

ĆWICZENIE 1

Kinetyka roztwarzania miedzi metalicznej w roztworach amoniakalnych

Wprowadzenie

Procesy roztwarzania metali w roztworach kwasów nieutleniających (np. HCl, H₂SO₄) lub w elektrolitach alkalicznych zawierających składniki kompleksotwórcze (np. roztwory cyjanków metali alkalicznych) stanowią podstawę wielu procesów hydrometalurgicznych. Należą do nich m.in: ługowanie złomu metalicznego, pyłów i szlamów; ługowanie metali szlachetnych (Ag, Au) występujących w rudach w postaci rodzimej; roztwarzanie stopów metali w niektórych operacjach związanych z przetwórstwem metali.

Roztworzenie metalu jest procesem elektrochemicznym, podczas którego następuje przeniesienie ładunku przez granicę faz metal-elektrolit. Metal ulega wówczas utlenianiu wg reakcji:



Procesowi anodowemu (1.1) towarzyszy proces katodowy:

- wydzielanie gazowego wodoru



i/lub

- redukcja tlenu rozpuszczonego w elektrolicie



Podczas samorzutnego roztwarzania metali szybkość reakcji anodowej jest równa szybkości reakcji katodowej.

Wiele metali (np. Ag, Cu, Co, Ni) roztwarza się w roztworach amoniaku NH₃ zawierających dodatek soli amonowych (chlorek NH₄Cl, siarczan (NH₄)₂SO₄ lub węglan (NH₄)₂CO₃). W tych warunkach, powstające w procesie anodowym kationy M^{z+}, reagują szybko z cząsteczkami amoniaku z utworzeniem trwałych jonów kompleksowych, tzw. amoniakatów:

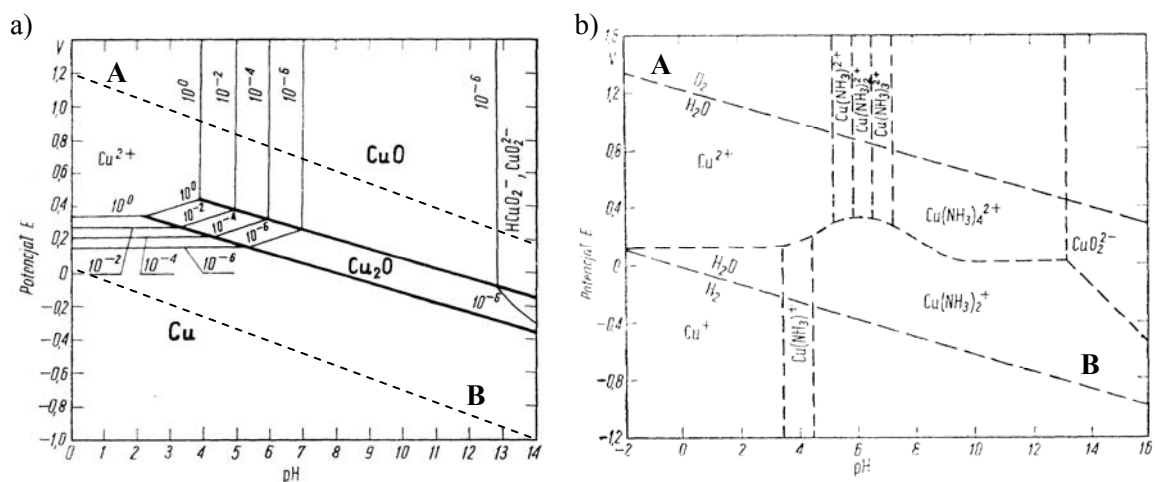


Maksymalna liczba ligandów NH₃ związanych z jodem centralnym M^{z+} zmienia się w zależności od temperatury i stężenia amoniaku. Może ona wynosić: 2 (M^{z+} = Ag⁺, Cu⁺), 4 (M^{z+} = Cu²⁺, Zn²⁺) lub 6 (M^{z+} = Ni²⁺, Co²⁺, Co³⁺).

