкурс творческих работ учащихся
«Прикладные и фундаментальные вопросы математики»

Методические аспекты изучения математики

**Изучение процесса получения смешанных гидроксидов
металлов с целью получения на их основе сорбционных
материалов**

Ахматзянова Диана Равиловна,

11 кл., МБОУ «Лицей №1» г. Перми,

Бахирева Ольга Ивановна, к.х.н.,

доцент,

Леонтьева Галина Васильевна, д.х.н.,

профессор

Пермь. 2012.

Оглавление

Введение...

Глава 1. Литературный обзор...

§1 Гидроксиды как класс соединений.

1.1 Физические свойства гидроксидов.

1.2 Химические свойства.

1.3 Получение гидроксидов металлов.

1.4 Нахождение в природе.

§2 Химия очистки сточных вод.

2.1 Анализ сточных вод.

2.2 Обработка непромышленных и промышленных сточных вод.

2.3 Методы очистки сточных вод.

§3 Области применения амфотерных гидроксидов как неорганических ионообменников и сорбентов.

§4 Сорбционные свойства различных гидроксидов.

Глава 2. Теоретический анализ...

§1 Термодинамическая оценка возможности протекания химических реакций.

§2 Расчеты.

§3 Выводы.

Глава 3. Экспериментальная часть. Очистка сточной воды, содержащей хромат- ионы

§1 Синтез сорбентов для извлечения хромат-ионов из сточных вод.

§2 Выполнение работы.

§3 Наблюдения.

§4 Расчеты.

Заключение...

Список используемой литературы

Введение.

В настоящее время многие страны мира переживают экологический кризис. Главная причина этого кризиса — не бурное развитие науки и техники, а несовершенство технологии, так как основная часть технологических процессов сложилась в условиях полного пренебрежения к окружающей среде.

Выбросы промышленных предприятий, энергетических систем и транспорта в атмосферу, водоемы и недра, достигли таких размеров, что в ряде районов земного шара уровни загрязнений

значительно превышают допустимые санитарные нормы. Особую опасность представляет загрязнение водного бассейна, так как вода используется для питья. Вода, покрывающая 70% поверхности Земли, становится одним из дефицитных природных продуктов. Главная причина истощения водных ресурсов — сброс неочищенных промышленных и сельскохозяйственных стоков в общие источники чистой воды. Сброс делает непригодным к потреблению в тысячу раз большее количество воды, чем безвозвратное промышленное ее использование.

В настоящее время ужесточаются требования к предельно допустимым концентрациям (ПДК) вредных веществ, поступающих в водные объекты со сточными водами.

Современные методы обеззараживания воды от патогенных микроорганизмов недостаточно эффективны из-за высокой устойчивости вирусов и бактерий к действию физико-химических факторов (окисление, хлорирование, УФ-облучение, обработка электрическим или магнитным полями и др.) и селекции устойчивых штаммов микроорганизмов.

Весьма перспективным для очистки различных сред является применение сорбционных материалов. Под сорбционной очисткой воды понимают сорбцию (концентрирование) веществ на поверхности или в объеме пор твердого или жидкого материала. Тело, на поверхности которого происходит сорбция, называют сорбционным материалом или сорбентом, вещество, которое сорбируется, — сорбируемым веществом.

Выделяют несколько видов сорбционных процессов. Абсорбция — поглощение вещества из газовой фазы всем объемом жидкого сорбента. Адсорбция — поглощение вещества поверхностным слоем сорбента. Поглощение вещества из газовой фазы всем объемом твердого тела или расплава называется окклюзией. Извлечение из жидкости какого-либо компонента другой жидкостью называется экстракцией. При сорбции паров пористыми телами может происходить капиллярная конденсация.

Удаление сорбированного вещества с поверхности или из объема сорбента называется десорбцией. Сорбционные материалы способны эффективно инактивировать патогенную микрофлору за счет поверхностной адсорбции клеток вследствие различных межмолекулярных и ионных взаимодействий с белковыми группировками, входящими в состав клеточных стенок оболочек, мембранных структур бактерий (электростатические, Ван-дер-ваальсовские, образование водородных связей, хемосорбция и т.д.).

Целью настоящей работы является синтез и исследование свойств сорбционных материалов на основе смешанных гидроксидов металлов. В связи с выбранной целью необходимо, прежде всего, иметь представление об этом классе неорганических соединений и их основных свойствах.

Глава 1. Литературный обзор.

§1 Гидроксиды как класс соединений.

Гидроксиды, неорганические соединения металлов общей формулы $M(OH)_n$, где n -степень окисления металла M . При $n > 2$ существуют *орто*- и *мета*-формы гидроксидов. Орто-гидроксиды переходят в мета-форму при отщеплении молекул воды.

По растворимости в воде основания делят на щелочи (растворимые в воде основания) и нерастворимые в воде основания. Гидроксиды щелочных, щелочноземельных металлов и $Tl(I)$ (таллий) называют щелочами. По кислотности, которая определяется числом ионов OH^- , образующихся при полной диссоциации, или количеству ступеней диссоциации, основания подразделяют на однокислотные и многокислотные. Однокислотным является, например, основание KOH . Среди многокислотных оснований различают двухкислотные (например, $Sn(OH)_2$), трехкислотные ($Fe(OH)_3$) и четырехкислотные ($Th(OH)_4$).

