

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

1

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра Прикладной химии

А.М. Орлова, Е.А. Петрова

Химия силикатов

Учебное пособие

Москва 2009

А.М. Орлова, Е.А. Петрова

Химия силикатов: Учебное пособие, М.: МГСУ, 2009, 56с.

Пособие составлено для выполнения лабораторных работ по курсу химии силикатов. Опыты знакомят с химическими свойствами и строением соединений кремния.

В соответствии со спецификой специальности 2906 «Производство строительных изделий и конструкций», опыты подобраны таким образом, чтобы в большей степени отразить реакции, используемые для определения различных соединений кремния, изучить свойства силикатов, фазовые равновесия в силикатных системах, термохимические процессы, а также химические процессы в силикатных производствах.

Каждому разделу курса предпосланы краткие теоретические сведения по механизмам наиболее важных типов химических реакций, что способствует более глубокому усвоению материала.

Инструкция по охране труда для студентов при работе в лабораториях кафедры «Прикладная химия»

1. Общие требования безопасности.

1.1. Запрещается работать в лаборатории в отсутствие преподавателя или лаборанта.

1.2. Все процедуры при выполнении работ (отмеривание реактивов, их переливание, нагревание и т.д.) должны проводиться только на своем рабочем месте или под тягой.

1.3. Категорически запрещается подключать неизвестные приборы к лабораторным розеткам.

1.4. Запрещается переносить включенные приборы.

2. Требования безопасности перед началом работы.

2.1. Студент должен быть информирован о содержании предстоящей работы и знать ее методические особенности.

2.2. Лабораторный журнал (тетрадь) должен быть заранее оформлен.

2.3 Наблюдения и выводы заносить в форме отчета в лабораторный журнал, записи вести так, чтобы они кратко и логично описывали работу, используемые приборы и реактивы. Отчет должен содержать:

а) цель работы в целом и каждого отдельного опыта (это могут быть получение вещества, исследование его свойств и др.; необходимо до проведения опыта уяснить его цель, смысл, а если это не ясно, обратиться к преподавателю);

б) конкретные экспериментальные наблюдения (изменение цвета, выделение газа, выпадение осадка или, наоборот, его растворение; при изменении окраски быть внимательным и учиться характеризовать оттенки цвета – розовый, малиновый, кроваво-красный, бледно-красный, темно-вишневый, и др.)

в) объяснение опыта, экспериментальных наблюдений;

г) уравнения реакций;

д) необходимые формулы и расчеты (с указанием единиц измерения);

е) выводы.

Отчет должен быть написан аккуратно, иметь заголовки (тема лабораторной работы) и дату.

2.3. Химическая посуда должна быть чистой, т.к. различные примеси могут изменить ход химических процессов.

3. Требования безопасности во время работы

3.1. Необходимо соблюдать большую осторожность при работе с кислотами, щелочами, солями тяжелых металлов, а также с такими веществами, как бромная вода, фенол и др. Следует остерегаться попадания указанных реактивов на кожу, одежду и внутрь организма.

3.2. Нагревая жидкость в пробирке или колбе, сосуд надо держать держателем и следить за тем, чтобы отверстие было направлено в сторону от себя и соседей по работе. При нагревании сначала необходимо прогреть всю пробирку (сосуд).

3.3. Перенося сосуды с горячей жидкостью, надо держать их двумя руками – одной за дно, другой за горловину, используя при этом полотенце во избежание ожогов.

3.4. При переливании жидкостей необходимо пользоваться воронкой, поставленной в кольцо штатива над сосудом приемником.

3.5. Набирать в пипетку растворы химических веществ обязательно резиновой грушей (за исключением органических растворителей).

3.6. Реактивами пользоваться следующим образом: сухое вещество брать шпателем, жидкие реактивы – капельницей; наливая раствор из склянки, держать склянку этикеткой к ладони (чтобы капли раствора не повредили надпись); избыток взятого вещества не ссыпать и не сливать обратно, а удалять в санитарную склянку; все работы с вредными веществами проводить в вытяжном шкафу; остатки неагрессивных реактивов и продукты их взаимодействия после разбавления выливать (жидкие) в канализацию или выбрасывать (твердые) в отведенные места.

3.7. Соблюдать максимальную осторожность, все опыты с токсичными и летучими веществами, упаривание растворов проводить только в вытяжном шкафу.

3.8. При обращении с неизвестными или недостаточно изученными веществами проявлять повышенную осторожность. Ни в коем случае нельзя пробовать вещество на вкус.

Не использовать для опытов вещества из склянок и банок без этикеток и с неразборчивыми надписями.

3.9. При приготовлении растворов серной кислоты нужно лить кислоту в воду, а не наоборот (вследствие сильного местного разогревания возможно разбрызгивание концентрированной кислоты). Пользоваться толстостенной склянкой или фарфоровой посудой.

3.10. Запрещается брать вещества из лаборатории домой.

3.11. В целях противопожарной безопасности рекомендуется тушить горящую спиртовку крышечкой-колпачком (не дуть), уметь пользоваться асбестом, песком и огнетушителем.

4. Требования безопасности в аварийных ситуациях

4.1. При необходимости уметь пользоваться содержимым аптечки, согласно инструкции оказать первую помощь при ожогах и отравлениях.

4.2. Первая медицинская помощь

Первая медицинская помощь при ожогах

Ожоги огнем, паром, горячими предметами:

а) первой степени (краснота)

б) второй степени (пузыри)

в) третьей степени (разрушение тканей)

а) Наложить вату, смоченную этиловым спиртом, повторить наложение со смачиванием;

б) обработать, как при ожоге первой степени, а затем 3–5%-м раствором KMnO_4 или 5%-м раствором танина;

в) покрыть рану стерильной повязкой и вызвать врача

Ожоги кислотами (серной, азотной, фосфорной), хлором или бромом.

Промыть ожог большим количеством воды, затем 5%-м раствором NaHCO_3 (раствор пищевой соды).

Ожоги щелочами

Промыть обильно водой, а затем 1 – 2 % раствором уксусной кислоты.

4.3. При ожогах глаз кислотами и щелочами промыть их тотчас под струей воды и обратиться к врачу.

4.4. При порезах стеклом рану продезинфицировать раствором KMnO_4 или спиртом, смазать йодом и перевязать бинтом. После оказания первой помощи пострадавшего направить к врачу.

5. Требования безопасности по окончании работы

5.1. После завершения эксперимента рабочее место необходимо привести в порядок.

5.2. Все реактивы необходимо убрать .

5.3. Грязную посуду следует вымыть сразу же после окончания работы.

Лабораторные работы по дисциплине «Химия в строительстве» предусматривают оформление графиков, отражающих зависимость измеряемых величин от различных параметров.

Правила построения графиков

При построении графиков необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. Графики строятся карандашом на миллиметровой бумаге и вклеиваются в лабораторный журнал (тетрадь). Все надписи в графике делаются ручкой.

2. Начало координат должно совпадать с крупной клеткой миллиметровой бумаги.

3. На оси абсцисс откладываются значения независимой переменной, а на оси ординат – зависимой переменной. На каждой оси указываются измеряемые величины или найденные величины и единицы, в которых они измеряются.

4. Масштаб графика выбирается таким образом, чтобы координаты любой точки можно было найти без дополнительных уточнений масштаба.

5. Нанесенные на график экспериментальные точки обводятся кружком или помечаются крестиком. По экспериментальным точкам строится **плавная усредняющая кривая**, при этом некоторые из точек могут выпадать. Недопустимо проводить ломаную кривую, охватывающую все точки. Линия графика должна быть тонкой, но отчетливо видимой, занимать все поле чертежа. Для этого оси X и Y должны начинаться не с нуля, а с ближайшего округленного значения откладываемой величины, и оканчиваться ближайшим наибольшим значением.

6. Масштабы следует выбирать так, чтобы кривая была наклонена к оси абсцисс примерно под углом 45° .

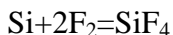
7. В некоторых опытах получаются величины, имеющие значения не целых чисел, например, $4,3 \cdot 10^{-3}$ и т.п., в таких случаях следует брать масштаб целых чисел или в крайнем случае учесть десятые доли.

Тема. Кремний и его свойства. Соединения кремния.

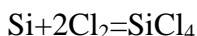
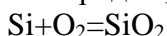
Химические свойства кремния

Кремний является неметаллом. Поскольку у атома кремния на внешнем энергетическом уровне находится 4

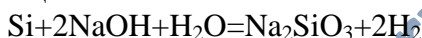
электрона, то для него характерна степень окисления как -4, так и +4. Кремний при обычных условиях довольно инертен, что объясняется прочностью его кристаллической решетки. При комнатной температуре он непосредственно соединяется только с фтором:



При нагревании аморфный кремний легко соединяется с кислородом, галогенами и серой:



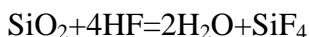
Кремний во всех своих формах легко реагирует с едкими щелочами:



Соединения кремния и их химические свойства.

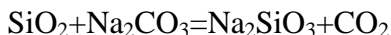
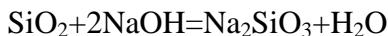
Наиболее устойчивым и распространенным соединением кремния с кислородом является его двуокись SiO_2 . Кремнезем в виде различных песков широко используется в силикатной промышленности и в строительстве. Землистые формы аморфного кремнезема - инфузорная земля, диатомит, трепел имеют пористое строение, поэтому они обладают повышенной химической активностью, являются хорошими адсорбентами.

Двуокись кремния - чрезвычайно устойчивое соединение. В воде при обычных условиях она практически нерастворима; из кислот на нее действует только плавиковая кислота HF :

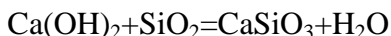


Эта реакция используется при травлении стекла.

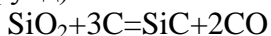
При сплавлении оксида кремния (IV) с твердыми щелочами, основными оксидами и карбонатами образуются соли кремниевой кислоты:



Аморфный кремнезём может вступать в химическое взаимодействие со щелочами и гашёной известью (Ca(OH)_2) уже на холоду. На этом основано использование этих материалов в качестве гидравлических добавок в цементах. Имеющаяся в цементе известь взаимодействует с аморфным кремнезёмом с образованием силикатов кальция:

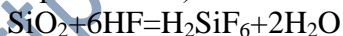


При накаливании в электрической печи смеси песка и кокса, взятых в определённом соотношении, получается соединение кремния с углеродом – карбид кремния SiC (карборунд):



Применение его разнообразно и связано с его высокой твёрдостью и огнеупорностью. На его основе производят плиты для сооружения полов, платформ и переходов в метро и на вокзалах. Из порошка карборунда изготавливают шлифовальные круги бруски.