Przewidywanie czy w danych warunkach metal będzie roztwarzać się w sposób samorzutny czy też będzie wykazywać odporność na działanie roztworu jest możliwe w oparciu o diagramy E-pH (diagramy Pourbaix). Dane do sporządzenia diagramów tego rodzaju uzyskiwane są wyłącznie na drodze obliczeń termodynamicznych. Umożliwiają one określanie kierunku reakcji, jednak nie podają informacji na temat szybkości rozpatrywanego procesu. Należy zaznaczyć, że wykresy tego rodzaju mogą dotyczyć zachowania się czystego metalu zarówno w roztworach nie zawierających substancji, które mogłyby tworzyć z nim związki kompleksowe lub trudno rozpuszczalne sole, jak i w roztworach zawierających składnik kompleksotwórczy.

W ćwiczeniu proces roztwarzania metalu w roztworach amoniakalnych zostanie przedstawiony na przykładzie roztwarzania miedzi w amoniakalnych roztworach węglanowych.

Na rys. 1.1 przedstawiono diagramy E-pH dla układów Cu-H₂O i Cu-H₂O-NH₃.



Rys.1.1. Diagramy E-pH dla układów: a) Cu-H₂O; b) Cu-H₂O-NH₃

Oś pionowa na diagramie E-pH jest osią potencjałów wyrażonych względem NEW, natomiast oś pozioma jest osią pH. Wszystkie linie przedstawione na wykresie określają odpowiednie stany równowagi. Ukośne **linie A i B** przedstawiają zależności potencjałów równowagowych elektrod tlenowej i wodorowej od pH. W zależności od pH środowiska na obu elektrodach ustalają się stany równowagi opisane następującymi równaniami:

Elektroda	Środowisko kwaśne	Środowisko obojętne i zasadowe
Tlenowa (A):	$2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e$	$4 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4e$
Wodorowa (B):	$\text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{H}^+ + 2e$	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2e$

Dla zakresu potencjałów poniżej linii równowagi elektrody tlenowej lub wodorowej powyższe reakcje będą w kierunku redukcji (\leftarrow), natomiast dla potencjałów wyższych od wyznaczonych liniami równowag A i B będą reakcje utleniania (\rightarrow). Linie A i B wyznaczają obszar termodynamicznej trwałości wody.

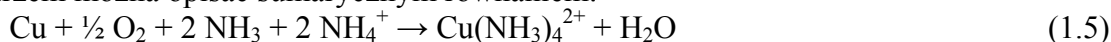
Pola przedstawione na diagramach E-pH (rys.1.1) określają warunki termodynamicznej trwałości miedzi i jej związków chemicznych, występujących w postaci fazy stałej (tlenki CuO, Cu₂O, sole zasadowe) lub w postaci rozpuszczonej (jony: Cu²⁺, Cu⁺, Cu(NH₃)_n²⁺, Cu(NH₃)_n⁺, HCuO₂⁻, CuO₂²⁻). **Linie** określają stany równowagi pomiędzy różnymi postaciami miedzi (metal, jony proste, jony kompleksowe, związki chemiczne – tlenki, wodorotlenki, sole). Linie ciągłe przedstawiają stany równowagi między fazą stałą a inną fazą stałą (np. Cu-Cu₂O) lub fazą ciekłą (np. Cu-Cu²⁺). Linie przerywane natomiast reprezentują stany równowag ustalających się pomiędzy dwiema formami rozpuszczalnymi (np. Cu⁺-Cu²⁺).

Z rys. 1.1 wynika, że miedź metaliczna nie wykazuje tendencji do samorzutnego roztwarzania się z wydzielaniem wodoru (linia równowagi Cu-Cu²⁺ leży powyżej linii B), natomiast może roztwarzać się wyłącznie w roztworach zawierających rozpuszczony tlen (linia Cu-Cu²⁺ znajduje się poniżej linii A). Wprowadzenie do układu Cu-H₂O amoniaku zmniejsza zakresy trwałości faz stałych, a w ich miejsce pojawiają się obszary trwałości rozpuszczalnych aminokompleksów miedzi. Fakt ten wskazuje na możliwość roztwarzania

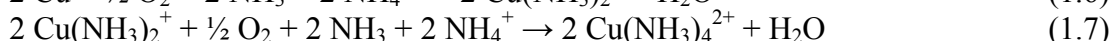
miedzi w roztworach amoniakalnych w szerszym zakresie pH niż ma to miejsce w roztworach niezawierających substancji kompleksotwórczej.