Выделяют группу гидроксидов, которые проявляют химическую двойственность. Они взаимодействуют как с основаниями, так и с кислотами. Это амфотерные гидроксиды.

Таблица 1 - Амфотерные гидроксиды.

Амфотерный гидроксид (основная и кислотная форма)	Кислотный остаток и его валентность	Комплексный ион
$Zn(OH)_2 / H_2ZnO_2$	ZnO_2 (II)	$[Zn(OH)_4]^{2-}$
$Al(OH)_3 / HAlO_2$	AlO_2 (I)	$[Al(OH)_4]^-$, $[Al(OH)_6]^{3-}$
$Be(OH)_2 / H_2BeO_2$	BeO_2 (II)	$[Be(OH)_4]^{2-}$
$Sn(OH)_2 / H_2SnO_2$	SnO_2 (II)	$[Sn(OH)_4]^{2-}$
$Pb(OH)_2 / H_2PbO_2$	PbO_2 (II)	$[Pb(OH)_4]^{2-}$
$Fe(OH)_3 / HFeO_2$	FeO_2 (I)	$[Fe(OH)_4]^-$, $[Fe(OH)_6]^{3-}$
$Cr(OH)_3 / HCrO_2$	CrO_2 (I)	$[Cr(OH)_4]^-$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$

1.1 Физические свойства гидроксидов.

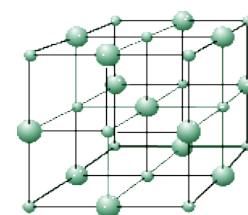
Основания - твердые вещества различных цветов и различной растворимости в воде. Все гидроксиды щелочных металлов – бесцветные гигроскопичные вещества, легко расплывающиеся на воздухе, очень хорошо растворимы в воде и этаноле, при переходе от LiOH к CsOH растворимость увеличивается. Гидроксиды остальных металлов мало растворимы и часто выделяются из водного раствора в виде гелей переменного состава, содержащих молекулы воды. Гидроксиды обладают высокой температурой плавления, кипения. Их растворы проводят ток, тугоплавки и нелетучи.

Таблица 1 - Физические свойства гидроксидов щелочных металлов.

Свойство	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Плотность, кг/м ³	1430	2130	2040	3200	3670
Температура плавления, °С	462	320	410	301	272
Температура кипения, °С	≈ 925	1378	1320	-	-
Растворимость в воде, г/100 г Н ₂ О при 15°С	12	42	107	180	386

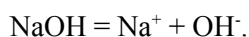
Гидроксиды вещества с ионной связью. Кристаллическая решетка у таких соединений ионная, то есть в узлах решетки находятся ионы, соединенные электростатическими силами. Связи между ионами в кристалле прочные и устойчивые.

Рис. 1



1.2 Химические свойства.

Щелочи при растворении в воде подвергаются электролитической диссоциации с образованием гидратированных ионов OH⁻ и аквакатионов металла:



В концентрированных неводных растворах гидроксидов щелочных металлов возможно образование ионных пар, например (K + *OH⁻), с включением в их состав молекул растворителя.

Гидроксиды щелочных металлов устойчивы к нагреванию (плавятся без разложения). Гидроксиды щелочно-земельных и тяжелых металлов обычно легко разлагаются. Исключение составляет Ba(OH)₂, у которого $t_{\text{разл}}$ достаточно высока (примерно 1000 °С).

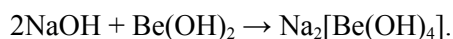
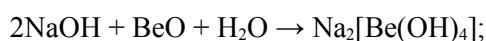
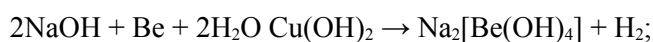


ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

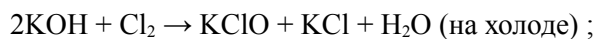
Таблица 2 - Температуры разложения некоторых гидроксидов металлов

Гидроксид	$t_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	Гидроксид	$t_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	Гидроксид	$t_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$
LiOH	925	Cd(OH) ₂	130	Au(OH) ₃	150
Be(OH) ₂	130	Pb(OH) ₂	145	Al(OH) ₃	>300
Ca(OH) ₂	580	Fe(OH) ₂	150	Fe(OH) ₃	500
Sr(OH) ₂	535	Zn(OH) ₂	125	Bi(OH) ₃	100
Ba(OH) ₂	1000	Ni(OH) ₂	230	In(OH) ₃	150

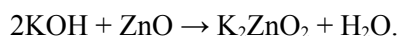
Водные растворы гидроксидов при взаимодействии с амфотерными металлами, их оксидами и гидроксидами образуют гидроксикомплексы:



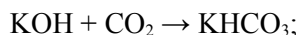
Реагируют с галогенами:



В расплавленном состоянии взаимодействуют с амфотерными металлами и их оксидами:



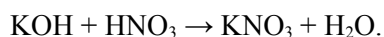
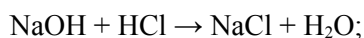
Реагируют с оксидами неметаллов:



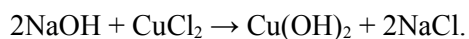
Водные растворы и расплавы гидроксидов реагируют с бором и кремнием, их оксидами и кислотами:



