



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Σύνθεση Μαγνητίτη από Υδατικά Διαλύματα
Δισθενούς και Τρισθενούς Σιδήρου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τσαούση Γεωργία Μαρία

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας

Επικ. Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2010



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Σύνθεση Μαγνητίτη από Υδατικά Διαλύματα
Δισθενούς και Τρισθενούς Σιδήρου**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Τσαούση Γεωργία Μαρία

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας

Επικ. Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις/...../2010

Όνοματεπώνυμο μέλους, Ιδιότητα, (Υπογραφή)

Όνοματεπώνυμο μέλους, Ιδιότητα, (Υπογραφή)

Όνοματεπώνυμο μέλους, Ιδιότητα, (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2010

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος «Χημεία» από το Φεβρουάριο μέχρι τον Ιούνιο του 2010 υπό την επίβλεψη του καθηγητή του τομέα Μεταλλουργίας του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, κ. Δ. Πάνια.

Θέμα της ήταν η θεωρητική και πειραματική μελέτη της παραγωγής μαγνητίτη μέσω της καταβύθισης από υδατικά ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Η θεωρητική προσέγγιση έγινε μέσω ενός θεωρητικού μοντέλου(σύστημα θερμοδυναμικών εξισώσεων), ενώ η χρήση του προγράμματος mathcad συνετέλεσε στην επίλυση του ζητούμενου μαθηματικού συστήματος. Το πειραματικό μέρος πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο «Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π».

Η εμπειρία δημιουργίας ενός τέτοιου θεωρητικού μοντέλου και η πραγματοποίηση των αντίστοιχων πειραμάτων υπήρξε για μένα ενδιαφέρουσα και πολύτιμη γιατί μου έδωσε την ευκαιρία να εξοικειωθώ με τις πειραματικές διαδικασίες και με τον εργαστηριακό χώρο γενικότερα. Εκτός αυτού κατάφερα να βελτιώσω τις γνώσεις μου στον προγραμματισμό και να εμπεδώσω τον τρόπο με τον οποίο η θεωρία και η πράξη συνδυάζονται επιφέροντας τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Δ. Πάνια για το ενδιαφέρον που έδειξε κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας και για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε μέσω της καθοδήγησής του. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Ευθύμιο Μπαλωμένο για τη διαρκή βοήθεια και υποστήριξή του καθώς και την Υποψήφια Διδάκτορα Ιωάννα Γιαννοπούλου για την ενεργή συμμετοχή της σε κάθε στάδιο αυτού του έργου.

Τσαούση Γεωργία Μαρία,
Σεπτέμβριος 2010

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	- 1 -
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	- 7 -
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	- 9 -
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	- 11 -
ABSTRACT	- 12 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	- 1 -
1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ (MAGNETITE) ⁽¹⁾	- 4 -
1.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	- 5 -
1.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ	- 6 -
1.4 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ	- 6 -
1.5 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	- 7 -
1.6 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ-ΠΗΓΕΣ	- 8 -
1.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ	- 8 -
1.7.1 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	- 8 -
1.7.2 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	- 9 -
1.7.3 ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	- 9 -
1.7.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΚΟΣΜΗΜΑΤΑ	- 10 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	- 11 -
2.1 ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ-ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ-ΒΟΥΣΤΙΤΗΣ	- 11 -
2.1.1 ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ ⁽⁵⁾	- 13 -
2.1.2 ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ ⁽⁵⁾	- 15 -
2.1.3 ΒΟΥΣΤΙΤΗΣ ⁽⁵⁾	- 18 -
2.1.4 ΑΛΛΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	- 20 -
2.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	- 22 -
2.2.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ	- 26 -

2.3 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ^{(8), (10)}	- 28 -
2.3.1 ΒΑΣΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ (ΕΝΘΑΛΠΙΑ – ΕΝΤΡΟΠΙΑ –ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΘΑΛΠΙΑ)	- 28 -
2.3.2 ΓΕΝΙΚΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ	- 29 -
2.3.3 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ CO	- 30 -
2.3.4 Η ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ FE-C-O (ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ)	- 33 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	- 35 -
3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ	- 35 -
3.1.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ Fe(OH) ₂ ΚΑΙ FeO ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	- 37 -
3.1.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ Fe(OH) ₃ ΚΑΙ Fe ₂ O ₃ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ	- 40 -
3.1.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ Fe ₃ O ₄ ΚΑΙ Fe ₂ O ₃ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΥΠΟ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	- 43 -
3.1.4 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΥΠΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	- 46 -
3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ	- 50 -
3.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ(GAS PHASE METHOD)	- 50 -
3.2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ(LIQUID PHASE METHOD)	- 50 -
3.2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΥΟ ΦΑΣΕΩΝ(TWO PHASE METHODS)	- 51 -
3.2.4 ΜΕΘΟΔΟΙ SOL-GEL	- 51 -
3.2.5 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ(HIGH PRESSURE HYDROTHERMAL METHODS)	- 52 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	- 53 -
4.1 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ	- 53 -
4.1.2 ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ	- 55 -

4.1.3 ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ.....	- 58 -
4.1.4 ΑΡΧΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΟΥΔΕΤΕΡΟΤΗΤΑΣ.....	- 59 -
4.1.5 ΛΥΝΟΝΤΑΣ ΕΝΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ.....	- 59 -
4.2 SPECIATION	- 60 -
4.2.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	- 60 -
4.2.2 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ [Fe ₂ (SO ₄) ₃] ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH)	- 64 -
4.2.3 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (FeSO ₄) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH)	- 72 -
4.2.4 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΘΕΙΙΚΟΥ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ [Fe ₂ (SO ₄) ₃] ΚΑΙ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ (FeSO ₄)ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH). -	80 -
4.2.5 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΙΚΟΥ [Fe ₂ (SO ₄) ₃] ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH) ΣΕ ΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	- 93 -
4.2.6 ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΑΤΗCAD.....	- 106 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	- 107 -
5.1 ΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ.....	- 107 -
5.2 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ(Fe ₂ (SO ₄) ₃) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH) ΣΕ ΑΔΡΑΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	- 110 -
5.2.1 1ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ(Fe ₂ (SO ₄) ₃) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH).....	- 110 -
5.2.2 2ο ΠΕΙΡΑΜΑ:ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ(Fe ₂ (SO ₄) ₃).....	- 112 -
5.2.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ.....	- 114 -
5.3 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ(FeSO ₄) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH) ΣΕ ΑΔΡΑΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ....	- 117 -

5.3.1 1ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ(FeSO_4) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH).....	- 117 -
5.3.2 2ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ(FeSO_4).....	- 119 -
5.3.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ.....	- 120 -
5.4 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ(FeSO_4) ΚΑΙ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH) ΣΕ ΑΔΡΑΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	- 123 -
5.4.1 1ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ(FeSO_4) ΚΑΙ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH).....	- 123 -
5.4.2 2ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ(FeSO_4) ΚΑΙ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ.....	- 125 -
5.4.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ.....	- 126 -
5.5 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ΣΕ ΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	- 131 -
5.5.1 1ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ΣΕ ΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	- 131 -
5.5.2 2ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ.....	- 133 -
5.5.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ.....	- 134 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΧΟΛΙΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	- 139 -
6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	- 139 -
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	- 142 -
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ -Α.....	- 144 -
A.1 ΥΛΙΚΑ.....	- 144 -
A.2 ΣΥΣΚΕΥΕΣ.....	- 144 -
A.2.1 ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XRD) ΚΟΝΕΩΣ ⁽¹⁷⁾	- 144 -

A.2.2 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ-TG ⁽¹⁸⁾	- 147 -
A.2.3 SEM-ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ⁽¹⁹⁾	- 148 -
A.3 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΟ ΥΛΙΚΟ	- 150 -
A.3.1 ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ(Γκριζο εως μαυρο χρωμα) ⁽¹⁾	- 150 -
A.3.2 ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ(Κοκκινο εως γκριζο χρωμα) ⁽²⁰⁾	- 155 -

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΣΧΗΜΑ	ΤΙΤΛΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ
2.1.1.α	Δομή Μαγνητίτη	14
2.1.1.β	Δομή Μαγνητίτη	14
2.1.2.α	Δομή Αιματίτη	16
2.1.2.β	Δομή Αιματίτη	17
2.1.2.γ	Δομή Αιματίτη	17
2.1.3.α	Δομή Βουσίτιη	19
2.1.3.β	Δομή Βουσίτιη	19
2.2	Ευθυγράμμιση μεμονωμένων ατομικών μαγνητικών ροπών σε διαφορετικά είδη υλικών ⁽⁴⁾	25
5.1.α	Δοσομετρητής-Dossimat	108
5.1.β	Δοσομετρητής-Dossimat συσδεδεμένος με συσκευή στην οποία εισάγεται και ο αντιδραστήρας	109
5.2.3.β	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	114
5.2.3.γ	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	115
5.3.3.α	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	120
5.3.3.β	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	120
5.4.3.α	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	126
5.4.3.β	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	127
5.4.3.γ	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	127
5.4.3.δ	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	128
5.5.3.α	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	134
5.5.3.β	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	135
5.5.3.γ	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	135
5.5.3.δ	Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	136
7.3.1.α	Γενική άποψη του περιθλασίμετρου ακτίνων X σκόνης	144
7.3.1.β	Κοντινή άποψη του περιθλασίμετρου ακτίνων X σκόνης.	145
7.3.2.α	Θερμοβαρυτομετρικός Αναλυτής-TGA	147
7.3.2.β	Παράδειγμα γραφήματος από Θερμοβαρυτομετρικό Αναλυτή	148
7.3.3	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης –SEM-	149
7.4.1.α	Μαγνητίτης	150

7.4.1.β	Μαγνητίτης	150
7.4.1.γ	Μαγνητίτης	150
7.4.1.δ	Μαγνητίτης	151
7.4.1.ε	Μαγνητίτης	151
7.4.1.στ	Μαγνητίτης	151
7.4.1.ζ	Μαγνητίτης	152
7.4.1.η	Μαγνητίτης	152
7.4.1.θ	Μαγνητίτης	152
7.4.1.ι	Μαγνητίτης	153
7.4.1.κ	Μαγνητίτης	153
7.4.1.λ	Μαγνητίτης	153
7.4.1.μ	Μαγνητίτης	153
7.4.1.ν	Μαγνητίτης	154
7.4.1.ξ	Μαγνητίτης	154
7.4.2.α	Αιματίτης	155
7.4.2.β	Αιματίτης	155
7.4.2.γ	Αιματίτης	155
7.4.2.δ	Αιματίτης	156
7.4.2.ε	Αιματίτης	156
7.4.2.στ	Αιματίτης	156
7.4.2.ζ	Αιματίτης	156
7.4.2.η	Αιματίτης	157
7.4.2.θ	Αιματίτης	157
7.4.2.ι	Αιματίτης	157
7.4.2.κ	Αιματίτης	157
7.4.2.λ	Αιματίτης	157

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ	ΤΙΤΛΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ
1.2	Βασικές Ιδιότητες Μαγνητίτη	5
2.1	Φυσικές και Μαγνητικές Ιδιότητες των Οξειδίων του Σιδήρου	11
2.1.4	Χαρακτηριστικά των Οξειδίων του Σιδήρου	21
3.1.1.A	Θερμοδυναμική Σταθερότητα $Fe(OH)_2$ σε Υδατικά Διαλύματα	37
3.1.1.B	Θερμοδυναμική Σταθερότητα FeO σε Υδατικά Διαλύματα	38
3.1.2.A	Θερμοδυναμική Σταθερότητα $Fe(OH)_3$ σε Υδατικά Διαλύματα	40
3.1.2.B	Θερμοδυναμική Σταθερότητα Fe_2O_3 σε Υδατικά Διαλύματα	41
3.1.3.A	Θερμοδυναμική Σταθερότητα Fe_3O_4 σε Υδατικά Διαλύματα υπο Οξειδωτικές Συνθήκες	43
3.1.3.B	Θερμοδυναμική Σταθερότητα Fe_2O_3 σε Υδατικά Διαλύματα υπο Οξειδωτικές Συνθήκες	44

3.1.4.A	Θερμοδυναμική Σταθερότητα Φάσεων Σιδήρου σε Υδατικά Διαλύματα υπο Αναγωγικές Συνθήκες(H_2)	46
3.1.4.B	Θερμοδυναμική Σταθερότητα Φάσεων Σιδήρου σε Υδατικά Διαλύματα υπο Αναγωγικές Συνθήκες(SO_3^{2-})	47
3.1.4.Γ	Θερμοδυναμική Σταθερότητα Φάσεων Σιδήρου σε Υδατικά Διαλύματα υπο Αναγωγικές Συνθήκες(N_2H_4)	48
4.1.2	Εξισώσεις Προσδιορισμού Συντελεστών Ενεργότητας Ιόντων σε Υδατικά Διαλύματα	57
4.2.1	Θερμοδυναμικά Δεδομένα	60

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ	ΤΙΤΛΟΣ	ΣΕΛΙΔΑ
2.2.1.α	Διάγραμμα Ισορροπίας Φάσεων του Συστήματος Fe-O ⁽⁸⁾	26
2.2.1.β	Διάγραμμα Ισορροπίας των Αερίων με τη Θερμοκρασία στο σύστημα Fe-O ₂ -H ₂ ⁽⁸⁾	27
2.3.3.1	Καμπύλες Ισορροπίας Αερίων συναρτήσει της Θερμοκρασίας για το Σύστημα Fe-C-O οι οποίες περιλαμβάνουν και την Ισορροπία του Σεμεντίτη ⁽⁸⁾	32
3.1.1	Διάγραμμα Θερμοδυναμικής Σταθερότητας Fe(OH) ₂ και FeO σε Υδατικά Διαλύματα	39
3.1.2	Διάγραμμα Θερμοδυναμικής Σταθερότητας Fe(OH) ₃ και Fe ₂ O ₃ σε Υδατικά Διαλύματα	42
3.1.3	Διάγραμμα Θερμοδυναμικής Σταθερότητας Fe ₃ O ₄ και Fe ₂ O ₃ σε Υδατικά Διαλύματα υπο Οξειδωτικές Συνθήκες	45
3.1.4	Διάγραμμα Ελεύθερης Ενέργειας Αντιδράσεων Σχηματισμού Μαγνητίτη από Υδατικά Διαλύματα Τρισθενούς Σιδήρου με Διαφορετικά Αναγωγικά Μέσα	49
4.2.2	Τιτλοδότηση Διαλύματος Τρισθενούς Θεικού Σιδήρου-με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου Θεωρητικό Μοντέλο	70
4.2.3	Τιτλοδότηση Διαλύματος Δισθενούς Θεικού Σιδήρου με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου-Θεωρητικό Μοντέλο	78
4.2.4	Τιτλοδότηση Διαλύματος Τρισθενούς και Δισθενούς Θεικού Σιδήρου- με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου Θεωρητικό Μοντέλο	91
4.2.5	Τιτλοδότηση Διαλύματος Τρισθενούς Θεικού Σιδήρου με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου Παρουσία Αναγωγικού- Θεωρητικό Μοντέλο	105

5.2.1	Τιτλοδότηση Διαλύματος Τρισθενούς Θεικού Σιδήρου-με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου-Πείραμα	111
5.2.3.α	Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X-XRD	114
5.2.3.δ	Διάγραμμα Βαρυτομετρικής Ανάλυσης-TG	116
5.3.1	Τιτλοδότηση Διαλύματος Δισθενούς Θεικού Σιδήρου με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου - Πείραμα	118
5.3.3.γ	Διάγραμμα Βαρυτομετρικής Ανάλυσης-TG	121
5.3.3.δ	Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X-XRD	122
5.4.1	Τιτλοδότηση Διαλύματος Τρισθενούς και Δισθενούς Θεικού Σιδήρου- με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου - Πείραμα	124
5.4.3.ε	Διάγραμμα Βαρυτομετρικής Ανάλυσης-TG	129
5.4.3.στ	Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X-XRD	130
5.5.1	Τιτλοδότηση Διαλύματος Τρισθενούς Θεικού Σιδήρου με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου Παρουσία Αναγωγικού - Πείραμα	132
5.5.3.ε	Διάγραμμα Βαρυτομετρικής Ανάλυσης-TG	137
5.5.3.στ	Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X-XRD	138
6	Συνδιαστικό XRD	140

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά τη σύνθεση μαγνητίτη μέσω εξουδετέρωσης διαλύματος δισθενούς και τρισθενούς θειικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν τέσσερις μέθοδοι οι οποίες είναι η εξουδετέρωση διαλύματος τρισθενούς θειικού σιδήρου($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), η εξουδετέρωση διαλύματος δισθενούς θειικού σιδήρου(FeSO_4), η εξουδετέρωση διαλύματος τρισθενούς($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) και δισθενούς θειικού σιδήρου(FeSO_4) και η εξουδετέρωση τρισθενούς σιδήρου(Fe^{3+}) παρουσία αναγωγικού(Na_2SO_3) θειώδους νατρίου. Υπάρχουν και άλλες μέθοδοι για την παραγωγή μαγνητίτη. Αυτές είναι: Οι μέθοδοι αέριας φάσης(gas phase methods), οι μέθοδοι δύο φάσεων(two phase methods), οι μέθοδοι sol gel, οι υδροθερμικές μέθοδοι υψηλής πίεσης(high pressure hydrothermal methods) και οι μέθοδοι υδατικών διαλυμάτων(liquid phase methods) οι οποίες και αποτελούν τον κεντρικό άξονα της διπλωματικής εργασίας.

Οι προαναφερθείσες μέθοδοι(υδατικών διαλυμάτων) μελετώνται στην παρούσα διπλωματική εργασία τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά. Πραγματοποιούνται λοιπόν δύο πειράματα για κάθε μέθοδο το ένα εκ των οποίων είναι η τιτλοδότηση και το δεύτερο η παραγωγή ιζήματος και ο χαρακτηρισμός του. Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων γίνεται μέσω του XRD(ορυκτολογική σύσταση), μέσω του SEM(μορφολογία) και μέσω του TG/DTA(ταυτοποίηση μέσω μετασχηματισμών φάσεων). Το θεωρητικό μοντέλο περιγράφει το σύστημα και το πείραμα επιβεβαιώνει το μοντέλο. Όπως προαναφέρθηκε, το πειραματικό μέρος της διπλωματικής εργασίας έλαβε χώρα στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ. Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων(και συγκεκριμένα για το πείραμα της τιτλοδότησης) χρησιμοποιήθηκε ειδική συσκευή αποτελούμενη από ένα σύστημα το οποίο συνέδεε έναν δοσομετρητή DOSSIMAT με τον αντιδραστήρα και ένα πεχάμετρο. Χρησιμοποιήθηκε επίσης συσκευή διήθησης και φούρνος ξήρανσης υπο κενό(για το πείραμα της παραγωγής ιζήματος).

Για την επίλυση του θεωρητικού μοντέλου χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό πρόγραμμα mathcad.

ABSTRACT

This thesis studies the synthesis of magnetite by neutralizing a solution of bivalent and trivalent iron sulfate with sodium hydroxide. Specifically, in this thesis four methods were examined which are the neutralization of ferric iron sulfate ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) solution, ferrous iron sulphate solution (FeSO_4), ferric ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) and ferrous (FeSO_4) iron sulfate solution and neutralization of ferric iron sulphate solution ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) in the presence of the reducing (Na_2SO_3) sodium sulphite. There are also other methods for the magnetite production. These are: gas phase methods, two phase methods, sol-gel methods, high pressure hydrothermal methods and liquid phase methods which constitute the backbone of this thesis.

The above methods (aqueous solutions) are studied in this thesis, both experimentally and theoretically. There are two experiments for each method, one of which is the titration and the second of which is sedimentation and the sample's characterization. The characterization of samples is done by XRD (mineralogical composition), by SEM (morphology) and by TG / DTA (identification by phase transformations).

The theoretical model describes the system and the experiment confirms the model. As mentioned above, the experimental part of this thesis took place at a metal laboratory of the School of Mining and Metallurgy of NTUA. For the experimental process, a special device consisting of a system connecting a DOSSIMAT dispenser with a reactor and a pH meter was used. In addition a filtration device and a vacuum drying oven (for the sedimentation experiment) were also used.

To solve the theoretical model the computer program.mathcad was used.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η πλήρης ανάλυση των ιδιοτήτων, των εφαρμογών και της τεχνητής παραγωγής του μαγνητίτη(Fe_3O_4) που αποτελεί ένα από τα τρία σημαντικότερα οξειδία του σιδήρου. Ο βασικός σκοπός της εργασίας αυτής είναι η παρουσίαση, η ανάλυση και η τεκμηρίωση συγκεκριμένων μεθόδων οι οποίες επιλέχθηκαν για το σχηματισμό μαγνητίτη. Οι μέθοδοι αυτές στοχεύουν στο σχηματισμό μαγνητίτη μέσω υδατικών διαλυμάτων. Τέλος, οι μέθοδοι αυτές μελετώνται μέσω των πειραμάτων της τιτλοδότησης και της παραγωγής ιζήματος ενώ συγχρόνως συγκρίνονται με ένα θεωρητικό μοντέλο δίνοντας μας τη δυνατότητα να βγάλουμε λογικά συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα των μεθόδων και την επιτυχή εξέλιξη των πειραμάτων.

Η δομή της διπλωματικής εργασίας είναι η εξής:

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σύντομη περιγραφή περιεχομένου-δομής της διπλωματικής εργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αναφέρεται το αντικείμενο και ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας καθώς επίσης και γενικά στοιχεία για το μαγνητίτη, ιδιότητες(γενικές, χημικές,μαγνητικές και ορυκτολογικές φάσεις), κοιτάσματα-πηγές και εφαρμογές του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ2: ΟΞΕΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ

Αναφέρονται τα τρία βασικά οξειδία του σιδήρου(μαγνητίτης, αιματίτης, βουστίτης) και γίνεται περιγραφή των βασικών χαρακτηριστικών τους, της μαγνητικής τους συμπεριφοράς και της αναγωγής τους(θερμοδυναμική-κινητική προσέγγιση).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αναφέρονται γενικά οι μέθοδοι για τη σύνθεση μαγνητίτη και ειδικά η παραγωγή μαγνητίτη μέσω υδατικών διαλυμάτων. Γίνεται αναλυτική περιγραφή της μεθόδου της

καταβύθισης, των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται, της δομής των διάφορων φάσεων από τις οποίες περνά το διάλυμα μέχρι το σχηματισμό μαγνητίτη και των σταδίων που οδηγούν στην παραγωγή του τελικού προϊόντος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Γίνεται εισαγωγή στη μοντελοποίηση ιοντικών διαλυμάτων μέσω μιας εκτενούς μελέτης που περιλαμβάνει την ανάλυση σημαντικών εννοιών όπως είναι η ισορροπία (equilibria) ενός συστήματος, οι σταθερές ισορροπίας, τα ισοζύγια μάζας (mass balances), τα ισοζύγια φορτίου (charge balances), καθώς και τα στάδια επίλυσης ενός προβλήματος ισορροπίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αρχικά αναφέρεται η χημική παραγωγή και στη συνέχεια, γίνεται αναλυτική περιγραφή των τεσσάρων μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μαγνητίτη καθώς και των πειραμάτων της τιτλοδότησης και της παραγωγής ιζήματος που πραγματοποιήθηκαν. Παρατίθενται μετρήσεις και διαγράμματα στα οποία φαίνεται η συμπεριφορά όλων των παραγόντων που συμμετέχουν στα πειράματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΧΟΛΙΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο Κεφάλαιο 6 που αποτελεί ουσιαστικά το τελευταίο κεφάλαιο της Διπλωματικής Εργασίας, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Στο κεφάλαιο αυτό δίνονται οι βιβλιογραφικές αναφορές που συμπεριλήφθησαν στη Διπλωματική Εργασία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στο Παράρτημα αναφέρονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα καθώς και η περιγραφή των βασικών αρχών λειτουργίας των τεχνικών και αναλύσεων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή της μελέτης του παραγόμενου μαγνητίτη (XRD, TG, SEM) μαζί με σχετικό φωτογραφικό υλικό.

1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ (MAGNETITE) ⁽¹⁾

Τύπος	Σύστημα	Κατηγορία
Fe ₃ O ₄	Κυβικό	Οξειδία(Ομάδα Σπινελίων)

Το όνομα μαγνητίτης προέρχεται πιθανά από την αρχαία Μαγνησία, στη Μικρά Ασία, όπου και εντοπίστηκε κατά την αρχαιότητα. Κατά τον Πλίνιο, το όνομα προήλθε από τον βοσκό Μάγνητα που, κατά τα μυθολογούμενα, καθώς έβοσκε τα πρόβατά του ανακάλυψε πρώτος το ορυκτό που ασκούσε έντονη έλξη στην άκρη της μεταλλικής ράβδου του, ή (το περισσότερο πιθανό) διαπίστωσε ότι μεγάλη ποσότητα άμμου παρέμενε προσκολλημένη σε αυτή.

Ο μαγνητίτης(Fe₃O₄), είναι ένα από τα τρία σημαντικότερα οξείδια του σιδήρου μαζί με τον αιματίτη(Fe₂O₃) και τον βουσίτη(FeO) και ανήκει στη σημαντική κατηγορία των κεραμικών οξειδίων που ονομάζονται φερρίτες. Ο μαγνητίτης είναι επίσης γνωστός σαν το μαύρο οξείδιο του σιδήρου, σαν μαγνητικό ορυκτό, σιδηρούχος φερρίτης ή Ηράκλεια λίθος. Εμφανίζει τις εντονότερες μαγνητικές ιδιότητες από οποιοδήποτε άλλο οξείδιο του σιδήρου. Ακολουθούν κάποιες γενικές πληροφορίες που αφορούν το μαγνητίτη.

1.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Πίνακας 1.2 ⁽²⁾: Βασικές ιδιοτητες Μαγνητίτη

Λάμψη:	Μεταλλική.
Χρώμα:	Σιδηρόμαυρο.
Γραμμή Κόνεως	Μαύρη ¹
Σκληρότητα(Mohs):	5.5
Πυκνότητα(g/cm ³):	5,2
Σχισμός:	(111) αποχωρισμός.
Διαφάνεια:	Αδιαφανές.
Παρατηρήσεις:	Κρύσταλλοι οκταεδρικοί. Συχνή διδυμία κατά (111) (νόμος σπινελίων). Συσσωματώματα συμπαγή, κοκκώδη. Μαγνητικός. Βρίσκεται στη μαύρη άμμο και ως επουσιώδες ορυκτό στα πυριγενή (κυρίως βασικά) και μεταμορφωμένα πετρώματα. Συναντάται με πυροξένους, αμφιβόλους, βιοτίτη, αστρίους, χαλαζία, επίδοτο, σιδηροπυρίτη κ.ά.

¹ Λειοτριβημένα ορυκτά αλλάζουν συχνά το χρώμα τους, πράγμα το οποίο διευκολύνει τη διάγνωση. Αν σύρουμε ένα ορυκτό επάνω σε σκληρή επιφάνεια πορσελάνης, τότε τη γραμμή που αφήνει την ονομάζουμε γραμμή κόνεως

1.3 ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ ⁽¹⁾

Ο μαγνητίτης είναι ορυκτό του σιδήρου και μάλιστα είναι ένα από τα κυριότερα μεταλλεύματα του σιδήρου. Η σημαντικότερη ιδιότητα του μαγνητίτη είναι ότι διαθέτει ιόντα σιδήρου σε δισθενή και τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα με αποτέλεσμα να μπορεί να λειτουργήσει και ως οξειδωτικό και ως αναγωγικό μέσο. Ο χημικός του τύπος είναι επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4). Το ορυκτό αυτό περιέχει περίπου 72,4% σίδηρο (Fe) και 27,6% οξυγόνο (O_2), γνωστό και ως «μαγνήτις λίθος», λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του, που και εξ αυτού ονομάζονται μαγνητικές. Η χημική του ονομασία σύμφωνα με το IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) είναι μικτό οξείδιο δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου. Η κοινή του χημική ονομασία είναι σιδηρούχο φεριττικό οξείδιο. Ο τύπος του μαγνητίτη μπορεί επίσης να γραφτεί ως εξής: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, από όπου φαίνεται ότι ο μαγνητίτης αποτελεί μίξη δύο ορυκτών, εκ των οποίων το πρώτο είναι ο βουσίτης (FeO) και το δεύτερο ο αιματίτης (Fe_2O_3). Η θερμοκρασία τήξης του μαγνητίτη είναι 1583-1597°C.

1.4 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ⁽¹⁾

Ο μαγνητίτης κρυσταλλώνεται σε ολοεδρία κατά το κυβικό σύστημα, έχει χρώμα σιδηρόμαυρο έως μαύρο και μεταλλική λάμψη. Βρίσκεται σε κοκκώδη και φλοιώδη συσσωματώματα σε μορφή κόκκων με το όνομα «μαγνητίτης άμμος». Είναι πολύ διαδεδομένος κυρίως σε κοιτάσματα μεταλλευμάτων πνευματολυτικής προέλευσης. (Πνευματόλυση δε, καλείται η δράση των αερίων που ακολουθεί την περίοδο στερεοποίησης του μάγματος. Στα ηφαιστειογενή πετρώματα ακολουθεί περίοδος εκλύσεως αερίων γνωστών με την ονομασία ατμίδες. Οι ατμίδες των καυτών αερίων κατά την έξοδό τους επιδρώντας στα παρακείμενα πετρώματα προκαλούν σ'αυτά διάφορους αντιδράσεις. Οι αντιδράσεις (αλλοιώσεις) που μακροχρόνια λαμβάνουν χώρα αποτελούν τα πνευματολυτικά φαινόμενα, τα δε ορυκτά που μ' αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται καλούνται πνευματολυτικά), σχηματίζοντας πολλές φορές και αυτοτελή κοιτάσματα, καθώς και σε κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα ιδίως χλωριτικών σχιστόλιθων, ή μέσα σε άμμο σε μορφή αυτούσιων εκλύτων κόκκων, που συνοδεύεται συνήθως από σφαλερίτη, αρσеноπυρίτη, σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, ολιβίνη, γρανάτη,

απατίτη, ασβεστίτη και μαρμαρυγία. Μορφολογικά, μοιάζει πολύ με τον χρωμίτη, τον ιλμενίτη και τον νιγρίτη ή χαουζμανίτη..

Ο μαγνητίτης είναι πολύ σημαντικός στη διαμόρφωση των συνθηκών υπο τις οποίες τα πετρώματα σχηματίζονται και εξελίσσονται. Αντιδρώντας με το οξυγόνο παράγει αιματίτη και το ζεύγος μαγνητίτη-αιματίτη που δημιουργείται αποτελεί μια δομή η οποία ελέγχει την ενεργότητα του οξυγόνου. Τα κοινά ηφαιστειογενή πετρώματα περιέχουν κόκκους οι οποίοι εμφανίζονται είτε μεταξύ μαγνητίτη και ουλβίτη (Fe_2TiO_4) είτε μεταξύ ιλμενίτη και αιματίτη. Οι συστάσεις των ζευγών αυτών χρησιμοποιούνται για να υπολογιστεί πόσο οξειδωμένο ήταν το μάγμα. Έχουν γίνει μελέτες σχετικά με τις συνθήκες οξειδωσης του μάγματος. Τα αποτελέσματα των μελετών αυτών εξηγούν τον τρόπο με τον οποίο το μάγμα υφίσταται κλασματική κρυστάλλωση κατά την περαιτέρω εξέλιξή του.

1.5 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ⁽¹⁾

Ο μαγνητίτης είναι το πιο μαγνητικό ορυκτό που υπάρχει στη γη. Η ιδιότητα που έχει ο μαγνητίτης να έλκει μικρά κομμάτια σιδήρου έκανε τον άνθρωπο από την αρχαιότητα να ανακαλύψει την έννοια του μαγνητισμού. Έτσι λοιπόν ο μαγνητίτης από αρχαιοτάτων χρόνων χρησιμοποιήθηκε ως εργαλείο για την ανάπτυξη διαφόρων επιστημών όπως είναι ο παλαιομαγνητισμός(μέτρηση μαγνητικότητας στα ορυκτά και στα πετρώματα με την πάροδο του χρόνου) και η μαγνητουδροδυναμική(φαινόμενα μεταφοράς ρευστών σε συνθήκες ηλεκτρομαγνητικού πεδίου). Οι σχέσεις μεταξύ του μαγνητίτη και άλλων οξειδίων του σιδήρου(με υψηλές περιεκτικότητες σε σίδηρο) όπως ο ιλμενίτης, ο αιματίτης και ο ουλβίτης έχουν μελετηθεί διεξοδικά καθώς οι πολύπλοκες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ορυκτών και του οξυγόνου συμβάλλουν στη συντήρηση του μαγνητικού πεδίου της γης.

Μικροί κόκκοι μαγνητίτη εμφανίζονται σε όλους τους τύπους ηφαιστειογενών και μεταμορφωσιγενών πετρωμάτων. Μαγνητίτης εμφανίζεται επίσης στα ιζηματογενή πετρώματα περιλαμβάνοντας διαφόρων ειδών σχηματισμούς σιδήρου(στρώματα μαγνητίτη ή αιματίτη). Σε πολλά ηφαιστειογενή πετρώματα, κόκκοι πλούσιοι σε μαγνητίτη ή ιλμενίτη κατακρημνίζονται μαζί από το μάγμα. Ο μαγνητίτης επίσης παράγεται από περιδοτίτες και δουνίτες μέσω σερπεντινοποίησης.

1.6 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ-ΠΗΓΕΣ ^{(1), (3)}

Ο μαγνητίτης βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες σε αμμώδεις παραλίες(μαύρη άμμος) κυρίως σε περιοχές όπως η Καλιφόρνια και η Νέα Ζηλανδία. Μεταφέρεται στις ακτές μέσω ποταμών λόγω αποσάθρωσης και συγκεντρώνεται μέσω των κυμάτων και των υδάτινων ρευμάτων. Άλλες χώρες όπου απαντώνται μεγάλα κοιτάσματα μαγνητίτη είναι οι Σκανδιναβικές, (ιδιαίτερα η Σουηδία, στην περιοχή Kiruna), οι ΗΠΑ και ο Καναδάς. Στην Ελλάδα το μεγαλύτερο κοιτάσμα μαγνητίτη υφίσταται στη Σέριφο, στα Χάλαρα. Επίσης στη Τήνο, στην Ερμιόνη, στη Σκύρο και στο Πήλιο. Σημειώνεται επίσης ότι ο μαγνητίτης είναι ένα από τα κύρια συστατικά της σμύριδας Νάξου ή Ναξίας σμύριδας.

Από τα ορυκτά του σιδήρου, ο μαγνητίτης είναι το πλουσιότερο σε σίδηρο ορυκτό αλλά η οικονομική του σημασία είναι περιορισμένη λόγω της μικρής έκτασης που καταλαμβάνουν τα κοιτάσματά του. Τα κοιτάσματα εξάλλου του μαγνητίτη είναι συνήθως μεικτά κοιτάσματα Fe-Ti, γεγονός που αποτρέπει τη χρήση του μεταλλεύματος, δεδομένου ότι το Ti σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 0,6% θεωρείται δυσμενές στοιχείο για τη μεταλλουργία σιδήρου διότι αυξάνει το ιξώδες του τήγματος. Τα κοιτάσματα αυτά αξιοποιούνται ως κοιτάσματα Ti αν η περιεκτικότητά τους σε TiO₂ είναι σημαντική(μεγαλύτερη του 6%). Τα κοιτάσματα Fe-Ti φιλοξενούν επίσης σημαντικές ποσότητες V₂O₃. Έτσι σε κοιτάσματα τιτανιούχου μαγνητίτη στις Ινδίες, το V₂O₃ φτάνει το 9% περίπου του μεταλλεύματος.

1.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ ⁽¹⁾

1.7.1 ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Κρύσταλλοι μαγνητίτη έχουν βρεθεί σε κάποια βακτήρια(Magnetospirillum magnetotacticum), στο μυαλό των μελισσών, σε τερμίτες(έντομα), σε ψάρια, πουλιά, ακόμα και στον άνθρωπο. Αυτοί οι κρύσταλλοι συνδέονται άμεσα με το magnetoreception, την ικανότητα δηλαδή ανίχνευσης της πόλωσης ή της ροπής του μαγνητικού πεδίου της γης. Επίσης οι χιτώνες (είδος οστρακοειδών), έχουν δόντια που αποτελούνται από μαγνητίτη τα οποία σε συνδυασμό με την πολύ αιχμηρή τους γλώσσα καθιστούν το είδος αυτό ικανό να εξάγει τροφή από τα πετρώματα που γνωρίζουμε όλοι πόσο μεγάλη σκληρότητα έχουν.