Właściwość tę wykorzystuje się m.in. w procesach ługowania metali. Przykładowo, podczas roztwarzania materiałów zawierających miedź i żelazo w roztworach amoniakalnych miedź tworzy rozpuszczalne jony kompleksowe, natomiast żelazo wytrąca się w postaci wodorotlenku (jony żelaza tworzą nietrwałe amoniakaty, które bardzo szybko przekształcają się w $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Dzięki temu możliwy jest selektywny rozdział metali już w pierwszych etapach przerobu polimetalicznych surowców (rud, żużli, złomów).

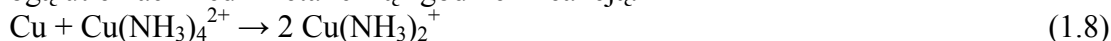
Roztworzenie miedzi w roztworze amoniakalnym pozostającym w kontakcie z powietrzem można opisać sumarycznym równaniem:



W rzeczywistości jest to proces dwuetapowy, w którym jony kompleksowe miedzi jednowartościowej $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ występują jako produkt pośredni:



Badania nad roztwarzaniem miedzi w roztworach amoniakalnych pozostających w kontakcie z powietrzem wskazują, że jony kompleksowe miedzi dwuwartościowej powstające w reakcji (1.7) mogą utleniać miedź metaliczną zgodnie z reakcją:



Fakt ten wskazuje, że roztwarzanie miedzi w roztworach amoniakalnych jest *procesem autokatalitycznym* (reakcje (1.7) i (1.8)). Oznacza to, że roztwarzanie miedzi w roztworach amoniakalnych zawierających jony Cu^{2+} zachodzi z większą szybkością niż w roztworach amoniakalnych niezawierających tych jonów. Dodatkowo, szybkość tego procesu rośnie wraz ze wzrostem stężenia jonów miedzi dwuwartościowej w roztworze.

Szybkością reakcji określa się zmianę stężenia reagenta (ubytek masy substratu lub przyrost masy produktu) w jednostce czasu. W przypadku nieodwracalnej *reakcji homogenicznej*¹ opisanej ogólnym równaniem:



zależność szybkości reakcji od stężenia substratów opisuje równanie kinetyczne:

$$-\frac{dc}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta \quad (1.10)$$

gdzie: k – stała szybkości reakcji, nie zależy od stężeń reagentów, zależy od temperatury

c_A, c_B – stężenia substratów A i B

α, β – rząd reakcji względem substancji, odpowiednio: A i B

Stężenia substratów maleją w miarę upływu czasu, zatem wartości dc przypisuje się wartość ujemną – znak „-” w równaniu (1.10) zapewnia dodatnie wartości szybkości reakcji.

Współczynniki potęgowe α i β na ogół nie są równe współczynnikom stechiometrycznym. Przyjmują one niewielkie wartości całkowite (1, 2, 3), ułamkowe lub są równe 0 (tzn. szybkość reakcji nie zależy od stężenia substratu). Suma wykładników potęgowych ($\alpha + \beta$) określa tzw. sumaryczny rząd reakcji r . Rząd reakcji wyznacza się wyłącznie w sposób doświadczalny, zazwyczaj względem tylko jednego reagenta. Wówczas stężenia pozostałych substratów muszą być stałe – zmienia się tylko stężenie składnika, względem którego wyznacza się rząd reakcji.

W przypadku *reakcji heterogenicznych*, tzn. zachodzących na granicy faz, np.:



można wyróżnić trzy następujące etapy pośrednie. Są to:

¹ W reakcjach homogenicznych uczestniczą reagenty znajdujące się w tej samej fazie – ciekłej lub gazowej.

- transport substratów (często na drodze dyfuzji²) do powierzchni reakcji;
- reakcja chemiczna zachodząca na granicy faz;
- transport produktów w głąb odpowiednich faz.