Важнейшим химическим свойством основных и кислотных гидроксидов является их взаимодействие их между собой с образованием солей (*реакция нейтрализации*, или *солеобразования*), например:

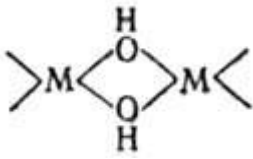


Вступают в обменные реакции с солями:

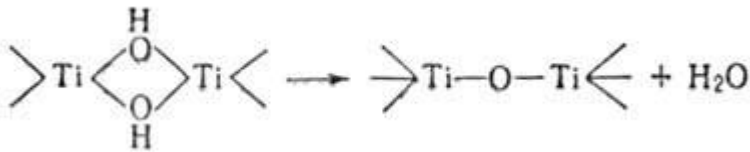


ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Гидроксиды многих металлов, особенно элементов IVб группы периодической системы, склонны к поликонденсации в результате процесса оляции-образования мостиковых групп ОН. При этом гидроксиды превращаются в сложные нестехиометрические соединения - многоядерные гидроксоаквакомплексы, содержащие ,например, такие фрагменты:



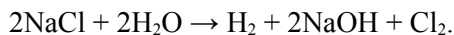
Образованию этих соединений способствует повышение температуры, концентрации раствора и водородного показателя (рН). При старении осадка многоядерных гидроксоаквакомплексов, гидроксогруппы необратимо превращаются в оксогруппы (процесс оксоляции, например:



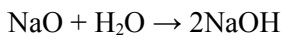
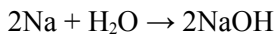
Многие гидроксиды и их водные растворы поглощают CO_2 из воздуха с образованием карбонатов. Гидроксиды Cu(I) , Ag(I) , Au(I) разлагаются на воду и оксид в процессе их образования.

1.3 Получение гидроксидов металлов.

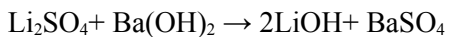
Гидроксиды щелочных металлов получают: электролизом водных растворов солей, чаще всего хлоридов:



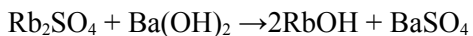
Взаимодействием щелочных и щелочно-земельных металлов или их оксидов с водой:



Иногда по обменным реакциям, например:



Гидроксиды остальных металлов получают по обменным реакциям с солями.



1.4 Нахождение в природе.

Гидроксиды встречаются в природе в виде минералов, например гидраргиллита Al(OH)_3 , брусита Mg(OH)_2 . Среди органических веществ также известны гидроксиды, например тетраалкиламмоний, гидроксиды $(\text{NR}_4)\text{OH}$, где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; они хорошо растворимы в воде относятся к классу оснований.

§2 Химия очистки сточных вод.

2.1 Анализ сточных вод.

Сточные воды представляют собой сложные гетерогенные смеси, содержащие примеси органического и минерального происхождения, которые находятся в растворенном и нерастворенном состоянии.

Существуют промышленные и бытовые сточные воды. Они поддаются почти полному биологическому разрушению, так как все примеси, содержащиеся в воде, имеют органическую природу. Конечно, непромышленные сточные воды могут содержать и другие материалы, но они легко отделяются на очистных станциях.

Промышленные сточные воды могут не разрушаться биологическим путем. Большинство отходов являются ядами для микроорганизмов, разлагающих непромышленные отходы, поэтому обработка промышленных и бытовых стоков осуществляется отдельно.

Сточные воды характеризуются следующими признаками:

- Мутность (в международных единицах);
- Содержание суспендированных твердых веществ (в млн-1);
- Общее содержание растворенных веществ (в млн-1);
- Кислотность (в единицах pH);
- Концентрация растворенного кислорода (в млн-1); определяется по количеству выделившегося йода при взаимодействии с гидроксидом и КJ; йод титруют с тиосульфатом.
- «Перманганатная» проба, характеризующая концентрацию нестабильных органических веществ в миллионных долях кислорода. К пробе добавляют определенный объем подкисленного 0,01н раствора $KMnO_4$, затем приливают избыток и оттитровывают 0,01н раствором $KMnO_4$;
- Биохимическая потребность в кислороде (БПК), характеризующая биологически разлагающихся веществ в сточных водах (в млн-1). Проба и холостая проба перемешиваются на воздухе и выдерживаются в течение 5 дней, после чего количество кислорода определяют иодометрией;
- Химическая потребность в кислороде (ХПК), характеризующая общее количество органических веществ, содержащихся в образце (в млн-1);

$C_nH_mO_x$ орг

При проведении анализа пробу сточных вод обрабатывают горячим кислым раствором бихромата калия; избыток бихромата титруют раствором

- Продолжительность индукционного периода процесса ферментации. К пробе добавляют метиленовый голубой и определяют время (в ч) до исчезновения цвета.

2.2 Обработка непромышленных и промышленных сточных вод.

Если количество сточных вод и содержания в них примесей невелико, для их очистки вполне достаточно естественных процессов — седиментации и бактериального окисления. При сбросе же больших количеств сточных вод недостаточно естественных процессов, поэтому становится необходимой предварительная очистка вод.