1.7.2 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Η σκόνη του μαγνητίτη απομακρύνει αποτελεσματικά το As(III) και το As(V) από το νερό. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων του μαγνητίτη, τόσο αποτελεσματικότερη είναι η απομάκρυνση των As(III) και As(V) από το νερό. Το πόσιμο νερό το οποίο έχει μολυνθεί από As αποτελεί ένα μεγάλο διεθνές πρόβλημα το οποίο μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση του μαγνητίτη σαν ροφητικό μέσο.

1.7.3 ΒΙΟΙΑΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Τα τελευταία χρόνια, οι μαγνητικές ιδιότητες νανοσωματιδιακών κόνεων οξειδίων του σιδήρου όπως $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ και Fe_3O_4 έχουν μελετηθεί ευρέως και παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, επειδή τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να βρουν ένα πλήθος βιοιατρικών εφαρμογών. Παρόλο που διατίθενται ήδη κάποια εμπορικά σκευάσματα, υπάρχει έντονη ερευνητική προσπάθεια με στόχο την επίτευξη αρκετά μεγάλης ευαισθησίας η οποία είναι απαραίτητη για την ανίχνευση κακοηθειών σε πρώιμα στάδια. Οι βιοιατρικές εφαρμογές απαιτούν νανοσωματίδια διακριτά και υπερπαραμαγνητικά με μικρή διάμετρο σωματιδίων και στενή κατανομή μεγέθους, ούτως ώστε να έχουν ενιαίες φυσικοχημικές ιδιότητες.

Το Fe_3O_4 φαίνεται να είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για τις ιατρικές εφαρμογές διότι η βιοσυμβατότητά του έχει ήδη αποδειχθεί. Είναι ένα κοινό μαγνητικό οξείδιο σιδήρου το οποίο έχει αντίστροφη κυβική δομή σπινελίου με οξυγόνο. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν φυσικές και χημικές ιδιότητες οι οποίες δημιουργούν υπερπαραμαγνητικά φαινόμενα. Εξαιτίας αυτών των μοναδικών ιδιοτήτων τα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια βρίσκουν εφαρμογή σε ιατρικά θέματα. Για αυτές τις εφαρμογές τα σωματίδια πρέπει να συνδυάζουν υψηλή μαγνήτιση πυρήνα, βιοσυμβατότητα. Επίσης πρέπει να διαθέτουν κατάλληλα επιφανειακά χαρακτηριστικά ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε *in vitro* και *in vivo* εφαρμογές.

1.7.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΚΟΣΜΗΜΑΤΑ

Ο μαγνητίτης χρησιμοποιείται επίσης σαν πρώτη ύλη στην κατασκευή κοσμημάτων και προτιμάται από πολύ κόσμο ο οποίος πιστεύει στις θεραπευτικές ιδιότητες του μαγνητίτη μέσω της μαγνητοθεραπείας(magnet therapy). Ο μαγνητίτης που χρησιμοποιείται στα κοσμήματα υφίσταται κάποια επεξεργασία (π.χ γυάλισμα) και η τελική του μορφή είναι μια σκούρα, γυαλιστερή και στιλπνή επιφάνεια..

ΚΕΦΑΛΑΙΟ2: ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

2.1 ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ-ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ-ΒΟΥΣΤΙΤΗΣ

Εκτός από το μαγνητίτη, ο αιματίτης, ο μαγκεμίτης και ο βουσίτης αποτελούν σημαντικά οξειδία του σιδήρου όπως προαναφέρθηκε. Ακολουθεί ένας πίνακας με κάποια βασικές φυσικές και μαγνητικές ιδιότητες αυτών των οξειδίων:

Πίνακας 2.1 ⁽⁴⁾: Φυσικές και Μαγνητικές Ιδιότητες των Οξειδίων του Σιδήρου

Ιδιότητα	Οξείδιο		
	<i>Αιματίτης</i>	<i>Μαγνητίτης</i>	<i>Μαγκεμίτης</i>
Μοριακός Τύπος	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Πυκνότητα(g/cm^3)	5.26	5.18	4.87
Σημείο Τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	1350	1583-1597	-
Σκληρότητα	6.5	5.5	5
Τύπος Μαγνήτισης	Ελαφρώς Σιδηρομαγνητικός ή Αντισιδηρομαγνητικός	Σιδηρομαγνητικός	Σιδηριμαγνητικός
Θερμοκρασία Curie (K)	956	850	820-986
Ελεύθερη Ενέργεια (KJ/mol)	-742.7	-1012.6	-711.1
Κρυσταλλογραφικό Σύστημα	Ρομβοεδρικό, Εξαγωνικό	Κυβικό	Κυβικό ή Τετραεδρικό
Τύπος Δομής	Κορουνδίου	Αντίστροφη Δομή	Ατελής Δομή

		Σπινελίου	Σπινελίου
Ομάδα Συμμετρίας	R3c(εξαγωνικό)	Fd3m	P4332(κυβικό) P41212(τετραγωνικό)
Παράμετρος Πλέγματος (nm)	$a=0,5034,$ $c=1.375$ (εξαγωνικό) $\alpha Rh=0.5427,$ $\alpha=55,3^\circ$ (ρομβοεδρικό)	$a=0,8396$	$a=0,83474$ (κυβικό) $\alpha=0.8347,$ $c=2.501$ (τετραγωνικό)

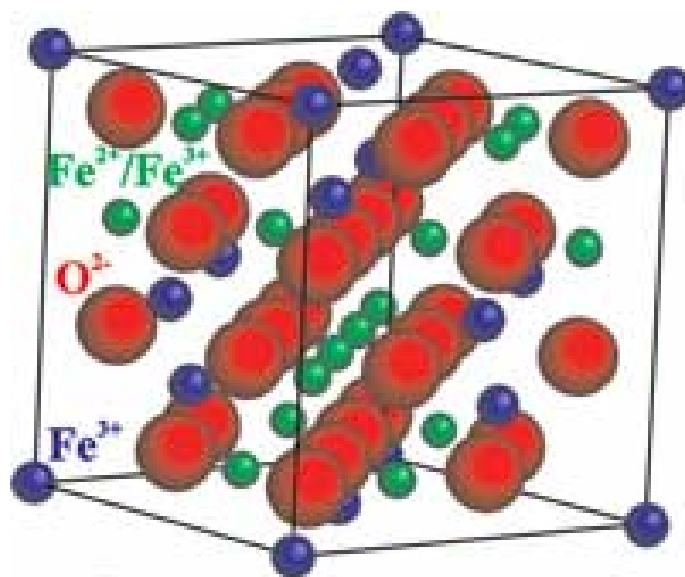
2.1.1 ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ ⁽⁵⁾



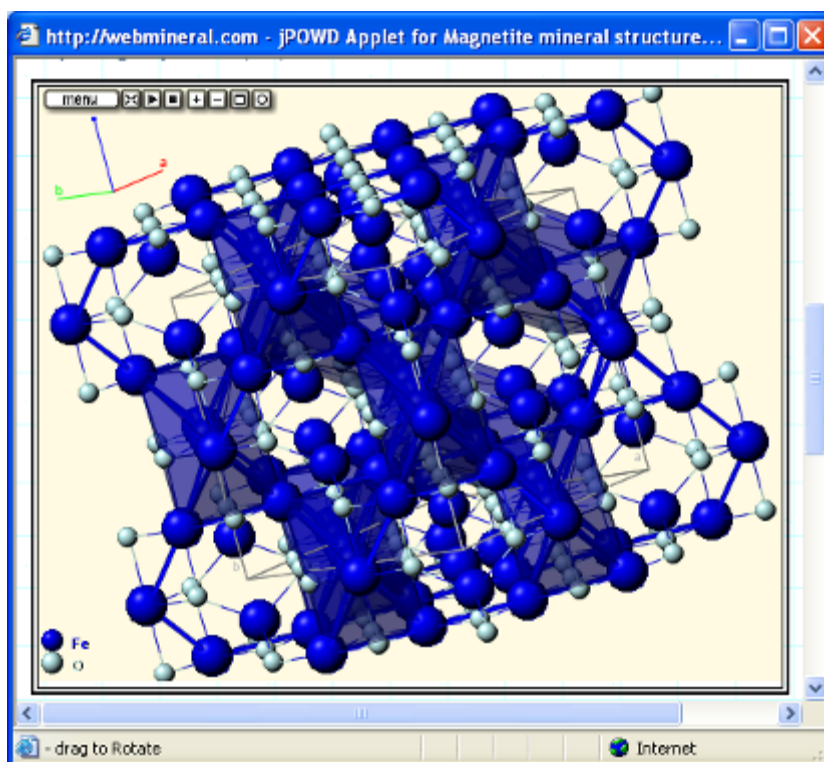
Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4 ή $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) ή μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου, είναι ένα μαγνητικό ορυκτό με 72.4% σίδηρο και 27.6% οξυγόνο, όταν είναι καθαρό. Έχει γκριζό έως μαύρο χρώμα και ειδικό βάρος $5,2\text{g}/\text{cm}^3$. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, περιέχει 32 ιόντα οξυγόνου, 16 ιόντα τρισθενούς σιδήρου και 8 ιόντα δισθενούς σιδήρου και έχει 64 τετραεδρικά και 32 οχταεδρικά ενδιάμεσα διαστήματα μεταξύ ατόμων. Τα ιόντα οξυγόνου σχηματίζουν ένα κυβικό ενδοκεντρωμένο πλέγμα μεταξύ και τα μικρότερα ιόντα σιδήρου είναι κατανεμημένα στα διαστήματα μεταξύ των ατόμων οξυγόνου. Σε αυτή την αντίστροφη δομή σπινελίου, 8 ιόντα τρισθενούς σιδήρου βρίσκονται σε τετραεδρικές θέσεις, ενώ 8 ιόντα δισθενούς σιδήρου βρίσκονται σε οχταεδρικές θέσεις.

Ο μαγνητίτης σπανια βρίσκεται στη φύση καθαρός. Συνήθεις ακαθαρσίες είναι τα στοιχεία Ti, Mg, Al, Ni, Cr, N και Mn. Ακόμη, ο μαγνητίτης βρίσκεται συχνά μέσα σε μη μαγνητικά πετρώματα, οπότε γίνεται χρήση των μαγνητικών του ιδιοτήτων για να εντοπιστεί στο υπέδαφος αλλά και για να διαχωριστεί από τα στείρα υλικά.

Ο μαγνητίτης ο οποίος σχηματίζει στερεά διαλύματα με τον ιλμενίτη ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$) και αναφέρεται ως τιτανιούχος μαγνήτης, δεν είναι μαγνητικός. Ομοίως, συχνά ο μαγνητίτης περιέχει σημαντικές ποσότητες οξειδίου του Cr, (Cr_2O_3).



Εικόνα 2.1.1.α: Δομή μαγνητίτη ⁽⁵⁾



Εικόνα 2.1.1.β: Δομή μαγνητίτη ⁽⁵⁾

2.1.2 ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ ⁽⁵⁾



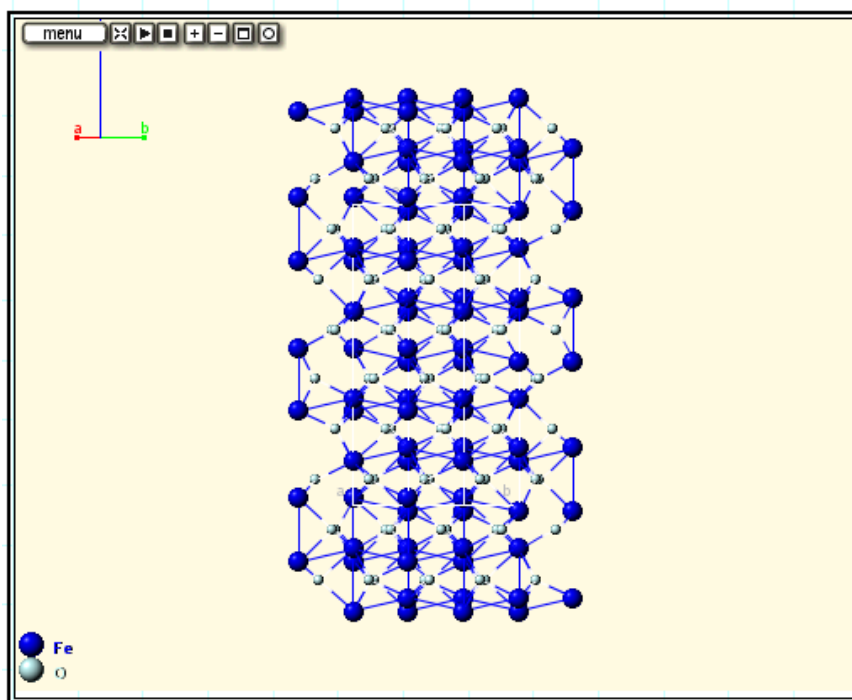
Ο αιματίτης είναι γνωστός από την αρχαιότητα και βρίσκεται σε πετρώματα και στο έδαφος. Περιέχει 70% περίπου σίδηρο και 30% οξυγόνο, όταν είναι καθαρός. Είναι επίσης γνωστός σαν οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου. Ο αιματίτης έχει το χρώμα του αίματος (έντονο κόκκινο) αν είναι λεπτομερώς διαχωρισμένος ενώ είναι μαύρος ή γκρι όταν βρίσκεται σε κρυσταλλική μορφή. Έχει ειδικό βάρος $4.9-5.3 \text{ g/cm}^3$. Ο σίδηρος στον αιματίτη βρίσκεται στην υψηλότερη βαθμίδα οξείδωσης. Είναι επίσης ιδιαίτερα σταθερός σε περιβαλλοντικές συνθήκες και συχνά αποτελεί το τελικό προϊόν της μεταφοράς από άλλα οξείδια του σιδήρου.

Ο αιματίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα του τύπου κορουνδίου. Το κρυσταλλικό πλέγμα περιέχει 18 ιόντα οξυγόνου τοποθετημένα σε ένα κυβικό ενδοκεντρωμένο πλέγμα και 12 ιόντα τρισθενούς σιδήρου τα οποία καταλαμβάνουν τα δυο τρίτα των οχταεδρικών ενδιάμεσων θέσεων.

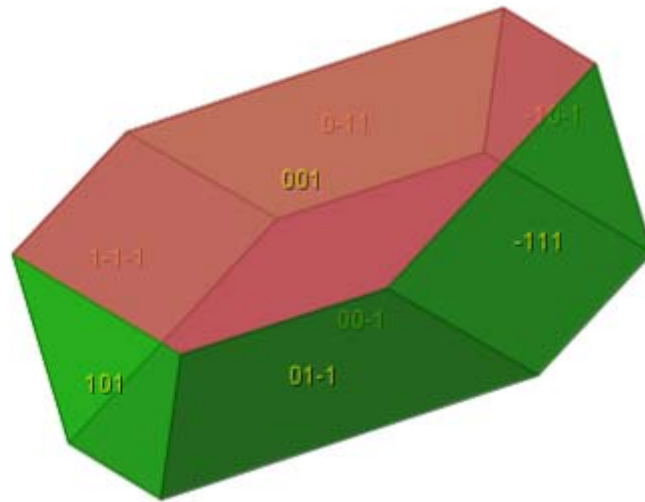
Όσον αφορά το χρώμα του αιματίτη είναι συνήθως μεταλλικό γκρι, σε βοτρυοειδείς κρυστάλλους. Σπανιότερα απαντά ως κίτρινέρυθρο συσσωμάτωμα υπό μορφή αιματέρυθρων κρυστάλλων. Ορισμένοι αιματίτες εμφανίζουν ιριδισμό σε παράλληλες λωρίδες. Η λάμψη του είναι μεταλλική, ενίοτε γαιώδης (σε κίτρινέρυθρα συσσωματώματα) ενώ όσον αφορά τη διαφάνειά του είναι ολοσχερώς αδιαφανής.

Επιπρόσθετο σημαντικό χαρακτηριστικό του αιματίτη είναι η χημική του σύσταση. Πρόκειται λοιπόν για οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου Fe_2O_3 , ενώ υπό μορφή προσμίξεων απαντούν συνήθως τιτάνιο, μαγγάνιο, αργίλιο. Το σύστημα κρυσταλλώσεως του αιματίτη είναι το τριγωνικό. Έχει γραμμή κόνεως αιματέρυθρη

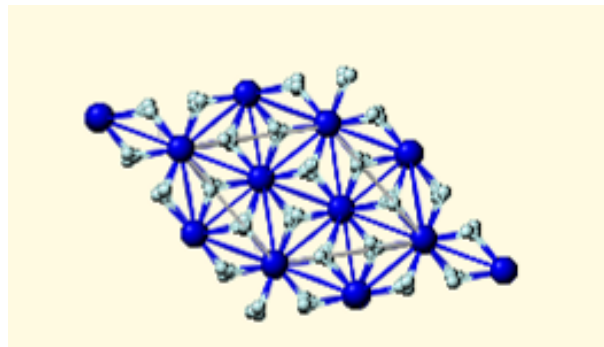
και δεν εμφανίζει σχισμό. Η θραύση του είναι κογχοειδής ή ανώμαλη και η σκληρότητά είναι 6.5 (κλίμακα Mohs).



Εικόνα 2.1.2.α: Δομή αιματίτη ⁽⁵⁾



Εικόνα 2.1.2.β: Δομή αιματίτη ⁽⁵⁾



Εικόνα 2.1.2.γ: Δομή Αιματίτη ⁽⁵⁾

2.1.3 ΒΟΥΣΤΙΤΗΣ ⁽⁵⁾

Ο βουσίτης κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα του τύπου NaCl, δηλαδή σε ένα κυβικό ενδοκεντρωμένο πλέγμα οξυγόνου στο οποίο τα ιόντα σιδήρου βρίσκονται στα ενδιάμεσα διαστήματα μεταξύ των μεγαλύτερων ιόντων οξυγόνου. Ο βουσίτης είναι ασταθής κάτω από τους 560 βαθμούς κελσιου όπου διαπάται προς Fe-α και Fe₃O₄ σύμφωνα με την αντίδραση:

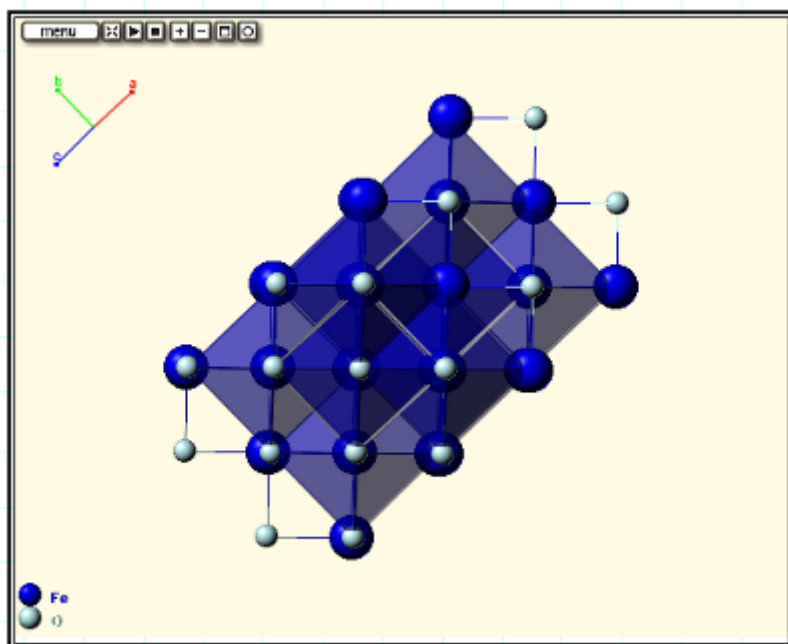


Πάντως ο βουσίτης είναι εύκολο να ψυχθεί κάτω από τους 560 βαθμούς κελσιου και να διατηρηθεί σε μετασταθή ισορροπία.

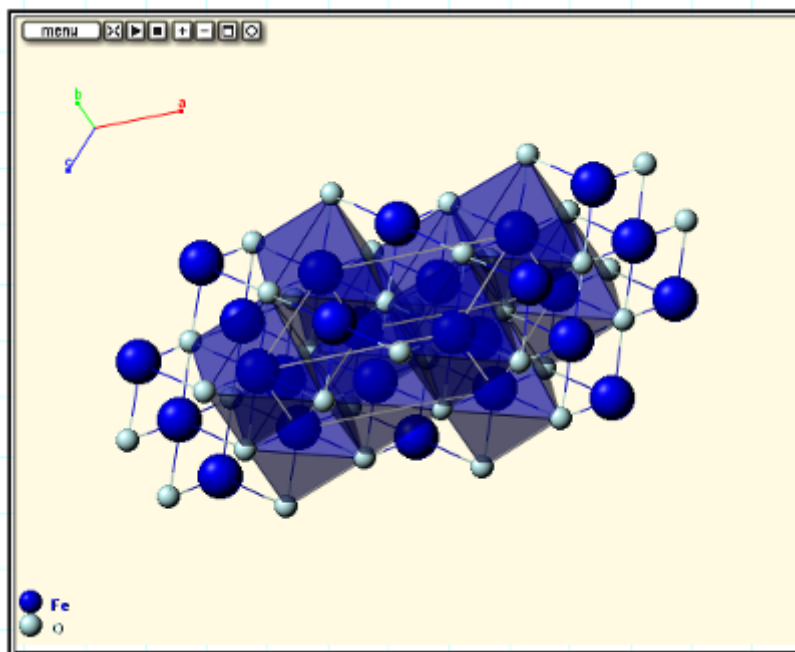
Παρότι ο βουσίτης γράφεται συχνά με τον τύπο FeO, στην πραγματικότητα έχει μεταβλητή σύνθεση και συνήθως λείπουν άτομα σιδήρου.

Η περιοχή σταθερότητας του βουσίτη είναι αρκετά μεγάλη. Εντούτοις δεν υπάρχει περιοχή με τη στοιχειομετρική ένωση FeO. Το οξείδιο έχει πάντοτε υψηλότερο ποσοστό οξυγόνου καθώς το πλέγμα του σιδήρου έχει πάντοτε 5-11% κενές ατομικές θέσεις. Η εξουδετέρωση των ηλεκτρικών φορτίων διατηρείται με αντικατάσταση ατόμων δισθενούς σιδήρου από άτομα τρισθενούς. Ο χημικός τύπος του βουσίτη είναι πιο ακριβής με τη μορφή Fe_xO και το x υπολογίζεται από το διάγραμμα 2.2.1.α.

Τέλος, το χρώμα του βουσίτη είναι γκρι και το ειδικό του βάρος κυμαίνεται μεταξύ 5.6-5.7 g/cm³.



Εικόνα 2.1.3.α: Δομή βουσιτίτη ⁽⁵⁾



Εικόνα 2.1.3.β: FeO: Κυβικό εδροκεντρωμένο όπου ο Fe βρίσκεται στο κέντρο των εδρών ⁽⁵⁾

2.1.4 ΑΛΛΑ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Ο γκαιτίτης($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ή $\text{FeO} \cdot \text{OH}$), είναι ένας ένυδρος τύπος αιματίτη. Περιέχει 62,9% Fe όταν είναι καθαρός. Το χρώμα του κυμαίνεται από καφέ έως ερυθρό και κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα. Ο γκαιτίτης λέγεται συχνά και λειμωνίτης. Ο λειμωνίτης έχει κίτρινο χρώμα και η χημική του σύσταση θεωρείται συχνά ότι είναι $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Εντούτοις η ανάλυση με ακτίνες X δείχνει ότι ο λειμωνίτης είναι ίδιος με το γκαιτίτη.

Ο σιδηρίτης, FeCO_3 είναι ένα σημαντικό ορυκτό του σιδήρου σε πολλές περιοχές του κόσμου. Περιέχει 48,2% Fe όταν είναι καθαρός αλλά εξαιτίας της ισομορφίας του με τα ορυκτά ασβεστίτης, μαγνησίτης και ροδοχρωσίτης, αραιώνεται με Ca, Mg και Mn, αντίστοιχα. Ο σιδηρίτης σπάνια περιέχει πάνω από 40% Fe αλλά με πύρωση διασπάται, απομακρύνεται το CO_2 και χάνει το 28% του βάρους του. Η ανθρακική ένωση FeCO_3 μετατρέπεται σε μαγνητίτη ή αιματίτη και η περιεκτικότητα σε Fe% αυξάνεται σημαντικά.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται κάποια χαρακτηριστικά των οξειδίων του σιδήρου:

Πίνακας 2.1.4 ⁽⁶⁾: Χαρακτηριστικά των Οξειδίων του Σιδήρου

Ορυκτό	Τυπική ανάλυση Fe (%)	Καθαρό Ορυκτό Fe (%)	Χρώμα
Μαγνητίτης Fe_3O_4	65	72,4	Μαύρο
Αιματίτης (Fe_2O_3)	50	69,9	Ερυθρό
Γκαϊτίτης ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ή $\text{FeO} \cdot \text{OH}$)	-	62,9	Μαύρο έως καφέ
Λειμωνίτης ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ή $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	30-50	52,3	Καφέ
Σιδηρίτης (FeCO_3)	30	48,2	Κιτρινωπό έως καφέ

2.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ⁽⁴⁾,

(7)

Τα ηλεκτρόνια των ιόντων των ορυκτών, επειδή περιστρέφονται περί τον άξονά τους παράλληλα με την κίνησή τους επί τροχιών εντός ηλεκτρικού πεδίου, έχουν μαγνητική ροπή (magnetic moments). Ο μαγνητισμός ενός ορυκτού αποτελεί ατομική ιδιότητα η οποία εξαρτάται κυρίως από την ιδιοστροφομή των ηλεκτρονίων. Όταν οι ιδιοστροφομές δύο ηλεκτρονίων είναι αντίθετες, η μαγνητική ροπή είναι μηδενική αφού υπάρχει αλληλοαναίρεση των ιδιοστροφομών. Αντίθετα, όταν οι ιδιοστροφομές είναι παράλληλες οι μαγνητικές ροπές προστίθενται. Τα ορυκτά όταν βρεθούν σε ένα μαγνητικό πεδίο επηρεάζονται κατά διαφορετικό βαθμό, που εκφράζεται με τη καλούμενη μαγνητική επιδεκτικότητα αυτών, και με βάση αυτήν διακρίνονται σε:

- ◆ Διαμαγνητικά
- ◆ Παραμαγνητικά
- ◆ Σιδηρομαγνητικά

ΔΙΑΜΑΓΝΗΤΙΚΑ

Διαμαγνητικά είναι τα ορυκτά οι κρύσταλλοι των οποίων περιέχουν χημικά στοιχεία, που τα ηλεκτρόνιά τους έχουν ιδιοστροφομές(spins) αντίθετες(ισοροποιημένες). Εμφανίζονται με μικρή ή μηδενική μαγνητική ευαισθησία και απωθούνται ελαφρά από μαγνητικό πεδίο.

Διαμαγνητικά σώματα είναι ο ασβεστίτης, το ορυκτό άλας ή αλίτης NaCl, ο χαλαζίας SiO₂, ο αλβίτης NaAlSi₃O₈, η γύψος CaSO₄·2H₂O, ο απατίτης Ca₅(PO₄)₃(F,Cl,OH), τα μέταλλα Au, Ag, Bi καθώς επίσης τα ορυκτά που οι κρύσταλλοί τους σχηματίζονται με δυνάμεις ομοιοπολικού δεσμού ή έχουν ιόντα με διαμόρφωση ίδια με εκείνη που έχουν τα ευγενή αέρια.

ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΑ

Παραμαγνητικά είναι τα ορυκτά οι κρύσταλλοι των οποίων περιέχουν ιόντα που χαρακτηρίζονται από παράλληλη ταξινόμηση ιδιοστροφορμών (spins). Η δομή των ορυκτών αυτών χαρακτηρίζεται από τυχαία διευθέτηση των μαγνητικών διπόλων. Έχουν μικρή μαγνητική επιδεκτικότητα και έλκονται ελαφρά από μαγνητικό πεδίο.

Ως παραδείγματα παραμαγνητικών ορυκτών αναφέρονται ο αυγίτης (πυρόξενος) $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Al,Si)_2O_6$, ο ολιβίνης $(Fe,Mg)_2SiO_4$, ο βιοτίτης $K(Mg,Fe)_3(OH)_2AlSi_3O_{10}$.

Μεγάλη σημασία στο μαγνητισμό των ορυκτών έχει η παρουσία στη σύστασή τους ορισμένων στοιχείων μετάπτωσης όπως Fe, Mn, Cr και Ti και σε λιγότερο βαθμό V, Ni, Co και Cu, τα οποία, λόγω της ηλεκτρονικής τους διαμόρφωσης, είναι από τα πιο μαγνητικά.

Τα περισσότερα μαγνητικά υλικά που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι παραμαγνητικά τα οποία έχουν υποβληθεί σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Τμήμα των μαγνητικών διπόλων ευθυγραμμίζεται με το μαγνητικό πεδίο και έτσι καθίστανται μαγνητικά. Μετά, όμως, την απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου χάνουν τον μαγνητισμό τους.

ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΑ

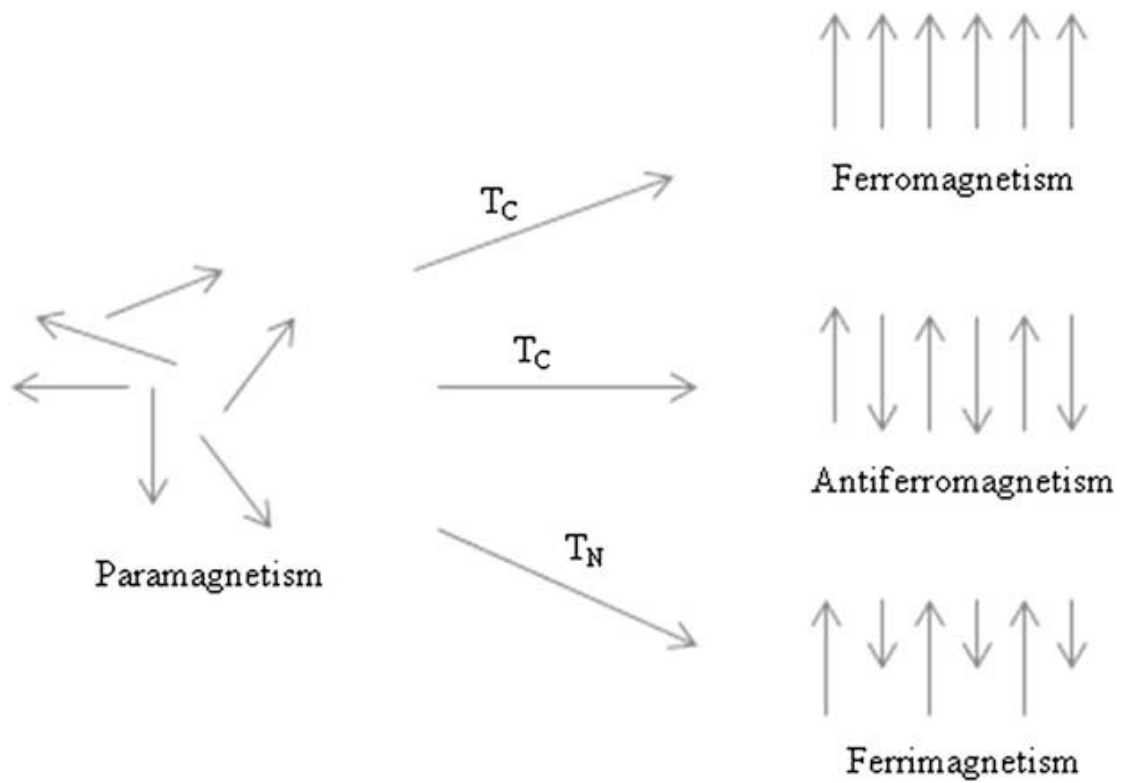
Σε αντίθεση με τα παραμαγνητικά, τα σιδηρομαγνητικά ορυκτά μαγνητίζονται έντονα όταν βρεθούν σε μαγνητικό πεδίο αλλά διατηρούν το μαγνητισμό τους και μετά την απομάκρυνσή του πεδίου. Με θέρμανση πάνω από τη θερμοκρασία Curie, την κρίσιμη θερμοκρασία μετατροπής ενός σιδηρομαγνητικού υλικού σε παραμαγνητικό, τα σιδηρομαγνητικά υλικά χάνουν το μόνιμο μαγνητισμό τους και μεταπίπτουν σε παραμαγνητικά. Η θερμοκρασία Curie για το μεταλλικό σίδηρο είναι 770 °C και για το μαγνητίτη 580 °C.

Τα φυσικά σιδηρομαγνητικά σώματα είναι λίγα όπως ο μαγνητίτης, ο μαγνητοπυρίτης και ο μαγκεμίτης, μια αλλοτροπική μορφή του αιματίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Οι κοινοί μαγνήτες δεν είναι φυσικοί. Είναι κράματα τα οποία έχουν υποβληθεί σε ισχυρό μαγνητικό πεδίο.

Τα σιδηρομαγνητικά ορυκτά διακρίνονται στην πραγματικότητα σε δύο ομάδες, τα σιδηρο(Fe^{2+})μαγνητικά και τα σιδηρο(Fe^{3+})μαγνητικά με βάση τον παράλληλο ή αντιπαράλληλο ευθυγραμμισμένο προσανατολισμό των μαγνητικών διπόλων.

Οι μαγνητικές ιδιότητες των ορυκτών έχουν μεγάλη σημασία όχι μόνο για την μακροσκοπική αναγνώριση αυτών αλλά και για το διαχωρισμό από μείγμα, των διαμαγνητικών και παραμαγνητικών, όπως επίσης και των παραμαγνητικών ορυκτών μεταξύ τους με τη βοήθεια ειδικών μαγνητικών συσκευών (μαγνητικοί διαχωριστές). Ο μαγνητισμός των σιδηρομαγνητικών ορυκτών συστατικών των πετρωμάτων επιτρέπει τη μελέτη του γήινου μαγνητικού πεδίου παλαιότερων εποχών γνωστού ως παλαιομαγνητισμού.

Το άτομο του σιδήρου έχει έντονη μαγνητική συμπεριφορά εξαιτίας των τεσσάρων αζευγάρωτων ηλεκτρονίων στο 3d τροχιακό. Όταν οι κρύσταλλοι σχηματίζονται από άτομα σιδήρου, διαφορετικές μαγνητικές ομάδες μπορούν να διαμορφωθούν όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2. Στην παραμαγνητική ομάδα οι μεμονωμένες ατομικές μαγνητικές ροπές είναι τυχαία ταξινομημένες μεταξύ τους και ο κρύσταλλος έχει μηδενική μαγνητική ροπή. Αν ο κρύσταλλος αυτός βρίσκεται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, κάποιες από αυτές τις ροπές θα ευθυγραμμιστούν και ο κρύσταλλος θα αποκτήσει μια μικρή μαγνητική ροπή. Σε έναν σιδηρομαγνητικό(ferromagnetic) κρύσταλλο, όλες οι μεμονωμένες ροπές ευθυγραμμίζονται ακόμα και χωρίς εξωτερικό πεδίο. Αντίθετα, ένας σιδηριμαγνητικός(ferrimagnetic) κρύσταλλος έχει μια μαγνητική ροπή από δυο διαφορετικούς τύπους ατόμων, με ροπές διαφορετικών μεγεθών, οι οποίες ταξινομούνται αντιπαράλληλα. Αν οι αντιπαράλληλες μαγνητικές ροπές είναι ίδιου μεγέθους τότε ο κρύσταλλος είναι αντισιδηρομαγνητικός και δεν έχει μαγνητική ροπή.