Etapem decydującym o szybkości reakcji jest etap najwolniejszy. Jeśli w danych warunkach temperatury, ciśnienia i stężenia reagentów najwolniejszym etapem jest transport dyfuzyjny (do lub od powierzchni reakcji), wówczas mówi się o *kontroli dyfuzyjnej* procesu. Cechą rozpoznawczą kontroli dyfuzyjnej jest zależność szybkości reakcji od intensywności mieszania – mieszanie roztworu przyspiesza przebieg reakcji. W przypadku, gdy etapem najwolniejszym jest reakcja chemiczna, wówczas mówimy o *kontroli kinetycznej*. W tym wypadku mieszanie roztworu nie wpływa na ogólną szybkość reakcji.

W układach wielofazowych szybkość reakcji zależy w znacznym stopniu od *wielkości powierzchni międzyfazowej*. Jeśli etap dyfuzji nie powoduje zahamowania reakcji, wówczas szybkość procesu jest wprost proporcjonalna do wielkości powierzchni rozdziału faz. Zwykle powierzchnia reakcji nie jest równa powierzchni geometrycznej ciała stałego – próbki proszkowe lub porowate charakteryzują się silnym rozwinięciem powierzchni.

W ćwiczeniu zostaną wykorzystane próbki miedzi w postaci prostokątnych płytek. W takim przypadku można przyjąć założenie, że powierzchnia reakcji jest geometryczną powierzchnią rozdziału faz i nie ulega zmianie podczas reakcji. Dodatkowo przyjmuje się, że pozostałe parametry (np. stężenie i pH roztworu) wpływające na bieg reakcji przyjmują wartości stałe. W takim przypadku równanie kinetyczne można zapisać jako:

$$V = -\frac{dm}{dt} = kSc \quad (1.12)$$

gdzie: m – masa płytki w chwili t

S – pole powierzchni próbki

c – stężenie jonów Cu^{2+} w czasie roztwarzania miedzi.

Jeśli podczas reakcji S i c są stałe, wówczas:

$$-dm = kSc dt \quad (1.13)$$

$$-\int_{m_0}^m dm = kSc \int_0^t dt \quad (1.14)$$

$$m_0 - m = kSct \quad (1.15)$$

lub

$$\frac{\Delta m}{S} = kct \quad (1.16)$$

W omawianym przypadku, szybkość reakcji można wyznaczyć doświadczalnie poprzez określenie ubytku masy próbki $\Delta m/S$ w różnych odstępach czasu t . Zależność tego typu wykazuje charakter prostoliniowy (rys. 1.2a), a współczynnik kierunkowy prostej $\Delta m/S = f(t)$ określa szybkość reakcji $V = kc$. Wartość ta pozwala na obliczenie stałej szybkości reakcji k .

Szybkość roztwarzania miedzi w roztworach amoniakalnych zależy przede wszystkim od stężenia jonów kompleksowych $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (stężenie jonów kompleksowych jest wielokrotnie większe niż stężenie tlenu rozpuszczonego w elektrolicie, więc reakcję (1.6) można zaniedbać). Zatem można wyznaczyć rząd reakcji względem jonów Cu^{2+} . Wówczas równanie (1.12) można zapisać w jako:

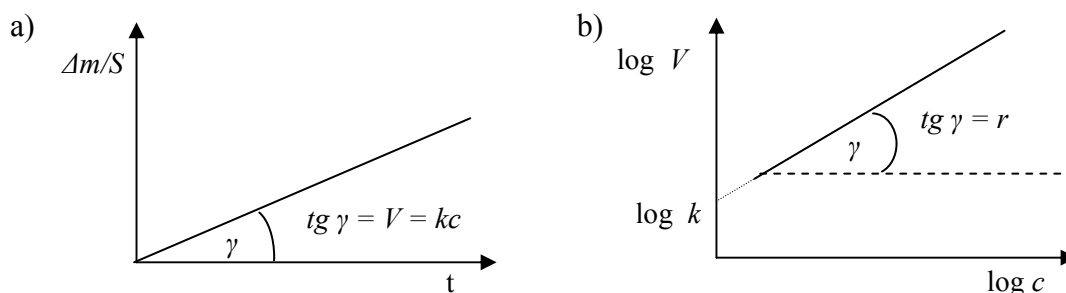
² Dyfuzja – transport cząsteczek, jonów pod wpływem gradientu stężeń.