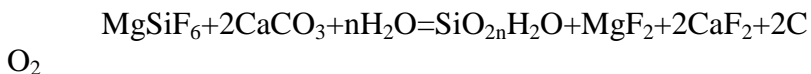
При действии водной плавиковой кислоты на кремнезём образуется кремнефтористоводородная кислота (гексафторокремниевая):



Соли кремнефтористоводородной кислоты – фторосиликаты (кремнефториды) разлагаются едкими и углекислыми щелочами. Фторосиликат натрия (Na_2SiF_6) применяется в производстве стекол, глазурей, эмалей. Он используется также как ускоритель твердения в производстве кислотоупорных замазок на основе растворимого стекла.

Водорастворимые фторосиликаты называют флюатами, их используют в строительстве для закрепления и предохранения от разрушения различных природных и ис-

кусственных камней, главным образом известняков и мрамора. Такой способ защиты называется флюатированием. В качестве флюатов чаще всего применяют фторосиликаты магния и алюминия:

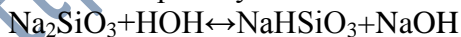


Образующиеся труднорастворимые фториды кальция и магния и гель кремниевой кислоты закупоривают поры защищаемого материала и создают на его поверхности плотный, высокопрочный слой, предохраняющий от влияния внешней среды.

Диоксид кремния – кислотный оксид и ему соответствуют слабые малорастворимые в воде кремниевые кислоты. Их можно представить общей формулой $n\text{SiO}_{2m}\text{H}_2\text{O}$.

Метакремниевая кислота (H_2SiO_3) легко образует пересыщенные растворы, в которых она постепенно полимеризуется и переходит в коллоидное состояние. В отсутствии стабилизаторов золь кремниевой кислоты переходит в гель. При его высушивании образуются пористые продукты (силикагель), применяемые в качестве осушителей и адсорбентов.

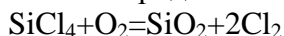
Соли кремниевых кислот – силикаты – в большинстве своём нерастворимы в воде; растворимы только силикаты натрия и калия (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3). Все силикаты подвергаются гидролизу:



Благодаря внешнему сходству со стеклом и растворимости в воде они получили название растворимого стекла. Растворимое стекло в виде водных растворов, называемых жидким стеклом, применяется для изготовления кислотоупорного цемента и бетона, для керосинонепроницаемых штукатурок по бетону, для пропитывания тканей,

для приготовления огнезащитных красок по дереву, для химического укрепления слабых грунтов.

Оптические волокна изготавливают из кварцевого стекла, которое должно быть особо чистым, в нём число атомов железа и меди не должно превышать соотношения 1:1010. Такое стекло получают взаимодействием хлорида кремния с кислородом:



Волокно, имеющее толщину человеческого волоса, окружается защитной оболочкой из кремния или органического полимера. Оптические волокна используются для телевизионных программ, телефонных разговоров, выходных данных компьютеров и других приборов.

Большое значение в наши дни приобрели кремнийорганические соединения, прежде всего полимерные. Это теплостойкий и морозоустойчивый силиконовый каучук, кремнийорганические лаки. Кремний не обладает такой токсичностью, как мышьяк, ртуть или плутоний, что обуславливает применение кремнийорганических полимеров в косметике, медицине и протезировании.

Лабораторная работа 1. Изучение химических свойств кремния.

Цель работы – изучение химических свойств кремния и его соединений.

Опыт 1. Получение кремниевой кислоты.

(работать под тягой)

а) В пробирку наливают 3 мл концентрированной соляной кислоты (HCl) и 3 мл 10%-ного раствора силиката натрия (растворимого стекла Na_2SiO_3) и перемешивают стеклянной палочкой. Получается коллоидный раствор-золь кремниевой кислоты.

Содержимое пробирки нагревают, при этом происходит коагуляция золя и выделяется студенистый осадок геля кремниевой кислоты.

б) В две пробирки наливают по 3 мл 10%-ного раствора силиката натрия и в одну пробирку добавляют раствор хлорида аммония (NH_4Cl), а через раствор в другой пробирке пропускают очищенный от брызг соляной кислоты диоксид углерода (CO_2) из аппарата Кипа. Образуется студенистый осадок.

Запишите химические уравнения реакций, протекающих в данном опыте, сделайте вывод о свойствах кремниевой кислоты.

Опыт 2. Выщелачивание стекла.

В ступку вносят несколько небольших кусочков стекла, немного воды, тщательно растирают стекло в порошок и переносят его в пробирку. Приливают несколько капель раствора фенолфталеина. Наблюдают изменение окраски индикатора.

Объясните изменение окраски индикатора, запишите химические уравнения гидролиза.

Опыт 3. Изучение свойств тетрахлорида кремния.

(Работать под тягой) Открывают пробку склянки, в которой находится SiCl_4 . Что наблюдается? Стекланную палочку опускают в концентрированный водный раствор аммиака и подносят её к отверстию склянки с SiCl_4 . Что наблюдается?

Объясните наблюдаемые явления. Запишите уравнение химической реакции, наблюдаемой во второй части опыта.

Опыт 4. Получение труднорастворимых солей кремниевой кислоты.

Налить в пробирки по 5 мл растворов солей кальция, свинца, меди и добавить в каждую по 5 мл раствора силиката натрия.

Запишите химические уравнения реакций, цвет образовавшихся труднорастворимых соединений.

Тема. Свойства силикатов. Адсорбция.

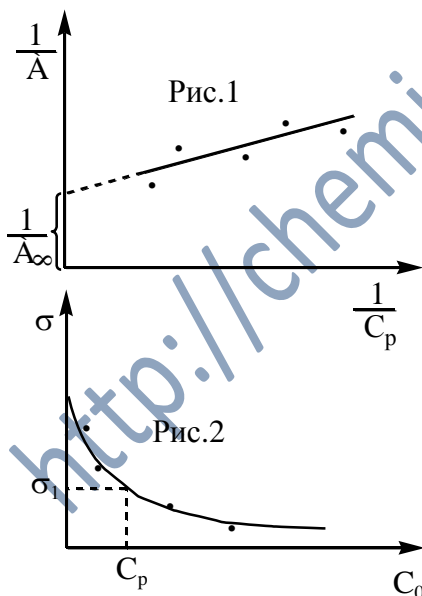
Адсорбция – концентрирование молекул вещества на границе раздела фаз. Причиной адсорбции является избыточная энергия поверхности, обусловленная ненасыщенностью силового поля поверхностных молекул. Адсорбирующая поверхность называется адсорбентом. Твердые адсорбенты неоднородны, имеют выступы, впадины, поры, микроканалы и т.п. эти участки обладают наибольшей энергией и называются активными центрами поверхности, где преимущественно и осуществляется адсорбция. Жидкая поверхность однородна, а величина ее избыточной энергии равна произведению поверхностного натяжения σ на площадь поверхности s .

Снижение поверхностной энергии – процесс самопроизвольный и осуществляется у твердых тел за счет физической адсорбции, у жидкостей – либо сокращением поверхности, либо понижением поверхностного натяжения за счет адсорбции так называемых поверхностно – активных веществ (ПАВ). Наличие у таких веществ одновременно гидрофильных и гидрофобных групп атомов позволяет им ориентироваться на поверхности соответствующим образом и понижать величину поверхностного натяжения.

Удельной поверхностью адсорбента называется поверхность 1г вещества, на которой происходит адсорбция. Каолинит является неполярной фазой, на поверхности которой изоамиловый спирт $C_5H_{11}OH$ адсорбируется неполярным

радикалом (углеводородной частью), заполняя активные центры поверхности. Это заполнение соответствует величине адсорбции, определяемой экспериментально по изменению поверхностного натяжения в системах каолинит – спирт – вода. Адсорбция всей поверхностью каолинита называется предельной адсорбцией и в реальных условиях неосуществима. Поэтому величина предельной адсорбции определяется расчетным путем, с использованием соответствующего графика.

Удельная поверхность S рассчитывается по формуле $S = A_{\infty} \cdot N_A \cdot s_0$ (1), где A_{∞} – величина предельной адсорбции, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро, $s_0 = 29,5 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2$ – площадь молекулы изоамилового спирта.



Расчет величины A_{∞} производится из графической зависимости $\frac{1}{A} - \frac{1}{C_{\text{равн}}}$, где A – вели-

чина адсорбции при установившемся равновесии, а $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация изоамилового спирта, установившаяся в системе

каолинит – спирт – вода после адсорбции части молекул спирта на каолините. Величина реальной адсорбции (A) молекул спирта на активных центрах поверхности каоли-

нита рассчитывается по формуле:
$$A = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot V}{1000 \cdot m}$$

(2),

где C_0 - исходная концентрация спирта в смесях с водой (см. таблицу 1); V – объем смеси, m - навеска каолинита. Величина C равн. определяется из графика зависимости поверхностного натяжения σ от исходной концентрации C_0 . Величина σ определяется экспериментально для систем спирт – вода, где спирт понижает поверхностное натяжение воды, являясь поверхностно-активным веществом (ПАВ). В системах уголь – спирт – вода после адсорбции части молекул спирта на угле также измеряется величина поверхностного натяжения σ_1 (таблица 2). На имеющемся графике зависимости σ от C_0 , полученном до проведения адсорбции, откладывается величина σ_1 , полученная после процесса адсорбции спирта на каолините. Через эту точку параллельно оси абсцисс проводится прямая до пересечения с линией зависимости σ от C_0 . из этой точки пересечения опускается перпендикуляр на ось абсцисс, на которой и отсчитывается значение равновесной концентрации C_p изоамилового спирта после адсорбции (см. график 2). Все экспериментальные и расчетные данные сведены в таблице 2.

Лабораторная работа 2. Изучение адсорбционной способности глинистых минералов.

Цель работы: определение площади удельной поверхности каолинита по адсорбции изоамилового спирта.

Перед Вами два ряда колбочек, по четыре в каждом ряду. В колбочках первого ряда необходимо приготовить с помощью мерных цилиндров смеси изоамилового спирта и дистиллированной воды в указанных соотношениях (табл.1)

Таблица 1

О бъем изоами- лового спирта, мл	100	50	30	20
О бъем во- ды, мл	-	50	70	80
Ко нцентра- ция изо- амилово- го спир- та, моль/л	0,3 0	0,1 5	0,0 9	0,0 6
N N	1	2	3	4

Объем каждой смеси в сумме составляет 100 мл. С помощью мерного цилиндра половину этого объема (50 мл) перенести в соответствующую колбочку второго ряда. В каждую колбу второго ряда поместить по 1г каолинита, на котором и будет происходить адсорбция молекул изоамилового спирта в течение одного часа и при периодическом помешивании смесей, после чего в системах наступит адсорбционное равновесие и устанавливается равновесная концентрация молекул спирта, т.е. оставшаяся после адсорбции на угле части молекул.

Пока проходит процесс адсорбции в колбах второго ряда, в смесях первого ряда определите величины поверхностного натяжения σ . Перед Вами прибор, состоящий из

манометра и двух стеклянных сосудов, соединенных между собой.