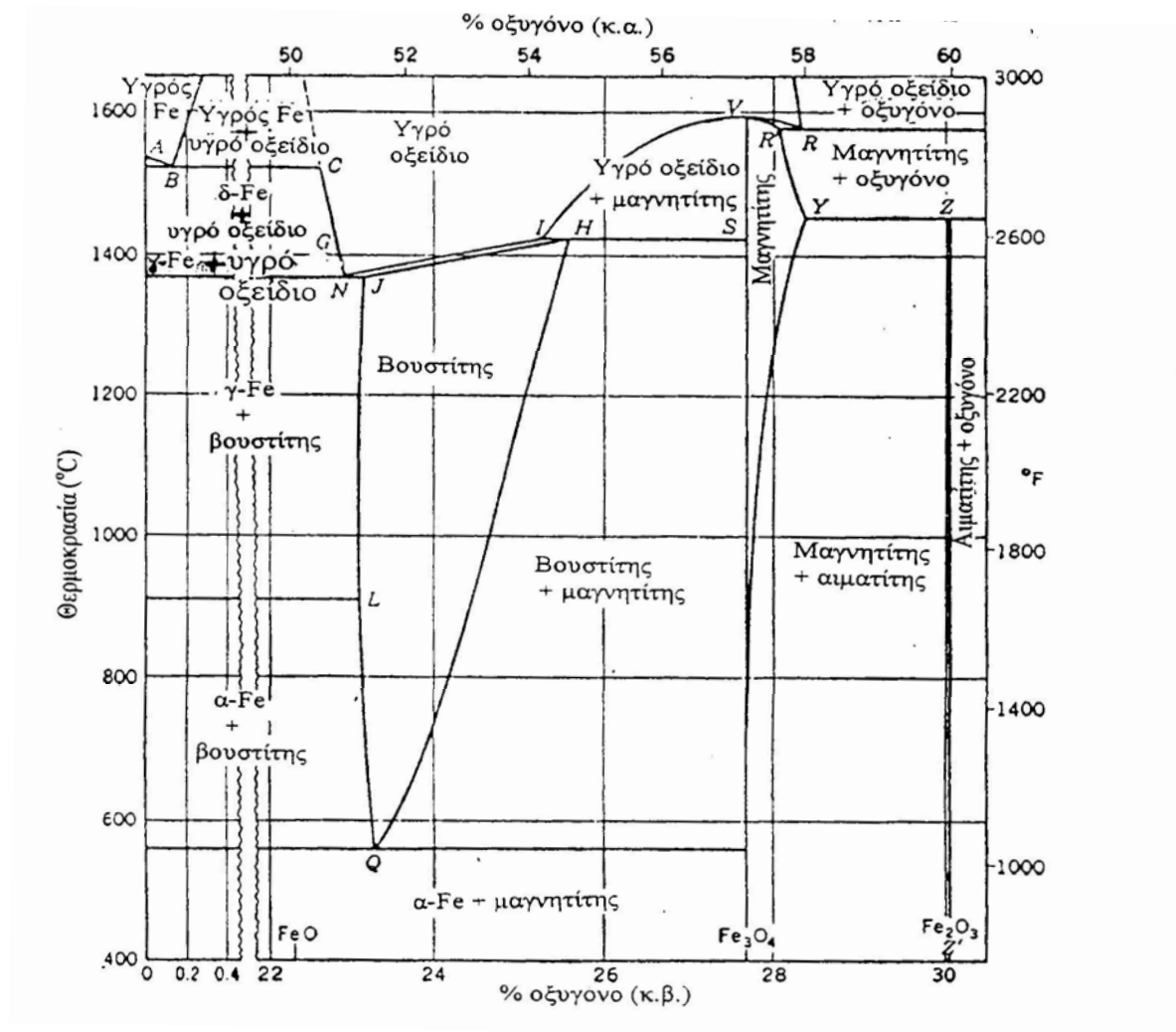
Εικόνα 2.2: Ευθυγράμμιση μεμονωμένων ατομικών μαγνητικών ροπών σε διαφορετικά είδη υλικών. ⁽⁴⁾

Όπου T_C : Θερμοκρασία Curie για σιδηρομαγνητικές και σιδηριμαγνητικές ουσίες.

Όπου T_N : Θερμοκρασία Neel για αντισιδηρομαγνητικές ουσίες.

2.2.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ

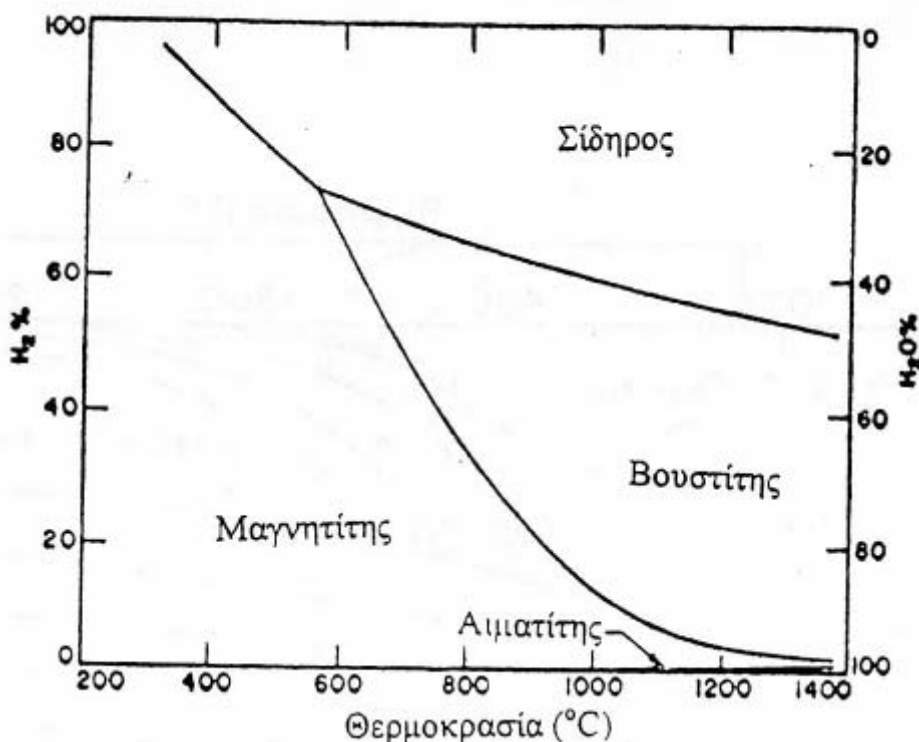
Το σύστημα Fe-O περιγράφεται από το διάγραμμα ισορροπίας των φάσεων όπως δίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι ο Fe υπάρχει σε έξι διαφορετικές στερεές ή υγρές φάσεις, Δηλαδή, στερεός μεταλλικός Fe ο οποίος υποδιαιρείται σε Fe-α, Fe-γ και Fe-δ. Το οξείδιο του δισθενούς σιδήρου, FeO, το οποίο συνήθως αναφέρεται ως βουσιτίης. Το μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου Fe₃O₄, ή μαγνητίτης. Το οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου, Fe₂O₃ ή αιματίτης και τέλος ο ρευστός σίδηρος και το ρευστό οξείδιο του σιδήρου. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί, στη ρευστή κατάσταση το μέταλλο και το οξείδιο διαχωρίζονται σε δυο μη αναμίξιμα ρευστά.



Σχήμα 2.2.1.α: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων του συστήματος Fe-O⁽⁸⁾

Σημείο	°C	% O	P_{CO_2}/P_{CO}	Σημείο	°C	% O	P_{CO_2}/P_{CO}	P_{O_2} (atm)
A	1539	0		Q	560	23,26	1,05	
B	1528	0,16	0,209	R	1583	28,30		1
C	1528	22,60	0,209	R	1583	28,07		1
G	1400*	22,84	0,263	S	1424	27,64	16,2	
H	1424	25,60	16,2	V	1597	27,64		0,0575
I	1424	25,31	16,2	Y	1457	28,36		1
J	1371	23,16	0,282	Z	1457	30,04		1
L	911*	23,10	0,447	Z		30,06		
N	1371	22,91	0,282					

*Τιμές για καθαρό σίδηρο



Σχήμα 2.2.1.β: Διάγραμμα ισορροπίας των αερίων με τη θερμοκρασία στο σύστημα Fe-O-H₂.⁽⁸⁾

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνονται οι καμπύλες ισορροπίας του συστήματος Fe-O-H₂ ως προς τη σύσταση των αερίων και τη θερμοκρασία. Η αναγωγή είναι θερμοδυναμικά δυνατή και για θερμοκρασίες κάτω από 700°C για το βουσίτη και κάτω από 650 °C για το μαγνητίτη(διότι δεν υπάρχει αντίδραση ανάλογη με τη Boudouard). Επίσης, η διαλυτότητα του H₂ στο μεταλλικό σίδηρο είναι πολύ μικρή, οπότε δικαιολογείται η υπόθεση ότι ο βουσίτης και ο σίδηρος είναι καθαρές χημικές ουσίες με ενεργότητα ίση με τη μονάδα. Μελετώντας το διάγραμμα παρατηρείται ότι το πιο σταθερό θερμοδυναμικά οξείδιο είναι ο αιματίτης. Τέλος, χαρακτηριστικό του βουσίτη αποτελεί η υψηλή θερμοκρασία στην οποία σχηματίζεται.

2.3 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ^{(8), (10)}

2.3.1 ΒΑΣΙΚΟΙ ΟΡΙΣΜΟΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ (ΕΝΘΑΛΠΙΑ – ΕΝΤΡΟΠΙΑ –ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΘΑΛΠΙΑ)

Με τον όρο ενθαλπία, που προέρχεται από το ρήμα ενθάλω = ζεσταίνω, κρύβω μέσα μου, περιθάλω, προσδιορίζεται η ιδιότητα ενός θερμοδυναμικού συστήματος που ορίζεται από την εξίσωση $H=E+Pv$, όπου το E συμβολίζει την ενέργεια του συστήματος, το p την πίεση και το V τον όγκο. Η αύξηση της ενθαλπίας ενός συστήματος κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης υπό σταθερή πίεση εκφράζει την ποσότητα της θερμότητας που απορροφήθηκε από το περιβάλλον

Η ενέργεια αυτή οφείλεται στις δυνάμεις των χημικών δεσμών που συγκρατούν τα άτομα μέσα στο μόριο, αλλά και στη κίνηση των ατόμων, των ηλεκτρονίων καθώς και του ίδιου του μορίου. Έτσι η χημική αυτή ενέργεια παραμένει εγκλωβισμένη μέσα στο μόριο που μπορεί να αποδοθεί άλλοτε εύκολα π.χ. με σπινθήρα στη βενζίνη, και άλλοτε δύσκολα π.χ. στα πυρηνικά καύσιμα. Η εντροπία (S) είναι μία εκτατική μεταβλητή ενός θερμοδυναμικού συστήματος. Η έννοια της εντροπίας είναι μία από τις σημαντικότερες έννοιες στις φυσικές επιστήμες, λόγω της διατύπωσης του Δεύτερου θερμοδυναμικού αξιώματος, σύμφωνα με το οποίο σε μία μεταβολή ενός απομονωμένου συστήματος η εντροπία πάντοτε αυξάνεται. Πιο απλά η εντροπία θεωρείται ότι εκφράζει το μέτρο της αταξίας ενός συστήματος.

Η ελεύθερη ενθαλπία ή ενέργεια κατά Gibbs: Ο θεωρητικός φυσικός Gibbs όρισε ένα νέο θερμοδυναμικό μέγεθος για το σκοπό αυτό το οποίο ονόμασε ελευθέρα ενέργεια (κατά Gibbs) και συμβολίζεται προς τιμήν του με G από το αρχικό του ονόματός του. Η ελευθέρα ενέργεια, G, ορίζεται: $G = H - TS$ και είναι συνάρτηση κατάστασης, όπως οι άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις (U, H, S). Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για μια αντίδραση που διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση είναι: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Η τελευταία εξίσωση οδηγεί σε ένα τελικό κριτήριο για αυθόρμητες αντιδράσεις, σύμφωνα με το οποίο, σε κάθε αυθόρμητη μεταβολή η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος μειώνεται. Δηλαδή, αν $\Delta G < 0$ τότε η αντίδραση γίνεται αυθόρμητα αν

$\Delta G > 0$ τότε η αντίδραση δε γίνεται αυθόρμητα αν $\Delta G = 0$ η αντίδραση βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Η διαφορά ΔG , όπως και οι διαφορές ΔH και η ΔS εξαρτώνται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από την πορεία που ακολουθούμε (καταστατική ιδιότητα). Προφανώς η τιμή του ΔG διαμορφώνεται με βάση τις τιμές των ΔH και ΔS . Έτσι διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

- Αν $\Delta H < 0$ και $\Delta S > 0$ τότε ισχύει $\Delta G < 0$ Συνεπώς σ' όλες αυτές τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτου θερμοκρασίας, το $\Delta G < 0$, δηλαδή η μεταβολή (π.χ. η αντίδραση) είναι αυθόρμητη.
- όταν $\Delta H > 0$ και $\Delta S < 0$ τότε ισχύει $\Delta G > 0$ Συνεπώς σ' όλες αυτές τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτου θερμοκρασίας, το $\Delta G > 0$, δηλαδή η μεταβολή (π.χ. η αντίδραση) δεν γίνεται αυθόρμητα.
- όταν ΔH και ΔS έχουν το ίδιο πρόσημο, τότε η παράμετρος θερμοκρασία παίζει πρωταγωνιστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τιμής του ΔG .

Υπάρχουν αντιδράσεις με $\Delta G < 0$, οι οποίες πρακτικά δεν πραγματοποιούνται, γιατί έχουν μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης. Μια τέτοια αντίδραση είναι η φωτοσύνθεση η οποία παρόλο που έχει $\Delta G^{\circ} < 0$, δεν πραγματοποιείται στο σκοτάδι, καθώς χρειάζεται ηλιακή ενέργεια για να ενεργοποιηθούν τα αντιδρώντα μόρια. Πειραματικά έχει υπολογιστεί, ότι μεταβολή της θερμοκρασίας περίπου 100 βαθμών κελσίου, προκαλεί μεταβολή στη τιμή του ΔH μικρότερη του 1% και στη τιμή ΔS μεταξύ 2%-3%.

2.3.2 ΓΕΝΙΚΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

Τα συνήθη αναγωγικά μέσα των οξειδίων του σιδήρου που περιέχονται στα σιδηρομεταλλεύματα είναι ο άνθρακας και τα αναγωγικά αέρια (CO , H_2 ή μίγματα αυτών). Η θερμοδυναμική της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου ασχολείται με την ισορροπία των οξειδίων και των αναγωγικών μέσων, ενώ επίσης μπορεί να προβλέψει αν μία αντίδραση είναι (θερμοδυναμικά) δυνατή ή όχι. Η πρόβλεψη αυτή πραγματοποιείται με τον υπολογισμό της ελεύθερης ενθαλπίας. Ως ελεύθερη ενθαλπία G υπό σταθερή πίεση (στη μεταλλουργία του σιδήρου οι περισσότερες αντιδράσεις

παραγματοποιούνται υπό σταθερή πίεση και ίση με την ατμοσφαιρική), ορίζεται το μέγεθος: $G = H - TS$, όπου H είναι η ενθαλπία και S η εντροπία του εξεταζόμενου κάθε φορά συστήματος.

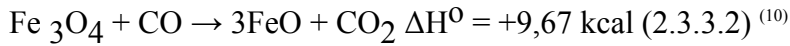
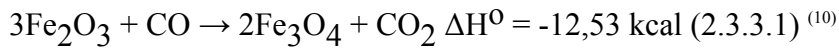
Για τα περισσότερα θερμοδυναμικά μεγέθη, οι απόλυτες τιμές τους δεν μπορούν να μετρηθούν, αντίθετα οι μεταβολές τους είναι εκείνες που μπορούν να προσδιορισθούν και ενδιαφέρουν από πρακτικής άποψης. Επομένως, κατά την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου των σιδηρομεταλλευμάτων, το μέγεθος που ενδιαφέρει ιδιαίτερα από θερμοδυναμικής απόψεως είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενθαλπίας $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, ή αντίστοιχα η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας (ΔG^0) αν η προαναφερθείσα εκφραστεί στους 25°C και για ένα mole. Η μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενθαλπίας (ΔG^0) μιας χημικής αντίδρασης ορίζεται ως το αλγεβρικό άθροισμα των ελεύθερων ενθαλπιών των σωμάτων που συμμετέχουν και είναι αυτή που καθορίζει αν μία αντίδραση αναγωγής (αλλά και γενικότερα οποιαδήποτε χημική αντίδραση) είναι θερμοδυναμικά δυνατή. Δεδομένου λοιπόν ότι με βάση το δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής σε μία αυθόρμητη χημική αντίδραση η εντροπία μιας αντίδρασης (ΔS) πάντα αυξάνει, ανεξαρτήτως του αν θα αυξηθεί ή μειωθεί ο όρος ΔH , δηλαδή αν η αντίδραση είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$) ή ενδόθερμη ($\Delta H > 0$), η πρότυπη ελεύθερη ενθαλπία ΔG^0 της αντίδρασης θα μειωθεί. Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το θερμοδυναμικό μέγεθος ΔG^0 αποτελεί ένα μέτρο της χημικής συγγένειας και αν $\Delta G^0 < 0$ αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση αναγωγής είναι θερμοδυναμικά δυνατή, αν $\Delta G^0 > 0$ τότε αντίστοιχα είναι θερμοδυναμικά αδύνατη, ενώ τέλος αν $\Delta G^0 = 0$, τότε έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων.

2.3.3 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ CO

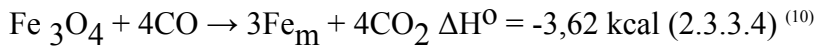
Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η θερμοκρασία είναι υψηλότερη των 570°C, η αναγωγή του αιματίτη (Fe_2O_3), δηλαδή του ορυκτού των σιδηρομεταλλευμάτων όπου ο σίδηρος στο οξείδιο βρίσκεται στην υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα ($+3$), λαμβάνει χώρα κατά την επίδραση με το αέριο CO σε τρία διαδοχικά στάδια:

Fe_2O_3 (αιματίτης) \rightarrow Fe_3O_4 (μαγνητίτης) \rightarrow FeO (βουστίτης) \rightarrow Fe_m (Fe μεταλλικός)

Οι τρεις αντιδράσεις αναγωγής παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω:



Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 570°C, οι αντιδράσεις (2.3.3.2.) και (2.3.3.3) αντικαθίστανται από την απευθείας αντίδραση αναγωγής του μαγνητίτη προς μεταλλικό σίδηρο που ακολουθεί:



Όλες οι αναγωγικές αντιδράσεις εκτός από την (2.3.3.1) είναι αμφίδρομες και μπορούν να κινούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις, ανάλογα με τις συνθήκες που κάθε φορά επικρατούν. Η ολική πίεση σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις θεωρείται σταθερή και ίση με $P_{\text{ολ}} = 1 \text{ atm}$. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην αποκατάσταση της ισορροπίας για τις αναγωγικές αντιδράσεις των οξειδίων του σιδήρου είναι προφανής, λαμβάνοντας υπόψη τη θερμοδυναμική σχέση:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -R \cdot T \cdot \ln(\text{PCO}_2/\text{PCO}) \quad (2.3.3.5)^{(10)}$$

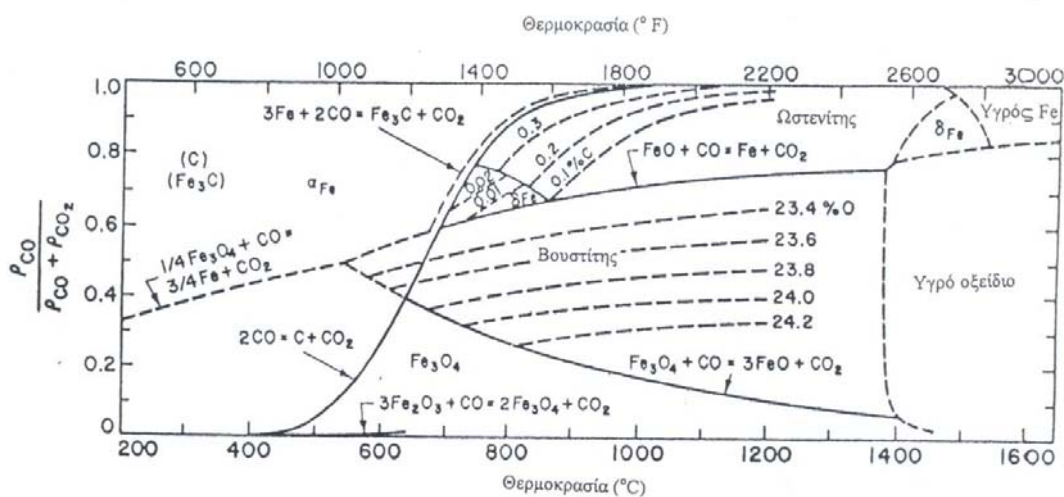
Δεδομένου ότι η εξίσωση (2.3.3.5) ισχύει για κάθε μία από τις αντιδράσεις (2.3.3.1) - (2.3.3.4), υπολογίζεται για κάθε θερμοκρασία η σύσταση των αερίων στην κατάσταση ισορροπίας.

Κατ' αυτό τον τρόπο προκύπτουν οι καμπύλες ισορροπίας των οξειδίων του σιδήρου με το αέριο μίγμα $\text{CO} - \text{CO}_2$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.3.3.1 που ακολουθεί. Όπως διαπιστώνεται, η θέση των καμπυλών σε σχέση με τον άξονα των θερμοκρασιών εξαρτάται από το πρόσημο και την τιμή της ΔH^0 της αντιδράσεως (με βάση την εξίσωση Van't Hoff):

$$[d \ln(\text{PCO}_2/\text{PCO})]/dT = \Delta H^0/R \cdot T^2 \Rightarrow d \ln(\text{PCO}_2/\text{PCO}) = -\Delta H^0/R \cdot d(1/T)^{(10)}$$

Δηλαδή, θετική τιμή της ΔH^0 αντιστοιχεί σε αύξηση του λόγου P_{CO_2}/P_{CO} αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Αυτό είναι σε συνέπεια με την αρχή Le Chatelier, σύμφωνα με την οποία η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση, δηλαδή απαιτούνται ηπιότερες αναγωγικές συνθήκες για την αποκατάσταση της ισορροπίας. Το αντίθετο ακριβώς συμβαίνει όταν η τιμή της ΔH^0 είναι αρνητική.

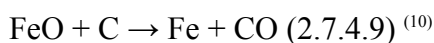
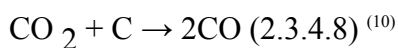
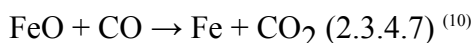
Κάθε καμπύλη του διαγράμματος 2.3.3.1 αντιστοιχεί σε μια αντίδραση αναγωγής που εξαρτάται από τη σύσταση της αερίου φάσης και την μεταβολή της θερμοκρασίας. Κάθε μία από τις περιοχές που σχηματίζονται μεταξύ των καμπυλών δηλώνει την περιοχή σταθερότητας των προϊόντων αναγωγής του Fe_2O_3 , δηλαδή μαγνητίτη, βουστίτη και μεταλλικού σιδήρου αντίστοιχα.



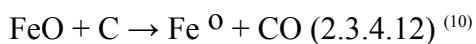
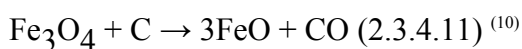
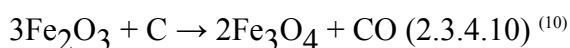
Σχήμα 2.3.3.1: Καμπύλες ισορροπίας αερίων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για το σύστημα Fe-C-O, οι οποίες περιλαμβάνουν και την ισορροπία του σεμεντίτη. ⁽⁸⁾

2.3.4 Η ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ FE-C-O (ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ)

Η αντίδραση άμεσης αναγωγής ενός οξειδίου του σιδήρου, π.χ. του FeO από τον στερεό άνθρακα είναι η ακόλουθη: $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$ (2.3.4.6) ⁽¹⁰⁾ Μία αντίδραση όμως μεταξύ στερεών συστατικών (οξειδίου - άνθρακα) περιορίζεται στη μεταξύ τους ατελή επαφή. Η μόνη επαφή γίνεται σε μερικά σημεία όπου τα τεμάχια του οξειδίου και του άνθρακα εγγίζονται το ένα το άλλο, κάνοντας έτσι δυνατή την άμεση επικοινωνία τους. Αλλά υπάρχουν πολλά κινητικής φύσεως εμπόδια που καθιστούν την καλή επαφή μεταξύ των τεμαχίων από δύσκολη έως αδύνατη, όπως είναι ο σχηματισμός στρώματος (film) που περιβάλλει το προϊόν της αντίδρασης και η διάχυση του άνθρακα στα στερεά αντιδρώντα, λόγω του μικρού συντελεστή διάχυσης του άνθρακα ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Γι' αυτό το λόγο γίνεται δεκτό ότι η αντίδραση της άμεσης αναγωγής π.χ. του βουσίτη είναι το τελικό αποτέλεσμα της αντίδρασης έμμεσης αναγωγής (2.3.4.7) και της αντίδρασης Boudouard (2.3.4.8), ή αλλιώς αντίδρασης αεριοποίησης του άνθρακα.



Σύμφωνα δηλαδή με τον παραπάνω μηχανισμό των αντιδράσεων, το αέριο που καταναλίσκεται στην αντίδραση (2.3.4.7) αναπληρώνεται από την αντίδραση (2.3.4.8). Η σχέση $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ στην τελική κατάσταση ελέγχεται από την αντίδραση Boudouard, εξαρτώμενη από τις συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα. Οι αναγωγές των οξειδίων του σιδήρου λοιπόν παρουσία στερεού αναγωγικού άνθρακα μπορούν να παρασταθούν ως εξής:



Από τη μελέτη των καμπυλών που δίδονται στο Σχήμα 2.3.3.1, προκύπτει ότι για θερμοκρασίες υψηλότερες των 400 °C το CO₂ αντιδρά με τον C και σχηματίζεται CO, λαμβάνει χώρα δηλαδή η αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα. Εν συνεχεία, οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου και η αντίδραση Boudouard μπορούν να διεξάγονται συγχρόνως αν ξεκινούν από μία ορισμένη για κάθε οξείδιο χαρακτηριστική θερμοκρασία: Fe₃O₄ 650 °C περίπου, FeO 700 °C περίπου.

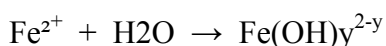
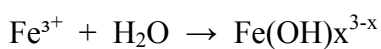
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

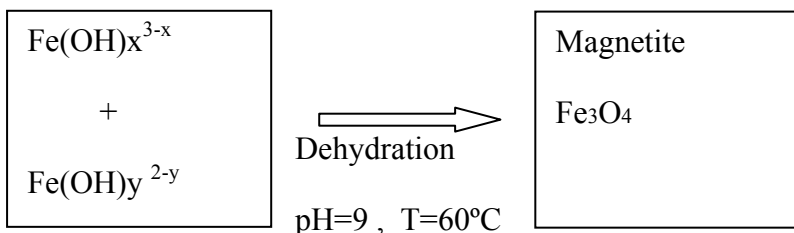
3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ

Η σύνθεση μαγνητίτη συγκεκριμένου μεγέθους και σχήματος αποτελεί εδώ και καιρό πρόκληση στον τομέα της επιστήμης και της τεχνολογίας. Φυσικές μέθοδοι όπως η εναπόθεση από αέρια φάση (gas phase deposition) και η λιθογραφία δεσμών ηλεκτρονίων (electron beam lithography) αποτελούν ανεπαρκείς διεργασίες οι οποίες αδυνατούν να προσαρμόσουν το μέγεθος των σωματιδίων εντός της νανοκλίμακας. Ο σχηματισμός μαγνητίτη μέσω υδατικών διαλυμάτων είναι μια απλούστερη και αποτελεσματικότερη μέθοδος, ικανή να ελέγξει το σχήμα, τη σύσταση και το μέγεθος των σωματιδίων. Τα οξείδια του σιδήρου (Fe_3O_4 ή $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) μπορούν να σχηματιστούν μέσω καταβύθισης από υδατικά διαλύματα δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου με προσθήκη βάσης. Το σχήμα, η σύσταση και το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτώνται:

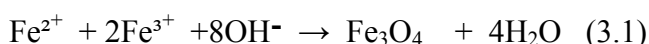
- ◆ Από τον τύπο των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται (θειικά, νιτρικά κ.α)
- ◆ Τις αναλογίες τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου
- ◆ Το pH
- ◆ Την ιοντική ισχύ του μέσου

Ο μαγνητίτης σχηματίζεται με την προσθήκη μιας βάσης σε υδατικό διάλυμα (αυτή ακριβώς η διαδικασία μελετάται στην παρούσα διπλωματική) δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου (με αναλογία mol 1:2). Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την καταβύθιση του μαγνητίτη φαίνεται παρακάτω:





Η αντίδραση ολοκληρωμένα γράφεται:



Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική της αντίδρασης (3.1), η πλήρης καταβύθιση του μαγνητίτη αναμένεται μεταξύ pH 9 και 14, δεδομένου ότι η αναλογία mol $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ παραμένει 2:1 σε αδρανές περιβάλλον. Ειδικότερα, ο μαγνητίτης οξειδώνεται ως εξής:



Κάτι τέτοιο επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των σωματιδίων. Προκειμένου να εμποδίσουμε τα σωματίδια από πιθανή οξείδωση καθώς και από συσσωμάτωση, τα σωματίδια του μαγνητίτη που παραγονται κατά την αντίδραση (3.1) συνήθως επικαλύπτονται με οργανικά ή ανόργανα μόρια κατά τη διαδικασία της καταβύθισης. Για τον έλεγχο της κινητικής της αντίδρασης η οποία σχετίζεται άμεσα με την ταχύτητα οξείδωσης των διαφόρων μορφών σιδήρου, η σύνθεση των σωματιδίων πρέπει να γίνεται σε αδρανές περιβάλλον με εμφύσηση αζώτου(N_2). Μέσω του bubbling όχι μόνο αποτρέπεται η οξείδωση αλλά εκτός αυτού μειώνεται περαιτέρω το μέγεθος των σωματιδίων, συγκρινόμενο με άλλες μεθόδους, παρουσία οξυγόνου.

Ο σχηματισμός σωματιδίων στο διάλυμα πραγματοποιείται μέσω της δημιουργίας μικροσκοπικών πυρήνων πρωτογεννούς κρυστάλλωσης(tiny crystalline nuclei) σε ένα υπερκορεσμένο μέσο, οι οποίοι στη συνέχεια υφίστανται κρυσταλλική ανάπτυξη(crystal growth).

Στην περίπτωση που το αρχικό υδατικό διάλυμα περιέχει μόνο δισθενή ή τρισθενή σίδηρο, τα προϊόντα που μπορούν να καταβυθιστούν από αυτό εξαρτώνται από την παρουσία οξειδωτικών ή αναγωγικών μέσων. Στα παρακάτω υποκεφάλαια παρατίθενται οι θερμοδυναμικές αναλύσεις όλων των δυνατών περιπτώσεων.

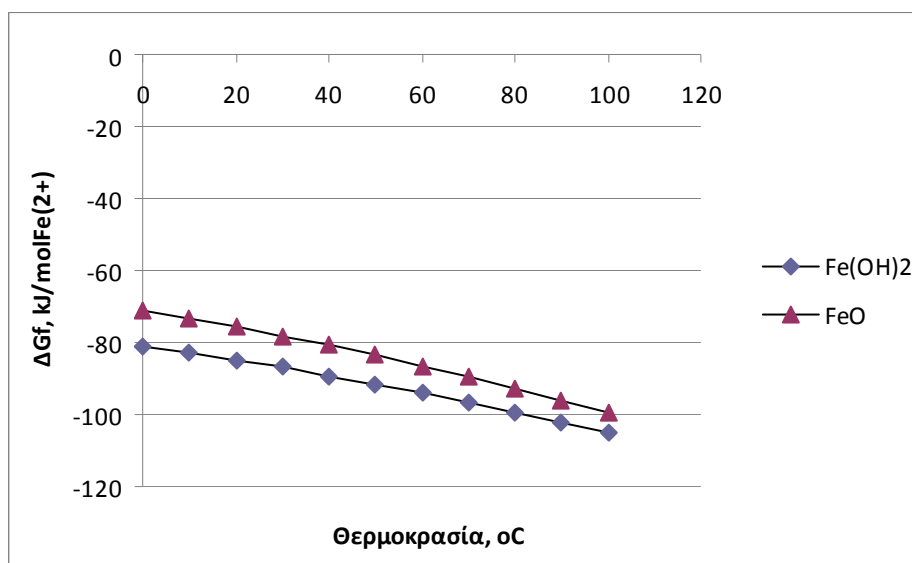
3.1.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ΚΑΙ FeO ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Πίνακας 3.1.1.Α: Θερμοδυναμικής Σταθερότητας $\text{Fe}(\text{OH})_2$ σε Υδατικά Διαλύματα

$\text{Fe}(+2a) + 2\text{OH}(-a) = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
°C	kJ	J/K	kJ		
0,000	-20,550	184,474	-70,939	3,688E+013	13,567
10,000	-8,100	229,651	-73,125	3,098E+013	13,491
20,000	-3,016	247,304	-75,513	2,860E+013	13,456
30,000	1,287	261,744	-78,061	2,828E+013	13,451
40,000	5,191	274,417	-80,742	2,946E+013	13,469
50,000	8,908	286,100	-83,546	3,204E+013	13,506
60,000	12,505	297,065	-86,462	3,610E+013	13,558
70,000	16,054	307,560	-89,485	4,195E+013	13,623
80,000	19,643	317,869	-92,613	5,007E+013	13,700
90,000	23,313	328,116	-95,843	6,122E+013	13,787
100,000	27,108	338,425	-99,175	7,656E+013	13,884

Πίνακας 3.1.1.B: Θερμοδυναμικής Σταθερότητας FeO σε Υδατικά Διαλύματα

Fe(+2a) + 2OH(-a) = FeO + H2O					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
°C	kJ	J/K	kJ		
0,000	-20,550	184,474	-70,939	3,688E+013	13,567
10,000	-8,100	229,651	-73,125	3,098E+013	13,491
20,000	-3,016	247,304	-75,513	2,860E+013	13,456
30,000	1,287	261,744	-78,061	2,828E+013	13,451
40,000	5,191	274,417	-80,742	2,946E+013	13,469
50,000	8,908	286,100	-83,546	3,204E+013	13,506
60,000	12,505	297,065	-86,462	3,610E+013	13,558
70,000	16,054	307,560	-89,485	4,195E+013	13,623
80,000	19,643	317,869	-92,613	5,007E+013	13,700
90,000	23,313	328,116	-95,843	6,122E+013	13,787
100,000	27,108	338,425	-99,175	7,656E+013	13,884



Σχήμα 3.1.1: Διάγραμμα Θερμοδυναμικής Σταθερότητας $\text{Fe}(\text{OH})_2$ και FeO σε Υδατικά Διαλύματα

Από το διάγραμμα 3.1.1 φαίνεται πως σε υδατικά διαλύματα ο σχηματισμός του υδροξειδίου του δισθενούς σιδήρου [$\text{Fe}(\text{OH})_2$] είναι θερμοδυναμικά πιθανότερος από το σχηματισμό βουστίτη (FeO). Αυτό προκύπτει από τις καμπύλες ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού (ΔG) του $\text{Fe}(\text{OH})_2$ και του FeO αντίστοιχα οι οποίες δείχνουν πως στο θερμοκρασιακό διάστημα από 0 έως 100 °C το $\text{Fe}(\text{OH})_2$ έχει σταθερά μικρότερη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού από το FeO . Γνωρίζοντας λοιπόν πως όσο μικρότερη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού έχει μια ένωση, τόσο σταθερότερη είναι προκύπτουν τα προαναφερθέντα σχόλια.