$$V = -\frac{d \frac{\Delta m}{S}}{dt} \approx kc^r \quad (1.17)$$

Po przekształceniu równania (1.17) w postać logarytmiczną:

$$\log V = \log k + r \log c \quad (1.18)$$

i sporządzeniu wykresu w układzie współrzędnych $\log V = f(\log c)$ można wyznaczyć graficznie wartości $\log k$ oraz r (pod warunkiem uzyskania zależności prostoliniowej; rys.1.2b).



Rys.1.2. Graficzne wyznaczenie: a) szybkości reakcji; b) stałej szybkości i rzędu reakcji.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest określenie kinetyki roztwarzania miedzi metalicznej w nasyconych powietrzem roztworach amoniakalno-węglanowych zawierających różne ilości jonów Cu^{2+} .

Materiały i aparatura

12 płytek Cu (4 cm x 5 cm)
 cylinder miarowy 250 cm³
 5 zlewek 250 cm³
 12 szkiełek zegarkowych
 4 statywy szklane
 suwmiarka

Roztwory amoniakalne o składzie:
 67,5 g/dm³ (NH₃+NH₄⁺) + 50 g/dm³ CO₃²⁻
 i różnej zawartości Cu²⁺ (2; 5; 7; 10 g/dm³)
 96% C₂H₅OH

Wykonanie ćwiczenia

1. Płytki miedziane oczyścić dokładnie papierem ściernym, opłukać wodą destylowaną, alkoholem i wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza. Płytki zważyć na wadze analitycznej i wyznaczyć ich wymiary. Wyniki zanotować w tabeli 1.1.

2. Do 5 zlewek należy wlać po 250 cm³ roztworów amoniakalno-węglanowych zawierających różne ilości jonów Cu²⁺ (2, 5, 7 i 10 g/dm³⁺).
3. W każdym z roztworów należy umieścić po trzy płytki miedziane (równocześnie) na okres 10 min. Po zakończeniu pomiaru płytki wyjąć z roztworów, opłukać wodą destylowaną, alkoholem i wysuszyć w strumieniu ciepłego powietrza. Płytki zważyć na wadze analitycznej. Wyniki zanotować w tabeli 1.1.
4. Powtórzyć pomiary opisane w punkcie 3 zanurzając zestawy płytek w roztworach amoniakalnych na okres 20, 30 i 40 min.
Uwaga! Przed wykonaniem ostatniego pomiaru (40 min.) należy wymienić roztwory w zlewkach.

Opracowanie wyników pomiarów

1. Na podstawie wyników uzyskanych w pomiarach gravimetrycznych należy obliczyć masę roztworzonej miedzi Δm , a następnie przeliczyć ubytek masy na jednostkową powierzchnię próbki $\Delta m/S$. Roztworzenie trzech płytek jednocześnie pozwala na obliczenie wartości średnich. Wyniki obliczeń zestawzić w tabeli 1.1.
2. Sporządzić wykresy zależności $\Delta m/S = f(t)$ dla różnych stężeń jonów Cu²⁺, a następnie wyznaczyć graficznie szybkość roztwarzania miedzi $V_{Cu} = kc$ wyrażoną w g·cm⁻²·min⁻¹ oraz obliczyć stałą szybkości reakcji k roztwarzania miedzi względem stężenia jonów Cu²⁺.
3. Wykreślić zależność szybkości roztwarzania miedzi od stężenia początkowego jonów Cu²⁺ w roztworze $V_{Cu} = f(c_{Cu^{2+}})$.
4. Sporządzić wykres zależności $\log V_{Cu} = f(\log c_{Cu^{2+}})$, a następnie wyznaczyć: rząd reakcji r i stałą szybkości reakcji k .
5. Przeprowadzić szczegółową dyskusję uzyskanych wyników.