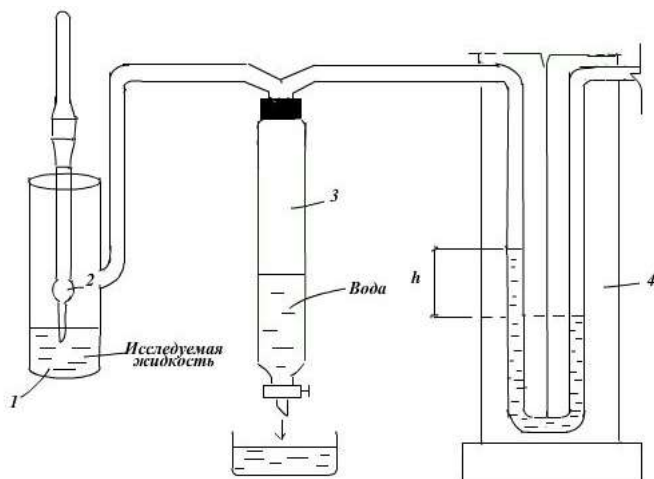


Рис.3 прибор Ребиндера

В сосуд 1, в котором находится капилляр (2), поместить исследуемую жидкость в таком объеме, чтобы капилляр погружался в нее не более чем на 1-2мм. В сосуд 3 налить из стакана водопроводную воду, закрыть пробкой, после чего, приоткрыв кран сосуда, медленно откапывать воду в стакан. При этом в приборе создается небольшое разрежение и атмосферное давление проталкивает через поверхность жидкости пузырек воздуха. При этом на манометре отмечается перепад давления, фиксируемый величиной h , разностью положений столбиков окрашенной жидкости.

Необходимо определить величину перепада h сначала для дистиллированной воды, затем для жидкостей первого ряда, начиная с № 4, где больше воды, затем № 3, 2, и 1, по мере увеличения концентрации спирта.

Далее необходимо рассчитать величины поверхностного натяжения растворов по соотношению:

$$\frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_x} = \frac{h_{\text{H}_2\text{O}}}{h_x} \quad (3)$$

где $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,6$ дин/см² - поверхностное натяжение воды;

σ_x - поверхностное натяжение исследуемого раствора;

h , мм – величина перепада давления на манометре.

Полученные экспериментальные и расчетные данные сведите в таблицу 2:

Таблица 2

Исходная концентрация изоамилового спирта, моль/л	h, мм	σ	h1	$\sigma 1$	Cp	A
0						
0,06						
0,09						
0,15						
0,30						

После работы с растворами первого ряда заполняются два столбца таблицы под обозначениями h и σ .

Растворы второго ряда (с каолинитом) по истечении часа адсорбции отфильтровать и определить для каждого величину поверхностного натяжения, начиная с № 1, где концентрация спирта минимальна (чтобы не мыть капилляр). Результаты измерений занесите в таблицу под обо-

значениями h_1 и σ_1 . построить на миллиметровке график зависимости σ от CO . Откладывая на полученной кривой значения σ_1 после адсорбции, найти на оси абсцисс значения равновесных концентраций изоамилового спирта после адсорбции C_p и занести в таблицу 2. рассчитать величины

адсорбции A по формуле (2) и величины $\frac{1}{\bar{A}}$ и $\frac{1}{C_p}$. Далее

построить график зависимости $\frac{1}{\bar{A}}$ от $\frac{1}{C_p}$ (рис.1) и найти

величину $\frac{1}{A_\infty}$. Рассчитать значение A_∞ и по формуле (1)

найти величину удельной поверхности каолинита в m^2 .

Сделайте вывод к работе.

Тема. Фазовые равновесия. Диаграммы состояния бинарных систем.

1. Термодинамические основы вывода диаграмм состояния

Диаграммы состояния представляют собой графическое изображение возможных равновесных состояний в данной системе, соответствующих определенному отношению ее параметров, а условием равновесия при данных температуре, давлении и концентрации является минимум энергии Гиббса ($dG = 0$, $d^2G > 0$), то в принципе в основе диаграмм состояния должна лежать зависимость энергии Гиббса от указанных параметров. Для однокомпонентных систем энергия Гиббса является функцией только двух параметров – температуры и давления: $G = f(T, p)$, поэтому диаграмма

состояния должна строиться в координатах $G - p - T$, т.е. иметь три координатные оси. В результате такого построения получается объемная фигура, состоящая из поверхностей энергии Гиббса. Например, на рис. 4 изображены такие поверхности (G_1 , G_2 и G_3) для трехфазного равновесия (индексы 1, 2 и 3 обозначают три разные фазы). Линии (nm , km и qm) пересечения этих поверхностей, на которых соответственно $G_1 = G_2$, $G_2 = G_3$ и $G_3 = G_4$, определяют параметры равновесного существования двух, а точка m ($G_1 = G_2 = G_3$) – трех фаз. Проекция на плоскость $p - T$ линий и точек пересечения поверхностей энергии Гиббса позволяет, исходя из объемной диаграммы энергии Гиббса, построить плоскостное графическое изображение равновесных состояний в координатах $p - T$, которое и будет являться диаграммой состояния однокомпонентной системы.

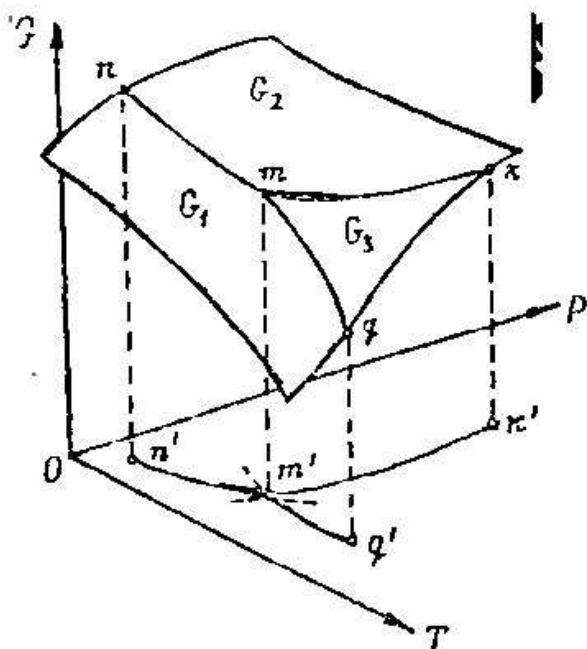


Рис. 4 Поверхности Гиббса для трехфазного равновесия.

Описанный подход к графическому построению плоскостных диаграмм состояния принципиально не меняется (хотя и усложняется) для многокомпонентных систем, для которых к параметрам температура и давление добавляются параметры, отражающие концентрации компонентов. В этом случае пространственная диаграмма энергии Гиббса строится в зависимости от каких-либо двух параметров состояния, а остальные параметры принимаются постоянными. Например, для тех двухкомпонентных систем (в частности, для конденсированных систем), для которых давление можно принять за величину постоянную пространственная

диаграмма строится в координатах $G - T - x$ (x – концентрация одного из компонентов), откуда, также как и для однокомпонентных систем выводится плоскостная диаграмма $T - x$. Для трехкомпонентных систем (при $p = \text{const}$) плоскостная диаграмма состояния может быть выведена из анализа пространственных диаграмм зависимости энергии Гиббса от концентрации двух компонентов (т.е. диаграмма типа $G - x_1 - x_2$), построенных для различных температур. Таким образом, если известен общий характер зависимости энергии Гиббса от температуры и концентрации компонентов в данной системе, то в принципе появляется возможность теоретического вывода диаграммы состояния. Следует, подчеркнуть, что при таком термодинамическом подходе речь идет не о строгом количественном расчете фазовых равновесий, а о качественной схеме, отражающей фазовые равновесия, выводимой при условии, что общий характер взаимодействия в системе в принципе известен, в частности, известен характер изменения температуры плавления компонентов при их взаимном добавлении друг к другу (указанный характер изменения температуры плавления зависит от особенностей межатомного взаимодействия в системе на электронном уровне и не описывается термодинамическими законами), известны данные о наличии или отсутствии в системе твердых растворов, химических соединений и т.д.

Основу термодинамического вывода диаграмм состояния по известной температурной и концентрационной зависимости энергии Гиббса составляет требование равенства энергии Гиббса фаз, существующих в равновесии, что для

жидких и твердых растворов сводится к условию равенства в этих фазах химического потенциала (μ). В соответствии с выражением $(dG/dT)_p = -S$ энергия Гиббса G с увеличением температуры уменьшается за счет увеличения энтропии S (увеличение степени разупорядоченности), а с уменьшением температуры – возрастает. Зависимость энергии Гиббса от концентрации определяется характером взаимодействия компонентов в системе (рис. 5). Для гетерогенной смеси кристаллов чистых компонентов эта зависимость представляет собой аддитивную прямую, а для неограниченно растворимых друг в друге компонентов в соответствии с выражением

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i^2} \right)_{T,P,xi \neq j} = \frac{d\mu_i}{dx_i} \quad (4)$$

(где x_i – мольная доля компонента i в твердом растворе) кривую с максимумом, обращенную выпуклостью к оси концентраций, причем кривая концентрационной зависимости G касается ординат А и В в точках, соответствующих энергии Гиббса чистых компонентов при данной температуре.

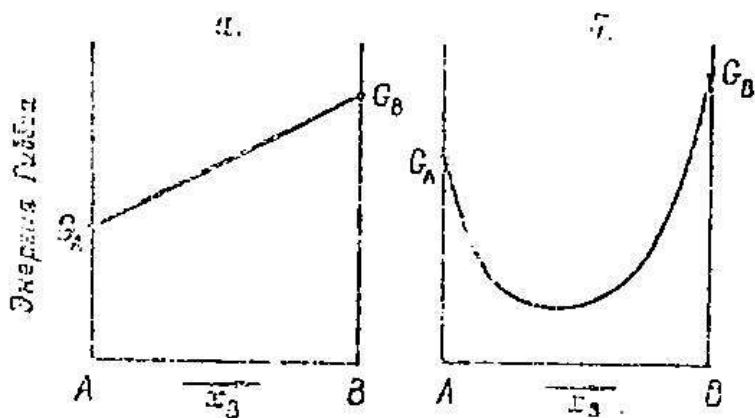


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса от концентрации компонентов: а – для гетерогенной смеси чистых компонентов, б – для неограниченных твердых растворов.

Рассмотрим вывод двух типов диаграмм состояния с эвтектикой и непрерывным рядом твердых растворов.