Процессы обработки сточных вод можно разделить на три вида:

Первичная обработка — из сточных вод удаляются крупные частицы твердых веществ, при этом в жидкой фазе остаются коллоидные и растворенные вещества;

Вторичная обработка — с помощью биохимических процессов из сточных вод удаляется основная масса органических веществ; после вторичной обработки сточные воды можно сбрасывать в море или реки, где природные биохимические процессы завершают очистку.

Третичная обработка — после вторичной обработки сточные воды используются для получения питьевой воды.

2.3 Методы очистки сточных вод.

Все существующие методы очистки сточных вод классифицируются на 7 групп:

1) *Механические методы*

К данным методам относятся отстаивание, фильтрование, разделение в поле центробежных сил (центрифугирование). Они позволяют осветлить сточные воды, удалить примеси, а так же разделить неоднородные системы (жидкость — твердое тело).

2) *Химические методы*

Основанными методами химической очистки сточных вод являются нейтрализация и окисление. Из методов нейтрализации наиболее распространен метод известкования, к методам окисления относятся в основном хлорирование и озонирование.

3) *Коагуляционные и флотационные методы*

Очистка сточных вод от основных видов загрязняющих компонентов может быть осуществлена отстаиванием. Для ускорения процессов отстаивания используется метод коагуляции с применением специальных реагентов — коагуляторов, и метод флотации растворенным воздухом, диспергированным воздухом и электрофлотации.

4) *Мембранные методы*

К перспективным методам очистки сточных вод относятся такие мембранные методы, как электродиализ, диализ, обратный осмос. Они являются по существу методами деминерализации, так как позволяют снизить общую засоленность и получить обогащенный раствор.

5) *Методы деминерализации сточных вод*

В некоторых случаях для создания систем водооборота необходимо уменьшить в них солесодержание, то есть вывести из системы часть солей. К методам деминерализации относятся дистилляция, вымораживание, экстракция, обратный осмос.

6) *Биологические методы*

Методы, основанные на способности микроорганизмов окислять сложные органические вещества до конечных продуктов — углекислоты и воды.

7) Ионообменные методы

Этим методам уделяется в последнее время большое внимание при решении ряда задач, связанных с выделением ценных или токсичных компонентов из природных вод, с очисткой сточных вод промышленных предприятий от вредных примесей.

В сравнении с использованием других методов применение метода ионного обмена для очистки промышленных сточных вод имеет ряд преимуществ:

- 1) С помощью его можно достичь любой глубины очистки.
- 2) В отличие от широко используемых хлорирования и известкования ионный обмен принадлежит к «безреагентным» методам, то есть в результате очистки может быть значительно снижен общий солевой состав сточных вод.
- 3) Метод обеспечивает утилизацию компонентов, от которых проводится очистка. В ряде случаев ценность извлекаемых компонентов, например золота, серебра, палладия, компенсирует расходы на очистку.

Традиционными ионообменными материалами, которые нашли практическое значение в процессах очистки, являются органические ионообменные смолы, активированные угли, алюмосиликатные сорбенты. Дополнительные возможности использования ионообменных методов в промышленности открываются в связи с использованием неорганических сорбентов.

§3 Области применения амфотерных гидроксидов как неорганических ионообменников и сорбентов.

Ионообменные материалы, как органические, так и неорганические, делят на две группы: катионообменные и анионообменные. Например, неорганический ионообменник на основе гидроксидов некоторых металлов (общая формула его $M(OH)_n$, где $n = 2, 3$ и большее количество гидроксид-ионов) является анионообменником (анионитом), так как обладает способностью обменивать отрицательно заряженные ионы — анионы.

Если ионообменник обменивает катионы, т.е. положительно заряженные ионы, то его называют катионообменником (катионитом).

Важнейшими характеристиками неорганических ионообменников, как и других ионообменных материалов, являются полная обменная емкость (ПОЕ) и динамическая обменная емкость (ДОЕ), определяемые количеством миллиграммов или миллиграмм-молей поглощенного вещества на 1 грамм ионообменника (мг/г, мг-моль/г). Полное насыщение ионообменника наступает при равенстве концентраций извлекаемого вещества в исходном растворе и в фильтрате. ДОЕ характеризует количество поглощенного вещества до проскока его в фильтрат.

Характерной особенностью многих ионообменных процессов является их обратимость, т.е. возможность проведения реакции в обратном направлении, что и лежит в основе регенерации ионообменников. Это свойство ионообменников позволяет использовать их в многократно повторяющихся циклах сорбции — десорбции.

Исследование сорбции электролитов на гидроксидах имеет большое значение для различных областей науки: ионного обмена, радиохимии, хроматографии, катализа, неорганической химии, геохимии, почвоведения. Большинство амфотерных гидроксидов представляет собой амфотерные иониты (амфолиты), характеризующиеся как катионо- так и анионообменными свойствами. Широкое применение в качестве ионообменников и сорбентов получили гидроксиды алюминия, железа, циркония, олова, урана и других металлов.