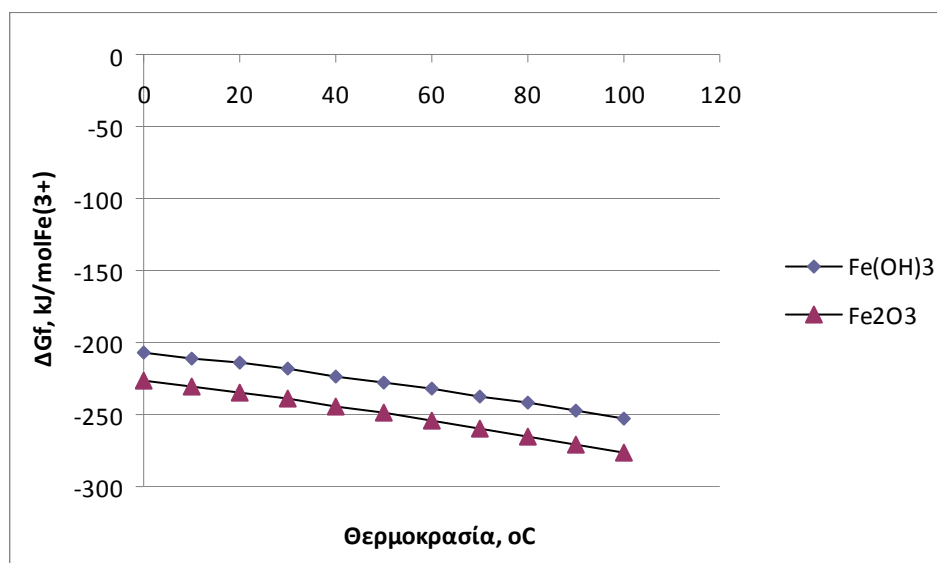
3.1.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ΚΑΙ Fe_2O_3 ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Πίνακας 3.1.2.Α: Θερμοδυναμική Σταθερότητα $\text{Fe}(\text{OH})_3$ σε Υδατικά Διαλύματα

$\text{Fe}(+3\text{a}) + 3\text{OH}(-\text{a}) = \text{Fe}(\text{OH})_3$					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
°C	kJ	J/K	kJ		
0,000	-112,388	346,149	-206,939	3,770E+039	39,576
10,000	-103,224	379,128	-210,574	7,067E+038	38,849
20,000	-96,062	403,998	-214,494	1,670E+038	38,223
30,000	-90,033	424,231	-218,638	4,741E+037	37,676
40,000	-84,563	441,985	-222,971	1,569E+037	37,195
50,000	-79,337	458,415	-227,474	5,921E+036	36,772
60,000	-74,253	473,910	-232,136	2,510E+036	36,400
70,000	-69,208	488,831	-236,950	1,180E+036	36,072
80,000	-64,068	503,593	-241,912	6,086E+035	35,784
90,000	-58,774	518,376	-247,022	3,420E+035	35,534
100,000	-53,258	533,357	-252,280	2,079E+035	35,318

Πίνακας 3.1.2.Β: Θερμοδυναμική Σταθερότητα Fe₂O₃ σε Υδατικά Διαλύματα

2Fe(+3a) + 6OH(-a) = Fe2O3 + 3H2O						0.5Fe2O3
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	deltaG
°C	kJ	J/K	kJ			kJ
0,000	-260,608	704,734	-453,106	4,519E+086	86,655	-226,553
10,000	-223,216	840,414	-461,180	1,214E+085	85,084	-230,59
20,000	-207,897	893,614	-469,860	5,352E+083	83,729	-234,93
30,000	-194,883	937,282	-479,020	3,508E+082	82,545	-239,51
40,000	-183,029	975,762	-488,589	3,201E+081	81,505	-244,294
50,000	-171,696	1011,388	-498,526	3,886E+080	80,590	-249,263
60,000	-160,681	1044,960	-508,810	6,067E+079	79,783	-254,405
70,000	-149,773	1077,222	-519,421	1,184E+079	79,073	-259,711
80,000	-138,701	1109,022	-530,353	2,827E+078	78,451	-265,176
90,000	-127,343	1140,736	-541,601	8,112E+077	77,909	-270,801
100,000	-115,562	1172,736	-553,168	2,758E+077	77,441	-276,584



Σχήμα 3.1.2: Διάγραμμα Θερμοδυναμικής Σταθερότητας Fe(OH)₃ και Fe₂O₃ σε Υδατικά Διαλύματα

Από το διάγραμμα 3.1.2 φαίνεται ότι σε υδατικά διαλύματα ο αιματίτης (Fe₂O₃) είναι θερμοδυναμικά πιο πιθανός να σχηματιστεί από το υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου [Fe(OH)₃] διότι συγκρίνοντας τις καμπύλες τους είναι εμφανές ότι η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του αιματίτη (Fe₂O₃) είναι μικρότερη από την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου [Fe(OH)₃]. Όσο μικρότερη είναι η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού μιας φάσης, τόσο θερμοδυναμικά σταθερότερη είναι η φάση αυτή.

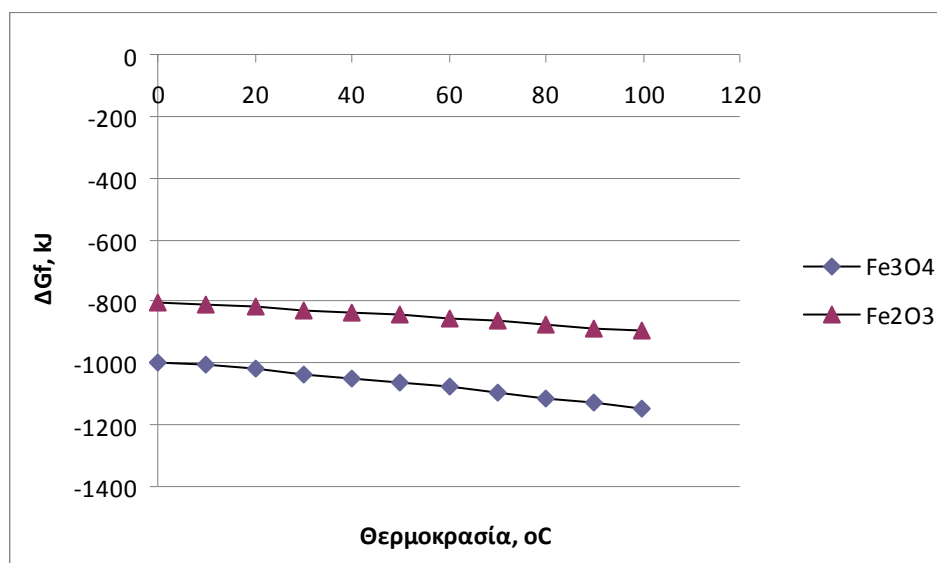
3.1.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ Fe_3O_4 ΚΑΙ Fe_2O_3 ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΥΠΟ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Πίνακας 3.1.3.Α: Θερμοδυναμική Σταθερότητα Fe_3O_4 σε Υδατικά Διαλύματα υπο Οξειδωτικές Συνθήκες

$6Fe(+2a) + 12OH(-a) + O_2(a) = 2Fe_3O_4 + 6H_2O$					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
°C	kJ	J/K	kJ		
0,000	-730,391	972,708	-996,086	3,147E+190	190,498
10,000	-659,115	1231,455	-1007,801	8,541E+185	185,932
20,000	-632,043	1325,477	-1020,606	7,428E+181	181,871
30,000	-609,670	1400,556	-1034,248	1,668E+178	178,222
40,000	-589,726	1465,296	-1048,584	8,363E+174	174,922
50,000	-570,954	1524,312	-1063,535	8,441E+171	171,926
60,000	-552,953	1579,179	-1079,056	1,583E+169	169,199
70,000	-535,308	1631,361	-1095,110	5,160E+166	166,713
80,000	-517,497	1682,524	-1111,680	2,773E+164	164,443
90,000	-499,277	1733,394	-1128,760	2,353E+162	162,372
100,000	-480,391	1784,694	-1146,349	3,039E+160	160,483

Πίνακας 3.1.3.B: Θερμοδυναμική Σταθερότητα Fe₂O₃ σε Υδατικά Διαλύματα υπο Οξειδωτικές Συνθήκες

4Fe(+2a) + 8OH(-a) + O2(a) = 2Fe2O3 + 4H2O					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
°C	kJ	J/K	kJ		
0,000	-639,182	600,205	-803,128	3,940E+153	153,596
10,000	-592,617	769,280	-810,439	3,309E+149	149,520
20,000	-575,590	828,420	-818,441	7,003E+145	145,845
30,000	-561,756	874,845	-826,965	3,186E+142	142,503
40,000	-549,598	914,314	-835,915	2,790E+139	139,446
50,000	-538,272	949,922	-845,239	4,341E+136	136,638
60,000	-527,507	982,734	-854,905	1,127E+134	134,052
70,000	-517,024	1013,738	-864,888	4,625E+131	131,665
80,000	-506,470	1044,052	-875,177	2,876E+129	129,459
90,000	-495,684	1074,168	-885,768	2,615E+127	127,417
100,000	-484,491	1104,571	-896,661	3,371E+125	125,528



Σχήμα 3.1.3: Διάγραμμα Θερμοδυναμικής Σταθερότητας Fe₃O₄ και Fe₂O₃ σε Υδατικά Διαλύματα υπο Οξειδωτικές Συνθήκες

Από την παρατήρηση των καμπύλων σχηματισμού των Fe₃O₄ και Fe₂O₃ του διαγράμματος 3.1.3 προκύπτει ότι η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του μαγνητίτη είναι μικρότερη από την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του αιματίτη σε υδατικά διαλύματα υπό οξειδωτικές συνθήκες. Αυτό σημαίνει πως ο μαγνητίτης είναι θερμοδυναμικά σταθερότερος από τον αιματίτη σε υδατικά διαλύματα υπο οξειδωτικές συνθήκες. Επομένως, σε ένα υδατικό διάλυμα δισθενούς σιδήρου υπο οξειδωτικές συνθήκες, τόσο ο Fe₃O₄ όσο και ο Fe₂O₃ είναι θερμοδυναμικά σταθερές φάσεις και ο ρυθμιστικός παράγοντας που καθορίζει το είδος του τελικού προϊόντος είναι η ποσότητα του οξειδωτικού μέσου σε σχέση με τη στοιχειομετρία των σχετικών αντιδράσεων οξείδωσης.

3.1.4 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΥΠΟ ΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Πίνακας 3.1.4.A: Θερμοδυναμική Σταθερότητα Φάσεων Σιδήρου σε Υδατικά Διαλύματα υπο Αναγωγικές Συνθήκες(H₂)

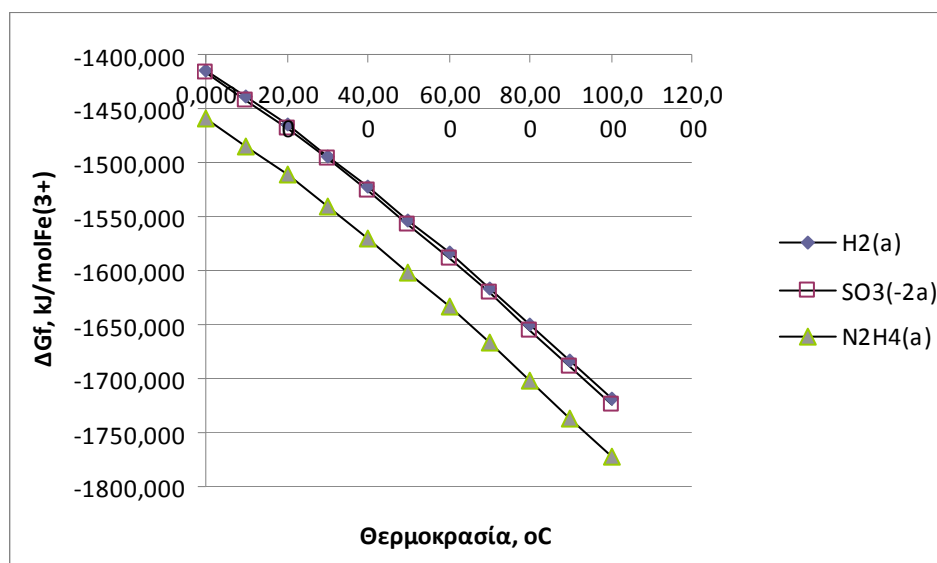
6Fe(+3a) + 18OH(-a) + H2(a) = 2Fe3O4 + 10H2O					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
°C	kJ	J/K	kJ		
0,000	-828,196	2146,058	-1414,392	3,144E+270	270,498
10,000	-711,546	2569,575	-1439,121	3,211E+265	265,507
20,000	-666,808	2724,938	-1465,624	1,487E+261	261,172
30,000	-628,787	2852,519	-1493,528	2,321E+257	257,366
40,000	-594,121	2965,044	-1522,625	1,002E+254	254,001
50,000	-560,945	3069,339	-1552,802	1,045E+251	251,019
60,000	-528,660	3167,738	-1583,992	2,372E+248	248,375
70,000	-496,653	3262,395	-1616,144	1,075E+246	246,032
80,000	-464,135	3355,800	-1649,236	9,116E+243	243,960
90,000	-430,739	3449,046	-1683,260	1,369E+242	242,136
100,000	-396,065	3543,225	-1718,220	3,480E+240	240,542

Πίνακας 3.1.4.Β: Θερμοδυναμική Σταθερότητα Φάσεων Σιδήρου σε Υδατικά Διαλύματα υπο Αναγωγικές Συνθήκες(SO₃²⁻)

6Fe(+3a) + 18OH(-a) + SO3(-2a) = 2Fe3O4 + 9H2O + SO4(-2a)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
°C	kJ	J/K	kJ		
0,000	-817,723	2192,968	-1416,732	8,812E+270	270,945
10,000	-705,684	2599,515	-1441,736	9,755E+265	265,989
20,000	-659,758	2759,005	-1468,560	4,962E+261	261,696
30,000	-620,672	2890,156	-1496,823	8,578E+257	257,933
40,000	-585,012	3005,909	-1526,312	4,131E+254	254,616
50,000	-550,880	3113,208	-1556,913	4,827E+251	251,684
60,000	-517,669	3214,429	-1588,557	1,232E+249	249,091
70,000	-484,756	3311,768	-1621,189	6,304E+246	246,800
80,000	-451,339	3407,755	-1654,787	6,040E+244	244,781
90,000	-417,047	3503,501	-1689,343	1,027E+243	243,011
100,000	-381,477	3600,117	-1724,860	2,959E+241	241,471

Πίνακας 3.1.4.Γ: Θερμοδυναμική Σταθερότητα Φάσεων Σιδήρου σε Υδατικά Διαλύματα υπο Αναγωγικές Συνθήκες(N₂H₄)

12Fe(+3a) + 36OH(-a) + N₂H₄(a) = 4Fe₃O₄ + 20H₂O + N₂(g)						6Fe(+3a)
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)	deltaG
°C	kJ	J/K	kJ			kJ
0,000	-1709,348	4425,088	-2918,061	1,000E+308	308,000	-1459,03
10,000	-1471,562	5288,257	-2968,932	1,000E+308	308,000	-1484,47
20,000	-1378,136	5612,702	-3023,499	1,000E+308	308,000	-1511,75
30,000	-1298,469	5880,022	-3080,997	1,000E+308	308,000	-1540,5
40,000	-1225,706	6116,211	-3140,997	1,000E+308	308,000	-1570,5
50,000	-1156,037	6335,226	-3203,265	1,000E+308	308,000	-1601,63
60,000	-1088,244	6541,849	-3267,661	1,000E+308	308,000	-1633,83
70,000	-1021,073	6740,503	-3334,076	1,000E+308	308,000	-1667,04
80,000	-952,917	6936,272	-3402,462	1,000E+308	308,000	-1701,23
90,000	-883,033	7131,396	-3472,800	1,000E+308	308,000	-1736,4
100,000	-810,613	7328,103	-3545,095	1,000E+308	308,000	-1772,55



Σχήμα 3.1.4: Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας αντιδράσεων σχηματισμού μαγνητίτη από υδατικά διαλύματα τρισθενούς σιδήρου με διαφορετικά αναγωγικά μέσα.

Στο διάγραμμα 3.1.4 φαίνεται ότι για την αναγωγή τρισθενούς σιδήρου σε υδατικά διαλύματα και τον σχηματισμό μαγνητίτη, η υδραζίνη (N_2H_4) είναι καλύτερο αναγωγικό μέσο από το Na_2SO_3 και από το H_2 τα οποία είναι παρεμφερή. Αυτό προκύπτει από την παρατήρηση των καμπυλών ελεύθερης ενέργειας των αντίστοιχων αντιδράσεων, σύμφωνα με τις οποίες, η πιο θερμοδυναμικά αυθόρμητη αντίδραση συμβαίνει με την υδραζίνη (N_2H_4) και ακολουθούν οι αντιδράσεις με το Na_2SO_3 και το H_2 αντίστοιχα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, στο τέταρτο πείραμα του πειραματικού μέρους που περιγράφεται σε παρακάτω κεφάλαιο, χρησιμοποιήθηκε θειώδες νάτριο (Na_2SO_3) καθώς είναι πιο οικονομικό αντιδραστήριο από την υδραζίνη (N_2H_4).

3.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΑΓΝΗΤΙΤΗ ⁽⁴⁾

3.2.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ(GAS PHASE METHOD)

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην καταβύθιση στερεών προϊόντων μέσα από μια αέρια φάση, μέσω αντιδράσεων θερμικής διάσπασης, οξείδωσης, αναγωγής, αυτοοξειδοαναγωγής, υδρόλυσης κ.λ.π. Η κυριότερη μέθοδος αυτής της κατηγορίας είναι η μέθοδος C.V.D(Chemical Vapour Deposition). Κατά τη μέθοδο αυτή, ένα αέριο ρεύμα που μεταφέρει κατάλληλες πτητικές πρόδρομες ενώσεις του σιδήρου, εισέρχεται στο θάλαμο αντίδρασης, ο οποίος διατηρείται υπο κενό σε υψηλή θερμοκρασία και στον οποίο λαμβάνουν χώρα οι κατάλληλες χημικές αντιδράσεις σχηματισμού κόνεων μαγνητίτη. Οι κατάλληλες πτητικές πρόδρομες ενώσεις για σύνθεση μαγνητίτη που προαναφέρθηκαν, είναι υδατικά διαλύματα $FeCl_3$ ή οργανομεταλλικές ενώσεις του σιδήρου.

Αν και οι μέθοδοι αέριας φάσης παράγουν καλής ποιότητας προϊόντα υπάρχουν αρκετά σημεία που πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά για να επέλθει το επιθυμητό αποτέλεσμα. Τα σημεία αυτά είναι: Η συγκέντρωση του οξυγόνου, οι προσμίξεις που υπάρχουν στην αέρια φάση και ο χρόνος θέρμανσης. Ένα σημαντικό μειονέκτημα των αέριων μεθόδων είναι ο ιδιαίτερα ακριβός εξοπλισμός που απαιτείται.

3.2.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ(LIQUID PHASE METHOD)

Οι μέθοδοι υδατικών διαλυμάτων είναι οικονομικές και αρκετά εύκολες στην επεξεργασία, ενώ συγχρόνως παράγουν προϊόντα καλής ποιότητας. Τα σωματίδια του μαγνητίτη σχηματίζονται μέσω καταβύθισης. Έχει αποδειχθεί ότι σφαιρικά σωματίδια μαγνητίτη με διάμετρο από 30 έως 100nm μπορούν να παραχθούν μέσω αντίδρασης στοιχειομετρικών ενώσεων υδροξειδίων του σιδήρου σε υδατικό διάλυμα. Η φάση και το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από τη συγκέντρωση των κατιόντων και το pH του διαλύματος. Επιπλέον είναι δυνατός ο έλεγχος μεγέθους των σωματιδίων ρυθμίζοντας το pH και την ιοντική ισχύ.

Λόγω μεγάλης ειδικής επιφάνειας στην αντίστοιχη αναλογία όγκου, τα σωματίδια που σχηματίζονται από καταβύθιση μέσω υδατικών διαλυμάτων τείνουν να συνενώνονται

στο διάλυμα με σκοπό να μειώσουν την επιφανειακή τους ενέργεια. Το αιώρημα των σωματιδίων μπορεί να σταθεροποιηθεί μέσω προσθήκης επιφανειακών ανιονικών μέσων για τη διάσπαση των συσσωματωμάτων.

Το pH και η ιοντική ισχύς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να σταθεροποιήσουν τα φορτισμένα σωματίδια μέσω αλληλεπίδρασης των ηλεκτρικών διπόλων. Σταθεροποίηση μπορεί επίσης να επιτευχθεί με την επιφανειακή επικάλυψη των σωματιδίων με πρωτεΐνες, άμυλο, πολυηλεκτρολύτες, καθώς και κορεσμένα ή ακόρεστα λιπαρά οξέα.

3.2.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΥΟ ΦΑΣΕΩΝ(TWO PHASE METHODS)

Μικρογαλακτώματα νερού σε λάδι(Σταθεροποιημένες με τασιενεργές ουσίες νανοσταγόνες νερού, διεσπαρμένες σε μια φάση λαδιού) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίων του σιδήρου. Η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί με δυο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος είναι η ανάμιξη δυο διαφορετικών μικρογαλακτωμάτων που περιέχουν διαφορετικά διαλυμένα αντιδραστήρια στο νερό. Ο δεύτερος τρόπος είναι η προσθήκη αναγωγικού μέσου ή μέσου εξουδετέρωσης σε ένα μικρογαλάκτωμα, που περιέχει εν διαλύσει στις σταγόνες νερού το βασικό χημικό αντιδραστήριο.

3.2.4 ΜΕΘΟΔΟΙ SOL-GEL

Αναφέρονται στην υδρόλυση και την πολυσυμπύκνωση αλκοξειδίων μετάλλων οδηγώντας στο σχηματισμό “sol” (ιξώδης διασπορά σωματιδίων στο νερό). Αυτή η ιξώδης φάση στη συνέχεια μετατρέπεται σε “gel”(γέλη), μέσω απομάκρυνσης του διαλύτη ή μέσω χημικής αντίδρασης. Βασικό μειονέκτημα είναι ότι το προϊόν μπορεί να μολυνθεί από οργανικά παραπροϊόντα των χημικών αντιδράσεων.

3.2.5 ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ(HIGH PRESSURE HYDROTHERMAL METHODS)

Στηρίζονται στην ικανότητα του νερού να υδρολύει μεταλλικά άλατα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η διαδικασία είναι φιλική στο περιβάλλον και ευπροσάρμοστη καθώς δεν περιλαμβάνει οργανικούς διαλύτες. Έτσι λοιπόν η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή μεταλλικών οξειδίων υπο μορφή πούδρας, σωματιδίων ή μεμονωμένων κρυστάλλων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

4.1 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Η μοντελοποίηση της χημικής ισορροπίας ιοντικών διαλυμάτων τα οποία χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές(κυρίως υδρομεταλλουργικές) συνεχίζει να αποτελεί μείζον πρόβλημα. Το πολύπλοκο speciation καθώς επίσης και οι υψηλές ιοντικές ισχύες που απαντώνται σε τέτοιου είδους διαλύματα, καθιστούν τις θεωρίες της αναλυτικής χημείας πρακτικά άχρηστες. Με την πάροδο του χρόνου αναπτύχθηκε μεγάλος αριθμός ημι-εμπειρικών μοντέλων τα οποία χρησιμοποιούνται απο τον εκάστοτε ενδιαφερόμενο με σκοπό την εύρεση κατάλληλου μοντέλου για συγκεκριμένες εφαρμογές. Τα ημι-εμπειρικά αυτά μοντέλα χωρίζονται σύμφωνα με τη βασική λογική τους σε τρεις γενικές κατηγορίες:

- 1) Τα μοντέλα ιοντικής αλληλεπίδρασης(ion interaction)ή φυσικά μοντέλα, όπου το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιγράφεται μέσα απο τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης, οι οποίες αναπτύσσονται ανάμεσα στα ιόντα του διαλύματος.
- 2) Τα μοντέλα ιοντικής ένωσης(ion association) ή χημικά μοντέλα, όπου το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιγράφεται μέσα απο χημικές αλληλεπιδράσεις των ιόντων μεταξύ τους ή με τα μόρια του διαλύτη οι οποίες χαρακτηρίζονται απο αντίστοιχες σταθερές χημικών ισορροπιών.
- 3) Τα υβριδικά(hybrid) μοντέλα, τα οποία χρησιμοποιούν στοιχεία και των δυο προαναφερθείσων κατηγοριών.

Η μοντελοποίηση των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων αποτελούσε ανέκαθεν έναν τομέα μεγάλου χημικού ενδιαφέροντος και εκτεταμένων ερευνών. Ενώ για τα απλά αραιά διαλύματα που εντάσσονται στα πλαίσια της αναλυτικής χημείας οι απαντήσεις έχουν βρεθεί, δε συμβαίνει το ίδιο και στα ιοντικά διαλύματα τα οποία χρησιμοποιούνται για βιομηχανικές εφαρμογές. Μεταλλικά ιόντα όπως ο δισθενής σίδηρος(Fe^{2+}) σε υδατικά διαλύματα παράγουν ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών προϊόντων υδρόλυσης, ενώ παρουσία υποκαταστατων όπως SO_4^{2-} σχηματίζουν πολλά σύμπλοκα ιόντα.

Το κλειδί σε τέτοιου είδους συστήματα είναι ο προσδιορισμός όλων των χημικών ειδών που συμμετέχουν στο σύστημα. Είναι απαραίτητο να γίνει εξακρίβωση ή πρόβλεψη των ειδών που βρίσκονται στο διάλυμα. Σε απλά συστήματα, κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά. Αντιθέτως, σε υδρομεταλλουργικά συστήματα κάποια σύμπλοκα είναι αδύνατο να εξακριβωθούν, με αποτέλεσμα να κρίνεται απαραίτητη η πραγματοποίηση υποθέσεων για τα σύμπλοκα που υπάρχουν στο σύστημα. Υποθέτοντας ότι το speciation του συστήματος έχει πραγματοποιηθεί, το επόμενο βήμα μοντελοποίησης τέτοιου είδους συστημάτων είναι η πρόβλεψη της σύστασης του συστήματος σε συνθήκες ισορροπίας.

4.1.1 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Κατά την ανάμιξη ουσιών πραγματοποιείται χημική μεταβολή η οποία περιγράφεται μέσω μιας χημικής αντίδρασης. Ορισμένες αντιδράσεις εξελίσσονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε τα αντιδρώντα καταναλώνονται πλήρως και παραμένει ένα και μοναδικό προϊόν. Αυτές οι αντιδράσεις οι οποίες είναι σχεδόν ολοκληρωμένες είναι πολύ χρήσιμες γιατί παρέχουν μια βάση για περαιτέρω μελέτη της χημικής σύνθεσης ή για ποσοτική ανάλυση. Όμως, ακόμα και αυτές οι αντιδράσεις οι οποίες είναι επαρκώς εξελιγμένες για να χρησιμοποιηθούν σε αναλύσεις, στην πραγματικότητα δεν έχουν ολοκληρωθεί πλήρως. Σε αυτή την περίπτωση, τα προϊόντα μπορεί να αντιδράσουν μεταξύ τους δημιουργώντας το ακριβώς αντίθετο αποτέλεσμα από την κατάσταση ισορροπίας. Έτσι λοιπόν δημιουργούνται λάθη στις ποσοτικές αναλύσεις τα οποία μπορούν να αποκατασταθούν με μια σειρά διορθώσεων.

Η μελέτη ισορροπίας των αντιδράσεων που συμβαίνουν μεταξύ ιόντων σε υδατικά διαλύματα αποτελεί τομέα εξέχοντος ενδιαφέροντος για τους παρακάτω λόγους:

- 1) Πρώτον, πολλές ουσίες που μελετώνται στην ανόργανη χημεία, στην αναλυτική χημεία, στη γεωχημεία και στην περιβαλλοντική χημεία βρίσκονται σε μορφή ιόντων στο διάλυμα.
- 2) Δεύτερον, οι αντιδράσεις μεταξύ ιόντων στο διάλυμα γίνονται ταχύτατα και έτσι είναι δυνατό να επιτευχθεί σύστημα ισορροπίας κατά την ανάμιξη των

αντιδρώντων. Γι'αυτό το λόγο, οι ιοντικές αντιδράσεις σε κατάσταση ισορροπίας έχουν μελετηθεί σε βάθος παρέχοντας μεγάλη ποικιλία πειραματικών στοιχείων.

- 3) Τρίτον, υπάρχουν απλοί, θεωρητικοί κανόνες, η εφαρμογή των οποίων μπορεί να δώσει ποσοτικές, θεωρητικές προβλέψεις των αποτελεσμάτων των χημικών πειραμάτων(κατά τη μελέτη αντιδράσεων σε κατάσταση ισορροπίας). Οι προβλέψεις αυτές περιλαμβάνουν τον αριθμητικό υπολογισμό ποσοτήτων ο οποίος θα ήταν εξαιρετικά δύσκολο να πραγματοποιηθεί με άλλο τρόπο.

4.1.2 ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Έστω η αντίδραση:



όπου A, B, Γ, Δ είναι χημικά είδη και a, b, c, d είναι στοιχειομετρικοί συντελεστές.

Για την παραπάνω αντίδραση, η Θερμοδυναμική Σταθερά Ισορροπίας K° , δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$K^\circ = \alpha_\Gamma^c * \alpha_\Delta^d / \alpha_A^a * \alpha_B^b \quad (4.1.2.1)$$

$$\text{Όμως: } \{i\} = \alpha_i = \gamma_i * [i] \quad (4.1.2.2)^2$$

Όπου $\{i\}$ ή α_i είναι η ενεργότητα της ουσίας i,

$[i]$ είναι η πραγματική συγκέντρωση της ουσίας i

γ_i είναι ο συντελεστής ενεργότητας της ουσίας i που είναι ένας αδιάστατος αριθμός

Αντικαθιστώντας την (4.1.2.2) στην (4.1.2.1) προκύπτει:

$$K^\circ = (\gamma_\Gamma^c * \gamma_\Delta^d / \gamma_A^a * \gamma_B^b) * \{ [\Gamma]^c * [\Delta]^d / [A]^a * [B]^b \} \quad (4.1.2.3)$$

$$\text{Όμως: } K_c = \{ [\Gamma]^c * [\Delta]^d / [A]^a * [B]^b \} \quad (4.1.2.4)$$

K_c ονομάζεται η Σταθερά Χημικής Ισορροπίας εκφρασμένη με βάση τη συγκέντρωση ή αλλιώς Στοιχειομετρική Σταθερά Χημικής Ισορροπίας.

² Για να ποσοτικοποιηθεί η δραστηκότητα μιας ουσίας σε υδατικό διάλυμά της δημιουργήθηκε μια νέα έννοια, η έννοια της "ενεργότητας". Είναι προφανές ότι η ενεργότητα(activity) και η συγκέντρωση(concentration) μιας ουσίας θα πρέπει να συνδέονται μεταξύ τους με μια απλή μαθηματική σχέση. Ο παράγοντας εκείνος, ο οποίος διορθώνει τη συγκέντρωση και προσδιορίζει την ενεργότητα, ονομάζεται συντελεστής ενεργότητας και η μαθηματική σχέση που διασυνδέει τα τρία αυτά μεγέθη είναι η (4.2.1.2)

Αντικαθιστώντας την (4.1.2.4) στην (4.1.2.3) προκύπτει:

$$K^{\circ} = K_c \cdot (\gamma_{\Gamma}^c \cdot \gamma_{\Delta}^d / \gamma_{\Lambda}^a \cdot \gamma_{\text{B}}^b) \quad (4.1.2.5)$$

Η (4.1.2.5), είναι η εξίσωση που συνδέει τη Θερμοδυναμική Σταθερά με τη Στοιχειομετρική Σταθερά Ισορροπίας.

Σε περίπτωση άπειρης αραίωσης, όπου η ιοντική ισχύς είναι μηδέν ($J=0$), ο λόγος

$(\gamma_{\Gamma}^c \cdot \gamma_{\Delta}^d / \gamma_{\Lambda}^a \cdot \gamma_{\text{B}}^b)$ ισούται με τη μονάδα. Αντικαθιστώντας λοιπόν όπου

$$(\gamma_{\Gamma}^c \cdot \gamma_{\Delta}^d / \gamma_{\Lambda}^a \cdot \gamma_{\text{B}}^b) = 1 \text{ στην (4.1.2.5) προκύπτει ότι } K^{\circ} = K_c.$$

Η Θερμοδυναμική Σταθερά Ισορροπίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία (T) και την πίεση (P) ή αλλιώς $K^{\circ} = f(T, P)$ και αυτό προκύπτει από τη σχέση:

$$\Delta G^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K$$

Όπου R =σταθερά αερίων και T =θερμοκρασία

Η Στοιχειομετρική Σταθερά Ισορροπίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία (T), την πίεση (P) και την ιοντική ισχύ (J)³ ή αλλιώς $K_c = f(T, P, J)$. Αυτό σημαίνει ότι η Στοιχειομετρική Σταθερά Ισορροπίας εξαρτάται από τη Θερμοδυναμική Σταθερά Ισορροπίας και επιπλέον από την ιοντική ισχύ.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ

Όταν η ιοντική ισχύς αυξάνεται, συμβαίνει απομάκρυνση από την εξιδανικευμένη κατάσταση των διαλυμάτων σε άπειρη αραίωση, όπου όπως προαναφέρθηκε η ιοντική ισχύς είναι μηδενική ($J=0$) και καθίσταται αναγκαία η χρησιμοποίηση των ενεργοτήτων αντί των συγκεντρώσεων για τη μελέτη των διαφόρων χημικών συστημάτων. Επομένως, η συμπεριφορά μιας ουσίας ή ενός ιόντος κατά τις χημικές αντιδράσεις

³ Η ιοντική ισχύς του διαλύματος ορίζεται από την παρακάτω σχέση και είναι ένα μέγεθος που εκφράζει τη μέση ιοντική πυκνότητα μέσα σε ένα διάλυμα και άρα, αποτελεί μέτρο των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων σε αυτό.

$$J = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

Όπου c_i είναι η συγκέντρωση του ιόντος i και z_i το φορτίο του ιόντος i .

καθορίζεται πλήρως από την ενεργότητα και όχι από την πραγματική τους συγκέντρωση.

Για τον προσδιορισμό των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων έχουν αναπτυχθεί και αναπτύσσονται ακόμα πολλές θεωρίες. Η πρώτη όμως θεωρία που αναπτύχθηκε είναι αυτή των Debye-Huckel, η οποία αντιμετώπισε τα ιόντα ως σημειακά ηλεκτρικά φορτία μέσα σε ένα συνεχές διηλεκτρικό μέσο, δηλαδή το νερό. Η θεωρία αυτή αν και δίνει καλές προβλέψεις για τους συντελεστές ενεργότητας σε πολύ αραιά διαλύματα, αποκλίνει σημαντικά, καθώς αυξάνει η ιοντική ισχύς των διαλυμάτων. Εξαιτίας αυτού του λόγου, έχουν αναπτυχθεί άλλες ημιεμπειρικές εξισώσεις, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.1.2, οι οποίες δίνουν καλύτερες προβλέψεις σε πυκνότερα διαλύματα.

Οι παράμετροι A και B σε όλες τις εξισώσεις του παρακάτω πίνακα εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και υπολογίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$A=1.82 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \quad (4.1.2.6)$$

$$B=50.3 (\epsilon T)^{-1/2} \quad (4.1.2.7)$$

Όπου ϵ είναι η διηλεκτρική σταθερά του νερού, η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και T η απόλυτη θερμοκρασία σε K. Για το νερό στους 25°C, η τιμή της παραμέτρου A είναι 0.51 ενώ της παραμέτρου B είναι 0.33.

Πίνακας 4.1.2⁽¹⁶⁾: Εξισώσεις προσδιορισμού συντελεστών ενεργότητας ιόντων σε υδατικά διαλύματα

Όνομα	Εξίσωση	Περιοχή ισχύος
Debye-Huckel	$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{J}$	$J < 10^{-2.3}$
Extended Debye-Huckel	$\log \gamma_i = -Az_i^2 [\sqrt{J}/1 + B\alpha\sqrt{J}]$	$J < 10^{-1.0}$
Guntleberg	$\log \gamma_i = -Az_i^2 [\sqrt{J}/1 + \sqrt{J}]$	$J < 10^{-1.0}$
Davies	$\log \gamma_i = -Az_i^2 [(\sqrt{J}/1 + \sqrt{J}) - b J]$	$J < 0.5$

Συνήθως η παράμετρος b στην εξίσωση Davies παίρνει την τιμή $b=0.2$. Γενικά όμως είναι μια παράμετρος, η τιμή της οποίας προσδιορίζεται για κάθε ιόν πειραματικά.