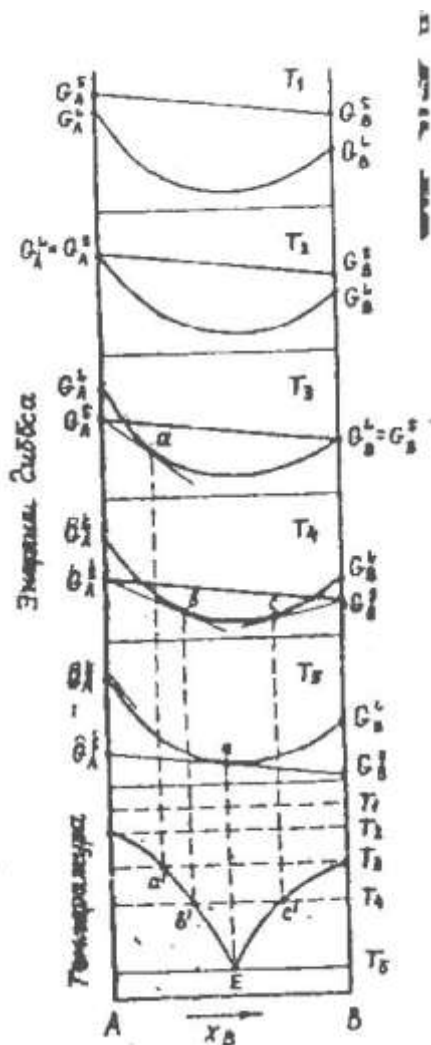


Рис. 6. Термодинамический принцип построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой.

Каждая фаза в системе характеризуется собственной кривой зависимости энергии Гиббса (G) от температуры (T). На рис. 6 представлено последовательное изменение взаимного расположения кривых энергии Гиббса для твердой (S) и жидкой (L) фаз при различных температурах (от T_1 до T_2) для системы с эвтектикой. При температуре T_1 аддитивная прямая $G_A^S - G_B^S$ гетерогенной твердой фазы и смеси кристаллов А и В находится выше кривой для жидкой фазы, т.е. равновесной (устойчивой) фазой является последняя (таким образом, температура T_1 лежит выше температуры плавления любого из компонентов). При понижении температуры энергия Гиббса увеличивается ($(dG/dT)_p = -S$), однако для жидкой фазы она увеличивается быстрее, чем для твердой, поскольку энтропия жидкости больше. В связи с этим при какой-то температуре T_2 кривые G^S и G^L сблизятся и будут иметь общую точку на ординате А, что будет соответствовать равновесному существованию жидкой фазы и кристаллов А, т.е. T_2 будет являться температурой кристаллизации чистого компонента А. Точно также температурой кристаллизации компонента В будет температура T_3 , при которой . Пересечение $G^S = G^L$ кривых (при температурах T_3 и T_4) соответствует равновесному сосуществованию чистых компонентов А и В с жидкой фазой, равновесный состав которой можно найти, проводя касательные к G^L кривой из точек G^S для соответствующих чистых компонентов (что означает равенство химического потенциала твердой фазы и жидкой фазы найденного состава). Проектируя точки касания а, b и c на горизонтали соответствующих температур T_3 и T_4 на выво-

димой диаграмме находим точки a' , b' и c' , соответствующих ветвей кривых ликвидуса. При температуре T_5 прямая $G_A^S - G_B^S$ касается G^L – кривой в единственной точке e , что соответствует равновесному существованию трех фаз: жидкой состава e и двух твердых – чистых компонентов A и B , т.е. точке эвтектики E на диаграмме состояния.

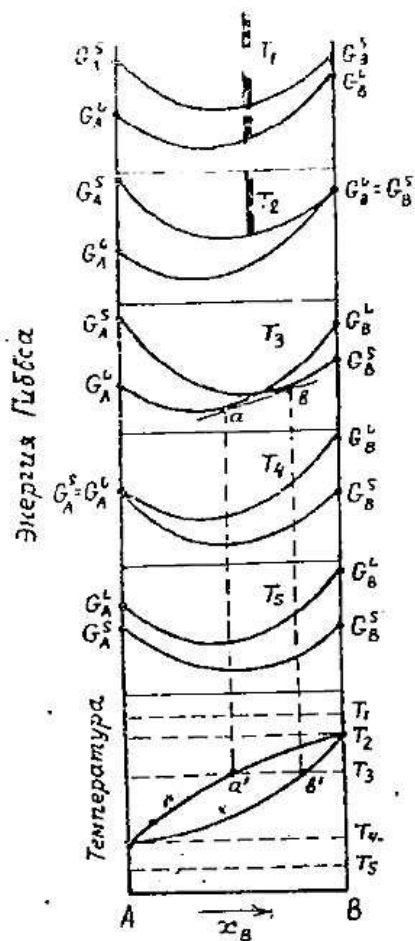


Рис. 7. Термодинамический принцип построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы с непрерывным рядом твердых растворов.

На рис. 7 представлено аналогичное построение диаграммы состояния для системы с непрерывным рядом твердых растворов. Пересечение G -кривых для жидкой фазы

($G_A^L - G_B^L$) и твердого раствора ($G_A^S - G_B^S$) при температуре T_3 также соответствует равновесному существованию твердой и жидкой фаз (твердого и жидкого раствора). Составы этих равновесных фаз можно найти проводя к указанным кривым общую касательную (точки а и b). Левее точки а равновесной является жидкая фаза, так как кривая лежит ниже кривой $G_A^L - G_B^L$, правее точки b устойчивым является твердый раствор, поскольку уже $G_A^S - G_B^S$ лежит ниже кривой. Внутри интервала концентраций между точками а и b аддитивная прямая (касательная) ab лежит ниже G_L и G_S -кривых для каждой фазы в отдельности, поэтому при температуре T_4 устойчивой будет смесь жидкого и твердого растворов, составы которых находятся проектированием точек а и b на горизонталь температуры T_3 (точки а' и b'). Отрезок общей касательной ab в проекции, т.е. на диаграмме состояния, является коннодой $a.b.$, соединяющей точки составов равновесных фаз на кривых ликвидуса и солидуса.

2. Принципы теоретического расчета диаграмм состояния

Термодинамический подход, в частности, знание температурной и концентрационной зависимости энергии Гиббса позволяют получить качественную характеристику фазовых равновесий и выразить их геометрически в виде диаграммы состояния определенного типа. Для теоретического построения конкретной диаграммы состояния реальной системы необходимо получить численное соотношение между параметрами системы, характеризующими равновесие фаз. Современный уровень знаний не позволяет, исхо-

дя из свойств реальных веществ, теоретически полностью предсказать характер взаимодействия компонентов и построить на основании этого диаграмму состояния. Сделать это теоретически в настоящее время можно только на основании определенных допущений, определенных модельных представлений о жидких и твердых растворах, упорядоченных фазах и соединениях. Такой подход приводит, естественно, к определенным отклонениям от реальных фазовых равновесий и позволяет рассчитать диаграмму состояния конкретной системы только с известным приближением к реальной диаграмме.

Тем не менее, теоретические расчеты диаграмм состояния имеют большое практическое значение. Это объясняется не только тем, что во многих случаях теоретически рассчитанные диаграммы достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, но и тем, что наличие теоретически рассчитанной диаграммы позволяет планировать эксперимент, резко сокращая время и объем очень трудоемких работ по построению диаграмм состояния экспериментальными методами. Возможность использования в настоящее время ЭВМ облегчает и стимулирует развитие теоретических методов расчета диаграмм состояния.

Наиболее простыми моделями, используемыми для теоретического расчета фазовых равновесий и построения диаграмм состояния гетерогенных систем являются модели идеальных и регулярных растворов.

Образование растворов сопровождается изменением термодинамических функций по сравнению с суммой этих функций для чистых компонентов, из которых образован раствор. Это изменение термодинамических функций (энергии Гиббса, энтальпии, энтропии) характеризуется так называемыми функциями смешения: энергией смешения (изменение энергии Гиббса) – $\Delta G_{см}$, энтальпией смешения – $\Delta H_{см}$, энтропией смешения – $\Delta S_{см}$.

Идеальным называется раствор, образование которого не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, т.е. при образовании идеального раствора энтальпия смешения $\Delta H_{см(ид)} = 0$ и изменение объема при смешении $\Delta V_{см(ид)} = 0$. Такие растворы можно рассматривать как результат простого «физического» смешения близких по природе и размерам атомов, между которыми отсутствует какое-либо взаимодействие. Образование раствора не сопровождается явлением структурного упорядочения. Поскольку для таких растворов $\Delta H_{см(ид)} = 0$, то энергия смешения ($\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см}$) выразится равенством

$$\Delta G_{см(ид)} = T\Delta S_{см(ид)} = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (5)$$

, где x_i – мольная доля компонента i в растворе. Энтальпия идеального раствора, содержащего компоненты i и j равна сумме энтальпий компонентов $H = x_i H_i + (1 - x_i) H_j$. Так как при образовании растворов $\Delta S_{см} > 0$, то $\Delta G_{см(ид)}$ всегда

меньше нуля. Отсюда следует, что устойчивость идеальных растворов связана исключительно с ростом энтропии при их образовании. В модели регулярных растворов, являющейся простейшим случаем отклонения от идеальности, принимаются в принципе те же допущения, что и для идеальных растворов, однако для регулярных растворов энтальпия смешения не равна нулю, т.е. $\Delta H_{\text{см (рег)}} \neq 0$. Модель регулярных растворов основана на независимости энергии системы от характера распределения атомов, т.е. не учитывает явление структурного упорядочения. Регулярные растворы характеризуются нулевыми значениями избыточного объема и избыточной энтропии смешения (избыточная термодинамическая функция представляет собой разность значений между термодинамической функцией смешения для данного и этой же функцией для идеального растворов, полученных из одинаковых компонентов при тех же температурах и давлениях). Таким образом, энтропия регулярного раствора равна энтропии идеального раствора, а отклонение от идеальности обусловлено только отличной от нуля энтальпией смешения. Для таких растворов в соответствии с выражением $\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}$ движущая сила их образования зависит от конкурирующего изменения величин $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$. При $\Delta H_{\text{см}} > 0$ устойчивость раствора невелика и при понижении температуры он склонен к распаду, при $\Delta H_{\text{см}} < 0$ образуется стабильный раствор, поскольку $\Delta G_{\text{см}}$ уменьшается за счет $\Delta H_{\text{см}}$ и $\Delta S_{\text{см}}$. Существуют и другие более сложные модели растворов (модель субрегулярных растворов, квазихимическая теория), учитывающие отклонения от идеальности энтропии

смешения, а также зависимость теплоты смешения от температуры и концентрации компонентов раствора.

Основы теоретического расчёта диаграмм состояния в приближении идеальных и регулярных растворов

Для теоретического расчёта диаграмм состояния в приближении идеальных растворов необходимо знать так называемые параметры стабильности фаз (компонентов), а для расчёта в приближении регулярных растворов дополнительно к ним необходимо иметь значения т.н. параметров взаимодействия. Под параметрами стабильности понимаются значения температур плавления компонентов системы и теплоты и энтропии фазовых переходов, т.е. разности энтальпий (ΔH) и энтропий (ΔS) компонентов при фазовых превращениях. Под параметрами взаимодействия в общем случае понимаются, величины, характеризующие избыточные энергии, энтальпии и энтропии смешения каждой фазы системы.

Теоретический расчёт фазовых диаграмм состояния основан на знании относительной устойчивости различных возможных фаз в данной системе. Каждая область или точка на диаграмме состояния температура-состав соответствует той фазе или совокупности фаз, энергия Гиббса, которых меньше, чем у других возможных (конкурирующих) фаз в системе. Другими словами, для теоретического построения диаграмм состояния необходимо знание энергии Гиббса конкурирующих фаз.