Следует заметить, что неорганические ионообменники имеют ряд преимуществ перед синтетическими смолами. В то время как последние в большинстве случаев разрушаются в растворах при температурах выше 150°, а также изменяют емкость, избирательность и скорость обмена при высоких дозах ионизирующего излучения (более рентген), неорганические ионообменники, в частности амфотерные гидроксиды, в большинстве случаев устойчивы к действию повышенных температур и ионизирующего излучения. Синтез неорганических ионообменников типа амфотерных гидроксидов отличается простотой, и их стоимость на единицу емкости в большинстве случаев значительно ниже стоимости неорганических смол. При использовании неорганических ионообменников для очистки и дезактивации различных промышленных растворов и сточных вод часто не требуется регенерации ионообменника, и его однократное использование дает эффективные результаты и экономически оправдано.

Такие неорганические ионообменники, как гидроксиды циркония и урана, характеризуются высокой избирательной способностью и позволяют на колонках длиной в несколько сантиметров производить четкое разделение элементов одной и той же группы периодической системы.

Кроме ионообменной сорбции амфотерные гидроксиды обладают способностью к химической и молекулярной сорбции.

Свойствами амфолитов обладают также некоторые гидроксиды, которые обычно не проявляют амфотерных свойств.

Основной недостаток рассматриваемых ионообменников состоит в том, что в большинстве случаев их емкость ниже емкости синтетических смол. Кроме того многие амфотерные гидроксиды растворяются в крепких растворах кислот и щелочей, что делает невозможным применение их при значительном изменении концентрации водородных ионов. Однако если ионообменник представляет собой полимер сетчатой структуры, то он практически устойчив в любом диапазоне pH.

Следует указать и на другие возможности использования сорбционных и ионообменных свойств гидроксидов металлов.

Ионообменная сорбция катионов и анионов, а также химическая сорбция на амфотерных гидроксидах, может служить методом изменения микрохимического состава поверхности окисных катализаторов и быть использована для регулировки каталитических свойств.

§4 Сорбционные свойства различных гидроксидов.

Гидроксид алюминия изучался в работах многих исследователей. Никольский, показал, что в зависимости от pH среды может быть как катионообменником (щелочная среда), так и анионообменником (кислая среда). В определенном диапазоне pH гидроксид алюминия может работать как амфотерный ионообменник.

На структуру и сорбционные свойства гидроксида алюминия большое влияние оказывают условия приготовления данного сорбента. Так, гидроксид алюминия в момент образования состоит из амфотерных частиц и является весьма активным сорбентом. В процессе старения происходят уплотнение и кристаллизация геля с уменьшением активной поверхности и сорбционной емкости.

Большое количество работ посвящено сорбции ионов на гидроксидах железа. По данным Вознесенского и других, природа и механизм сорбции многозарядных ионов на гидроксидах железа иные, чем у ионов щелочных и щелочноземельных металлов. В то время как сорбция многозарядных катионов (иттрия, церия, прометрия, рутения) происходит в значительной степени по всему объему осадка (внутренняя сорбция), ионы щелочноземельных металлов (стронция, кальция) сорбируются только на поверхности осадка (адсорбция). Десорбцию щелочноземельных элементов с гидроксида железа осуществить сравнительно легко, а многовалентных элементов — трудно.

Условия осаждения и получения гидроксида железа оказывают решающее влияние на его структуру и сорбционную емкость. По данным Краузе, первоначально частицы гидроксида железа имеют структуру

При полимеризации эти молекулы образуют комплексы из 40 — 50 атомов железа. В дальнейшем эти аморфные шарообразные частицы гидроксида железа уплотняются и кристаллизуются.

Из исследований, посвященных сорбции катионов на гидроксидах железа, следует, что гидроксид железа, в зависимости от наличия тех или иных примесей концентрации электролитов и pH раствора, может обладать как катионо-, так и анионообменными свойствами.

Интерес представляют ионообменники на основе циркония. Они характеризуются значительной емкостью (порядка одного миллиграмм-эквивалента на грамм), что соответствует двум миллиграмм-эквивалентам на кубический сантиметр насыпного веса.

Иониты на основе циркония обладают исключительной избирательностью сорбции, что дает возможность на колонке длиной в несколько сантиметров, четко разделять элементы одной и той же группы периодической системы. Такие иониты имеют структуру трехмерного сетчатого полимера, в большинстве случаев устойчивого к действию кислот, щелочей, повышенной температуры и радиации. Поэтому этим перспективным ионообменникам посвящено значительное количество работ.

В нейтральных и кислых средах чистый гидроксид циркония действует, в основном, как анионообменник. Согласно данным Мерца, в щелочных растворах гидроксид циркония способен к катионному обмену.

При обработке гидроксида циркония фосфорной кислотой, катионообменная емкость сорбента увеличивается.

§1 Термодинамическая оценка возможности протекания химических реакций.

Химическая термодинамика позволяет ответить на следующие вопросы:

- 1) Возможна ли химическая реакция
- 2) Если возможна, то, в каком направлении она пойдет
- 3) Каков предел протекания реакции (определяет, когда наступит химическое равновесие в системе)
- 4) Какой является реакция по тепловому эффекту (экзо- или эндотермической). Тепловой эффект реакции – количество выделенной или поглощенной теплоты в расчете на образование 1 моль вещества при получении их из простых веществ.
- 5) Позволяет определить устойчивость соединений

Введем понятие системы.

Система — тела или совокупность тел, взаимодействующих между собой, выделенные из окружающей среды. Системы бывают гомогенными или гетерогенными. Гомогенная система — однородная, не имеющая физического раздела. Все части системы имеют одинаковые свойства.