Ο μέσος συντελεστής ενεργότητας, γ_{\pm} , ενός ηλεκτρολύτη σε υδατικό διάλυμα υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\gamma_{\pm}^{v_1+v_2} = \gamma_1^{v_1} \gamma_2^{v_2}$$

Όπου γ_i είναι ο συντελεστής ενεργότητας του ιόντος i και v_i ο αριθμός γραμμοϊόντων του i ανά mol ηλεκτρολύτη.

Τέλος, ο συντελεστής ενεργότητας σε υδατικά διαλύματα των περισσοτέρων αφόρτιστων μορίων, μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω απλή σχέση που ισχύει γενικά για ιοντική ισχύ μέχρι 5M.

$$\log \gamma_0 = b J \quad (4.1.2.8)$$

Όπου b είναι μια σταθερά που εξαρτάται από το είδος της ουσίας (αφόρτιστου μορίου), τα καταστατικά μεγέθη T , P και τα άλλα ιόντα που συνυπάρχουν στο υδατικό διάλυμα. Η παράμετρος b συνήθως παίρνει θετικές τιμές αν και υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες λαμβάνει αρνητικές τιμές.

4.1.3 ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ

Οι σταθερές ισορροπίας από μόνες τους δεν είναι αρκετές για την επίλυση των εξισώσεων. Επιπρόσθετες σχέσεις μπορούν να προκύψουν μέσω των ισοζυγίων μάζας για κάθε συστατικό του συστήματος. Κάθε στοιχείο που εμφανίζεται σε ένα μεγάλο αριθμό ειδών μπορεί να αποτελεί στοιχείο ενός ισοζυγίου μάζας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στα ισοζύγια μάζας συμμετέχουν συγκεντρώσεις και όχι ενεργότητες.

Έστω συστατικό A : $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$

Τότε στο σύστημα ισχύει η Αρχή Διατήρησης Μάζας, σύμφωνα με την οποία:

$$M_A^{APXIKH} = \sum_{i=1}^n M_{Ai}$$

Αυτό σημαίνει ότι η συνολική ποσότητα κάποιου συστατικού A ενός συστήματος θα πρέπει να είναι ίση με το άθροισμα όλων των διαφορετικών ειδών στα οποία περιέχεται το A .

4.1.4 ΑΡΧΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΟΥΔΕΤΕΡΟΤΗΤΑΣ

Τα ισοζύγια φορτίου, σε αντίθεση με τα ισοζύγια μάζας περιλαμβάνουν μόνο ιοντικά είδη και όχι διαλύτες. Π.χ:



Στην αριστερή πλευρά συγκεντρώνονται όλα τα θετικά φορτισμένα είδη, ενώ στη δεξιά όλα τα αρνητικά. Τα αφόρτιστα είδη δεν συμπεριλαμβάνονται. Αν ένα στοιχείο έχει περισσότερα από ένα φορτία, η συγκέντρωσή του πολλαπλασιάζεται με τον αριθμό του φορτίου. Π.χ:



4.1.5 ΛΥΝΟΝΤΑΣ ΕΝΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

Η επίλυση ενός προβλήματος ισορροπίας αποτελείται από τα εξής βήματα:

- 1) Προσδιορισμός όλων των χημικών ειδών που βρίσκονται στο διάλυμα. Αυτό περιλαμβάνει πολύπλοκες πειραματικές και θεωρητικές διαδικασίες και στα περισσότερα χημικά συστήματα, η φύση των ειδών που υπάρχουν είναι άγνωστη.
- 2) Εύρεση στοιχειομετρικών σταθερών ισορροπίας. Αυτές οι σταθερές, βάσει πειραμάτων που πραγματοποιούνται, αναγράφονται σε πίνακες οι οποίοι υπάρχουν στη βιβλιογραφία ως προς χρήση. Συνήθως στη βιβλιογραφία οι σταθερές ισορροπίας έχουν εκφραστεί σε μηδενική ιοντική ισχύ: $J=0$ (άπειρη αραιώση).
- 3) Προσδιορισμός στοιχειομετρικών σταθερών χημικής ισορροπίας στην πραγματική ιοντική ισχύ του συστήματος.
- 4) Προσδιορισμός μαθηματικών εξισώσεων και δημιουργία ενός μαθηματικού συστήματος εξισώσεων (ισοζύγια μάζας για κάθε συστατικό και αρχή ηλεκτρικής ουδετερότητας)
- 5) Μαθηματική επίλυση μοντέλου μέσω του ηλεκτρονικού προγράμματος mathcad.
- 6) Έλεγχος ορθότητας λύσης (για ισοζύγια μάζας). Αν η λύση δεν είναι ορθή, ένα από τα ισοζύγια μάζας κάποιου συστατικού δεν ισχύει στις συγκεκριμένες συνθήκες (σχηματισμός ιζήματος).

4.2 SPECIATION

4.2.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Πίνακας 4.2.1: Θερμοδυναμικά Δεδομένα

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	ΣΥΜΒΟΛΑ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	Kow	10^{-14}
Fe(III) Speciation		
$Fe^{3+} + OH^- \leftrightarrow FeOH^{2+}$	Ko11	$10^{11.81}$ (12), (13), (14)
$Fe^{3+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_2^+$	Ko12	$10^{22.33}$ (12), (13), (14)
$Fe^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_3^0$	Ko13	$10^{28.4}$ (12), (13), (14)
$Fe^{3+} + 4OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_4^-$	Ko14	$10^{34.4}$ (12), (13), (14)
$2Fe^{3+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+}$	Ko22	$10^{25.05}$ (12), (13), (14)
$3Fe^{3+} + 4OH^- \leftrightarrow Fe_3(OH)_4^{5+}$	Ko34	$10^{49.7}$ (12), (13), (14)
$Fe^{3+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow FeSO_4^+$	KoFe	$10^{4.05}$ (12)
$Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} \leftrightarrow Fe(SO_4)_2^-$	KoFe1=KoFe2	$10^{5.4}$ (13)
$2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} \leftrightarrow Fe_2(SO_4)_3^0$		
$Fe(OH)_3(s) \leftrightarrow Fe^{3+} + 3OH^{2-}$	Kso1	$10^{-38.52}$ (12), (13), (14)
$Na^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow Na SO_4^-$	KoNa	$10^{1.06}$ (13)
$H^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow HSO_4^-$	Koa	$10^{1.99}$ (13), (15)
Fe(II) Speciation		
$Fe^{2+} + OH^- \leftrightarrow FeOH^+$	Ko11	$10^{4.5}$ (13), (14), (15)
$Fe^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_2^0$	Ko12	$10^{7.4}$ (13), (14), (15)
$Fe^{2+} + 3OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_3^-$	Ko13	10^{11} (13), (14), (15)
$Fe^{2+} + 4OH^- \leftrightarrow Fe(OH)_4^{2-}$	Ko14	10^{10} (13), (14), (15)
$Fe(OH)_2(s) \leftrightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$	Kso2	$10^{-15.15}$ (13), (14), (15)
$Fe^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow Fe SO_4^0$	KoFe	$10^{2.2}$ (13), (15)
Fe(III) + Na₂SO₃ Speciation		

$H^+ + SO_3^{2-} \leftrightarrow HSO_3^-$	Kob	$10^{7.19 (13), (15)}$
$H^+ + HSO_3^- \leftrightarrow H_2SO_3$	Kohb	$10^{1.85 (13), (15)}$
$Na^+ + SO_3^{2-} \leftrightarrow NaSO_3^-$	KobNa	0 ⁽¹³⁾
$Fe^{3+} + SO_3^{2-} \leftrightarrow FeSO_3^+$	Qreo11	$10^{6.6 (13)}$
$Fe^{3+} + OH^- + SO_3^{2-} \leftrightarrow FeOHSO_3^0$	QreoOH	$10^{7.3 (12), (13), (14), (15)}$

Στον παραπάνω πίνακα δεν συμπεριλαμβάνονται οι αντιδράσεις διάστασης ισχυρών ηλεκτρολυτών διότι οι αντιδράσεις αυτές θεωρείται ότι πραγματοποιούνται ποσοτικά. Έτσι λοιπόν δε λαμβάνονται υπόψιν στο speciation.

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται η ανάπτυξη τεσσάρων μοντέλων τα οποία περιγράφουν τέσσερα διαφορετικά συστήματα ενώ τα πειράματα που ακολουθούν στο παρακάτω κεφάλαιο επιβεβαιώνουν τα μοντέλα αυτά.

Το πρώτο σύστημα περιλαμβάνει διάλυμα τρισθενούς θειικού σιδήρου $[Fe_2(SO_4)_3]$ συγκέντρωσης 0.01M και θειικό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 0,015 M, συνολικού όγκου 500 mL. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται καυστικό νάτριο (NaOH) συγκέντρωσης 0.2 M και όγκου από 0-300mL. Βάσει αυτών των δεδομένων, των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται, των σταθερών συγκέντρωσης, της διόρθωσης ενεργοτήτων (μέσω της εξίσωσης Davies), των ισοζυγίων μάζας και φορτίων, γίνεται η επίλυση του συστήματος μέσω του μαθηματικού προγράμματος mathcad. Η επίλυση του πρώτου συστήματος (διάλυμα τρισθενούς θειικού σιδήρου $[Fe_2(SO_4)_3]$), έχει δυο υποπερίπτωσης. Η πρώτη υποπερίπτωση είναι ότι το υδατικό διάλυμα είναι ακόρεστο σε τρισθενή σίδηρο και επομένως αγνοείται η αντίδραση καταβύθισης του υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου. Η δεύτερη υποπερίπτωση του πρώτου συστήματος είναι ότι το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε τρισθενή σίδηρο, οπότε και η συγκέντρωση του τρισθενούς σιδήρου στο διάλυμα δίνεται από το γινόμενο διαλυτότητάς του.

Το δεύτερο σύστημα περιλαμβάνει διάλυμα δισθενούς θεικού σιδήρου (FeSO_4) συγκέντρωσης 0.01M και θεικό οξύ(H_2SO_4) συγκέντρωσης 0,001 M, συνολικού όγκου 500 mL. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται καυστικό νάτριο(NaOH) συγκέντρωσης 0.2 M και όγκου από 0-100mL. Βάσει αυτών των δεδομένων, των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται, των σταθερών συγκέντρωσης, της διόρθωσης ενεργοτήτων(μέσω της εξίσωσης Davies), των ισοζυγίων μάζας και φορτίων, γίνεται η επίλυση του συστήματος μέσω του μαθηματικού προγράμματος mathcad. Η επίλυση του δεύτερου συστήματος[διάλυμα δισθενούς θεικού σιδήρου (FeSO_4)] έχει δυο υποπεριπτώσεις. Η πρώτη υποπερίπτωση είναι ότι το υδατικό διάλυμα είναι ακόρεστο σε δισθενή σίδηρο και επομένως αγνοείται η αντίδραση καταβύθισης του υδροξειδίου του δισθενούς σιδήρου. Η δεύτερη υποπερίπτωση του δεύτερου συστήματος είναι ότι το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε δισθενή σίδηρο, οπότε και η συγκέντρωση του δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα δίνεται από το γινόμενο διαλυτότητάς του.

Το τρίτο σύστημα περιλαμβάνει διάλυμα τρισθενούς θεικού σιδήρου [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] συγκέντρωσης 0.01M και θεικό οξύ(H_2SO_4) συγκέντρωσης 0,015 M, συνολικού όγκου 300 mL και διάλυμα δισθενούς θεικού σιδήρου (FeSO_4) συγκέντρωσης 0.01M και θεικό οξύ(H_2SO_4) συγκέντρωσης 0,001 M, συνολικού όγκου 300 mL. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθεται καυστικό νάτριο(NaOH) συγκέντρωσης 0.2 M και όγκου από 0-250mL. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν τρεις υποπεριπτώσεις. Η πρώτη υποπερίπτωση είναι ότι το υδατικό διάλυμα είναι ακόρεστο σε δισθενή και τρισθενή σίδηρο και επομένως αγνοούνται οι αντιδράσεις καταβύθισης των υδροξειδίων του τρισθενούς και του δισθενούς σιδήρου. Η δεύτερη υποπερίπτωση του τρίτου συστήματος είναι ότι το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε τρισθενή σίδηρο(οπότε η συγκέντρωση του τρισθενούς σιδήρου στο διάλυμα δίνεται από το γινόμενο διαλυτότητάς του) και ακόρεστο σε δισθενή σίδηρο(επομένως αγνοείται η αντίδραση καταβύθισης του υδροξειδίου του δισθενούς σιδήρου). Η τρίτη υποπερίπτωση είναι ότι το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε τρισθενή και δισθενή σίδηρο, οπότε και οι συγκεντρώσεις τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα δίνονται από το γινόμενο διαλυτότητάς τους.

Το τέταρτο σύστημα περιλαμβάνει διάλυμα τρισθενούς θειικού σιδήρου $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ συγκέντρωσης 0.01M και θειικό οξύ (H_2SO_4) συγκέντρωσης 0,015 M, συνολικού όγκου 450 mL παρουσία του αναγωγικού θειώδους νατρίου (Na_2SO_3) το οποίο προστίθεται σε ποσότητα 0,2551g. Στο παραπάνω διάλυμα προστίθεται καυστικό νάτριο (NaOH) συγκέντρωσης 0.2 M και όγκου από 0-250mL. Σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν τρεις υποπερίπτωσης. Η πρώτη υποπερίπτωση είναι ότι το υδατικό διάλυμα είναι ακόρεστο σε δισθενή και τρισθενή σίδηρο και επομένως αγνοούνται οι αντιδράσεις καταβύθισης των υδροξειδίων του τρισθενούς και του δισθενούς σιδήρου. Η δεύτερη υποπερίπτωση είναι ότι το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε τρισθενή σίδηρο (οπότε η συγκέντρωση του τρισθενούς σιδήρου στο διάλυμα δίνεται από το γινόμενο διαλυτότητάς του) και ακόρεστο σε δισθενή σίδηρο (επομένως αγνοείται η αντίδραση καταβύθισης του υδροξειδίου του δισθενούς σιδήρου). Η τρίτη υποπερίπτωση είναι ότι το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε δισθενή και τρισθενή σίδηρο, οπότε και οι συγκεντρώσεις τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα δίνονται από το γινόμενο διαλυτότητάς τους.

Σε κάθε μια από τις περιπτώσεις που το διάλυμα είναι ακόρεστο λαμβάνονται τα αντίστοιχα ισοζύγια μάζας των στοιχείων του εκάστοτε συστήματος. Αντιθέτως, στις περιπτώσεις που το διάλυμα είναι κορεσμένο δε χρειάζεται να ληφθούν ισοζύγια μάζας διότι η ποσότητα του σιδήρου (Fe) είναι εξαρτημένη μεταβλητή και όχι ανεξάρτητη. Συγκεκριμένα, η ποσότητα του σιδήρου (Fe) εξαρτάται από το γινόμενο διαλυτότητας. Αυτό έχει ληφθεί υπόψιν στη μελέτη των συστημάτων που ακολουθεί.

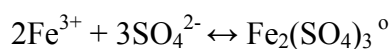
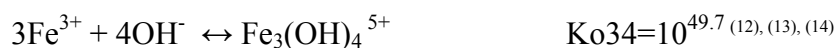
4.2.2 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΠΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ [Fe₂(SO₄)₃] ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH)

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ:

ΑΥΤΟΔΙΑΣΤΑΣΗ ΝΕΡΟΥ



ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ Fe³⁺



ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ



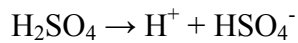
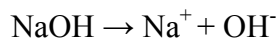
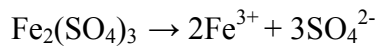
ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ Na^+



ΔΙΑΣΤΑΣΗ H_2SO_4



ΔΙΑΣΤΑΣΗ ΙΣΧΥΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ



ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΩΝ:

Για τη διόρθωση των ενεργοτήτων χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Davies:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 [(\sqrt{J}/1 + \sqrt{J}) - b J]^{(16)}$$

Μετά από διόρθωση των ενεργοτήτων (χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση Davies) προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα:

$$K_{11} = K_{o11} * \gamma_{Fe} * \gamma_{OH} / \gamma_{FeOH}$$

$$K_{12} = K_{o12} * \gamma_{Fe} * \gamma_{OH}^2 / \gamma_{FeOH_2}$$

$$K_{13} = K_{o13} * \gamma_{Fe} * \gamma_{OH}^3 / \gamma_{FeOH_3}$$

$$K_{14} = K_{o14} * \gamma_{Fe} * \gamma_{OH}^4 / \gamma_{FeOH_4}$$

$$K_{s1} = K_{so1} / \gamma_{Fe} * \gamma_{OH}^3$$

$$K_{22} = K_{o22} * \gamma_{Fe}^2 * \gamma_{OH}^2 / \gamma_{Fe_2OH_2}$$

$$K_{34} = K_{o34} * \gamma_{Fe}^3 * \gamma_{OH}^4 / \gamma_{Fe_3OH_4}$$

$$K_{Fe} = K_{oFe} * \gamma_{Fe} * \gamma_{SO_4} / \gamma_{FeSO_4}$$

$$K_{Fe2} = K_{oFe2} * \gamma_{Fe} * \gamma_{SO_4}^2 / \gamma_{Fe(SO_4)_2}$$

$$K_{Na} = K_{oNa} * \gamma_{Na} * \gamma_{SO_4} / \gamma_{NaSO_4}$$

$$K_a = K_{oa} * \gamma_H * \gamma_{SO_4} / \gamma_{HSO_4}$$

$$K_w = K_{ow} / \gamma_H * \gamma_{OH}$$

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ :

A) Όταν το υδατικό διάλυμα είναι ακόρεστο σε τρισθενή σίδηρο, το μαθηματικό μοντέλο που πρέπει να επιλυθεί είναι:

ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ολικός Σίδηρος (FeT)

$$\text{FeT} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3^0] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] + 2[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] + 3[\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}] + [\text{FeSO}_4^+] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-]$$

Ολικό Νάτριο(NaT)

$$\text{NaT} = [\text{Na}^+] + [\text{Na SO}_4^-]$$

Ολικό Θείο (ST)

$$\text{ST} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{FeSO}_4^+] + [\text{Na SO}_4^-] + 2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-]$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΦΟΡΤΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

$$[\text{H}^+] + 3 [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Na}^+] + 2[\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + 4 [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] + 5 [\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}] + [\text{FeSO}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2 [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Na SO}_4^-] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-]$$

Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συμπλόκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου και τις αντίστοιχες διορθώσεις των σταθερών ισορροπιών τους σύμφωνα με την ιοντική ισχύ του διαλύματος, προκύπτει

$$\text{FeT} = x + K_{11} x b + K_{12} x b^2 + K_{13} x b^3 + K_{14} x b^4 + 2 K_{22} x^2 b^2 + 3 K_{34} x^3 b^4 + K_{Fe} x d + K_{Fe2} x d^2 \quad (1)$$

$$\text{NaT} = c + K_{\text{Na}} c d \quad (2)$$

$$\text{ST} = d + K_{\text{a}} (K_{\text{w}}/b) d + K_{\text{Fe}} x d + K_{\text{Na}} c d + 2 K_{\text{Fe1}} x d^2 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & K_{\text{w}}/b + 3 x + c + 2 K_{11} x b + K_{12} x b^2 + 4 K_{22} x^2 b^2 + 5 K_{34} x^3 b^4 + K_{\text{Fe}} x d = \\ & = b + K_{\text{a}} (K_{\text{w}}/b) d + 2 d + K_{\text{Na}} c d + K_{14} x b^4 + K_{\text{Fe1}} x d \end{aligned} \quad (4)$$

όπου $x=[\text{Fe}^{+3}]$, $b=[\text{OH}^-]$, $c=[\text{Na}^+]$, και $d=[\text{SO}_4^{-2}]$. Επομένως, για δεδομένη ιοντική ισχύ (J), προκύπτει ένα σύστημα τεσσάρων εξισώσεων με τέσσερις αγνώστους.

B) Όταν το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε τρισθενή σίδηρο, η συγκέντρωση των ιόντων τρισθενούς σιδήρου στο διάλυμα καθορίζεται από το γινόμενο διαλυτότητάς τους (K_{s1}), οπότε το μαθηματικό μοντέλο που πρέπει να επιλυθεί είναι:

ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

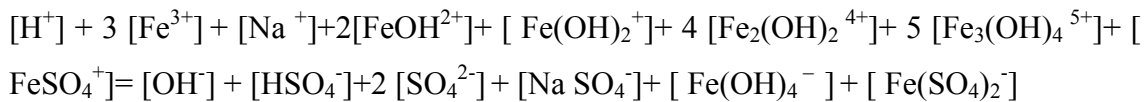
Ολικό Νάτριο(NaT)

$$\text{NaT} = [\text{Na}^+] + [\text{Na SO}_4^-]$$

Ολικό Θείο(ST)

$$\text{ST} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{FeSO}_4^+] + [\text{Na SO}_4^-] + 2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΦΟΡΤΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ



ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

$$K_{s1} = [Fe^{3+}] [OH^-]^3$$

Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συμπλόκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου και τις αντίστοιχες διορθώσεις των σταθερών ισορροπιών τους σύμφωνα με την ιοντική ισχύ του διαλύματος και λαμβάνοντας υπόψη το γινόμενο διαλυτότητας του τρισθενούς σιδήρου K_{s1} , προκύπτει:

$$K_{s1} = x b^3 \tag{1}$$

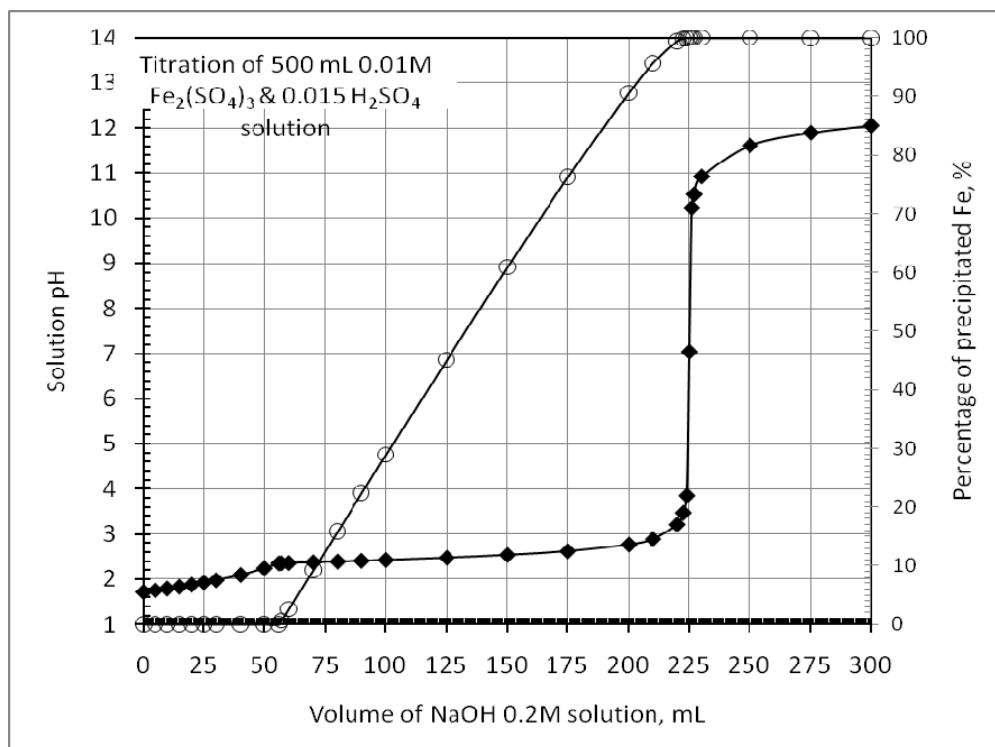
$$Na_T = c + K_{Na} c d \tag{2}$$

$$S_T = d + K_a (K_w / b) d + K_{Fe} x d + K_{Na} c d + 2 K_{Fe1} x d^2 \tag{3}$$

$$\begin{aligned} K_w / b + 3 x + c + 2 K_{11} x b + K_{12} x b^2 + 4 K_{22} x^2 b^2 + 5 K_{34} x^3 b^4 + K_{Fe} x d = \\ = b + K_a (K_w / b) d + 2 d + K_{Na} c d + K_{14} x b^4 + K_{Fe1} x d \end{aligned} \tag{4}$$

όπου $x=[Fe^{3+}]$, $b=[OH^-]$, $c=[Na^+]$, και $d=[SO_4^{2-}]$. Επομένως, για δεδομένη ιοντική ισχύ(J), προκύπτει ένα σύστημα τεσσάρων εξισώσεων με τέσσερις αγνώστους.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ :



Σχήμα 4.2.2: Τίτλοδοτηση Διαλύματος Τρισθενούς Θεικού Σιδήρου [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου(NaOH)

ΣΧΟΛΙΑ

Στο παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε ότι αρχικά, κατά την προσθήκη από 0 έως 56 mL NaOH η μεταβολή του pH είναι πολύ μικρή. Αυτό σημαίνει ότι το διάλυμα έχει μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα του pH, η οποία οφείλεται στη δέσμευση υδροξυλίων κατά το σχηματισμό υδροξυ-συμπλόκων του τρισθενούς σιδήρου, σύμφωνα με τις σχετικές αντιδράσεις συμπλοκοποίησης. Σύμφωνα με τη λύση του θερμοδυναμικού μόντελου σε αυτή τη περιοχή του pH δε συμβαίνει καταβύθιση ιόντων τρισθενούς σιδήρου(Fe^{3+}).

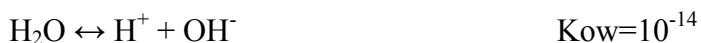
Στη δεύτερη περιοχή της καμπύλης, κατά την προσθήκη από 57 έως 220 mL NaOH, το διάλυμα συνεχίζει να παρουσιάζει μεγάλη ρυθμιστική ικανότητα του pH η οποία όμως σε αυτή τη περιοχή οφείλεται στην καταβύθιση ιόντων τρισθενούς σιδήρου ως τριοξειδίου του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) καθώς σύμφωνα με τη λύση του θερμοδυναμικού μόντελου το διάλυμα είναι πλέον κορεσμένο.

Στα 225 mL NaOH συμβαίνει η εξουδετέρωση του διαλύματος καθώς ολοκληρώνεται η καταβύθιση του τρισθενούς σιδήρου. Συνεπώς το διάλυμα πλέον έχει χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα και όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, το pH εκτινάσσεται και εν συνεχεία αρχίζει να ελέγχεται ξανά στην αλκαλική περιοχή λόγω σταδιακής επαναδιάλυσης του ιζήματος και εκ νέου συμπλοκοποίησης των ελεύθερων ιόντων του σιδήρου.

4.2.3 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΠΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (FeSO₄) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH)

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ :

ΑΥΤΟΔΙΑΣΤΑΣΗ ΝΕΡΟΥ



ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ Fe²⁺



ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ



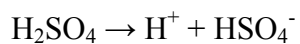
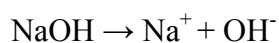
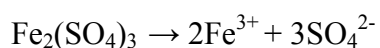
ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ Na⁺



ΔΙΑΣΤΑΣΗ H₂SO₄



ΔΙΑΣΤΑΣΗ ΙΣΧΥΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ



ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΩΝ :

Για τη διόρθωση των ενεργοτήτων χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Davies⁽¹⁶⁾

Μετά από διόρθωση των ενεργοτήτων (χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση Davies) προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα:

$$K_{11} = K_{011} * \gamma_{\text{Fe}} * \gamma_{\text{OH}}^1 / \gamma_{\text{FeOH}}$$

$$K_{12} = K_{012} * \gamma_{\text{Fe}} * \gamma_{\text{OH}}^2 / \gamma_{\text{FeOH}_2}$$

$$K_{13} = K_{013} * \gamma_{\text{Fe}} * \gamma_{\text{OH}}^3 / \gamma_{\text{FeOH}_3}$$

$$K_{14} = K_{O14} \cdot \gamma_{Fe} \cdot \gamma_{OH}^4 / \gamma_{FeOH4}$$

$$K_{s2} = K_{sO2} / \gamma_{Fe} \cdot \gamma_{OH3}$$

$$K_{Fe} = K_{OFe} \cdot \gamma_{Fe} \cdot \gamma_{SO4} / \gamma_{FeSO4}$$

$$K_{Na} = K_{ONa} \cdot \gamma_{Na} \cdot \gamma_{SO4} / \gamma_{NaSO4}$$

$$K_a = K_{Oa} \cdot \gamma_H \cdot \gamma_{SO4} / \gamma_{HSO4}$$

$$K_w = K_{ow} / \gamma_H \cdot \gamma_{OH}$$

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ :

Α) Όταν το υδατικό διάλυμα είναι ακόρεστο σε δισθενή σίδηρο, το μαθηματικό μοντέλο που πρέπει να επιλυθεί είναι:

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ολικός Σίδηρος(FeT)

$$FeT = [Fe^{2+}] + [FeOH^+] + [Fe(OH)_2^0] + [Fe(OH)_3^-] + [Fe(OH)_4^{2-}] + [FeSO_4^0]$$

Ολικό Νάτριο(NaT)

$$NaT = [Na^+] + [NaSO_4^-]$$

Ολικό Θείο(ST)

$$ST = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [FeSO_4^0] + [NaSO_4^-]$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΦΟΡΤΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

$$[H^+] + 3 [Fe^{2+}] + [Na^+] + [FeOH^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2 [SO_4^{2-}] + [NaSO_4^-] + 2 [Fe(OH)_4^{2-}] + [Fe(OH)_3^-]$$

Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συμπλόκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου και τις αντίστοιχες διορθώσεις των σταθερών ισορροπιών τους σύμφωνα με την ιοντική ισχύ του διαλύματος, προκύπτει

$$FeT = y + K_{11} y b + K_{12} y b^2 + K_{13} y b^3 + K_{14} y b^4 + K_{Fe} y d \quad (1)$$

$$NaT = c + K_{Na} c d \quad (2)$$

$$ST = d + K_a (K_w / b) d + K_{Fe} y d + K_{Na} c d \quad (3)$$

$$K_w / b + 2 y + c + K_{11} y b = b + K_a (K_w / b) d + 2 d + K_{Na} c d + 2 K_{14} y b^4 + K_{13} y b^3 \quad (4)$$

όπου $y = [Fe^{+2}]$, $b = [OH^-]$, $c = [Na^+]$, και $d = [SO_4^{2-}]$. Επομένως, για δεδομένη ιοντική ισχύ (J), προκύπτει ένα σύστημα τεσσάρων εξισώσεων με τέσσερις αγνώστους.

B) Όταν το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε δισθενή σίδηρο, το μαθηματικό μοντέλο που πρέπει να επιλυθεί είναι:

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ολικό Νάτριο(NaT)

$$\text{NaT} = [\text{Na}^+] + [\text{Na SO}_4^-]$$

Ολικό Θείο(ST)

$$\text{ST} = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{Fe SO}_4^0] + [\text{Na SO}_4^-]$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΦΟΡΤΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{FeOH}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] +$$
$$[\text{Na SO}_4^-] + 2[\text{Fe(OH)}_4^{2-}] + [\text{Fe(OH)}_3^-]$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

$$K_{s2} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συμπλόκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου και τις αντίστοιχες διορθώσεις των σταθερών ισορροπιών τους σύμφωνα με την ιοντική ισχύ του διαλύματος και λαμβάνοντας υπόψη το γινόμενο διαλυτότητας του δισθενούς σιδήρου K_{s2} , προκύπτει

$$K_{s2} = y b^2 \tag{1}$$

$$\text{NaT} = c + K_{Na} c d \tag{2}$$

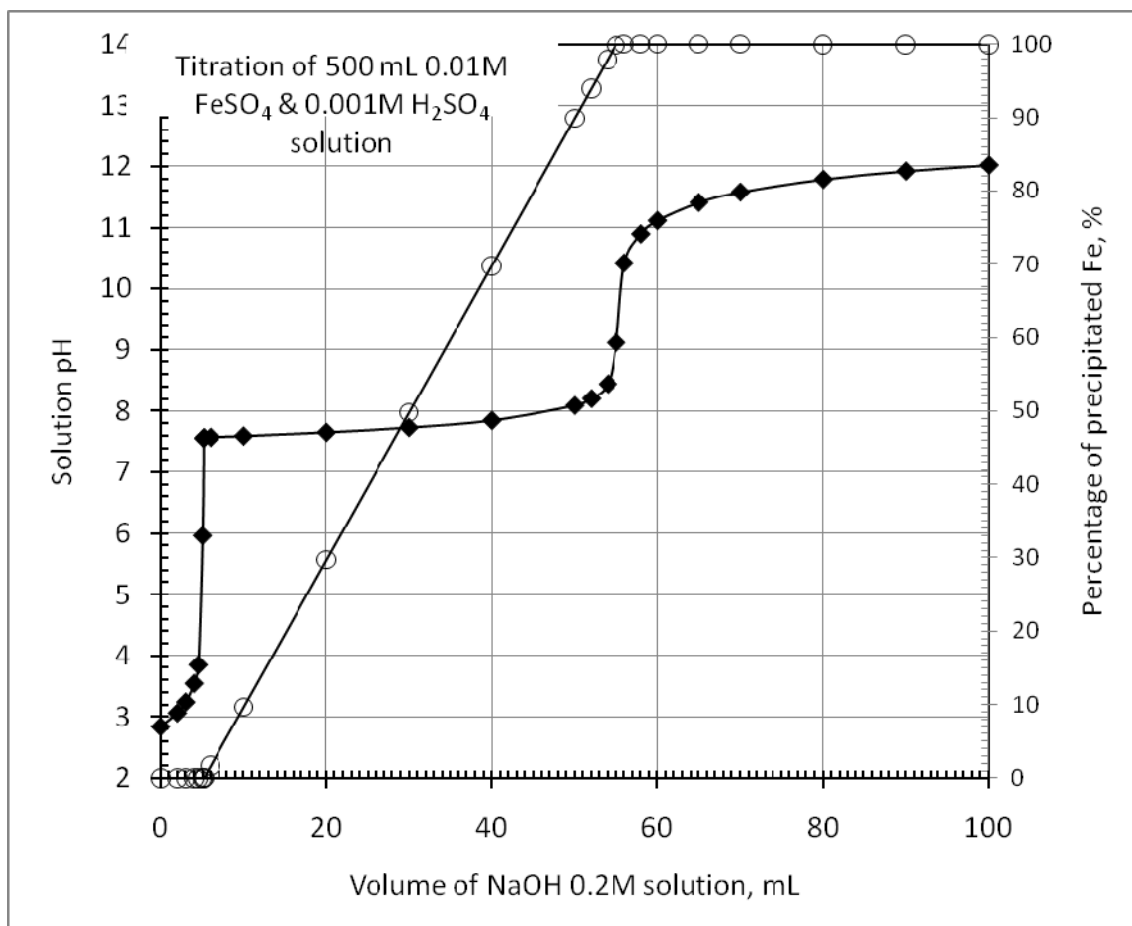
$$\text{ST} = d + K_a (K_w / b) d + K_{Fe} y d + K_{Na} c d \tag{3}$$

$$K_w / b + 2y + c + K_{11} y b = b + K_a (K_w / b) d + 2d + K_{Na} c + d + 2K_{14} y b^4 + K_{13} y b^3$$

(4)

όπου $y = [Fe^{+2}]$, $b = [OH^-]$, $c = [Na^+]$, και $d = [SO_4^{-2}]$. Επομένως, για δεδομένη ιοντική ισχύ (J), προκύπτει ένα σύστημα τεσσάρων εξισώσεων με τέσσερις αγνώστους.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ :



Σχήμα 4.2.3: Τίτλοδοτηση Διαλύματος Δισθενούς Θευκού Σιδήρου (FeSO₄) με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου(NaOH)

ΣΧΟΛΙΑ

Παρατηρώντας την πρώτη περιοχή της καμπύλης(κατά την προσθήκη 0 έως 5.15 mL NaOH περίπου) είναι εμφανές, πως η μεταβολή του pH είναι πολύ μεγάλη καθώς το pH εκτινάσσεται ρίχνοντας μόλις λίγες σταγόνες καυστικού νατρίου(NaOH). Αυτό σημαίνει ότι το διάλυμα δεν έχει ρυθμιστική ικανότητα του pH, γεγονός που οφείλεται στο ότι τα σύμπλοκα του δισθενούς σιδήρου σύμφωνα με τις σχετικές αντιδράσεις συμπλοκοποίησης είναι ασταθέστερα σε σχέση με τα σύμπλοκα του τρισθενούς σιδήρου και επομένως υπάρχουν περισσότερα ελεύθερα υδροξύλια στο διάλυμα. Σύμφωνα με τη λύση του θερμοδυναμικού μοντέλου σε αυτή την περιοχή του pH δε συμβαίνει καταβύθιση ιόντων δισθενούς σιδήρου(Fe²⁺).