Энергия Гиббса (G) любой другой фазы двухкомпонентной системы $i - j$, состоящей из компонентов i и j в общем случае определится выражением:

$$G = (1 - x)G_i + xG_j + RTx \ln x + RT(1 - x) \ln(1 - x) + G_{изб} \quad (6)$$

где: x – мольная доля компонента j в данной фазе,

G_i и G_j – энергия Гиббса чистых компонентов i и j ,

$G_{изб}$ – избыточная энергия смешения, которая в приближении регулярных растворов определяется формулой:

$$G_{изб} = Zx(1 - x) \quad (7), \text{ где}$$

Z – параметр взаимодействия (в приближении идеальных растворов $Z = 0$ и, следовательно, $G_{изб} = 0$).

Расчёт диаграммы состояния заключается, во-первых, в предсказании типа диаграммы на основе свойств чистых компонентов и, во-вторых, в отыскании уравнений линии равновесия сосуществующих фаз.

Предположим, что производится расчёт двухкомпонентной системы $i - j$, в которой компоненты между собой образуют твёрдые растворы. Парциальные мольные энергии Гиббса (\bar{G}) (химические потенциалы) компонентов i и j в жидком (ж) и твёрдом (тв) растворах будут соответственно равны:

где:

$$\overline{G}_i = \mu_i^{\text{жс}} = G_i^{\text{жс}} + RT \ln(1 - x_{\text{жс}}) + Lx_{\text{жс}}^2 \quad (8)$$

$$\overline{G}_j = \mu_j^{\text{жс}} = G_j^{\text{жс}} + RTx_{\text{жс}} + L(1 - x_{\text{жс}})^2 \quad (9)$$

$$\overline{G}_i = \mu_i^{\text{мс}} = G_i^{\text{мс}} + RT \ln(1 - x_{\text{мс}}) + Lx_{\text{мс}}^2 \quad (10)$$

$$\overline{G}_j = \mu_j^{\text{мс}} = G_j^{\text{мс}} + RTx_{\text{мс}} + L(1 - x_{\text{мс}})^2 \quad (11)$$

$G_i^{\text{жс}}, G_j^{\text{жс}}, G_i^{\text{мс}}, G_j^{\text{мс}}$ и - свободные энергии Гиббса чистых компонентов i и j соответственно в жидком и твёрдом состояниях, $x_{\text{жс}}, x_{\text{мс}}$ - мольные доли компонента j соответственно в жидком и твёрдом состояниях, L и B - параметры взаимодействия соответственно для жидкого и твёрдого растворов (для идеального раствора $L=B=0$). Условиями двухфазного равновесия жидкого и твёрдого растворов при данной температуре являются равенства:

$\mu_i^{\text{жс}} = \mu_i^{\text{мс}}, \mu_j^{\text{жс}} = \mu_j^{\text{мс}}$ или $\overline{G}_i^{\text{жс}} = \overline{G}_i^{\text{мс}}, \overline{G}_j^{\text{жс}} = \overline{G}_j^{\text{мс}}$, откуда учитывая уравнения (1) - (4) получаем выражения:

$$\Delta G_i^{\text{мс} \rightarrow \text{жс}} + RT \ln \frac{1 - x_{\text{жс}}}{1 - x_{\text{мс}}} = Bx_{\text{мс}}^2 - L_{\text{жс}}^2 \quad (12)$$

$$\Delta G_j^{\text{мс} \rightarrow \text{жс}} + RT \ln \frac{x_{\text{жс}}}{x_{\text{мс}}} = B(1 - x_{\text{мс}})^2 - L(1 - x_{\text{жс}})^2 \quad (13)$$

где $\Delta G_i^{m\delta \rightarrow жс} = \Delta G_i^{жс} - \Delta G_i^{m\delta}$, $\Delta G_j^{m\delta \rightarrow жс} = \Delta G_j^{жс} - \Delta G_j^{m\delta}$

(14)

Решая для различных задаваемых температур систему уравнений типа (12) и (13) находят значения $x_{жс}, x_{m\delta}$, т.е. равновесные при данной температуре составы жидкого и твёрдого растворов, которые определяют на диаграмме Т - х геометрическое место точек равновесного существования фаз, т.е. точек, образующих кривые ликвидуса и солидуса.

Разности энергий Гиббса $\Delta G_i^{m\delta \rightarrow жс}$ и $\Delta G_j^{m\delta \rightarrow жс}$ определяются из выражения на основании известных значений параметров стабильности (ΔH и ΔS). Расчёт этих величин, основан на использовании мировых констант и квантово-механических принципов в настоящее время не представляется возможным, единственным способом пока что остаётся использование экспериментальных данных определения теплоёмкости, энтальпии и других термодинамических свойств веществ. Для определения параметров взаимодействия, необходимых при расчетах в приближении регулярных растворов, используются специальные методы оценки этих параметров для конкретных фаз исследуемой системы исходя из их структуры и свойств.

Для расчёта диаграмм состояния на ЭВМ вводными данными являются: 1) значения разности энергии Гиббса и, 2) данные, характеризующие область температур, для которой рассчитываются фазовые равновесия, 3) температурный инкремент (увеличение) ΔT и 4) для регулярных рас-

творов дополнительно значения параметров взаимодействия (В, L). Результатом является получение концентраций х в жидкой и твёрдых фазах, и соответствующих им температур, которые будут выведены в виде таблицы.

3. Использование уравнения Шредера для расчёта диаграмм состояния

Для бинарных систем с эвтектикой образования химических соединений и твёрдых растворов, когда из расплава или раствора кристаллизуются только чистые компоненты, кривые ликвидуса в приближении идеальных растворов можно описать уравнениями Шредера:

$$\ln x_a = \frac{\Delta H_{a(пл)}}{R} \left(\frac{1}{T_{a(пл)}} - \frac{1}{T} \right) \quad (15)$$

$$\ln x_b = \frac{\Delta H_{b(пл)}}{R} \left(\frac{1}{T_{b(пл)}} - \frac{1}{T} \right) \quad (16)$$

где: x_A и x_B – концентрации компонентов А и В в расплаве в мольных долях,

$T_A(пл)$ и $T_B(пл)$ – абсолютные температуры плавления компонентов, $\Delta H_A(пл)$ и $\Delta H_B(пл)$ – теплоты плавления компонентов А и В, T – температуры кривых ликвидуса, R – газовая постоянная.

Вывод этого уравнения основан на допущениях: жидкая система образуется из компонентов, находящихся в жидком состоянии, без теплового эффекта; теплота плавления

не зависит от температуры. Зная параметры стабильности компонентов – температуры ($T_{пл}$) и теплоты ($\Delta H_{пл}$) плавления из этих уравнений для различных значений T можно найти состав жидкой фазы (x_A и x_B), насыщенной по отношению к компоненту А и В, т.е. построить ветви кривых ликвидуса и получить диаграмму состояния системы А – В. Поскольку $x_A + x_B = 1$, то заменяя в указанных уравнениях, например, x_B на $(1 - x_A)$ получаем систему двух уравнений с двумя неизвестными x_A и T . Решая систему этих уравнений, находим значения x_A и T , удовлетворяющие обоим уравнениям, т.е. находим температуру и состав точки пересечения кривых ликвидуса (температуру и состав точки эвтектики).

Лабораторная работа 3. Расчет диаграмм состояния

Цель работы: 1) Ознакомиться термодинамическими основами вывода диаграмм состояния. 2) Изучить принципы теоретического расчета диаграмм состояния. 3) Использовать уравнения Шредера для расчета диаграмм состояния. 4) Построить диаграмму состояния по результатам её расчёта на ЭВМ и оценить полученные результаты.

4. Построение диаграммы состояния по результатам её расчёта на ЭВМ и оценка полученных результатов

По рассчитанным на ЭВМ значениям концентраций компонентов и соответствующих им температур ликвидуса на миллиметровой бумаге строится диаграмма состояния.

Диаграмма состояния в координатах температура T (ось ординат) – концентрация компонентов – x (ось абсцисс), причём температура выражается в градусах Цельсия, а

концентрация – в массовых % (это связано с тем, что в данной работе предусмотрено сравнение диаграмм, рассчитанных теоретически и построенных экспериментально), а последние в литературе приводятся, как правило, в координатах « $^{\circ}\text{C}$ – масс. %».

Построение диаграмм на миллиметровке осуществляется в следующей последовательности:

1. Сводятся в таблицу рассчитанные на ЭВМ значения температур ($^{\circ}\text{C}$) и концентраций (мол. доли), причем последние пересчитываются в масс. %.
2. Ось ординат разбивается в пределах от 0 до 100 масс. % на 10 частей в масштабе 10 мм=10 масс. % (см. рис. 8).

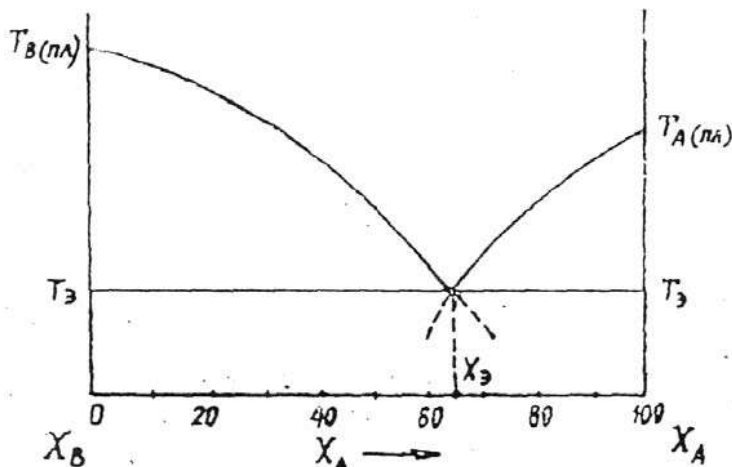


Рис. 8. Графическое построение диаграммы состояния по результатам расчёта на ЭВМ.

3. С целью получения более компактного графического изображения диаграммы состояния значения температур по соответствующей оси рекомендуется откладывать начиная не с нуля градусов, а с температуры на 200-3000С ниже температуры эвтектики, приблизительное значение которой определяют из примерного графического вида рассчитываемой диаграммы (или диаграммы, полученной экспериментально). Масштаб оси температур: 10 мм=1000С.

4. Построение ветвей кривой ликвидуса начинают с нанесения на правой и левой оси температур значения температур плавления соответственно чистого компонента А и чистого компонента В, после чего по табличным данным на диаграмму наносят точки правой и левой ветвей кривой ликвидуса, соединяя которые получают эту кривую. Точка пересечения ветвей ликвидуса является точкой эвтектики. Через неё проходят горизонталь эвтектической температуры и отмечают её ($T_{\text{э}}$) на диаграмме (см. рис. 5). Опуская из точки эвтектики перпендикуляр на ось концентраций определяют и отмечают на диаграмме состав эвтектики, т.е. концентрацию на эвтектическом составе компонентов А и В.