Гетерогенная система — неоднородная, имеющая физические границы раздела. Однородная часть гетерогенной системы называется фазой. В разных фазах системы разные свойства.

Свойства, характеризующие систему, называются параметрами.

Процесс — это любое изменение параметра.

Энтальпия системы это параметр, который одновременно учитывает изменение внутренней энергии системы и совершение системой работы, т.е. характеризующий теплосодержание системы. Стандартные энтальпии образования веществ величины относительные, поэтому стандартные энтальпии образования простых веществ приняты равными нулю.

Если окружающая среда совершает работу над системой, внутренняя энергия вводится в систему, принимает положительное значение. Наоборот, если принимает отрицательное значение, система посылает энергию в окружающую среду.

Энтальпию химической реакции можно вычислить по формуле:

Т Е Р М О Д И Н А М И К А

В большинстве реакций с отрицательным значением ΔG , процесс протекает самопроизвольно, но не всегда. Поэтому для характеристики системы одного параметра недостаточно.

Энтропия системы обобщенный термодинамический параметр, характеризующий степень упорядоченности или беспорядка системы, степень вероятности состояния системы. Вероятность протекания реакции зависит от меры беспорядка в системе. Наиболее высокую величину

(S) имеют газы, наиболее низкую твердые вещества. Энтропию химической реакции можно вычислить по формуле:

Энтропия системы увеличивается в следующих случаях:

- 1) Повышение температуры в системе
- 2) При фазовых переходах веществ: ТВ. → ЖИД., ЖИД. → ГАЗ.
- 3) Увеличение молекул в системе
- 4) Процесс диссоциации
- 5) Процесс растворения
- 6) Процесс испарения
- 7) Процесс распада сложного вещества

Процесс никогда не идет в сторону уменьшения энтропии. Реакции, в ходе которых энтропия увеличивается, в большинстве случаев спонтанны, но не всегда.

Для суммарного эффекта вводится понятие энергии Гиббса, которое одновременно учитывает ΔG и (S) .

Свободная энергия Гиббса термодинамическая функция, характеризующая изменение в системе при протекании в ней избрано изотермического процесса. Остаток энергии в системе, которой она может распорядиться. Для того чтобы охарактеризовать направление процесса необходимо найти изменение энергии Гиббса.

Принципиальным условием протекания реакции является $G \neq 0$. Если $G < 0$, то реакция идет самопроизвольно в прямом направлении. При $G = 0$ в системе устанавливается химическое равновесие.

Температура реакции рассчитывается по формуле:

Тепловой эффект реакции можно рассчитать с помощью закона Гесса. Закон гласит тепловой эффект реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное.

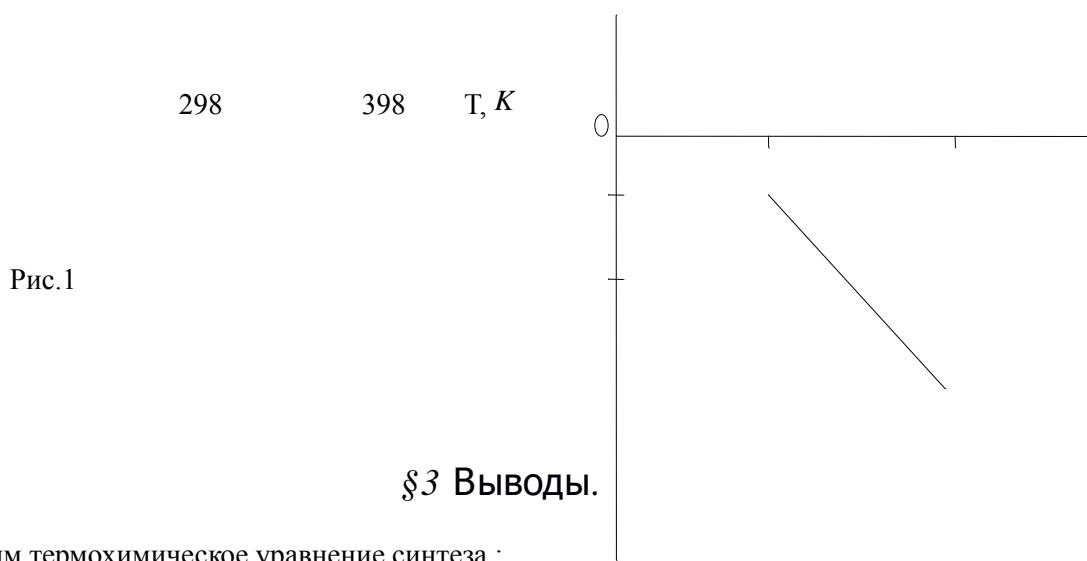
В качестве примера для расчетов возьмем реакцию образования неорганического анионита марки МНГ, состав его по основным компонентам выражается формулой .

В таблице приведены стандартные энтальпий и энтропий веществ, участвующих в реакции.

Название вещества	кДж/моль	Дж/моль·к
	-461,96	-456,01
	-220,94	-157,30
	-64,0	-64,4
	-543,0	79,9

ТЕРМОДИНАМИКА

Процесс образования неорганического анионита марки МНГ описывается уравнением реакции:



В результате протекания реакции теплосодержание системы увеличивается, из окружающей среды поглощается 323, 72 кДж теплоты. Идет эндотермическая реакция.