Στη δεύτερη περιοχή της καμπύλης(προσθήκη 5.2 έως 50 mL NaOH περίπου) αρχίζει η καταβύθιση των ιόντων του δισθενούς σιδήρου και παρατηρείται αύξηση της ρυθμιστικής ικανότητας η οποία οφείλεται στην καταβύθιση ιόντων δισθενούς σιδήρου ως υδροξειδίου του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) καθώς σύμφωνα με τη λύση του θερμοδυναμικού μοντέλου το διάλυμα είναι πλέον κορεσμένο. Πρέπει να τονιστεί πως παρατηρείται μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα K_{sp} των διαλυμάτων δισθενούς σιδήρου και τρισθενούς θεικού σιδήρου τα οποία είναι $10^{-15,15}$ και $10^{-38,52}$ αντίστοιχα.

Στα 55 mL NaOH συμβαίνει η εξουδετέρωση του διαλύματος καθώς ολοκληρώνεται η καταβύθιση του δισθενούς σιδήρου. Συνεπώς το διάλυμα πλέον έχει χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα και όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, το pH εκτινάσσεται και εν συνεχεία αρχίζει να ελέγχεται ξανά στην αλκαλική περιοχή λόγω σταδιακής επαναδιάλυσης του ιζήματος και εκ νεόυ συμπλοκοποίησης των ελεύθερων ιόντων του σιδήρου.

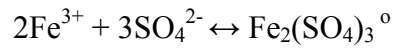
4.2.4 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΘΕΙΚΚΟΥ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ [Fe₂(SO₄)₃] ΚΑΙ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ (FeSO₄) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH)

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ :

♦ ΓΙΑ ΤΡΙΣΘΕΝΗ ΣΙΔΗΡΟ:

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ Fe³⁺





ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

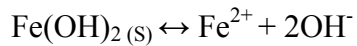


◆ ΓΙΑ ΔΙΣΘΕΝΗ ΣΙΔΗΡΟ:

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ Fe^{2+}



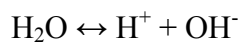
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ



$$K_{\text{so}2} = 10^{-15.15} \text{ (13), (14), (15)}$$

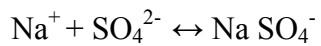
◆ ΑΛΛΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ:

ΑΥΤΟΔΙΑΣΤΑΣΗ ΝΕΡΟΥ



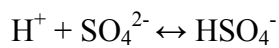
$$K_{\text{ow}} = 10^{-14}$$

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ Na^+



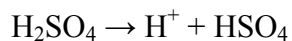
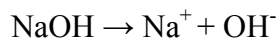
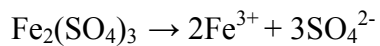
$$Q_{\text{oNa}} = 10^{1.06} \text{ (13)}$$

ΔΙΑΣΤΑΣΗ H_2SO_4



$$Q_{\text{oa}} = 10^{1.99} \text{ (13), (15)}$$

ΔΙΑΣΤΑΣΗ ΙΣΧΥΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ



ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΩΝ :

Για τη διόρθωση των ενεργοτήτων χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Davies⁽¹⁶⁾

Μετά από διόρθωση των ενεργοτήτων(χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση Davies) προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα:

ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΣΘΕΝΗ ΣΙΔΗΡΟ:

$$K_{11} = K_{o11} * \gamma_{bv} * \gamma_{OH}^1 / \gamma_{bvOH}$$

$$K_{12} = K_{o12} * \gamma_{bv} * \gamma_{OH}^2 / \gamma_{bvOH2}$$

$$K_{13} = K_{o13} * \gamma_{bv} * \gamma_{OH}^3 / \gamma_{bvOH3}$$

$$K_{14} = K_{o14} * \gamma_{bv} * \gamma_{OH}^4 / \gamma_{bvOH4}$$

$$K_S = K_{SO} / \gamma_{bv} * \gamma_{OH3}$$

$$K_{Fe} = K_{oFe} * \gamma_{bv} * \gamma_{SO4} / \gamma_{bvSO4}$$

$$K_{Na} = K_{oNa} * \gamma_{Na} * \gamma_{SO4} / \gamma_{NaSO4}$$

$$K_a = K_{oa} \cdot \gamma_H \cdot \gamma_{SO_4} / \gamma_{H_2SO_4}$$

$$K_w = K_{ow} / \gamma_H \cdot \gamma_{OH}$$

ΓΙΑ ΤΟΝ ΤΡΙΣΘΕΝΗ ΣΙΔΗΡΟ:

$$Q_{11} = Q_{o11} \cdot \gamma_{tv} \cdot \gamma_{OH}^1 / \gamma_{tvOH}$$

$$Q_{12} = Q_{o12} \cdot \gamma_{tv} \cdot \gamma_{OH}^2 / \gamma_{tvOH_2}$$

$$Q_{13} = Q_{o13} \cdot \gamma_{tv} \cdot \gamma_{OH}^3 / \gamma_{tvOH_3}$$

$$Q_{14} = Q_{o14} \cdot \gamma_{tv} \cdot \gamma_{OH}^4 / \gamma_{tvOH_4}$$

$$Q_s = Q_{so} / \gamma_{tv} \cdot \gamma_{OH_3}$$

$$Q_{22} = Q_{o22} \cdot \gamma_{tv}^2 \cdot \gamma_{OH}^2 / \gamma_{tv_2OH_2}$$

$$Q_{34} = Q_{o34} \cdot \gamma_{tv}^3 \cdot \gamma_{OH}^4 / \gamma_{tv_3OH_4}$$

$$Q_{Fe} = Q_{oFe} \cdot \gamma_{tv} \cdot \gamma_{SO_4} / \gamma_{tvSO_4}$$

$$Q_{Fe2} = Q_0 Fe2 \cdot \gamma_{tv} \cdot \gamma_{SO_4^2} / \gamma_{tvSO_4^2}$$

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ :

A) Όταν το υδατικό διάλυμα είναι ακόρεστο σε τρισθενή και δισθενή σίδηρο, το μαθηματικό μοντέλο που πρέπει να επιλυθεί είναι:

ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ολικός Δισθενής Σίδηρος (FeII)

$$Fe_{II}T = [Fe^{2+}] + [FeOH^+] + [Fe(OH)_2^0] + [Fe(OH)_3^-] + [Fe(OH)_4^{2-}] + [FeSO_4^0]$$

Ολικός Τρισθενής Σίδηρος (FeIII)

$$Fe_{III}T = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_3^0] + [Fe(OH)_4^-] + 2 [Fe_2(OH)_2^{4+}] + 3 [Fe_3(OH)_4^{5+}] + [FeSO_4^+] + [Fe(SO_4)_2^-]$$

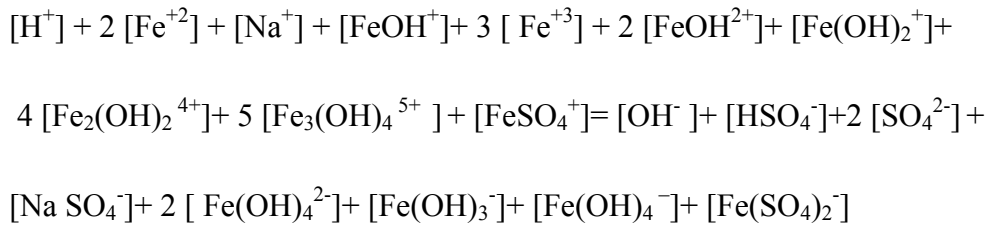
Ολικό Νάτριο (NaT)

$$NaT = [Na^+] + [NaSO_4^-]$$

Ολικό Θείο (ST)

$$ST = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [FeSO_4^0] + [NaSO_4^-] + [FeSO_4^+] + [Fe(SO_4)_2^-]$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΦΟΡΤΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ



Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συμπλόκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου και τις αντίστοιχες διορθώσεις των σταθερών ισορροπιών τους σύμφωνα με την ιοντική ισχύ του διαλύματος, προκύπτει

$$FeИT=y+K11 y b+ K12 y b^2+K13 y b^3+K14 y b^4+KFe y d \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
 FeШT=x+Q11 x b+ Q12 x b^2+ Q13 x b^3+ Q14 x b^4+2 Q22 x^2 b^2+3 Q34 x^3 b^4+ QFe x \\
 d+QFe2 x d^2
 \end{aligned} \quad (2)$$

$$NaT = c+KNa c d \quad (3)$$

$$ST = d+Ka (Kw/b) d+KFe y d+ KNa c d+ QFe x d+2 QFe2 x d^2 \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
 Kw/b+2 y+c+ K11 y b+3 x+2 Q11 x b+ Q12 x b^2+4 Q22 x^2 b^2+5 Q34 x^3 b^4+ QFexd = \\
 = b+ Ka Kw/b d+2 d+ KNa c d+2 K14 y b^4+ K13 y b^3+ Q14 x b^4+ QFe2 x d^2
 \end{aligned} \quad (5)$$

όπου $x=[Fe^{+3}]$, $y=[Fe^{+2}]$, $b=[OH^-]$, $c=[Na^+]$, και $d=[SO_4^{-2}]$. Επομένως, για δεδομένη ιοντική ισχύ (J), προκύπτει ένα σύστημα πέντε εξισώσεων με πέντε αγνώστους.

B) Όταν το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε τρισθενή και ακόρεστο σε δισθενή σίδηρο, το μαθηματικό μοντέλο που πρέπει να επιλυθεί είναι:

ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ολικός Δισθενής Σίδηρος

$$Fe_{IT}=[Fe^{+2}] + [FeOH^+]+[Fe(OH)_2^0] + [Fe(OH)_3^-]+[Fe(OH)_4^{2-}]+ [Fe SO_4^0]$$

Ολικό Νάτριο

$$Na_T = [Na^+] + [Na SO_4^-]$$

Ολικό Θείο

$$S_T = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [Fe SO_4^0] + [Na SO_4^-] + [FeSO_4^+] + [Fe(SO_4)_2^-]$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΦΟΡΤΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

$$[H^+] + 2 [Fe^{+2}] + [Na^+] + [FeOH^+] + 3 [Fe^{+3}] + 2 [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] +$$

$$4 [Fe_2(OH)_2^{4+}] + 5 [Fe_3(OH)_4^{5+}] + [FeSO_4^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2 [SO_4^{2-}] +$$

$$[Na SO_4^-] + 2 [Fe(OH)_4^{2-}] + [Fe(OH)_3^-] + [Fe(OH)_4^-] + [Fe(SO_4)_2^-]$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

$$K_{s1} = [Fe^{3+}] [OH^-]^3$$

Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συμπλόκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου και τις αντίστοιχες διορθώσεις των σταθερών ισορροπιών τους σύμφωνα με την ιοντική ισχύ του διαλύματος, προκύπτει

$$Fe_{IT} = y + K_{11} y b + K_{12} y b^2 + K_{13} y b^3 + K_{14} y b^4 + K_{Fe} y d \quad (1)$$

$$Na_T = c + K_{Na} c d \quad (2)$$

$$S_T = d + K_a (K_w/b) d + K_{Fe} y d + K_{Na} c d + Q_{Fe} x d + 2 Q_{Fe2} x d^2 \quad (3)$$

$$K_w/b + 2 y + c + K_{11} y b + 3 x + 2 Q_{11} x b + Q_{12} x b^2 + 4 Q_{22} x^2 b^2 + 5 Q_{34} x^3 b^4 +$$

$$Q_{Fe} x d = b + K_a K_w/b d + 2 d + K_{Na} c d + 2 K_{14} y b^4 + K_{13} y b^3 + Q_{14} x b^4 + Q_{Fe2} x d^2 \quad (4)$$

$$K_{s1} = x b^3 \quad (5)$$

όπου $x=[Fe^{+3}]$, $y=[Fe^{+2}]$, $b=[OH^-]$, $c=[Na^+]$, και $d=[SO_4^{2-}]$. Επομένως, για δεδομένη ιοντική ισχύ (J), προκύπτει ένα σύστημα πέντε εξισώσεων με πέντε αγνώστους.

Γ) Όταν το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε δισθενή και τρισθενή σίδηρο, το μαθηματικό μοντέλο που πρέπει να επιλυθεί είναι:

ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ολικό Νάτριο

$$NaT = [Na^+] + [Na SO_4^-]$$

Ολικό Θείο

$$ST = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [Fe SO_4^0] + [Na SO_4^-] + [FeSO_4^+] + [Fe(SO_4)_2^-]$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΦΟΡΤΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

$$[H^+] + 2 * [Fe^{2+}] + [Na^+] + [FeOH^+] + 3 [Fe^{3+}] + 2 [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + 4 [Fe_2(OH)_2^{4+}] + 5 [Fe_3(OH)_4^{5+}] + [FeSO_4^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2 [SO_4^{2-}] + [Na SO_4^-] + 2 [Fe(OH)_4^{2-}] + [Fe(OH)_3^-] + [Fe(OH)_4^-] + [Fe(SO_4)_2^-]$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

$$Ks1 = [Fe^{3+}] [OH^-]^3$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

$$K_{s2} = [\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συμπλόκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου και τις αντίστοιχες διορθώσεις των σταθερών ισορροπιών τους σύμφωνα με την ιοντική ισχύ του διαλύματος, προκύπτει

$$K_{s1} = x b^3 \quad (1)$$

$$K_{s2} = y b^2 \quad (2)$$

$$\text{NaT} = c + K_{\text{Na}} c d \quad (3)$$

$$\text{ST} = d + K_a (K_w/b) d + K_{\text{Fe}} y d + K_{\text{Na}} c d + Q_{\text{Fe}} x d^2 + Q_{\text{Fe}2} x d^2 \quad (4)$$

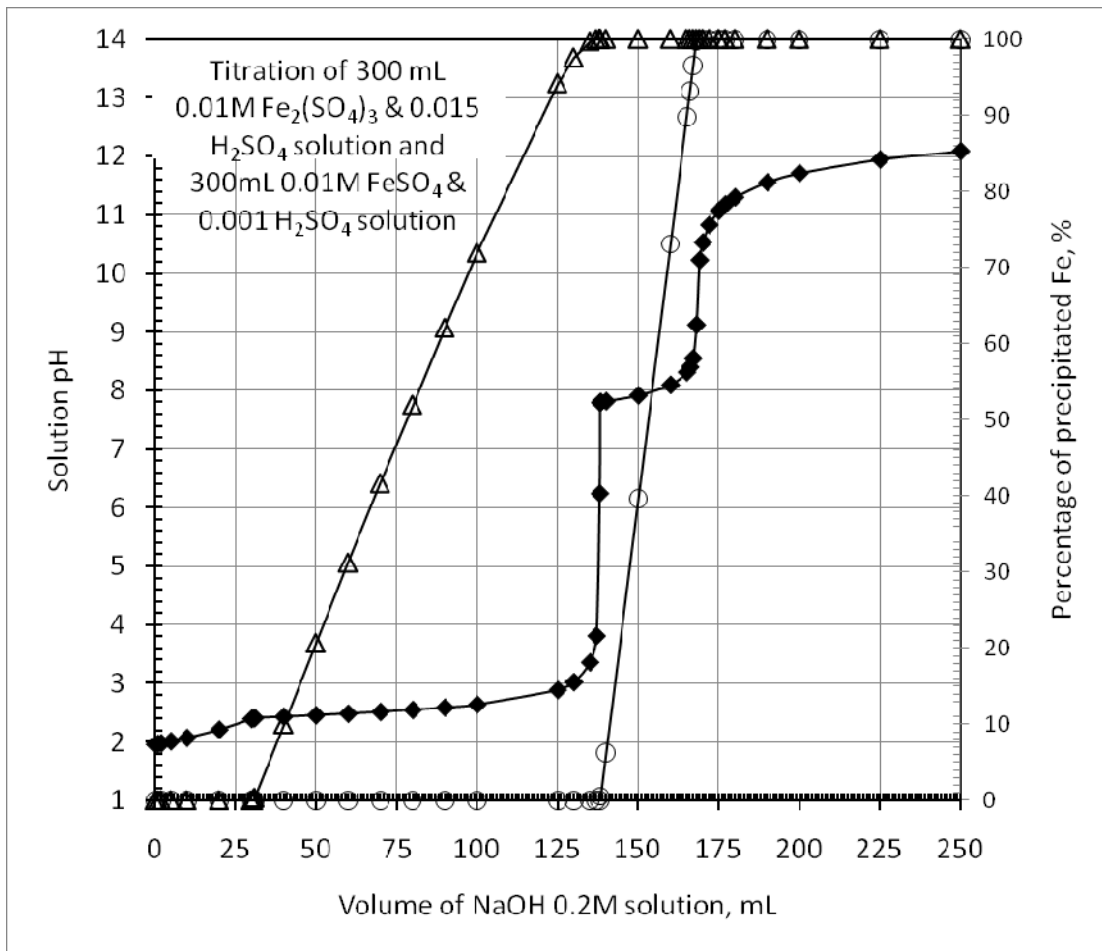
$$K_w/b^2 y + c + K_{11} y b^3 + x^2 Q_{11} x b + Q_{12} x b^2 + Q_{22} x^2 b^2 + Q_{34} x^3 b^4 +$$

$$Q_{\text{Fe}} x d + b + K_a K_w/b d^2 + d + K_{\text{Na}} c d^2 + K_{14} y b^4 + K_{13} y b^3 + Q_{14} x b^4 + Q_{\text{Fe}2} x d^2$$

(5)

όπου $x=[\text{Fe}^{+3}]$, $y=[\text{Fe}^{+2}]$, $b=[\text{OH}^-]$, $c=[\text{Na}^+]$, και $d=[\text{SO}_4^{-2}]$. Επομένως, για δεδομένη ιοντική ισχύ (J), προκύπτει ένα σύστημα πέντε εξισώσεων με πέντε αγνώστους.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ :



Σχήμα 4.2.4: Τίτλοδοτηση Διαλύματος Θεικού Τρισθενούς [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] και Δισθενούς Σιδήρου (FeSO_4) με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου (NaOH)

ΣΧΟΛΙΑ

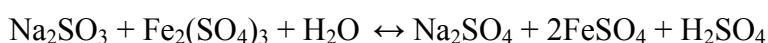
Παρατηρούμε πως το παραπάνω διάγραμμα τιτλοδότησης συγκαταβύθισης διαλύματος τρισθενούς και δισθενούς θεικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου συνάδει με τα δύο προηγούμενα διαγράμματα τιτλοδότησης διαλύματος τρισθενούς θεικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου και δισθενούς θεικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου αντίστοιχα. Στην ουσία το παραπάνω διάγραμμα αποτελεί ένα συνδιασμό των δυο προηγούμενων διαγραμμάτων. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα 4.2.4 υπάρχουν δυο μεγάλες περιοχές. Στην πρώτη περιοχή (προσθήκη 0-130 mL NaOH περίπου) πραγματοποιείται η τιτλοδότηση διαλύματος τρισθενούς θεικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου όπου αρχικά συμβαίνει η δέσμευση υδροξειδίων κατά των σχηματισμό υδροξυ-συμπλόκων του τρισθενούς σιδήρου, σύμφωνα με τις σχετικές αντιδράσεις συμπλοκοποίησης και ακολουθεί η καταβύθιση ιόντων τρισθενούς σιδήρου($\text{Fe}(\text{OH})_3$) η οποία ολοκληρώνεται με την προσθήκη 130 ml NaOH (εκτίναξη του pH). Στη δεύτερη περιοχή(προσθήκη 135-250 mL NaOH περίπου) πραγματοποιείται η τιτλοδότηση δισθενούς θεικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου αντίστοιχα, κατά την οποία αρχικά πραγματοποιείται η καταβύθιση ιόντων δισθενούς σιδήρου ενώ ακολουθεί η εξουδετέρωση του διαλύματος καθώς ολοκληρώνεται η καταβύθιση του δισθενούς σιδήρου. Συνεπώς το διάλυμα πλέον έχει χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα και όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, το pH εκτινάσσεται και εν συνεχεία αρχίζει να ελέγχεται ξανά στην αλκαλική περιοχή λόγω σταδιακής επαναδιάλυσης του ιζήματος και εκ νεού συμπλοκοποίησης των ελεύθερων ιόντων του σιδήρου.

4.2.5 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ [Fe₂(SO₄)₃] ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH) ΣΕ ΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

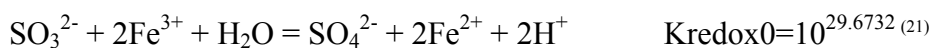
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Παρουσία αναγωγικού ο τρισθενής σίδηρος θα αναχθεί σε δισθενή. Το αναγωγικό που χρησιμοποιείται είναι τοθειώδες νάτριο (Na₂SO₃).

Η γενική μορφή της αντίδρασης είναι:



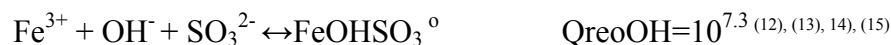
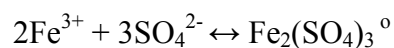
Η αντίδραση στο σύστημα σε ιοντική μορφή είναι:



◆ ΓΙΑ ΤΡΙΣΘΕΝΗ ΣΙΔΗΡΟ:

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ Fe³⁺





ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ



◆ ΓΙΑ ΔΙΣΘΕΝΗ ΣΙΔΗΡΟ:

ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ Fe^{2+}





ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ



ΑΥΤΟΔΙΑΣΤΑΣΗ ΝΕΡΟΥ



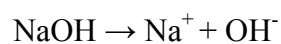
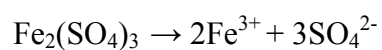
ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ Na⁺



ΔΙΑΣΤΑΣΗ H₂SO₄



ΔΙΑΣΤΑΣΗ ΙΣΧΥΡΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ



ΔΙΑΣΤΑΣΗ H₂SO₃



ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΩΝ :

Για τη διόρθωση των ενεργοτήτων χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Davies⁽¹⁶⁾

Μετά από διόρθωση των ενεργοτήτων (χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση Davies) προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα:

ΓΙΑ ΔΙΣΘΕΝΗ ΣΙΔΗΡΟ:

$$K_{11} = K_{o11} * \gamma\gamma(2, J)$$

$$K_{12} = K_{o12} * \gamma\gamma(2, J) * \gamma\gamma(1, J)^2 / \gamma\gamma(0, J)$$

$$K_{13} = K_{o13} * \gamma\gamma(2, J) * \gamma\gamma(1, J)^3 / \gamma\gamma(1, J)$$

$$K_{14} = K_{o14} * \gamma\gamma(2, J) * \gamma\gamma(1, J)^4 / \gamma\gamma(2, J)$$

$$K_{Fe} = K_{oFe} * \gamma\gamma(2, J) * \gamma\gamma(2, J) / \gamma\gamma(0, J)$$

$$K_s = K_{so} / \gamma\gamma(2, J) * \gamma\gamma(1, J)^2$$

ΓΙΑ ΤΡΙΣΘΕΝΗ ΣΙΔΗΡΟ:

$$Q_{11} = Q_{o11} * \gamma\gamma(3, J) * \gamma\gamma(1, J) / \gamma\gamma(2, J)$$

$$Q_{12} = Q_{o12} * \gamma\gamma(3, J) * \gamma\gamma(1, J)^2 / \gamma\gamma(1, J)$$

$$Q_{13} = Q_{o13} * \gamma\gamma(3, J) * \gamma\gamma(1, J)^3 / \gamma\gamma(0, J)$$

$$Q_{14} = Q_{o14} * \gamma\gamma(3, J) * \gamma\gamma(1, J)^4 / \gamma\gamma(1, J)$$

$$Q_{22} = Q_{o22} * \gamma\gamma(3, J)^2 * \gamma\gamma(1, J)^2 / \gamma\gamma(4, J)$$

$$Q_{34} = Q_{o34} * \gamma\gamma(3, J)^2 * \gamma\gamma(1, J)^2 / \gamma\gamma(5, J)$$

$$Q_{Fe} = Q_{oFe} * \gamma\gamma(3, J) * \gamma\gamma(2, J) / \gamma\gamma(1, J)$$

$$Q_{Fe2} = Q_{oFe2} * \gamma\gamma(3, J) * \gamma\gamma(2, J)^2 / \gamma\gamma(1, J)$$

$$Q_{re11} = Q_{ore11} * \gamma\gamma(3, J) * \gamma\gamma(2, J)^2 / \gamma\gamma(1, J)$$

$$Q_{reOH} = Q_{reoOH} * \gamma\gamma(3, J) * (\gamma\gamma(2, J)^1 / \gamma\gamma(1, J)) / \gamma\gamma(0, J)$$

$$Q_s = Q_{so} / \gamma\gamma(3, J) * \gamma\gamma(1, J)^3$$

ΚΟΙΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΡΙΣΘΕΝΗ ΚΑΙ ΔΙΣΘΕΝΗ ΣΙΔΗΡΟ:

$$K_{Na} = K_{oNa} * \gamma\gamma(1, J) * \gamma\gamma(2, J) / \gamma\gamma(1, J)$$

$$K_a = K_{oa} * \gamma\gamma(1, J) * \gamma\gamma(2, J) / \gamma\gamma(1, J)$$

$$K_b = K_{ob} * \gamma\gamma(1, J) * \gamma\gamma(2, J) / \gamma\gamma(1, J)$$

$$K_{hb} = K_{ohb} * \gamma\gamma(1, J) * \gamma\gamma(1, J) / \gamma\gamma(0, J)$$

$$K_w = K_{ow} / \gamma\gamma(1, J)^2$$

$$K_{redox} = K_{oredox} * \gamma\gamma(3, J)^2 * (\gamma\gamma(2, J) / \gamma\gamma(2, J)^2 * \gamma\gamma(2, J) * \gamma\gamma(1, J)^2$$

ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ :

A) Όταν το υδατικό διάλυμα είναι ακόρεστο σε δισθενή και τρισθενή σίδηρο, το μαθηματικό μοντέλο που πρέπει να επιλυθεί είναι:

ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ολικός Σίδηρος

$$\begin{aligned} FeT = & [Fe^{2+}] + [FeOH^+] + [Fe(OH)_2^0] + [Fe(OH)_3^-] + [Fe(OH)_4^{2-}] + [FeSO_4^0] + ([Fe^{3+}] + \\ & [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_3^0] + [Fe(OH)_4^-] + 2[Fe_2(OH)_2^{4+}] + 3[Fe_3(OH)_4^{5+}] + \\ & [FeSO_4^+] + [Fe(SO_4)_2^-]) \end{aligned}$$

Ολικό Θείο

$$ST = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{FeSO}_4^0] + [\text{NaSO}_4^-] + [\text{FeSO}_4^+] + 2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-] + [\text{SO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-]$$

Ολικό Νάτριο

$$\text{NaT} = [\text{Na}^+] + [\text{NaSO}_4^-]$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ⁴

$$\text{SO}_3\text{T} = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + 0.5 * ([\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^0] + [\text{Fe}(\text{OH})_3^-] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{FeSO}_4^0])$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΦΟΡΤΙΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

$$\begin{aligned} & [\text{H}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] + 3[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Na}^+] + 2[\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + \\ & 4[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] + 5[\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}] + [\text{FeSO}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{NaSO}_4^-] + \\ & 2[\text{SO}_4^{2-}] + 2[\text{SO}_3^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Fe}(\text{OH})_3^-] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-] \end{aligned}$$

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

$$K_{\text{redox}} = [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^2 / ([\text{SO}_3^{2-}] [\text{Fe}^{3+}]^2)$$

Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συμπλόκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου και τις αντίστοιχες διορθώσεις των σταθερών ισορροπιών τους σύμφωνα με την ιοντική ισχύ του διαλύματος, προκύπτει

⁴ Σύμφωνα με την οξειδοαναγωγή της αντίδρασης, για κάθε μια θειώδη ρίζα που οξειδώνεται, ανάγονται δυο ιόντα τρισθενούς σιδήρου. Αρά ο συνολικός διαλυμένος δισθενής σίδηρος στο διάλυμα αντιστοιχεί στα 0,5 γραμμομόρια των θειωδών ριζών.

$$\text{FeT} = y + K_{11} y b + K_{12} y b^2 + K_{13} y b^3 + K_{14} y b^4 + K_{\text{Fe}} y d + (x + Q_{11} x b + Q_{12} x b^2 + Q_{13} x b^3 + Q_{14} x b^4 + 2 Q_{22} x^2 b^2 + 3 Q_{34} x^3 b^4 + Q_{\text{Fe}} x d + Q_{\text{Fe}2} x d^2 \quad (1)$$

$$\text{ST} = d + K_a (K_w/b) d + K_{\text{Fe}} y d + K_{\text{Na}} c d + Q_{\text{Fe}} x d + 2 Q_{\text{Fe}2} x d^2 + e + K_{\text{hb}} (K_w/b) (K_b(K_w e)/b) + K_b (K_w e)/b \quad (2)$$

$$\text{NaT} = c + K_{\text{Na}} c d \quad (3)$$

$$\text{SO}_3\text{T} = e + K_{\text{hb}} (K_w/b) (K_b(K_w e)/b) + K_b [(K_w e)/b] + 0.5(y + K_{11} y b + K_{12} y b^2 + K_{13} y b^3 + K_{14} y b^4 + K_{\text{Fe}} y d \quad (4)$$

$$\begin{aligned} &K_w/b + 2 y + K_{11} y b + 3 x + c + 2 Q_{11} x b + Q_{12} x b^2 + 4 Q_{22} x^2 b^2 + 5 Q_{34} x^3 b^4 + Q_{\text{Fe}x} d = \\ &= b + K_a (K_w/b) d + K_{\text{Na}} c d + 2 d + 2 e + K_b [(K_w e)/b] + 2 K_{14} y b^4 + K_{13} y b^3 + Q_{14} x b^4 + \\ &Q_{\text{Fe}2} x d^2 \quad (5) \end{aligned}$$

$$e = K_{\text{redox}} x^2 = y^2 d (K_w/b)^2 \quad (6)$$

όπου $x = [\text{Fe}^{+3}]$, $y = [\text{Fe}^{+2}]$, $b = [\text{OH}^-]$, $c = [\text{Na}^+]$, $d = [\text{SO}_4^{-2}]$ και $e = [\text{SO}_3^-]$. Επομένως, για δεδομένη ιοντική ισχύ (J), προκύπτει ένα σύστημα έξι εξισώσεων με έξι αγνώστους

B) Όταν το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε τρισθενή και ακόρεστο σε δισθενή σίδηρο, το μαθηματικό μοντέλο που πρέπει να επιλυθεί είναι:

ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Ολικό Νάτριο

$$\text{NaT} = [\text{Na}^+] + [\text{Na SO}_4^-]$$

Ολικό Θείο

$$ST = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{FeSO}_4^0] + [\text{NaSO}_4^-] + [\text{FeSO}_4^+] + 2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-] + [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-]$$

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

$$K_{redox} = [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}^+]^2 / ([\text{SO}_3^-] [\text{Fe}^{3+}]^2)$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

$$SO_3T = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + 0.5 * ([\text{Fe}^{2+}] [\text{FeOH}^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^0] + [\text{Fe}(\text{OH})_3^-] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{FeSO}_4^0])$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΦΟΡΤΙΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

$$[\text{H}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] + 3[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Na}^+] + 2[\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + 4[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] + 5[\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}] + [\text{FeSO}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{NaSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + 2[\text{SO}_3^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Fe}(\text{OH})_3^-] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-]$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

$$K_{s1} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συμπλόκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου και τις αντίστοιχες διορθώσεις των σταθερών ισορροπιών τους σύμφωνα με την ιοντική ισχύ του διαλύματος, προκύπτει

$$K_{s1} = x b^3 \tag{1}$$

$$ST = d + K_a (K_w/b) d + K_{Fe} y d + K_{Na} c d + Q_{Fe} x d + 2 Q_{Fe2} x d^2 + e + K_{hb} (K_w/b) (K_b(K_w/b) e) + K_b (K_w e)/b \tag{2}$$

$$\text{NaT} = c + K_{\text{Na}} c d \quad (3)$$

$$\text{SO}_3\text{T} = e + K_{\text{hb}} (K_{\text{w}}/b) (K_{\text{b}}(K_{\text{w}}/b) e) K_{\text{b}} [(K_{\text{w}}/b)e] + 0.5(y + K_{11} y b + K_{12} y b^2 + K_{13} y b^3 + K_{14} y b^4 + K_{\text{Fe}} y d) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} &K_{\text{w}}/b + 2 y + K_{11} y b + 3 x + c + 2 Q_{11} x b + Q_{12} x b^2 + 4 Q_{22} x^2 b^2 + 5 Q_{34} x^3 b^4 + Q_{\text{Fe}} x d = \\ &= b + K_{\text{a}} (K_{\text{w}}/b) d + K_{\text{Na}} c d + 2 d + 2 e + K_{\text{b}} [(K_{\text{w}} e)/b] + 2 K_{14} y b^4 + K_{13} y b^3 + Q_{14} x b^4 + \\ &Q_{\text{Fe}2} x d^2 \end{aligned} \quad (5)$$

$$e K_{\text{redox}} x^2 = y^2 d (K_{\text{w}}/b)^2 \quad (6)$$

όπου $x = [\text{Fe}^{+3}]$, $y = [\text{Fe}^{+2}]$, $b = [\text{OH}^-]$, $c = [\text{Na}^+]$, $d = [\text{SO}_4^{2-}]$ και $e = [\text{SO}_3^{2-}]$. Επομένως, για δεδομένη ιοντική ισχύ (J), προκύπτει ένα σύστημα έξι εξισώσεων με έξι αγνώστους.