5. Полученное графическое изображение теоретически рассчитанной диаграммы состояния сравнивают с диаграммой, полученной экспериментально (по литературным данным), определяя величину расхождения между ними в значениях состава эвтектики и эвтектической температуры.

В заключение приводят объяснение возможных причин расхождения между теоретически рассчитанной и экспериментально построенной диаграммами состояния.

Системы, предлагаемые для расчета диаграмм состояния:

- 1) $\text{SiO}_2 - \text{BeO}$
- 2) $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$
- 3) $\text{MgO} - \text{CaO}$
- 4) $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
- 5) $\text{MgO} - \text{Y}_2\text{O}_3$
- 6) $\text{SnO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
- 7) $\text{BaO} - \text{UO}_2$
- 8) $\text{UO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$
- 9) $\text{BeO} - \text{CaO}$
- 10) $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$
- 11) $\text{NaF} - \text{LiF}$
- 12) $\text{NaF} - \text{KF}$
- 13) $\text{CaF}_2 - \text{NaF}$
- 14) $\text{LiF} - \text{CaF}_2$
- 15) $\text{BaF}_2 - \text{KF}$
- 16) $\text{LiF} - \text{KF}$

Температуры и энтальпии плавления некоторых соединений

Таблица 3

Соединение	Температура плавления °C	Энтальпия плавления кДж/моль
------------	--------------------------	------------------------------

Al_2O_3	2050	113,0
BaF_2	1368	17,8
BeO	1530	71,0
CaF_2	1418	30,0
CaO	2625	52,0
KF	858	28,0
NaF	996	34,2
SiO_2	1713	7,7
SnO_2	1630	23,4
TiO_2	1912	68,0
UO_2	2850	78,0
Y_2O_3	2462	81,0
ZrO_2	2710	90,0
LiF	849	27,1
MgO	2800	77,0

Тема 4. Основы термохимии силикатов

Растворение солей в воде сопровождается тепловым эффектом, состоящим из двух слагаемых: теплоты разрушения кристаллической решетки соли (при этом тепло поглощается из системы) и теплоты гидратации ионов в растворе (при этом тепло выделяется в систему). Знак суммарного теплового эффекта зависит от того, какое из слагаемых больше по абсолютной величине.

Первое слагаемое – теплота разрушения кристаллической решетки зависит от ее прочности или энергии решетки;

Второе слагаемое – теплота гидратации ионов зависит от заряда иона (прямо пропорционально) и от радиуса иона (обратно пропорционально).

Количество теплоты, поглощающейся или выделяющейся при растворении одного моля соли в избытке растворителя, называется интегральной (мольной) теплотой растворения.

Лабораторная работа 4. Определение теплоты растворения силикатов в воде

Цель работы: определение интегральной (мольной) теплоты растворения неорганических солей калориметрическим методом.

Экспериментальная часть.

Для выполнения работы используется калориметр, прибор, содержащий сосуд, который защищен от потерь тепла и имеющий достаточно чувствительный термометр.

В фарфоровый стакан (внешний сосуд) помещен внутренний стеклянный сосуд с изолирующими прослойками воздуха между стенками и дном внешнего сосуда. Калориметр снабжен крышкой с отверстиями для термометра, мешалки и шприца с навеской силиката калия. Шприц имеет съемное донышко, вместе с которым соль в нужный момент выдавливается в воду внутреннего сосуда.

Изменение температуры в процессе растворения соли фиксируют термометром Бекмана (точность до $0,01^{\circ}\text{C}$). С его помощью измеряют не абсолютную температуру раствора, а разность температур при растворении. Шкала термометра имеет пять больших единиц, каждая из которых соответствует одному градусу. Если к началу работы ртутный столбик термометра находится за пределами шкалы, термометр следует настроить по указанию преподавателя.

Внутренний сосуд калориметра наполните на $\frac{3}{4}$ охлажденной дистиллированной водой, добейтесь установления температуры на 2-3 градуса ниже комнатной. Температуру измеряйте основным лабораторным термометром.

Получив нужную температуру в сосуде, отмерьте мерным цилиндром 500 мл этой охлажденной воды, излишек воды слейте в раковину, а отмеренные 500 мл поместите обратно в стеклянный сосуд.

Параллельно взвесьте на весах 5 г навески безводной соли силиката калия с точностью до 0,01г и поместите ее в шприц, проследив за тщательным прилеганием съемного доньшка шприца к его основанию.

Соберите и приготовьте к работе калориметр: стеклянный сосуд с охлажденной водой поставьте в центр внешнего фарфорового сосуда, накройте его крышкой, в отверстия которой поместите термометр Бекмана, мешалку и в центральное отверстие, осторожно, не касаясь воды, шприц с навеской соли. Обратите внимание на то, что температура, фиксируемая термометром, понижается (вода в сосуде охлаждена) и останавливается на определенной отметке.

Затем начинается медленное повышение температуры. В течение 5 мин. Отмечайте по шкале термометра **каждую минуту** его показания с точностью до одной сотой градуса (самое маленькое деление шкалы). Это **первый период опыта**, в течение которого все детали калориметра принимают постоянную (одинаковую) температуру. На шестой минуте выдавите навеску соли из шприца и энергично перемешивайте раствор, наблюдая за понижением температуры до остановки ртутного столбика. Это соответствует полному растворению соли. **Период растворения – главный период опыта**. Отметив минимальную температуру, до которой опустился ртутный столбик (время в главном периоде не фиксируется), продолжайте на-

блюдать за наступающим повышением температуры в калориметре в течение 5 мин., отмечая показания каждую минуту – это **третий период опыта**. Экспериментальные данные, запишите в таблицу. По данным этой таблицы постройте термохимический график.

Таблица 4

1 период		главный период	3 период	
τ , мин.	t , °C		τ , мин.	t , °C
1		Δt , °C	1	
2			2	
...	5		...	
			5	

Термохимический график.

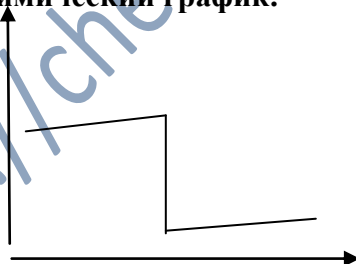
 t , °C τ , мин.

Рис. 9

Термохимический график должен быть построен на миллиметровой бумаге с соблюдением масштаба, отвечающего точности измерения термометром Бекмана, т.е. один градус должен соответствовать 10 см построения.

Расчет теплоты растворения рассчитывается по формуле:

$$Q = (g_p C_p + K) \cdot \Delta t, \quad (17)$$

где g_p - масса раствора, равная 505 г;

C_p – удельная теплоемкость раствора, равная 0,95 кал/г;

K – постоянная (константа) калориметра;

Δt – изменение температуры при растворении соли (по графику).

Удельная теплоемкость раствора находится из табличных данных и равна в данных условиях 0,95 кал/г.

Константа калориметра рассчитывается по формуле:

$$K = \sum g_i C_i + K_T, \quad (18)$$

где: g_i – массы деталей калориметра: внутреннего сосуда (см. обозначение на фарфоровом стакане) и мешалки;

C_i – теплоемкости материалов, из которых выполнены детали калориметра.

Таблица 5

Материал	Теплоемкость, C , кал/г
Стекло	0,19
Алюминий	0,22
Сталь	0,11
медь	0,10

Для расчета константы калориметра необходимо знать также величину константы термометра K_T . Для этого нужно величину теплоемкости (ртуть и стекло имеют практически одинаковые величины), рассчитанную на один кубический сантиметр и равную 0,46 кал/см³ умножить на

объем погруженной в воду части термометра. Этот объем определяется погружением в мерный цилиндр с водой, налитой до определенной отметки, соответственно до уровня погружения термометра (метка карандашом на термометре). Поднявшийся при этом уровень воды в цилиндре в мл соответствует объему погруженной части термометра в см^3 .

$$K_T = 0,46 \cdot V_{\text{погр.}} \quad (19)$$

- Рассчитав тепловой эффект растворения навески, найдите интегральную теплоту растворения (для одного моля).
- Данные представьте в системе СИ, учитывая, что $1 \text{ кал} = 4,18 \text{ Дж}$.
- Сделайте вывод по работе.

Тема. Химические процессы в силикатных производствах.

Содержание двухкальцевого и трехкальцевого силикатов в портландцементном клинкере может быть установлено (по Э. И. Нагеровой) химическим методом на основании результатов определения окиси кальция, содержащейся в этих соединениях, и связанного с ней кремнезема. Так как окись кальция входит в состав различных компонентов клинкера, необходимо отделить силикаты кальция от остальных известковых соединений. Это достигается обработкой образца 5%-ным водным раствором борной кислоты. При такой обработке наряду с окисью кальция из $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в раствор переходят также свободная CaO и CaO из гипса. Содержание свободной

CaO определяют из отдельной навески и полученную величину вычитают из общего количества окиси кальция, перешедшей в борнокислую вытяжку. Окись кальция, в гипсе (учитываемую лишь три содержания серного ангидрида в клинкере больше 0,7%) вычисляют по количеству SO_3 в клинкере. Полученную величину, как и количество свободной CaO, вычитают из общего количества окиси кальция борнокислой вытяжки. CaO силикат вычисляют по разности между CaO борнокислой вытяжки и суммой CaO свободной и CaO гипса.

Кремнезем в «клинкере» состоит из SiO_2 растворимой, связанной в силикатах, и из SiO_2 в виде свободной, нерастворимой кремнекислоты. SiO_2 силикатную вычисляют по разности между общей и свободной SiO_2 . Содержание $3CaO \cdot SiO_2$ и $2CaO \cdot SiO_2$ вычисляют на основании результатов определения CaO и SiO_2 по формулам (20) и (21):

$$C_2S = (S - 0,357C) \cdot 8,6 \quad (20)$$

$$C_3S = (S + C) - \%C_2S \quad (21)$$

где C – CaO силикатная, %; S – SiO_2 - силикатная, %.

Лабораторная работа 5. Определение минералов в портландцементном клинкере методом рационального химического анализа

Определение силикатов кальция

Цель работы:

1. определить содержание двухкальциевого и трехкальциевого силикатов в портландцементном клинкере.
2. Рассчитать минералогический состав портландцементного клинкера

О п ы т 1. Определение окиси кальция, связанной в силикатах

Для определения окиси кальция в борнокислой вытяжке навеску 0,25 г вносят в цилиндр или колбу емкостью 200 -250 мл, содержащую 50 мл 5% -ного водного раствора борной кислоты, прибавляют еще 50 мл раствора H_3BO_3 , закрывают пробкой и взбалтывают в течение 1,5 ч вручную или на механической мешалке. Раствору дают постоять 2-3 мин до просветления жидкости над осадком, затем фильтруют через двойной фильтр, осадок промывают 4-5 раз 2,5%-ным раствором борной кислоты. Фильтрат подкисляют HCl , прибавляют 3-4 капли 0,1 %-ного спиртового раствора метилового красного, нагревают до кипения и CaO осаждают 25 мл горячего 4%-ного раствора щавелевоокислого аммония. Все дальнейшие операции по определению окиси кальция производят так же, как и при обычном анализе портландцемента. Полученное содержание CaO (%) обозначается как CaO борной вытяжки.