В результате протекания реакции беспорядок в системе увеличивается.

Качественная оценка знака.

,потому что образовалось твердое вещество. Качественная оценка не совпадает с количественной.

Так как $\Delta G \neq 0$, процесс образования неорганического анионита марки МНГ возможен. Энергия в системе в результате реакции уменьшается, значит, система переходит в более устойчивое состояние. В такой системе процесс идет в прямом направлении.

Глава 3. Экспериментальная часть. Очистка сточной воды, содержащей хромат-ионы.

§1 Синтез сорбентов для извлечения хромат-ионов из сточных вод.

В сточных водах промышленных предприятий могут содержаться токсичные компоненты, например ионы хрома Cr(VI), которые являются канцерогенным веществом. Так, в процессе нанесения гальваническим методом покрытий из хрома на металлические поверхности образуются сточные воды, содержащие ионы хрома Cr(VI).

Предельно допустимая концентрация хромат-иона для объектов санитарно-бытового водопользования составляет 0,05 мг/л.

Необходимость извлечения хромат-ионов из сточных вод обусловлена двумя основными причинами: во-первых, обезвреживанием сточных вод от токсичного элемента, а во-вторых, использованием извлеченного хрома и его соединений в промышленности.

Созданные на основе гидроксидов металлов ионообменные материалы позволяют осуществить глубокую очистку стоков от токсичных анионов.

Известны способы получения ионообменников для извлечения хрома из сточных вод с целью их обезвреживания и утилизации ценного металла. Гидроксидный сорбент готовят на основе системы. Сущность получения заключена в следующем:

Пример 1. Готовят для раствора:

Первый — 51,7 г, 2,1 г в 2,5 дм³ воды.

Второй — 22,3 г NaOH в 2 дм³ воды. Растворы при непрерывном перемешивании одновременно сливают в реакционный сосуд, pH жидкой фазы 10-11. Коагулят отмывают на фильтре двумя порциями воды, отфильтровывают и наносят на противень слоем толщиной 4-6 мм, сушат при температуре 105°C в течение 6 ч. Высушенный материал декриптируют в воде и выдерживают в течение 1-2 суток. Затем воду заменяют последовательно 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 М растворами NaOH и в каждом из них материал выдерживают в течение 4 ч. основную фракцию материала составляют частицы 0,25-0,70 мм. Состав готового ионообменника выражается формулой .

Т Е Р М О Д И Н А М И К А

Пример 2. Готовят два раствора:

Первый содержит 50 г, 4,9 г в 2,5 дм³ воды.

Второй - 22,5 г NaOH в 2 дм³ воды. Далее аналогично способу, описанному в примере 1. Состав готового ионообменника выражается формулой .

Пример 3. Готовят два раствора.

Состав первого раствора: 26,6 г, 35 г в 2,5 дм³ воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Второй — 27,7 г NaOH в 2,0 дм³ воды. Далее аналогично примеру 1. Состав готового ионообменника выражается формулой .

В настоящее время в практике очистки хромсодержащих сточных вод применяется несколько методов: электрохимический, биохимический, реагентный, ионообменный. Выбор способа очистки определяется экономической целесообразностью и зависит от состава и свойств очищаемого раствора, требований предъявляемых к раствору при его дальнейшем использовании. Однако из всех названных методов, используемых для глубокой очистки сточных вод, лучшим является ионный обмен, который осуществляют в аппаратах, называемых ионообменными колоннами (небольшие по размеру колонки).

При пропускании раствора, содержащего хромат-ионы через слой неорганического анионообменника происходит реакция обмена:

Хромат-ионы вытесняют гидроксид-ионы из состава анионообменника, сами переходят в его состав и остаются в колонке. При этом в воду, проходящую через анионообменник, выделяется эквивалентное количество гидроксильных ионов.

§2 Выполнение работы.

Технология получения неорганических ионообменников различных марок разработана на кафедре общей и неорганической химии Пермского национального исследовательского политехнического университета.

В лабораторном практикуме предлагается провести испытания некоторых ионообменников при очистке сточных вод от хромат-ионов.

В качестве ионообменника используется неорганический анионит марки МНГ, полученный из отходов производства, состав его по основным компонентам выражается формулой .

Поглощение ионов на данном анионите протекает согласно уравнению реакции.

Через ионообменную колонку, заполненную анионитом марки МНГ в количестве 5г, пропускали раствор, содержащий хромат-ионы, со скоростью 1-2 капли в секунду. Отобрали две пробы по 50 мл раствора в каждой пробе.

При отборе проб следили за появлением в фильтрате иона. Для их обнаружения использовали метод осаждения. Для выбора реагента-осадителя воспользовались справочными материалами. Выписав значение ПР. (произведения растворимости) для всех хроматов, получили следующие данные:

Произведение растворимости

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$$1,8 \cdot 10^{-14}$$

$$2,0 \cdot 10^{-9}$$

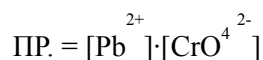
$$1,6 \cdot 10^{-10}$$

$$1,2 \cdot 10^{-12}$$

В роли реагента-осадителя выбрали растворимую соль свинца, т.к. продукт осаждения является наименее растворимой солью. Осаждение ионов протекает согласно уравнению реакции.