Опыт 2 . Определение свободной окиси кальция производится этилово-глицератным методом.

Для определения окиси кальция, связанной с серным ангидридом, известь, связанную в сернокислом кальции, вычисляют на основании результатов определения серного ангидрида в испытуемом образце. Определение серного ангидрида производят ускоренным методом. В фильтрате после выделения общего кремнезема осаждают полуторные окислы 10%-ным аммиаком в присутствии метилового красного. Осадок отфильтровывают, промывают 6 раз горячей водой и отбрасывают. Фильтрат подкисляют соляной кислотой уд. в. 1,19, прибавляют 1 мл соляной кислоты, доводят раствор до кипения и прибавляют кипящий раствор хлористого бария (10 мл раствора хлористого бария, разбавленного до 25 мл водой). Раствор кипятят 5—7 мин при постоянном помешивании и дают постоять 15 мин

в теплом месте. Жидкость фильтруют через двойной плотный фильтр, предварительно смоченный 10%-ным раствором уксуснокислого аммония, осадок промывают 8—10 раз горячей водой. Слегка подсушенный осадок переносят вместе с фильтром во взвешенный фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают 25 мин при открытом тигле в муфеле.

Содержание серного ангидрида вычисляют по формуле

$$SO_3 = \frac{G_1 \cdot 0,343 \cdot 100}{G} \% \quad (22)$$

где G_1 - привес тигля, г; G - сухая навеска для определения общей SiO_2 , г.

Содержание CaO , связанной с серным ангидридом, составит $CaO_r = SO_3 - 0,7\%$.

Содержание окиси кальция, связанной в силикатах, вычисляют по формуле

$$CaO_{свл} = C_0 - (C_1 + 0,7SO_3)\% \quad (23)$$

где C_0 - CaO борноокислой вытяжки, %; C_1 - CaO свободная, %.

О п ы т 3. Определение кремнезема, связанного в силикатах

Для определения общей кремнекислоты навеску клинкера в 0,25 г смачивают 5 мл воды в фарфоровой чашке диаметром 8 - 9 см, прибавляют при помешивании 10 мл HCl уд. в. 1,19 и 0,5 г хлористого аммония. Жидкость выпаривают до удаления запаха хлористого водорода. Все дальнейшие определения производят так же, как и при обычном определении кремнекислоты в портландцементе. Полученное количество кремнекислоты обозначается как $SiO_{2общ}$.

Определение свободной кремнекислоты производится так же, как и определение нерастворимого остатка при обыч-

ном анализе портландцемента. Полученный результат умножают на 0,7, принимая, что нерастворимый остаток содержит лишь 70% кремнезема.

Содержание растворимого кремнезема, связанного -в силикатах, вычисляют по формуле

где S_0 - SiO_2 общая, %; Si - SiO_2 свободная, %.

Если содержание свободной кремнекислоты (нерастворимого остатка) не превышает 0,25%, то можно не вносить поправки на свободную кремнекислоту.

О п ы т 4. Определение содержания двухкальцевого и трехкальцевого силикатов в клинкере.

Содержание $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ вычисляют по формулам, полученным путем решения двух уравнений с двумя неизвестными, с учетом количества CaO и SiO_2 , в обоих силикатах.

В трехкальцевом силикате содержится 73,69% CaO и 26,31 % SiO_2 , а в двухкальцевом - 65,12% CaO и 34,88% SiO_2 .

Исходя из этих данных можно составить следующие два уравнения:

$$0,7369C_3S + 0,6512C_2S = C$$

$$0,2631C_3S + 0,3488C_2S = S$$

где C – CaO силикатная, %; S – SiO_2 - силикатная, %.

Определение трехкальцевого алюмината

Разработанный Н. И. Фатеевой способ определения содержания C_3A в портландцементном клинкере основан на том, что алюминаты кальция полностью разлагаются 10%-ным раствором сахара, а на алюмоферриты и ферриты кальция

этот раствор не действует. Ход определения следующий. Сначала определяют содержание в клинкере СаО борнокислой вытяжки по описанной методике с той лишь разницей, что берется навеска не 0,25, а 0,5 г и объем 5%-ного раствора H_3BO_3 увеличивают до 200 мл. Остаток, который не растворился в H_3BO_3 , промывают 10 - 20 раз горячим 10%-ным раствором сахара. В фильтрате определяют СаО титрованием 0,1 н. раствором HCl в присутствии индикатора метилового красного. Ввиду того, что не весь C_3A при такой обработке успевают раствориться, остаток на фильтре дополнительно обрабатывают сахаром. Для этого промытый осадок вместе с фильтром переносят в колбу, и которой ранее велась обработка H_3BO_3 . В колбу наливают 100 мл раствора сахара, закрывают ее пробкой и вместе с содержимым встряхивают на мешалке в течение 15 мин. После встряхивания в колбу добавляют 3 - 4 капли индикатора фенолового красного и раствор оттитровывают в присутствии осадка 0,1 н. раствором HCl . В дальнейшем операцию встряхивания и титрования продолжают до прекращения появления малиновой окраски. По количеству соляной кислоты, израсходованной на титрование первичной сахарной вытяжки и на титрование окиси кальция в присутствии осадка (окиси кальция вторичной сахарной вытяжки), рассчитывают содержание окиси кальция, выделившейся при разложении C_3A , по формуле

$$\text{C}_3\text{A} = 1,606\text{C}\% \quad (24),$$

где С – суммарное содержание окиси кальция первичной и вторичной сахарных вытяжек.

Расчет минералогического состава портландцементного клинкера при условии полной равновесной кристаллизации во время охлаждения клинкера можно производить по методу В. А. Кинда. Этот метод основан на условном предположении, что клинкер достигает равновесия при температуре спекания с учетом лишь поправки на свободную CaO и что это равновесие сохраняется во время охлаждения. Однако достижение кристаллизационного равновесия при этом возможно лишь при наличии дальнейших реакций взаимодействия между жидкой и твердой фазами во время охлаждения. Поэтому метод расчета состава клинкера при условии равновесной кристаллизации является приближенным. Тем не менее он нашел наиболее широкое распространение.

Для расчета содержания в клинкере силикатов кальция В. А. Кинд пользуется понятием степени основности силикатов (CO), представляющей собой число молекул CaO , приходящихся на одну молекулу SiO_2 . Степень основности CO равна $3KH$; если она равна 3, то все количество находящейся в клинкере SiO_2 связано с C_3S , если же она равна 2, то вся SiO_2 связана с C_2S . Исходя из этого можно вычислить, какая часть SiO_2 связана с CaO в виде C_3S -и какая часть - в виде C_2S , пользуясь следующими формулами:

$$\text{SiO}_2(\text{в виде } \text{C}_3\text{S}) = CO - 2; (25)$$

$$\text{SiO}_2(\text{в виде } \text{C}_2\text{S}) = 3 - CO; (26)$$

Учитывая, что 1% SiO_2 , соединяясь с 2,8% CaO , образует 3,8% C_3S , а соединяясь с 1,87% CaO - 2,87% C_2S , получаем следующие формулы для расчета процентного содержания C_3S и C_2S :

$$\text{C}_3\text{S} = 3,8\text{SiO}_2(CO - 2) = 3,8\text{SiO}_2(3KH - 2) (27)$$

$$C_2S = 2,87SiO_2(3 - CO) = 2,87SiO_2(3 - 3KH) = 8,6SiO_2(1 - KH) \quad (28)$$

В этих формулах под SiO_2 понимают только ее количество, которое прореагировало в процессе обжига. Оно представляет собой разность между общим содержанием SiO_2 и количеством свободной SiO_2 .

Формулы В. А. Кинда имеют то неудобство, что для пользования ими необходимо предварительно вычислить коэффициент насыщения. Если вместо коэффициента насыщения подставить его значения в окислах, то содержание C_3S и C_2S можно рассчитать, исходя из химического состава, выраженного в окислах.

Формулы для расчета содержания C_3S и C_2S будут тогда выглядеть следующим образом:

$$C_3S = 4,07C - 7,6S - 6,72A - 1,42F \quad (19)$$

Где C , S , A и F - соответственно процентное содержание в клинкере CaO , SiO , Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

Под C понимают то количество CaO , которое связано « силикаты, алюминаты и ферриты кальция, т. е. разность между общим содержанием CaO и тем количеством ее, которое осталось свободным, а также связанным с SO_3 в $CaSO_4$.

Содержание C_4AF рассчитывают, исходя из того, что каждый процент Fe_2O_3 дает 3,04% C_4AF

$$C_4AF = 3,04F \quad (29)$$

При образовании четырехкальциевого алюмоферрита 1 % Fe_2O_3 . После образования каждый оставшийся % Al_2O_3 дает 2,65% C_3A ; отсюда для вычисления процентного содержания C_3A получаем следующую формулу:

$$C_3A = 2,65(A - 0,64F) = 2,65A - 1,70F \quad (30)$$

Каждый % SO дает 1,7% $CaSO_4$; следовательно, процентов содержание $CaSO_4$ равно 1,7 SO_3 .

Лабораторная работа 6. Портландцемент (силикатный цемент). Изучение реакций твердения и коррозии

Цель работы: изучить реакции

- твердения портландцемента (силикатного цемента);

- коррозии цементного камня.

Опыт 1. Образование $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при затворении портландцемента. Состав цементного камня

В фарфоровую чашку поместите немного порошка портландцемента и добавьте 1-2 капли фенолфталеина. Показывает ли фенолфталеин щелочную реакцию порошка? Затем к этой порции порошка цемента добавляйте небольшими порциями воду до образования кашицеобразной массы (цементное тесто). Что наблюдается? Как изменяется окраска индикатора, о чем она свидетельствует?

Объясните наблюдаемые явления, записав **уравнения реакций** взаимодействия минералов цементного клинкера с водой.

Заполните таблицу 6.

Таблица 6

№ п/п	Минералы клинкера		Продукт гидратации, гидролиза (гидратное новообразование)
	Оксидная форма	Формула соли	
1	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaO}$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$
2			
3			
4			

Опыт 2. Изучение качественного состава водной вытяжки портландцемента

Внесите в пробирку небольшую порцию порошка цемента (высотой 0,5-1 см.), прилейте дистиллированной воды до половины объема и хорошо перемешайте стеклянной палочкой. Дайте образовавшейся суспензии отстояться, затем отфильтруйте через складчатый бумажный фильтр.

К нескольким каплям водной вытяжки цемента (отфильтрованный раствор) добавьте каплю фенолфталеина и отметьте изменение окраски индикатора. На присутствие каких ионов в растворе указывает окраска индикатора?

К другой порции вытяжки (1-2 мл) прилейте раствор карбоната натрия. Что наблюдается? Какой ион обнаружен? На присутствие каких ионов в водной вытяжке портландцемента указывают проведенные реакции?

Составьте уравнения качественных реакций определения ионов. Какое вещество обнаружено в водной вытяжке цемента? Напишите уравнение его диссоциации в растворе.

Опыт 3. Ускорение процесса схватывания портландцемента

В три фарфоровые чашки поместите по 5 г порошка портландцемента и приготовьте тесто, затворив **каждую порцию одинаковыми объемами следующих растворов:**

- первую – горячей водой;
- вторую – раствором хлорида натрия;
- третью – раствором смеси хлорида натрия и карбоната калия (последний раствор готовится заранее из расчета 17 г NaCl и 50 г K₂CO₃ на 1 л воды).

Для каждой пробы цементного теста отмечайте время затворения порошка и время потери пластичности теста. Полученные данные запишите в таблицу 7.

Таблица 7

№ пробы	Добавка к затворителю	Время затворения	Время начала схватывания	Сроки схватывания, мин
1	-			
2	NaCl			
3	NaCl, K ₂ CO ₃			

Укажите, какое вещество оказывает наибольший ускоряющий схватывание теста эффект.

Опыт 4. Изготовление газоцемента

В качестве формы для твердения образцов цементного теста используйте одинаковые полиэтиленовые стаканчики, смазанные изнутри вазелином.

Увлажните поверхность фарфоровой чашки водой и поместите в нее 10 г цементного порошка, 1 г молотой негашеной извести. Перемешивая смесь стеклянной палочкой затворяйте ее горячей водой (70-80 °С) до образования тестообразной массы. В приготовленное тесто внесите 1-2 микрошпателя порошка алюминия, смесь тщательно перемешайте. Затем перенесите тесто в форму для твердения. Через 1-2 мин начинается газовыделение, которое достигает наибольшей интенсивности через 5-7 мин. Одновременно приготовьте цементное тесто выше указанного состава, но без добавки порошка алюминия и перенесите в другую форму. По окончании газовыделения и схватывания теста, сравните на весах массы этих двух образцов. Объясните результат взвешивания.

На каком свойстве металлического алюминия основана технология изготовления газоцемента? С каким ком-

понентом цементного порошка взаимодействует алюминий? Напишите уравнение реакции.

Опыт 5. Коррозия отвердевшего цемента (цементного камня)

Для опыта заранее изготавливаются (лаборантом) цементные лепешки. После предварительного схватывания часть из них продолжает твердеть в воде, а другая часть – в атмосфере углекислого газа.

Для опыта возьмите две цементные лепешки твердевшие в разных условиях. Нанесите на них по две капли фенолфталеина. Отметьте окраску фенолфталеина и ее интенсивность. Объясните причину различной интенсивности окраски индикатора. Ответ мотивируйте уравнениями соответствующих реакций. Какой вид коррозии цементного камня имеет место при твердении его в воде?

Тема 6. Применение фотоколориметрического метода

Фотоколориметрический метод определения двуокиси кремния основан на образовании желтого комплекса кремнемолибденовой гетерополиокислоты, который образуется в результате реакции кремневой кислоты с молибдатом аммония в кислой среде. Для повышения чувствительности определения желтый кремнемолибденовый комплекс переводят в синий путем восстановления аскорбиновой кислотой либо метилово-сульфитным раствором.

Пламень (готовят, как указано ниже); кислота соляная плотностью 1,19 н раствор 1:9; раствор восстановителя (1 г аскорбиновой кислоты и 5 г лимонной кислоты растворяют в 50 мл воды, отфильтровывают и разбавляют до 100 мл); метилово-сульфатный раствор; аммоний молибдено-

воксльный 5%-ный раствор; стандартный раствор; фотоэлектроколориметр.

Для приготовления метилово-сульфитного раствора (восстановитель 2) 20 г метола (параметиламиносульфата), 12,5 г лимонной кислоты и 12 г сернисто-кислого натрия (натрия сульфата) безводного растворяют в 800 мл воды и доливают водой до 1 л.

Для приготовления аммониймолибденовокислого 5%-ного раствора в 5%-ном растворе серной кислоты 50 г молибдата аммония растворяют при нагревании в 200—300 мл воды, раствор охлаждают и осторожно при помешивании вливают в 200 мл холодного раствора серной кислоты (35 мл серной кислоты плотностью 1,84 и 165-лы воды), раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают до метки водой и хорошо перемешивают.

Стандартный раствор готовят на основе образца шлама или клинкера, химический состав которых определен в разных лабораториях по действующему стандарту. Этот образец в дальнейшем именуется стандартным. Стандартный шлам, в количестве 0,15 г (клинкер — 0,1 г) смешивают с 1 г плавня и сплавляют в закрытом крышкой платиновом тигле при 1000° С в течение 3—5 мин. Охлажденный тигель помещают в стакан, содержащий 100 мл теплого раствора соляной кислоты, и сплав выщелачивают при постоянном перемешивании до полного растворения. Раствор разбавляют до 150—200 мл водой, переносят в мерную колбу вместимостью 600 мл, охлаждают, доливают до метки водой и хорошо перемешивают. Такой раствор можно использовать в течение 1—2 месяцев для построения или проверки градуировочных графиков по определению двуокиси кремния, окисей алюминия, железа и магния.

Градуировочный график строят по серии эталонных растворов с различной концентрацией кремнекислоты,

приготовленных из стандартного раствора. В мерные колбы вместимостью 100 мл последовательно приливают 2,5; 5,0; 7,5 и 10 мл стандартного раствора, добавляют 50 мл воды, 5 мл раствора молибдата аммония, перемешивают и дают постоять 10 мин для полного образования желтого кремнемолибденового комплекса. Затем добавляют 5 мл раствора восстановителя 1 или 20 мл восстановителя 2, разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и дают постоять 15 мин для получения синего комплекса. Затем все четыре раствора колориметрируют в кюветах размером 10 мм с красным светофильтром. Одну кювету наполняют эталонным раствором, а другую такого же размера — дистиллированной водой и определяют оптические плотности растворов в соответствии с инструкцией, приложенной к фотоколориметру. По полученным результатам определения оптической плотности и известной концентрации эталонных растворов строят градуировочный график для данного размера кювет, откладывая по оси абсцисс содержание SiO_2 в мг на 100 мл раствора, а по оси ординат — соответствующую оптическую плотность раствора.

Лабораторная работа 7. Определение содержания двуокиси кремния фотоколориметрическим методом

Навеску 0,1 г цемента сплавляют с 1 г плавня. Сплав выщелачивают, перемешивая 100 мл теплого раствора соляной кислоты, разбавляют водой до 150—200 мл и переносят прозрачный раствор в мерную колбу вместимостью 500 мл, как это описано при построении градуировочного графика. Полученный раствор служит для колориметрического определения двуокиси кремния, окисей железа, алюминия и магния.

Для определения двуокиси кремния отбирают 5 мл приготовленного раствора, помещают в мерную колбу

вместимостью 100 мл, добавляют около 50 мл воды, 5 мл раствора молибдата аммония и производят все дальнейшие операции, вплоть до колориметрирования, как это указано при построении градуировочного графика. Затем определяют по графику содержание двуокиси кремния, вводя поправку на изменение условий колориметрирования, по сравнению с условиями построения графика.

Содержание двуокиси кремния вычисляют по формуле

$$SiO_2 = \frac{G_1 V \cdot 100}{G V_1 \cdot 100} \% \quad (31)$$

где G_1 — количество двуокиси кремния, найденное по графику, мг; V — общий объем раствора, мл; G — навеска цемента, г; V_1 — объем раствора, взятый для колориметрирования, мл.

Колориметрическое определение двуокиси кремния можно также производить методом сравнения. В этом случае последовательно производят колориметрирование одинаковых объемов растворов стандартного и анализируемого образцов при равных навесках в кюветах одинакового размера.

Содержание двуокиси кремния для этого случая вычисляют по формуле

$$SiO_2 = \frac{Gd}{d_1} \% \quad (32)$$

где G — содержание SiO_2 в стандартном образце, %; d_1 — оптическая плотность анализируемого раствора; d — оптическая плотность эталонного раствора.

Градуировочный график должен быть построен так, чтобы охватить всю область концентрации определяемого элемента. Правильность графика необходимо ежедневно

проверять и вносить поправку на новые условия колориметрирования для каждого компонента. При замене фотоэлемента, лампы осветителя, кюветы и светофильтра, а также при применении новой партии индикатора необходимо строить новый график.

Библиографический список

1. М.В.Артамонова, А.И. Рабухин, В.Г.Савельев, Практикум по Общей технологии силикатов. Учебное пособие, М.:, Стройиздат, 1996, 280 с.
2. А.И. Рабухин, В.Г.Савельев, Лабораторный практикум по "Теоретическим основам материаловедения тугоплавких неметаллических и силикатных материалов". Учебное пособие, РХТУ Им. Д.И. Менделеева, М.:, 1997, 4,33 п.л.
3. А.И. Рабухин, В.Г.Савельев, Лабораторный практикум по "Основам технологии тугоплавких металлических и силикатных материалов". Учебное пособие, РХТУ Им. Д.И. Менделеева, М.:, 1998, 6 п.л.
4. А.И. Рабухин, В.Г.Савельев, Изучение фазовых равновесий в силикатных системах. Учебное пособие, РХТУ Им. Д.И. Менделеева, М.:, 2001, 2 п.л.
5. А.И. Рабухин, Основы технологии керамики и огнеупоров, Учебное пособие, РХТУ Им. Д.И. Менделеева, М.:, 2001, 6,45 п.л.
6. А.И. Рабухин, В.Г.Савельев, Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. Фазовые равновесия и диаграммы состояния гетерогенных систем, Учебное пособие, РХТУ Им. Д.И. Менделеева, М.:, 2003, 5,58 п.л.
7. А.И. Рабухин, В.Г.Савельев, Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений, Учебник, Инфра-М, М., 2004 г., 303 с., 19,0 п.л.

Инструкция по охране труда для студентов при работе в лабораториях кафедры «Прикладная химия».....	2
Тема. Кремний и его свойства. Соединения кремния.....	7
Лабораторная работа 1. Изучение химических свойств кремния.....	11
Тема. Свойства силикатов. Адсорбция.	13
Лабораторная работа 2. Изучение адсорбционной способности глинистых минералов.	15
Тема. Фазовые равновесия. Диаграммы состояния бинарных систем.....	19
Лабораторная работа 3. Расчет диаграмм состояния.....	38
Тема 4. Основы термохимии силикатов	42
Лабораторная работа 4. Определение теплоты растворения силикатов в воде	43
Тема 5. Химические процессы в силикатных производствах.	47
Лабораторная работа 5. Определение минералов в портландцементном клинкере методом рационального химического анализа	48
Лабораторная работа 6	

Портландцемент (силикатный цемент). Изучение реакций твердения и коррозии	55
--	----

Тема 6. Применение фотоколориметрического метода	58
--	----

Лабораторная работа 7. Определение содержания двуокиси кремния фотоколориметрическим методом	60
---	----

<http://chemistry.do.am>