После обнаружения следов в фильтрате хромат-иона процесс отбора прекратили. Чтобы оценить эффективность очистки сточных вод, определили остаточную концентрацию хромат-ионов.

Нерастворимое соединение диссоциирует следующим образом:



Обозначим концентрацию хромат-ионов за X . Следовательно, концентрация ионов $\text{Pb}^{2+} = X$.

$$\text{ПР.} = X \cdot X = X^2$$

Моль/л

г/л

мг/л

Очевидно, что концентрация ионов в растворе меньше ПДК, следовательно, сорбционные материалы на основе смешанных гидроксидов металлов качественно очищают сточные воды от токсичных ионов.

$$\text{ПДК} = 0,05 \text{ мг/л};$$

$$\text{ПР.} = 1,554 \cdot 10^{-2} \text{ мг/л};$$

$$\text{ПДК} > \text{ПР.}$$

§3 Наблюдения.

Полученную пробу №1 смешали с нитратом свинца, при этом осадка не образовалось. Стеклопалочкой те же растворы нанесли на фильтровальную бумагу, цвет бумаги не изменился. Для сравнения смешали хромат натрия с нитратом свинца, образовался ярко-желтый осадок, что говорит о наличии хромат-ионов в растворе. Когда смешали раствор пробы №2 с нитратом свинца, образовался осадок желтого цвета.

§4 Расчеты.

Все полученные данные занесли в таблицу. Рассчитали количество поглощенного хромат-иона (А):

где C_1 — концентрация ионов в исходном растворе, мг/л;

C_2 — концентрация ионов в пробе, мг/л;

V — объем пробы, мл.

Рассчитали значение динамической обменной емкости анионообменника

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

где $A_1 + A_2$ — суммарное количество поглощенных анионитом ионов, мг;

m — количество анионита в колонке, г;

Номер пробы	V пробы, мл	$C_{исх}$	$C_{пробы}$	A, мг	ДОЕ, мг/г
		мг/л			
1	49	60	0	2,94	1,176
2	49	60	$1,554 \cdot 10^{-2}$	2,939	

Учитывая, что концентрация ионов в реальных растворах промышленных предприятий колеблется в широких пределах, рассчитали, сколько литров сточной воды гальванического производства, содержащей 12 мг/л ионов, можно очистить, используя 1 кг анионита марки МНГ. Значение ДОЕ приняли то, которое вычислено по результатам эксперимента.

$$1 \text{ кг} = 1000 \text{ г.}$$

$$A = \text{ДОЕ} \cdot m = 1,176 \cdot 1000 = 1176 \text{ мг}$$

$$V = \frac{A}{C} = \frac{1176}{12} = 98000 \text{ мл} = 98 \text{ л.}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заключение.

Синтез неорганических сорбентов является актуальной задачей, так как они высокоселективны к ионам тяжелых металлов. Гидроксиды являются перспективными сорбентами вследствие их высокой устойчивости, простоты изготовления, более низкой стоимости на единицу сорбционной ёмкости, чем синтетические смолы. Использование новых типов модифицированных сорбентов на основе гидроксидов металлов открывает широкие возможности для поиска новых, более эффективных методов извлечения загрязнителей природных и сточных вод. Основным недостатком рассматриваемых ионообменников состоит в том, что в большинстве случаев их ёмкость ниже ёмкости синтетических смол.

С использованием сорбционного материала на основе гидроксидов в работе был рассмотрен процесс очистки сточных вод на примере хромат-ионов. Аналогичным образом сорбционные материалы на основе гидроксидов способны обезвреживать сточные воды от других токсичных элементов, например, арсенат-ионов.

Используя теорию термодинамики, было доказано, что сорбенты на основе гидроксидов легко образуются уже в стандартных условиях.

Качественная оценка наличия хромат-ионов в полученных пробах показала, что:

Концентрация ионов в первой пробе очень мала, $C \rightarrow 0$;

Концентрация ионов во второй пробе больше величины равновесной концентрации, однако, меньше величины ПДК.

Таким образом, стало очевидно, что использование ионообменного метода для очистки сточных вод абсолютно оправдано.

Исходя из экспериментальных данных, было рассчитано, что 1 кг анионообменника марки МНГ достаточно для очистки 100 л воды до уровня ПДК с исходной концентрацией 12 мг/л присутствующей в сточных водах предприятий.

Список используемой литературы

- 1) Егоров Е.В., Жаброва Г.М. Закономерности сорбции ионного обмена на амфотерных окисях и гидроксидах//Успехи химии 1961. Вып.6. С. 764-772.

- 2) Вольхин. В. В., Соколова М.М., Томчук Т.К., Черепанова Л.Г. Химические процессы в экологии: Метод. указания к лабораторной работе по курсу «Общая химия». Перм. гос. техн. ун-т. Пермь. 1995. 14 с.

- 3) Хомченко. Г.П. Пособие по химии для поступающих в вузы.— 4-е изд. Испр. И доп. — М.:РИА «Новая волна»: Издатель Умеренков. 2008. 480 с.