Γ) Όταν το υδατικό διάλυμα είναι κορεσμένο σε δισθενή και τρισθενή σίδηρο, το μαθηματικό μοντέλο που πρέπει να επιλυθεί είναι:

ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

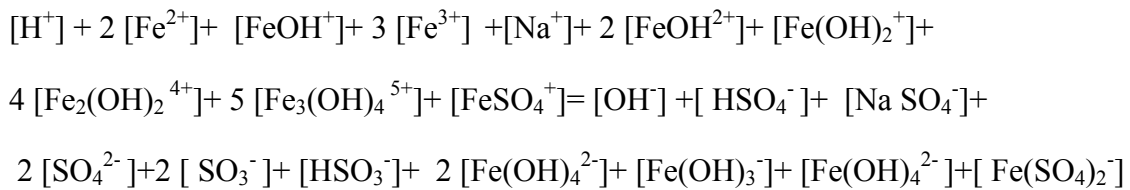
Ολικό Νάτριο

$$\text{NaT} = [\text{Na}^+] + [\text{Na SO}_4^-]$$

Ολικό Θείο

$$\begin{aligned} \text{ST} = &[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{Fe SO}_4^0] + [\text{NaSO}_4^-] + [\text{FeSO}_4^+] + 2 [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-] + [\text{SO}_3^-] + \\ &[\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] \end{aligned}$$

ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΦΟΡΤΙΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ



ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

$$K_{redox} = [Fe^{2+}]^2 [SO_4^{2-}] [H^+]^2 / ([SO_3^{2-}] [Fe^{3+}]^2)$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

$$K_{s1} = [Fe^{3+}] [OH^-]^3$$

ΓΙΝΟΜΕΝΟ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΣΙΔΗΡΟΥ

$$K_{s2} = [Fe^{2+}] [OH^-]^2$$

Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις των διαφόρων συμπλόκων σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται στην αρχή του κεφαλαίου και τις αντίστοιχες διορθώσεις των σταθερών ισορροπιών τους σύμφωνα με την ιοντική ισχύ του διαλύματος, προκύπτει

$$K_{s1} = x b^3 \tag{1}$$

$$K_{s2} = y b^2 \tag{2}$$

$$\begin{aligned}
 ST = & d + K_a (K_w/b) d + K_{Fe} y d + K_{Na} c d + Q_{Fe} x d + 2 Q_{Fe2} x d^2 + e + K_{hb} (K_w/b) \\
 & (K_b(K_w/b) e) + K_b (K_w e)/b
 \end{aligned} \tag{3}$$

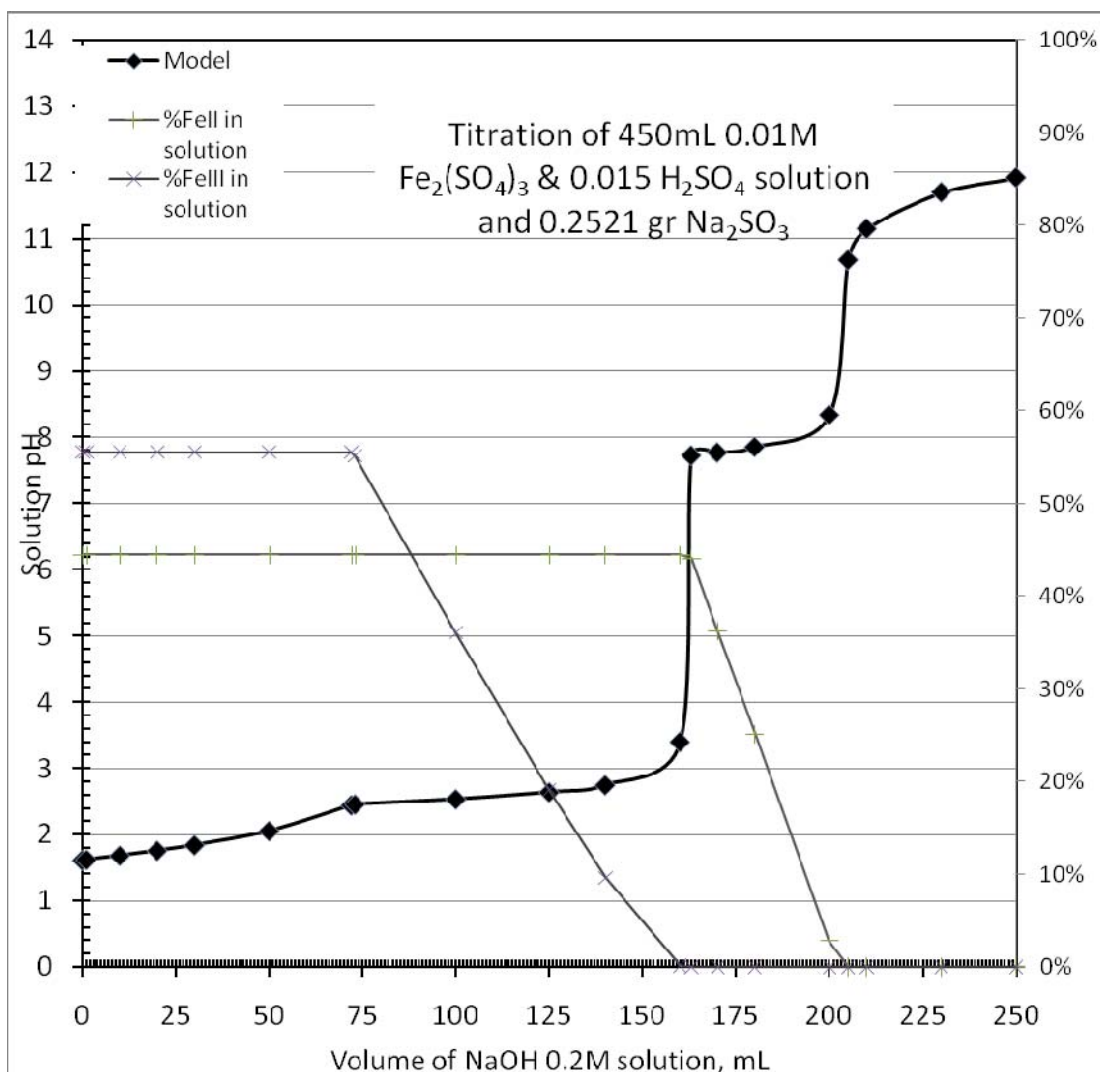
$$Na_T = c + K_{Na} c d \tag{4}$$

$$\begin{aligned} &K_w/b + 2y + K_{11} y b + 3x + c + 2Q_{11} x b + Q_{12} x b^2 + 4Q_{22} x^2 b^2 + 5Q_{34} x^3 b^4 + Q_{Fe} x d = \\ &= b + K_a (K_w/b) d + K_{Na} c + d + 2d + 2e + K_b [(K_w e)/b] + 2K_{14} y b^4 + K_{13} y b^3 + Q_{14} x b^4 + \\ &Q_{Fe2} x d^2 \end{aligned} \quad (5)$$

$$e = K_{redox} x^2 = y^2 d (K_w/b)^2 \quad (6)$$

όπου $x=[Fe^{+3}]$, $y=[Fe^{+2}]$, $b=[OH^-]$, $c=[Na^+]$, $d=[SO_4^{2-}]$ και $e=[SO_3^{2-}]$. Επομένως, για δεδομένη ιοντική ισχύ (J), προκύπτει ένα σύστημα έξι εξισώσεων με έξι αγνώστους.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ :



Σχήμα 4.2.5: Τитλοδότηση Διαλύματος Τρισθενούς Θεικού [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] Σιδήρου με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου(NaOH) σε Αναγωγικές Συνθήκες

ΣΧΟΛΙΑ

Η καμπύλη του παραπάνω διαγράμματος είναι πλήρως συμβατή με την καμπύλη του διαγράμματος 4.2.4. Ισχύουν τα ίδια σχόλια με μόνη διαφορά ότι συμβαίνει αναγωγή των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή, παρουσία του αναγωγικού θειώδους νατρίου(Na_2SO_3) και ότι η συγκεκριμένη καμπύλη καταλαμβάνει μεγαλύτερη περιοχή λόγω οξύτητας. Τέλος η πραγματοποίηση της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης από θερμοδυναμική άποψη γίνεται πολύ εύκολα λόγω πολύ μεγάλης σταθεράς ισορροπίας.

4.2.6 ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ MATHCAD

Η επίλυση των τεσσάρων συστημάτων που μελετήθηκαν παραπάνω πραγματοποιείται μέσω του ηλεκτρονικού προγράμματος mathcad.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 ΧΗΜΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Στόχος της πειραματικής διαδικασίας είναι η πραγματοποίηση των πειραμάτων τιτλοδότησης (Α. Διαλύματος τρισθενούς θεικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου, Β. Διαλύματος δισθενούς θεικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου, Γ. Διαλύματος τρισθενούς και δισθενούς θεικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου και Δ. Διαλύματος τρισθενούς θεικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου σε αναγωγικές συνθήκες) και η μελέτη των αντίστοιχων διαγραμμάτων τιτλοδότησης που θα προκύψουν. Τα διαγράμματα αυτά θα συγκριθούν με τα διαγράμματα του θερμοδυναμικού μοντέλου και έτσι θα φανεί αν το πείραμα επιβεβαιώνει το μοντέλο. Τα τέσσερα παραπάνω πειράματα τιτλοδότησης ακολουθούνται από τέσσερα αντίστοιχα πειράματα παραγωγής ιζήματος καθώς και από τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων (XRD, TG, SEM) που θα προκύψουν.

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τις πειραματικές διαδικασίες και συγκεκριμένα για το πείραμα της τιτλοδότησης αποτελείται από έναν δοσομετρητή (DOSSIMAT) στον οποίο έχει τοποθετηθεί καυστικό νάτριο (NaOH). Στο δοσομετρητή υπάρχει ένα έμβολο το οποίο ανάλογα με τη ρύθμιση που έχουμε κάνει αντλεί συγκεκριμένη ποσότητα (ml) καυστικού νατρίου και τα εισάγει σε ειδικό αντιδραστήρα που περιέχει το διάλυμα που έχει κατασκευαστεί.



Εικόνα 5.1.α: Δοσομετρητής DOSSIMAT.

Το διάλυμα αυτό δημιουργείται μέσω συγκεκριμένης ποσότητας του εκάστοτε αντιδραστηρίου που ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας. Η ποσότητα αυτή του αντιδραστηρίου που ζυγίζεται τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως στο οποίο προστίθεται απιονισμένο νερό και θειικό οξύ(H_2SO_4) σε συγκεκριμένη ποσότητα το οποίο βοηθά τη διαλυτοποίηση του σιδήρου και ακολουθεί ανάδευση μέχρι το διάλυμά μας να γίνει διαυγές. Μετά την ανάδευση το διάλυμα μεταφέρεται στον αντιδραστήρα.

Ο αντιδραστήρας σκεπάζεται με ειδικό γυάλινο καπάκι το οποίο διαθέτει ανοίγματα για την εισαγωγή (γυάλινων σωληνών) καθένα από τα οποία είναι υπεύθυνο για διαφορετικό λόγο. Το ένα σωληνάκι εισάγει στο διάλυμα το καυστικό νάτριο από το δοσομετρητή. Ένα άλλο σωληνάκι εισάγει στο διάλυμα άζωτο ως προς αποφυγή οξείδωσης του σιδήρου και ένα τρίτο συνδέεται με το πεχάμετρο. Σε μία από τις διόδους που διαθέτει το καπάκι τοποθετείται επίσης γυάλινος αναδευτήρας με σκοπό τη μηχανική ανάδευση του διαλύματος. Στη συσκευή αυτή συνδέεται επίσης και ένα πεχάμετρο το οποίο δείχνει πως αλλάζει το pH του διαλύματος κατά την προσθήκη καυστικού νατρίου.



Εικόνα 5.1.β: Δοσομετρητής DOSSIMAT συνδεδεμένος με συσκευή στην οποία εισάγεται και ο αντιδραστήρας.

Κατά το δεύτερο πείραμα χρησιμοποιείται συγκεκριμένη ποσότητα αντιδραστήριου και καυστικού νατρίου ανάλογα με τις απαιτήσεις που υπάρχουν και με τους υπολογισμούς που έχουν γίνει. Οι ποσότητες αυτές τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως όπου γίνεται ανάδευση. Στη συνέχεια παραλαμβάνεται το ίζημα το οποίο και υφίσταται διήθηση αρχικά καθώς και δυο πλύσεις με νερό στο τέλος. Ακολουθεί ξήρανση υπο κενό καθώς και ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων όπως προαναφέρθηκε. Τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται είναι το XRD(ορυκτολογική σύσταση) το TG (αποτυπώματα) και το SEM ή αλλιώς το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

5.2 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH) ΣΕ ΑΔΡΑΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

5.2.1 1ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH)

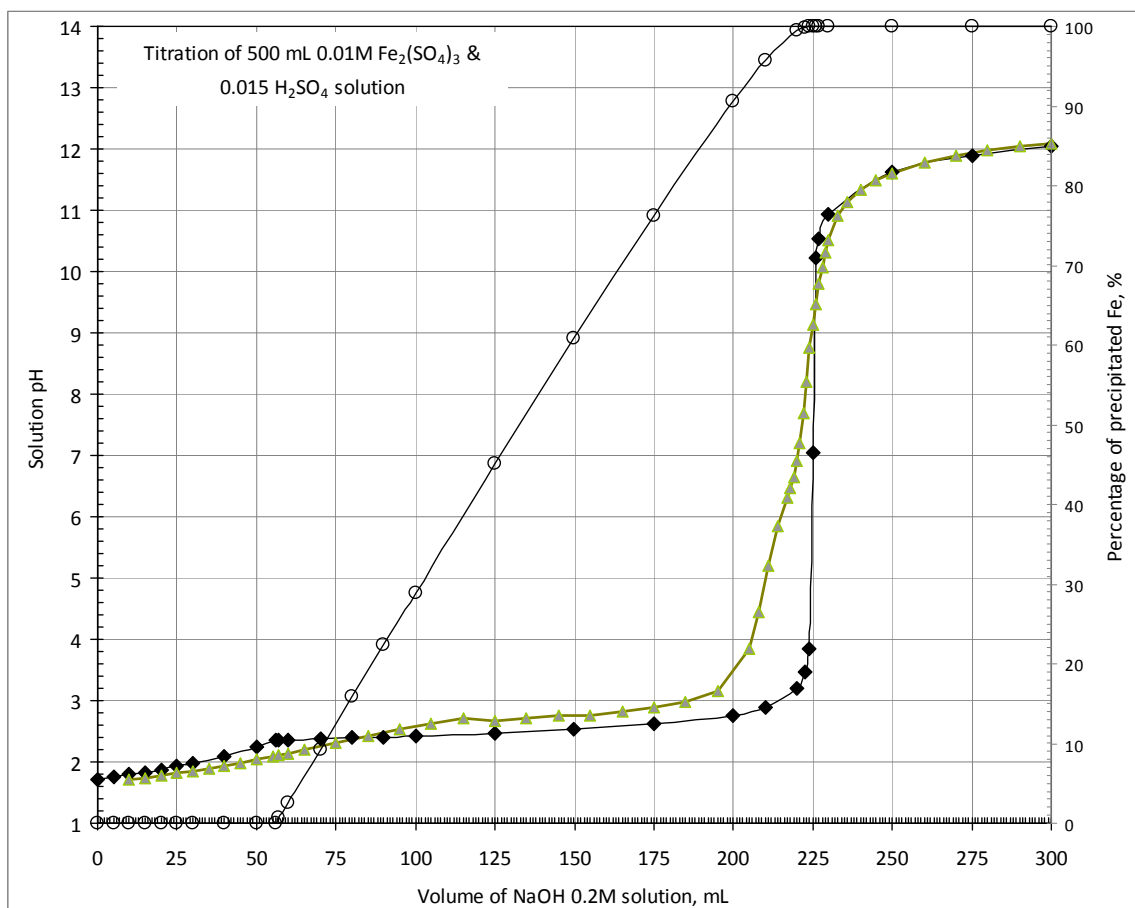
Χρησιμοποιούνται:

- ♦ NaOH συγκέντρωσης 0,2M
- ♦ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ και H_2SO_4 συγκέντρωσης 0.01M και 0,015M αντίστοιχα.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Το διάλυμα NaOH έχει συγκέντρωση 0,2M. Το μοριακό βάρος του NaOH είναι ίσο με 40. Ο υπολογισμός της ποσότητας που θα ζυγιστεί γίνεται ως εξής: $0.2 \cdot 40 = 8 \text{ g/Lt}$. Ο όγκος όμως του διαλύματος είναι 0,5 Lt. Άρα η ποσότητα NaOH που θα ζυγιστεί είναι $4 \text{ g}/0.5 \text{ Lt}$. Ακολουθεί ο υπολογισμός της ποσότητας του αντιδραστηρίου που θα ζυγιστεί. Το $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ έχει συγκέντρωση 0,02 M σε Fe. Το μοριακό βάρος του Fe είναι 55,85. Έτσι λοιπόν: $0.02 \cdot 55.85 = 1.117 \text{ g/Lt Fe}$. Το συγκεκριμένο όμως διάλυμα έχει όγκο 0,5 Lt. Άρα: $1.117 \text{ g/Lt} \cdot 0.5 \text{ Lt} = 0.5585 \text{ g}$. Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται έχει περιεκτικότητα σε σίδηρο 21,3%. Επομένως, η ποσότητα αντιδραστηρίου που θα ζυγιστεί είναι: $2.5386 \text{ g}/0.5 \text{ Lt}$. Ο υπολογισμός της ποσότητας H_2SO_4 που θα προστεθεί είναι ο εξής: $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$. Άρα: $V_1 = (C_2 \cdot V_2) / C_1 = (0.015 \text{ M} \cdot 500 \text{ mL}) / 18 = 0.42 \text{ mL H}_2\text{SO}_4$.

Ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο φαίνεται η αλλαγή του pH του διαλύματος σε συνάρτηση με τον όγκο(ml) του διαλύματος τιτλοδότησης.



Σχήμα 5.2.1: Διάγραμμα Τιτλοδότησης Διαλύματος Τρισθενούς Θεικού Σιδήρου($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου(NaOH) σε Αδρανή Ατμόσφαιρα

ΣΧΟΛΙΑ

Οι τιτλοδοτήσεις από τα 10ml μέχρι τα 211ml γίνονταν ανα 5 λεπτά καθώς το παρατηρούμενο pH του διαλύματος σταθεροποιούταν με αργούς ρυθμούς, υποδεικνύοντας μια αργή σύγκλιση προς την θερμοδυναμική ισορροπία. Από τα 214ml μέχρι τα 300ml οι μετρήσεις γίνονταν ανα 3 λεπτά καθώς οι μετρήσεις του pH ολοκληρώνονταν πιο γρήγορα.

Η εξουδετέρωση πραγματοποιήθηκε από τα 221ml μέχρι τα 222ml όπου το pH ήταν αντίστοιχα 7,195 και 7,689.

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται πως το πείραμα επιβεβαιώνει το μοντέλο καθώς οι καμπύλες τους συμπίπτουν πλήρως. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως το μοντέλο περιγράφει τα φαινόμενα του πειράματος με μεγάλη ακρίβεια. Παρατηρείται λοιπόν με σαφήνεια

στο παραπάνω διάγραμμα η καταβύθιση του υδροξειδίου του σιδήρου($\text{Fe}(\text{OH})_3$), ενώ η μικρή απόκλιση που υπάρχει ανάμεσα στην καμπύλη του πειράματος και του μοντέλου οφείλεται σε λόγους κινητικούς.

5.2.2 2ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΠΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)

ΓΕΝΙΚΑ

Σε ποτήρι ζέσεως 2L τοποθετούνται 1000ml $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ συγκέντρωσης 0,01M και 450ml NaOH συγκέντρωσης 0,2M και ακολουθεί ανάδευση. Στη συνέχεια ακολουθεί διήθηση και τέλος ξήρανση υπο κενό για την παραλαβή του δείγματός μας και την περαιτέρω ανάλυση του. Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας είναι η Παρασκευή του διαλύματος όπως περιγράφεται παρακάτω:

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Η συγκέντρωση του διαλύματος του τρισθενούς σιδήρου $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ είναι 0,01M. Άρα η συγκέντρωση του σιδήρου είναι 0,02M. Επειδή το μοριακό βάρος του σιδήρου είναι 55,85 προκύπτει: $0,02 \cdot 55,85 = 1,117 \text{g/L Fe}$. Γνωρίζοντας ότι ο όγκος είναι $1000 \text{ml} = 1 \text{L}$ προκύπτει: $1,117 \text{g/L} \cdot 1 \text{L} = 1,117 \text{g Fe}$. Γνωρίζοντας επίσης ότι το αντιδραστήριο περιέχει 21,3% Fe μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του σιδήρου που θα ζυγιστεί. Άρα:

Η ποσότητα που πρέπει να ζυγιστεί είναι $x = 5,2441 \text{g Fe}$.

Για τον υπολογισμό των θευκών:

$$C_1 = 18 \text{M}$$

$$C_2 = 0,015 \text{M}$$

$$V_2 = 1000 \text{ml}$$

$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ λύνοντας ως προς V_1 προκύπτει:

$$V_1 = (1000 \cdot 0,015) / 18 = 0,83 \text{ml H}_2\text{SO}_4.$$

Για τον υπολογισμό του NaOH:

Η συγκέντρωση του NaOH είναι 0,2M

Το μοριακό βάρος του NaOH είναι 40

Άρα: $0.2 \cdot 40 = 8 \text{g/L}$. Εμείς όμως τώρα έχουμε 0,45L.

Άρα η ποσότητα NaOH που θα ζυγιστεί είναι: 3.6g NaOH.

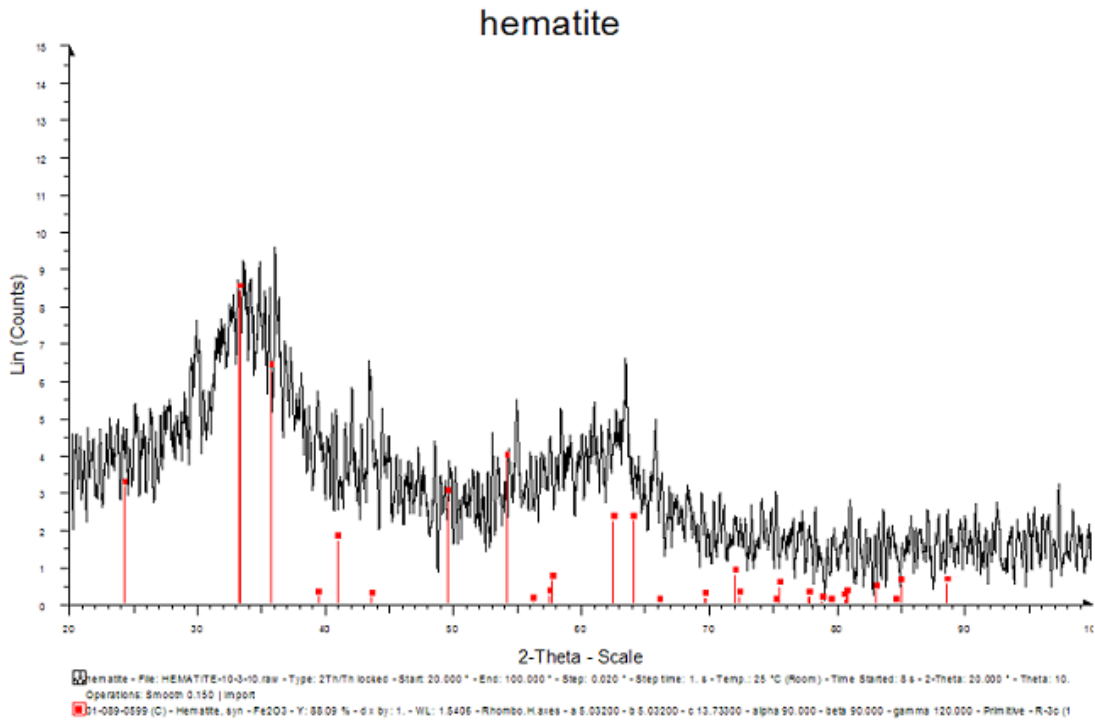
Εφόσον γίνει η Παρασκευή του διαλύματος, στη συνέχεια τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως και ακολουθεί ανάδευση. Το επόμενο στάδιο είναι η παραλαβή του ιζήματος όπως περιγράφεται παρακάτω:

ΣΥΛΛΟΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

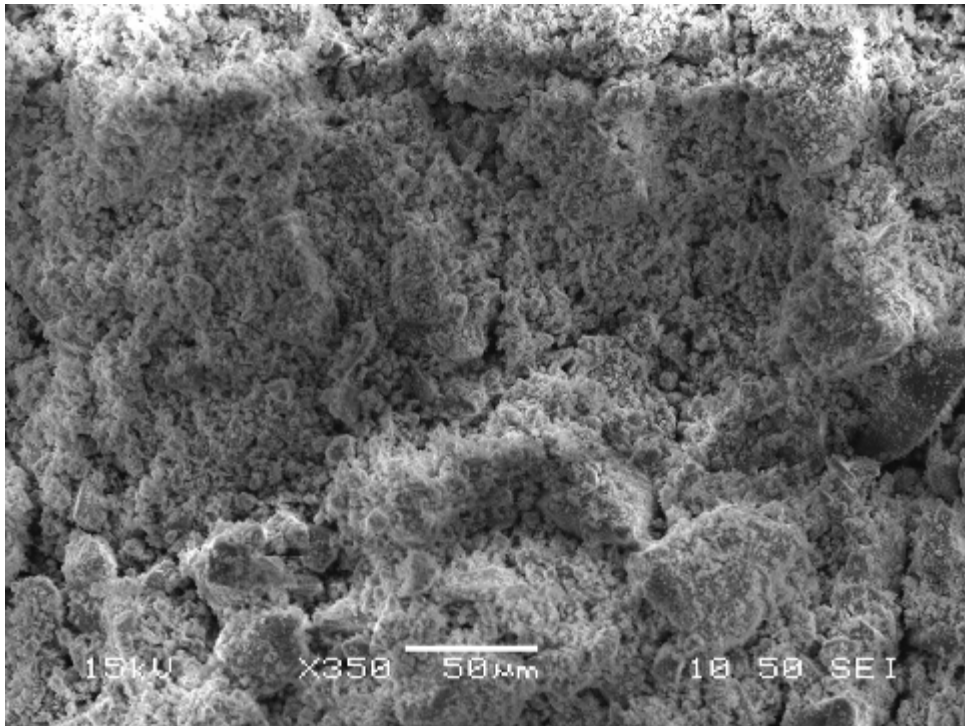
Στη συνέχεια παραλαμβάνεται το ίζημα το οποίο και υφίσταται διήθηση αρχικά καθώς και δυο πλύσεις με νερό στο τέλος. Ακολουθεί ξήρανση υπο κενό έτσι ώστε να ακολουθήσει παραλαβή των δειγμάτων ως προς χαρακτηρισμό.

Το δεύτερο πείραμα ολοκληρώνεται με το τελευταίο στάδιο που είναι οι χαρακτηρισμοί των δειγμάτων. Τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται είναι το XRD(ορυκτολογική σύσταση), το SEM ή αλλιώς το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και το TG .

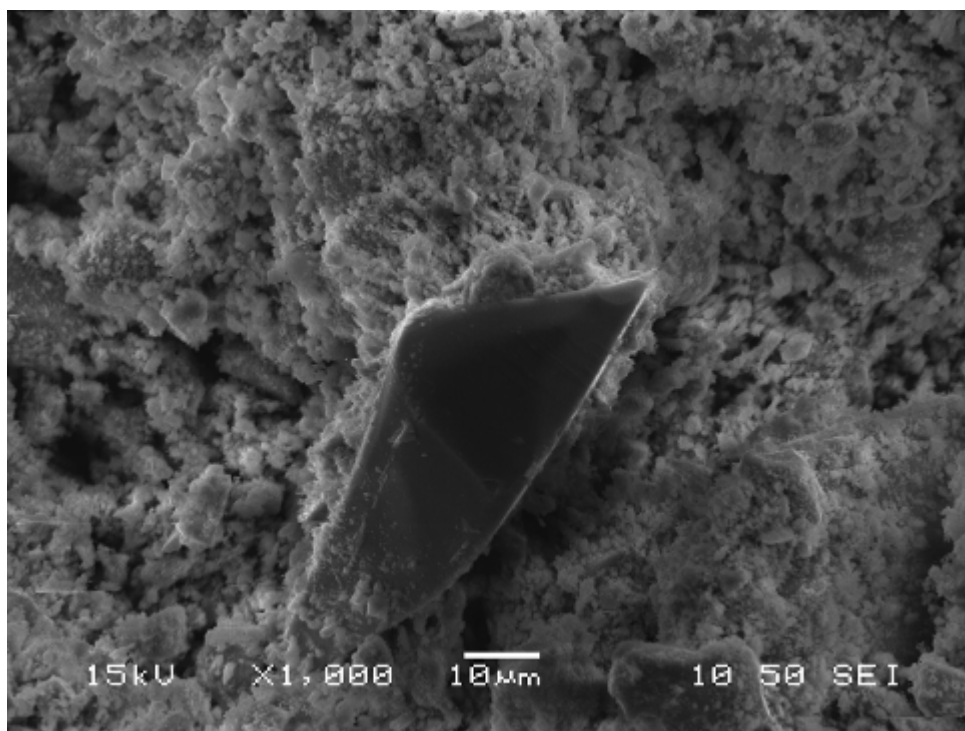
5.2.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ



Σχήμα 5.2.3.α: Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ του Ιζήματος-Χ.Ρ.Δ



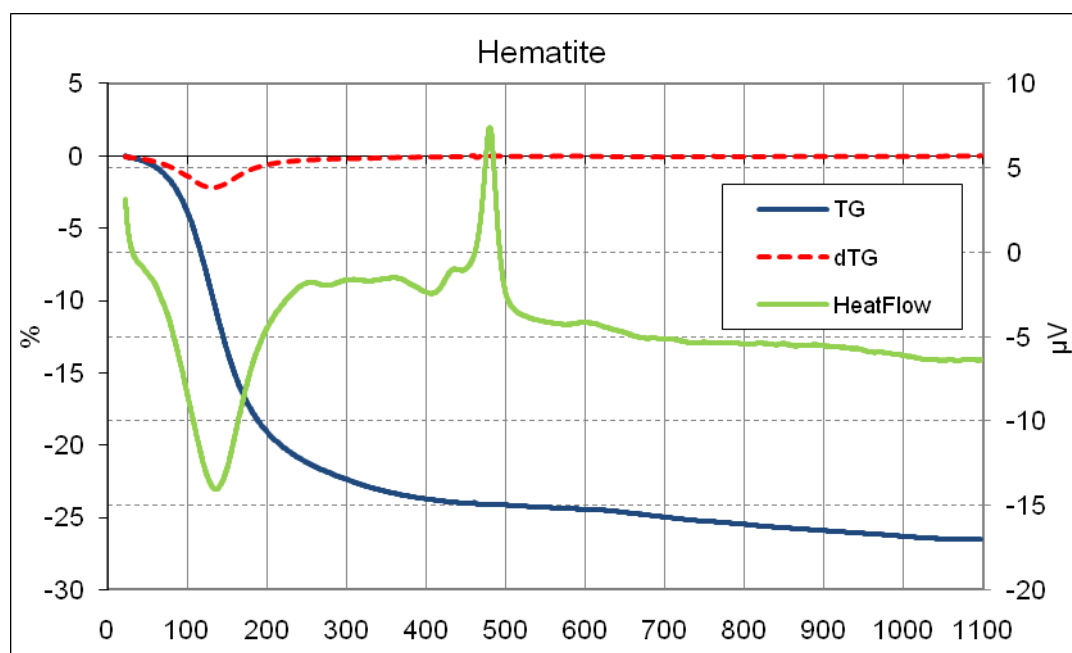
Εικόνα. 5.2.3.β: Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM



Εικόνα 5.2.3.γ: Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM

ΣΧΟΛΙΑ

Από το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ του ιζήματος και από τις εικόνες μικροδομής του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης φαίνεται ότι έχει καταβυθιστεί μια φάση η οποία είναι άμορφη.



Σχήμα 5.2.3.δ: Διάγραμμα Θερμοβαρτομετρικής Ανάλυσης του Ιζήματος- TG

ΣΧΟΛΙΑ

Από το παραπάνω διάγραμμα θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης εξάγεται το συμπέρασμα πως το υλικό είναι ενυδατωμένος αιματίτης ο οποίος περιέχει $x\text{H}_2\text{O}$ (όπου $x=3$). Παρατηρώντας το διάγραμμα βλέπουμε πως στους 120°C χάνεται μια σημαντική ποσότητα βάρους (περίπου 23%), γεγονός που αποδίδεται σε ροφημένο νερό. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψιν και το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X, οι βασικές κορυφές του οποίου συμπίπτουν με αυτές του αιματίτη προκύπτει το συμπέρασμα πως η φάση που καταβυθίζεται είναι μια ενυδατωμένη φάση οξειδίου τρισθενούς σιδήρου ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, όπου $x=3$). Στη συνέχεια, στους $450\text{-}500^\circ\text{C}$ παρατηρείται μια εξώθερμη αντίδραση που αποδίδεται σε διάσπαση γκαϊτίτη ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) σε αιματίτη, χωρίς όμως η μεταβολή βάρους που παρατηρείται στο TG να είναι αντίστοιχα μεγάλη. Έτσι ο γκαϊτίτης ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) που έχει καταβυθιστεί πρέπει να αποτελεί μικρό ποσοστό του ιζήματος, το μεγαλύτερο μέρος του οποίου είναι $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (όπου $x=3$). Το ανωτέρω συμπέρασμα συνάδει πλήρως με τη θεωρητική μελέτη σταθερότητας φάσεων που παρουσιάστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (3.1.2).

5.3 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ(FeSO_4) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH) ΣΕ ΑΔΡΑΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.

5.3.1 1ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ(FeSO_4) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH)

Χρησιμοποιούνται:

- ◆ 1.3901 g δισθενούς σιδήρου(FeSO_4) συγκέντρωσης 0,01M και 0,5ml θεικού οξέος(H_2SO_4) συγκέντρωσης 0,001M
- ◆ 0.8g καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 0,2M.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$:278.011g/mole=2.7801g/Lt. Επειδή όμως ο όγκος είναι 500ml, η ποσότητα που θα ζυγιστεί είναι:1.3901g. Ο υπολογισμός του H_2SO_4 γίνεται ως εξής:

$$C_1=1\text{M}$$

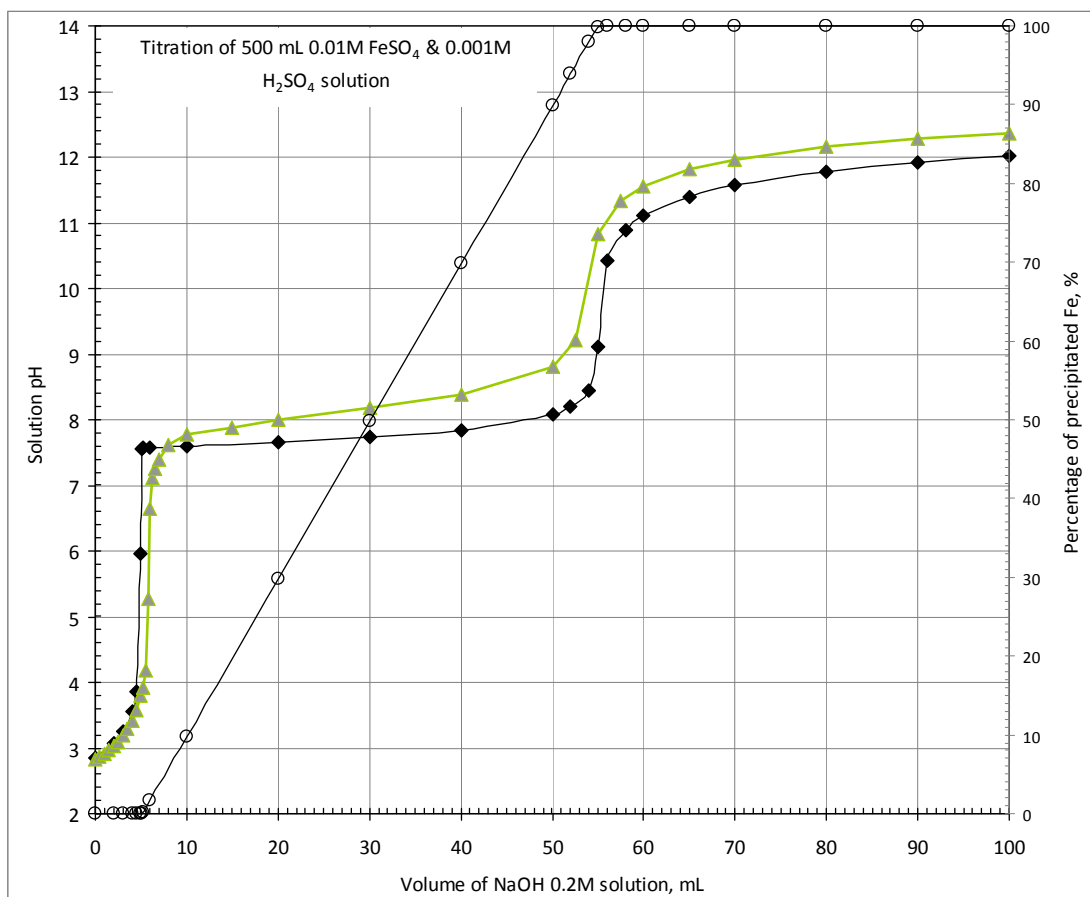
$$C_2=0.001\text{M}$$

$$V_2=500\text{ml}$$

$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ λύνοντας ως προς V_1 προκύπτει:

$V_1 = (500 \cdot 0.001) / 1 = 0.5\text{ml}$ H_2SO_4 . Ακολουθεί ο υπολογισμός του καυστικού νατρίου: $0.2 \cdot 40 = 8\text{g/Lt}$. Άρα: 0.8 g στα 100mL.

Ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο φαίνεται η αλλαγή του pH του διαλύματος σε συνάρτηση με τον όγκο(ml) του διαλύματος τιτλοδότησης.



Σχήμα 5.3.1: Διάγραμμα Τίτλοδότηση Διαλύματος Δισθενούς Θεικού Σιδήρου (FeSO₄) με Διάλυμα Καυστικού Νατρίου (NaOH) σε Αδρανή Ατμόσφαιρα

ΣΧΟΛΙΑ

Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται και πάλι πως το πείραμα επιβεβαιώνει το μοντέλο καθώς οι καμπύλες τους συμπίπτουν πλήρως. Παρατηρείται βέβαια μια μικρή απόκλιση της καμπύλης του πειράματος, η οποία είναι ελαφρώς μετατοπισμένη προς τα πάνω σε σχέση με την καμπύλη του μοντέλου. Αυτό πιθανώς συμβαίνει είτε γιατί το θερμοδυναμικό μοντέλο υπερεκτιμά την ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος κατά την καταβύθιση του δισθενούς σιδήρου (μη ακριβή θερμοδυναμικά δεδομένα) είτε γιατί η κινητική των αντιδράσεων ήταν τέτοια που το σύστημα δεν είχε φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία κατά τις χρονικές στιγμές των πειραματικών μετρήσεων του pH.

5.3.2 2ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΠΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ(FeSO_4)

Χρησιμοποιούνται:

- ◆ 3.4752g αντιδραστηρίου δισθενούς σιδήρου(FeSO_4) συγκέντρωσης 0,01M και 1.25 mL θεικού οξέος (H_2SO_4) συγκέντρωσης 0,001M.
- ◆ 2mL καυστικού νατρίου(NaOH) συγκέντρωσης 0,2M.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

$500\text{mL} * 2.5 = 1.25\text{Lt} = 1250\text{mL}$ διαλύματος δισθενούς σιδήρου. Το αντιδραστήριο που θα ζυγιστεί είναι: $1.3901 * 2.5 = 3.4752\text{g}$. Το H_2SO_4 που θα ζυγιστεί είναι: $0.5 * 2.5 = 1.25\text{mL}$. Το καυστικό νάτριο που θα ζυγιστεί είναι: $0.8 * 2.5 = 2\text{mL}$.

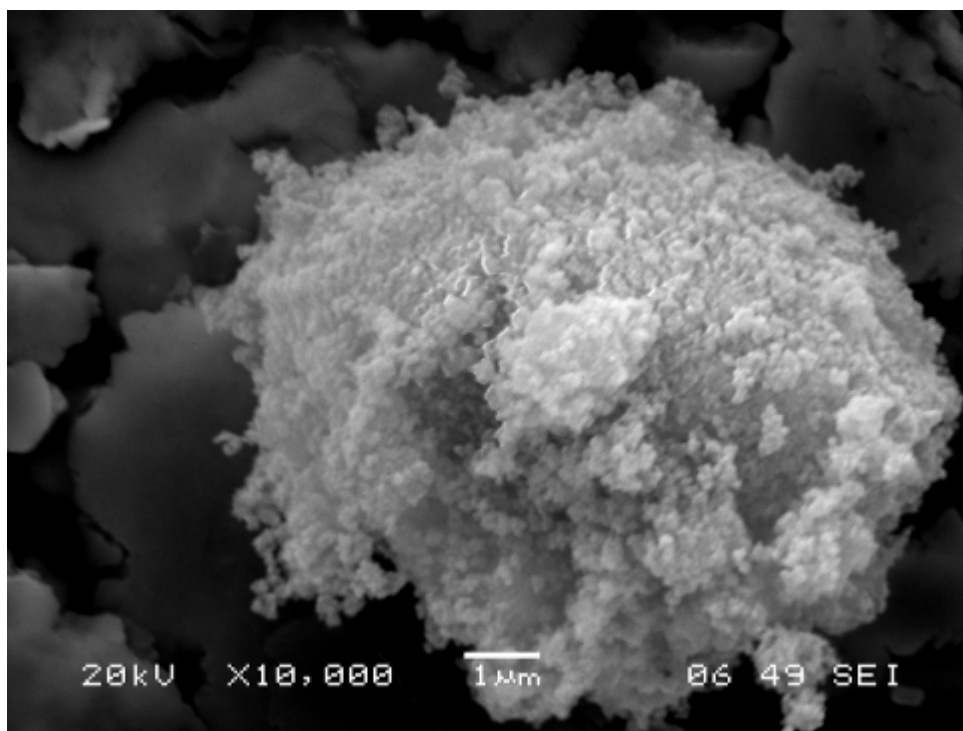
Αρχικά γίνεται η προετοιμασία του διαλύματος, καθώς επίσης εφαρμόζεται bubbling στο νερό και στο καυστικό νάτριο(NaOH) για να αποφευχθεί η οξειδωση του δισθενούς σιδήρου,. Ενώ στην αρχή το διάλυμα του δισθενούς σιδήρου(FeSO_4) είναι άχρωμο(περιέχει 3.4752g αντιδραστηρίου και 1.25 ml θεικού οξέος), με την προσθήκη 137,5 ml NaOH παρατηρείται αλλαγή χρώματος του διαλύματος το οποίο γίνεται πράσινο. Όσο περισσότερο NaOH προστίθεται τόσο περισσότερο αλλάζει το χρώμα και γίνεται από σκούρο πράσινο έως μαύρο.

ΣΥΛΛΟΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

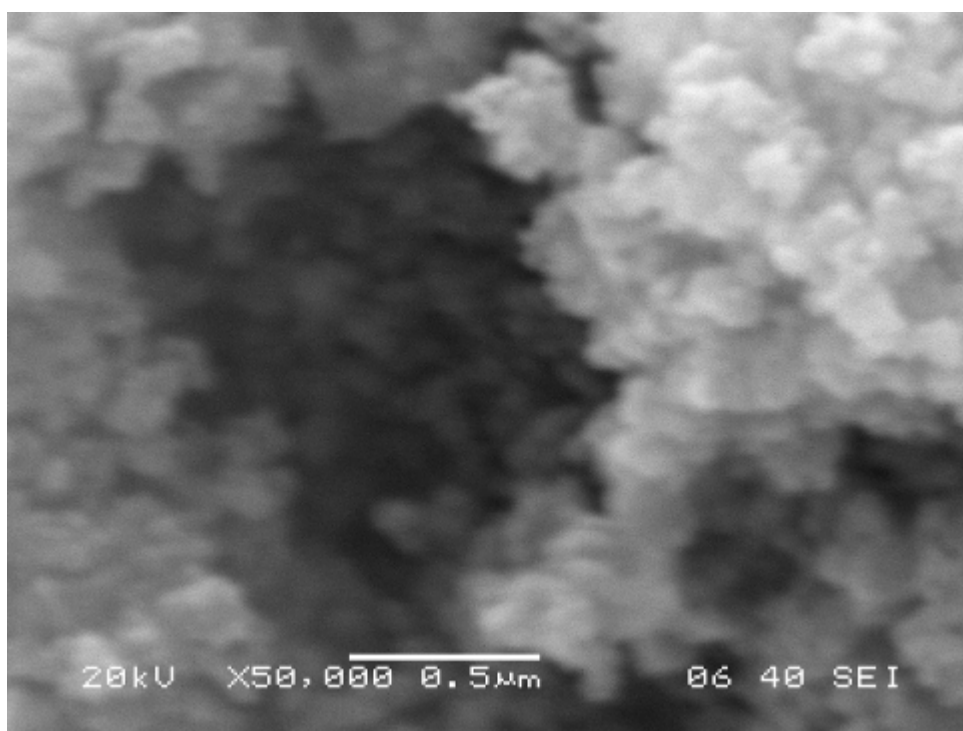
Στη συνέχεια παραλαμβάνεται το ίζημα το οποίο και υφίσταται διήθηση αρχικά καθώς και δυο πλύσεις με νερό στο τέλος. Ακολουθεί ξήρανση υπο κενό έτσι ώστε να ακολουθήσει παραλαβή των δειγμάτων ως προς χαρακτηρισμό.

Το δεύτερο πείραμα ολοκληρώνεται με το τελευταίο στάδιο που είναι οι χαρακτηρισμοί των δειγμάτων. Τα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται είναι το XRD(ορυκτολογική σύσταση), το SEM ή αλλιώς το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και το TG .

5.3.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ



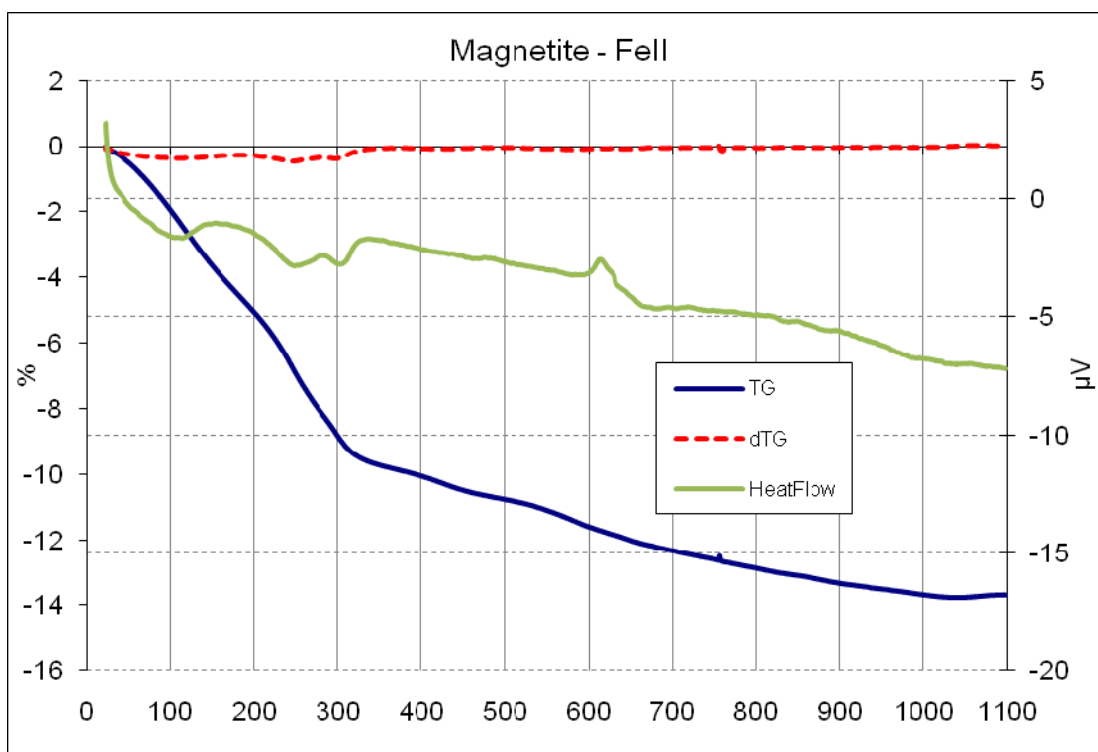
Εικόνα. 5.3.3.α.: Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM



Εικόνα. 5.3.3.β.: Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM

ΣΧΟΛΙΑ

Από τις παραπάνω εικόνες μικροδομής του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι εμφανές πως το προϊόν καταβύθισης αποτελείται από συσσωματώματα νανοσωματιδίων.



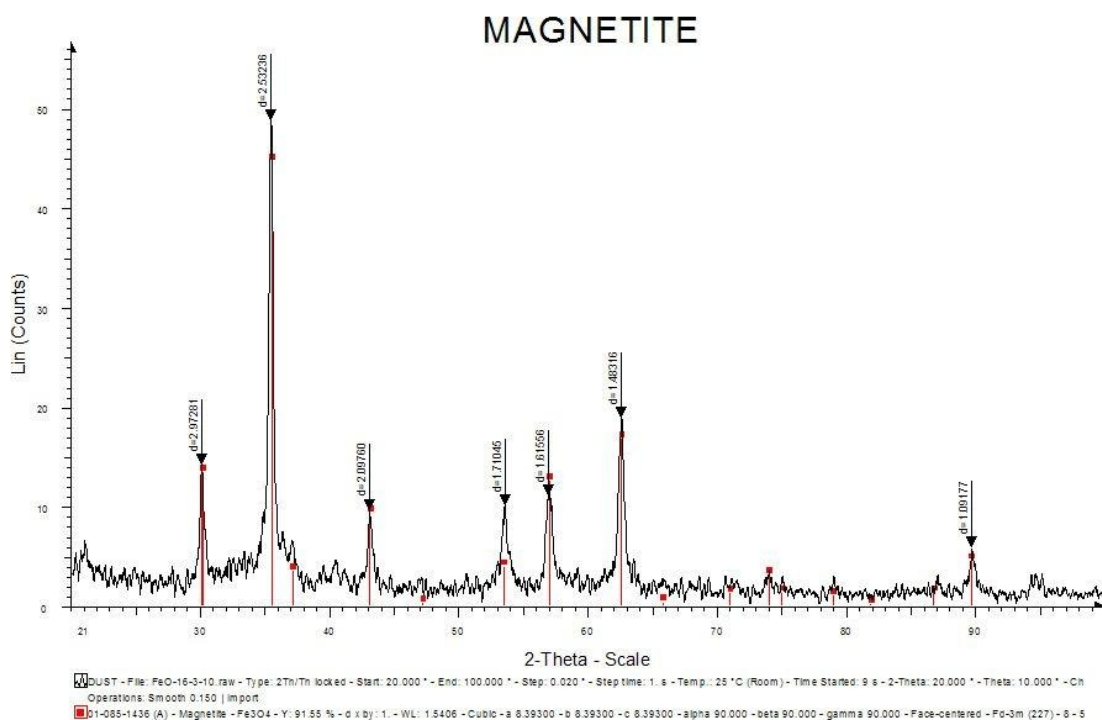
Σχήμα 5.3.3.γ: Διάγραμμα Θερμοβαρτομετρικής Ανάλυσης του Ιζήματος- TG

ΣΧΟΛΙΑ

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται πως το δείγμα είναι μια σύνθετη φάση, δηλαδή ένα μίγμα τουλάχιστον δυο φάσεων. Η μία φάση περιέχει φυσικά ροφημένο νερό το οποίο χάνεται εύκολα σε θερμοκρασίες κοντά στους 100 °C και αποδίδεται σε ενυδατωμένο μαγνητίτη ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (σύμφωνα με το X.R.D του διαγράμματος 5.3.3.δ). Η δεύτερη φάση είναι μια ένωση που διασπάται έντονα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 200°C και αποδίδεται σε $\text{Fe}(\text{OH})_2$ που έχει σχηματιστεί κατά τη φάση της καταβύθισης από το διάλυμα Fe^{2+} σε αδρανή ατμόσφαιρα και δε φαίνεται στο

X.R.D λόγω του μικρού ποσοστού της στο μίγμα(μικρότερο από το όριο ανίχνευσης του οργάνου).

Ο σχηματισμός μαγνητίτη δεν έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της καταβύθισης του ιζήματος $\text{Fe}(\text{OH})_2$ από το υδατικό διάλυμα Fe^{2+} (άλλωστε η ταύτιση πειραματικής και θεωρητικής καμπύλης τιτλοδότησης που φαίνεται στο διάγραμμα 5.3.1 υποδηλώνει την καταβύθιση $\text{Fe}(\text{OH})_2$) αλλά κατά τη φάση διαχωρισμού ιζήματος/διαλύματος η οποία δυστυχώς διεξήχθη υπο ατμοσφαιρικές συνθήκες και είχε μακρά διάρκεια λόγω των σχηματισμένων νανοσωματιδίων καθώς επίσης και κατά τη διάρκεια της μηχανικής προπαρασκευής (ξηρή λειοτρίβηση) του ιζήματος που ακολούθησε τη διήθηση και ξήρανσή του υπο κενό.



Σχήμα 5.3.3.δ: Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων X του Ιζήματος-XRD

ΣΧΟΛΙΑ

Το X.R.D δηλώνει ότι το υλικό μας αποτελείται κυρίως από νανοδομημένο μαγνητίτη αλλά δεν ταυτοποιεί καμία άλλη δευτερεύουσα φάση.

5.4 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ(FeSO_4) ΚΑΙ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH) ΣΕ ΑΔΡΑΝΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.

5.4.1 1ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ(FeSO_4) ΚΑΙ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ΜΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΥΣΤΙΚΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ(NaOH)

Χρησιμοποιούνται:

- ◆ 0.8345g δισθενούς σιδήρου(Fe^{2+}) συγκέντρωσης 0,001M και 0,3ml θεικού οξέος(H_2SO_4) συγκέντρωσης 0,001M.
- ◆ 250ml NaOH.
- ◆ 1.5232g τρισθενούς σιδήρου(Fe^{3+}) συγκέντρωσης 0.015M και 4.5ml θεικού οξέος(H_2SO_4) συγκέντρωσης 0.015M.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Για το δισθενή σίδηρο: Αφού στο 1Lt περιέχονται 2,78011g, η ποσότητα που θα ζυγιστεί είναι: 0.834033g/300mL. Ο υπολογισμός της ποσότητας H_2SO_4 που θα ζυγιστεί είναι:

$$C_1=1\text{M}$$

$$C_2=0.001\text{M}$$

$$V_2=300\text{ml}$$

$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ λύνοντας ως προς V_1 προκύπτει:

$$V_1 = (300 \cdot 0.001) / 1 = 0.3\text{ml } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Η ποσότητα NaOH που θα ζυγιστεί είναι: $0.25\text{Lt} \cdot 8\text{g/Lt} = 2\text{g}$.

Για τρισθενή σίδηρο: $1.117 \text{ g/Lt} \cdot 0.3 \text{ Lt} = 0.3351\text{g}/300\text{mL}$. Όμως το αντιδραστήριο έχει 21,3% περιεκτικότητα σε σίδηρο. Έτσι λοιπόν η ποσότητα αντιδραστηρίου που θα ζυγιστεί είναι: 1.5232g/300mL. Ο υπολογισμός των θεικών γίνεται ως εξής:

$$C_1=1\text{M}$$

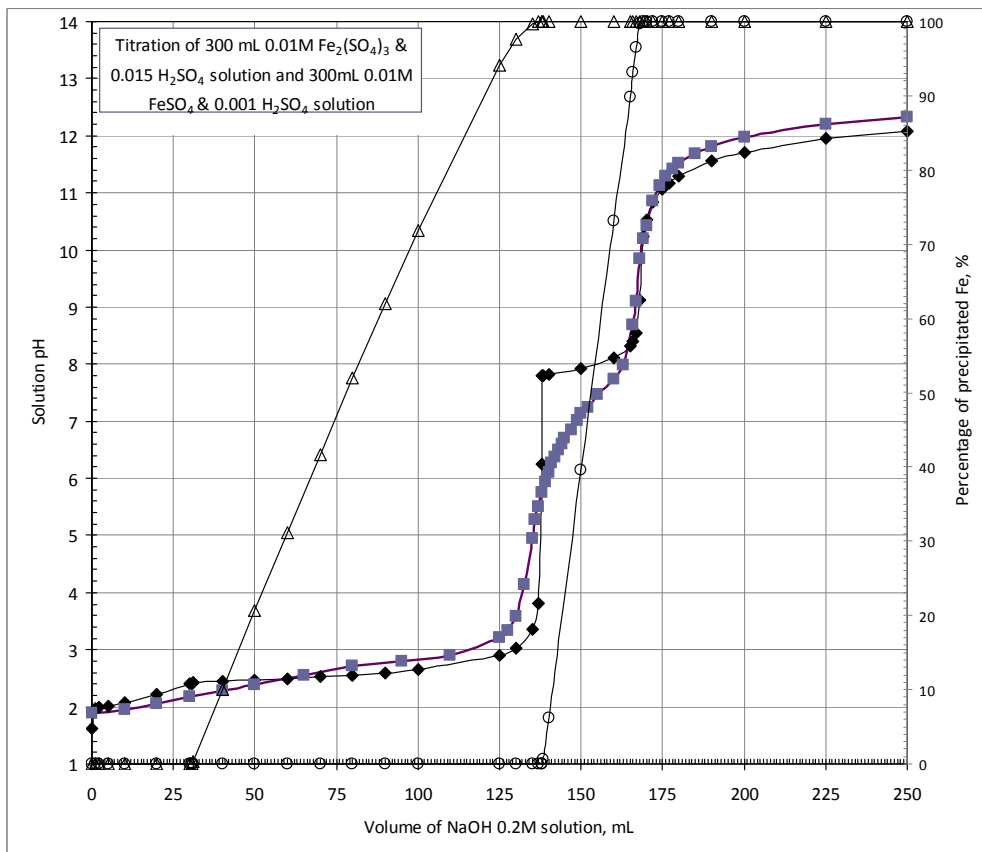
$$C_2=0.015M$$

$$V_2=300ml$$

$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ λύνοντας ως προς V_1 προκύπτει:

$$V_1 = (300 \cdot 0.015) / 1 = 4.5ml \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

Ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο φαίνεται η αλλαγή του pH του διαλύματος σε συνάρτηση με τον όγκο(ml) του διαλύματος τιτλοδότησης.



Σχήμα 5.4.1: Διάγραμμα Τιτλοδότησης Διαλύματος Δισθενούς(FeSO_4) και Τρισθενούς($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) Θεικού Σιδήρου με Διάλυμα Καστικού Νατρίου(NaOH)

ΣΧΟΛΙΑ

Στο παραπάνω διάγραμμα η καμπύλη του πειράματος σε γενικές γραμμές συμπίπτει με την καμπύλη του μοντέλου. Οι αποκλίσεις κόντα στο σημείο της εξουδετέρωσης οφείλονται σε κινητικούς λόγους καθώς το σύστημα προφάνως αδυνατεί να φτάσει σε κατάσταση πλήρους θερμοδυναμικής ισορροπίας. Παρατηρώντας λοιπόν το παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές πως αρχικά καταβυθίζεται το $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH 2.5 έως 6) και πριν την πλήρη ολοκλήρωση της καταβύθισης του τρισθενούς σιδήρου ξεκινάει και η καταβύθιση του $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (pH 6 έως 11.5).

5.4.2 2ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΔΙΣΘΕΝΟΥΣ(FeSO_4) ΚΑΙ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Χρησιμοποιούνται:

- ◆ 1.6684g δισθενούς θεικού σιδήρου(FeSO_4) συγκέντρωσης 0,01M και 0,6ml θεικού οξέος(H_2SO_4) συγκέντρωσης 0,001M
- ◆ 350ml καυστικού νατρίου (NaOH).
- ◆ Διάλυμα τρισθενούς θεικού σιδήρου($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) το οποίο ήταν ήδη έτοιμο.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Το διάλυμα του τρισθενούς σιδήρου που χρησιμοποιείται σε αυτό το πείραμα παραλαμβάνεται έτοιμο από προηγούμενη εφαρμογή και έχει όγκο 600mL. Ακολουθεί ο υπολογισμός της ποσότητας του αντιδραστηρίου του δισθενούς θεικού σιδήρου: $(600\text{mL} \cdot 1.3906\text{g}) / 500\text{mL} = 1.6687\text{g}$ δισθενούς θεικού σιδήρου. Ο υπολογισμός θεικών γίνεται ως εξής:

$$C_1 = 1\text{M}$$

$$C_2 = 0.001\text{M}$$

$$V_2 = 600\text{ml}$$

$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ λύνοντας ως προς V_1 προκύπτει:

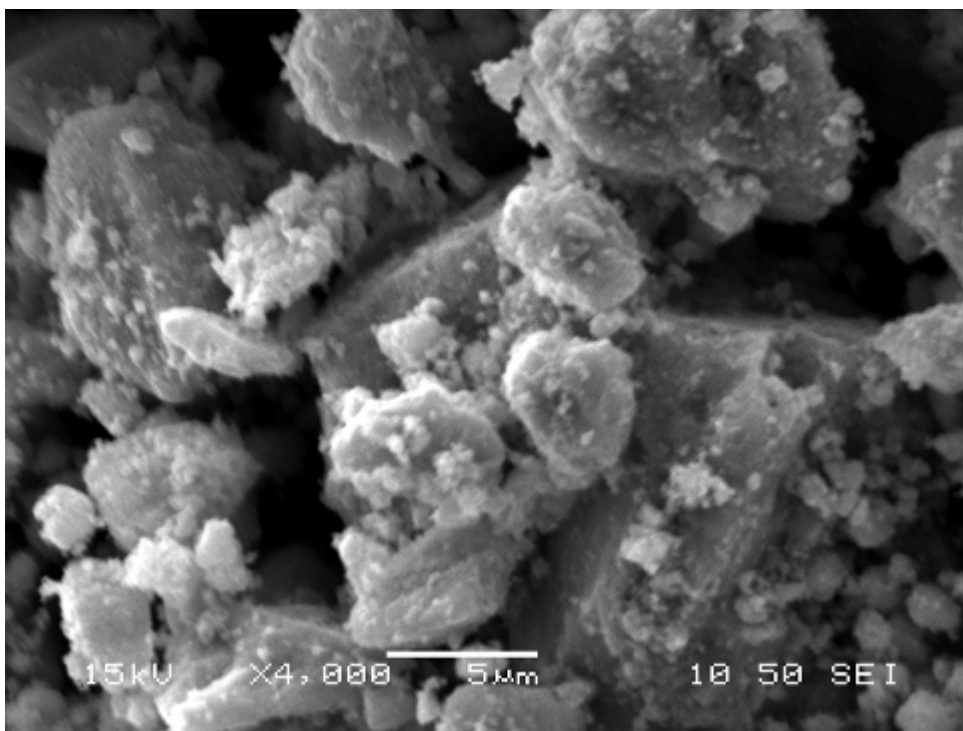
$$V_1 = (600 \cdot 0.001) / 1 = 0.6\text{ml H}_2\text{SO}_4.$$

Η ποσότητα καυστικού νατρίου που ζυγίζεται είναι: $0.35\text{Lt} \cdot 8\text{g} = 2.8\text{g}$.

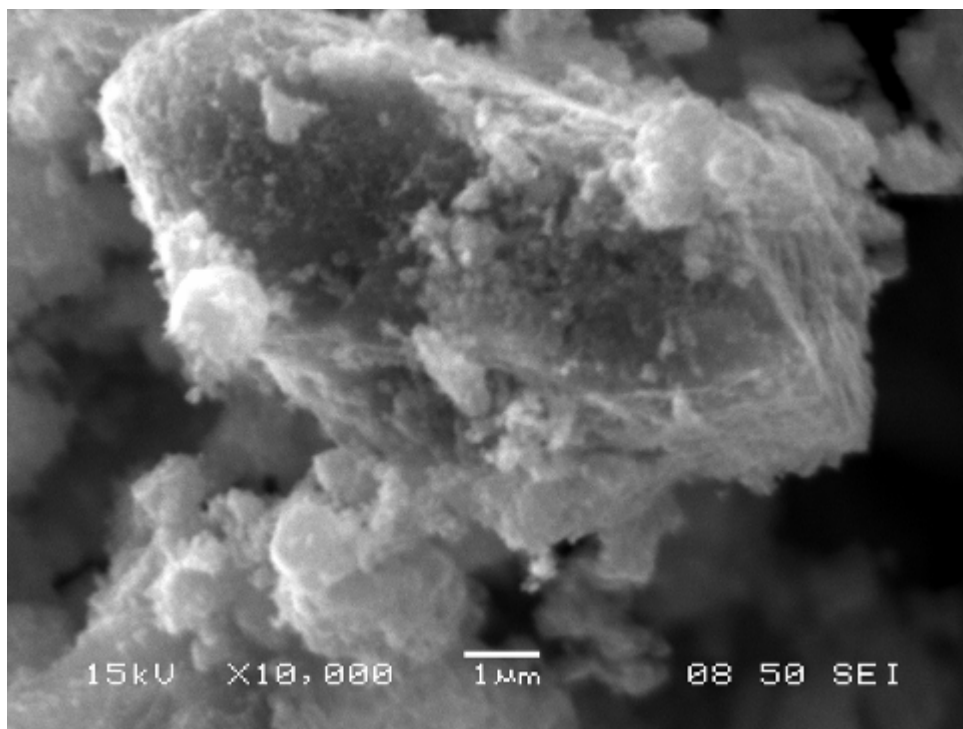
ΣΥΛΛΟΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

Σε ποτήρι ζέσεως των 2L τοποθετείται το διάλυμα του δισθενούς θεικού σιδήρου, το διάλυμα του τρισθενούς σιδήρου και το καυστικό νάτριο. Ακολουθεί ανάδευση του διαλύματος και στη συνέχεια διήθηση (και δυο πλύσεις με νερό) και ξήρανση υπο κενό.

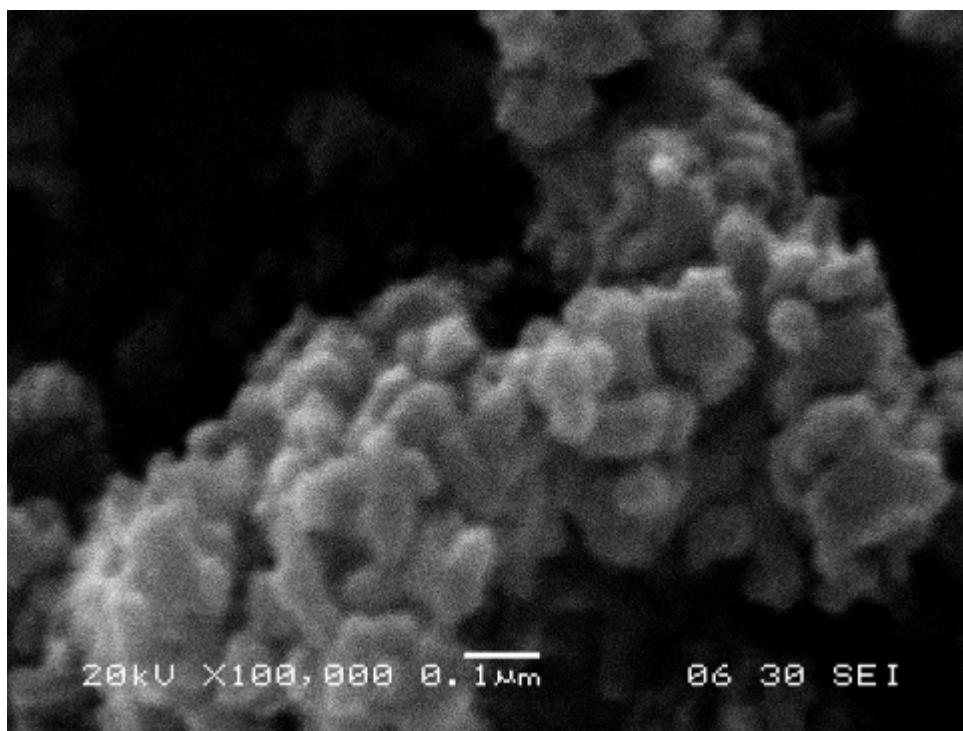
5.4.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ



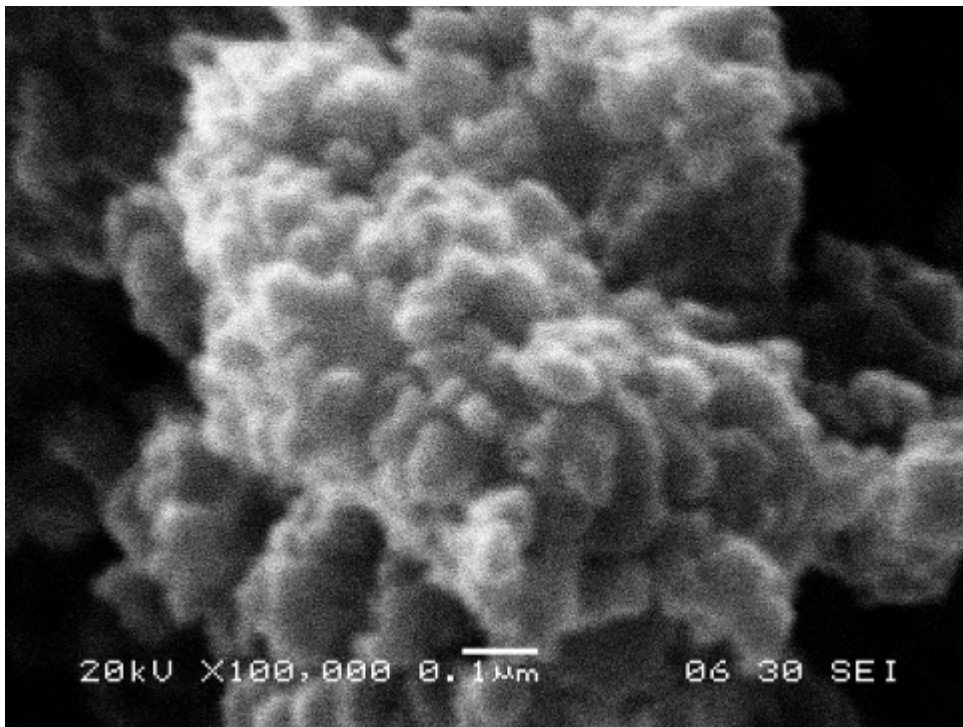
Εικόνα.5.4.3.α: Μικροδομή Ιζήματος από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM



Εικόνα.5.4.3.β: Μικροδομή Ιζήματος απο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM



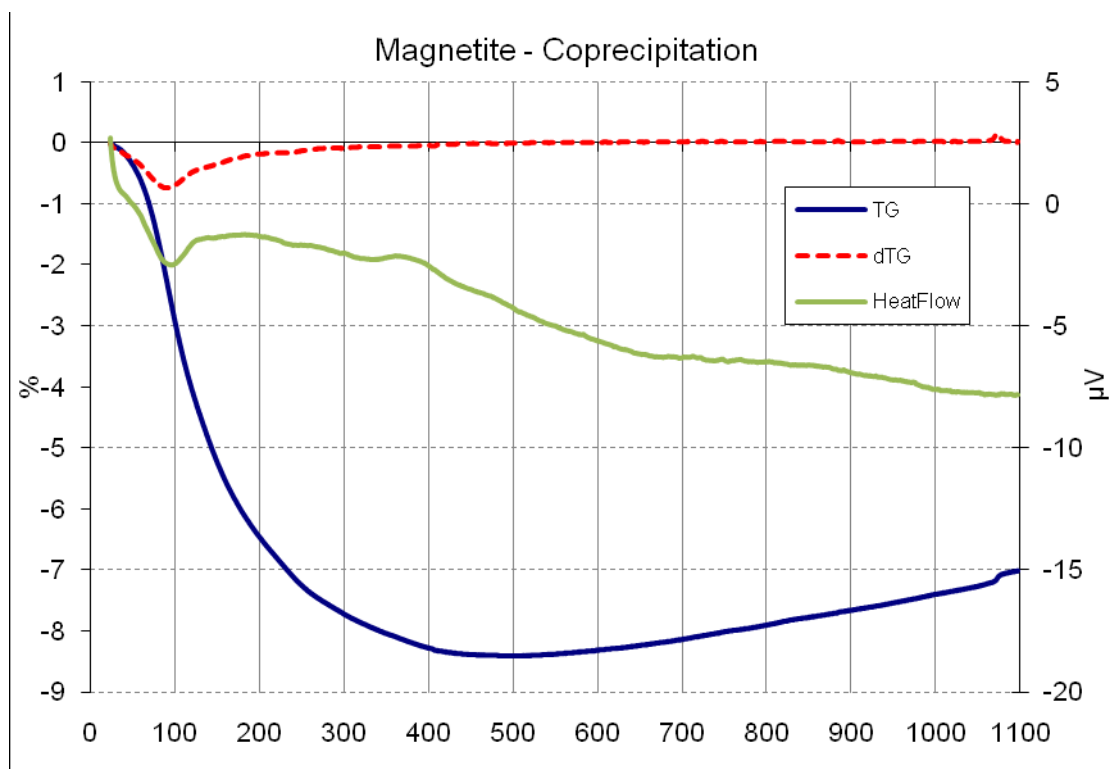
Εικόνα.5.4.3.γ: Μικροδομή Ιζήματος απο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM



Εικόνα.5.4.3.δ: Μικροδομή Ιζήματος απο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM

ΣΧΟΛΙΑ

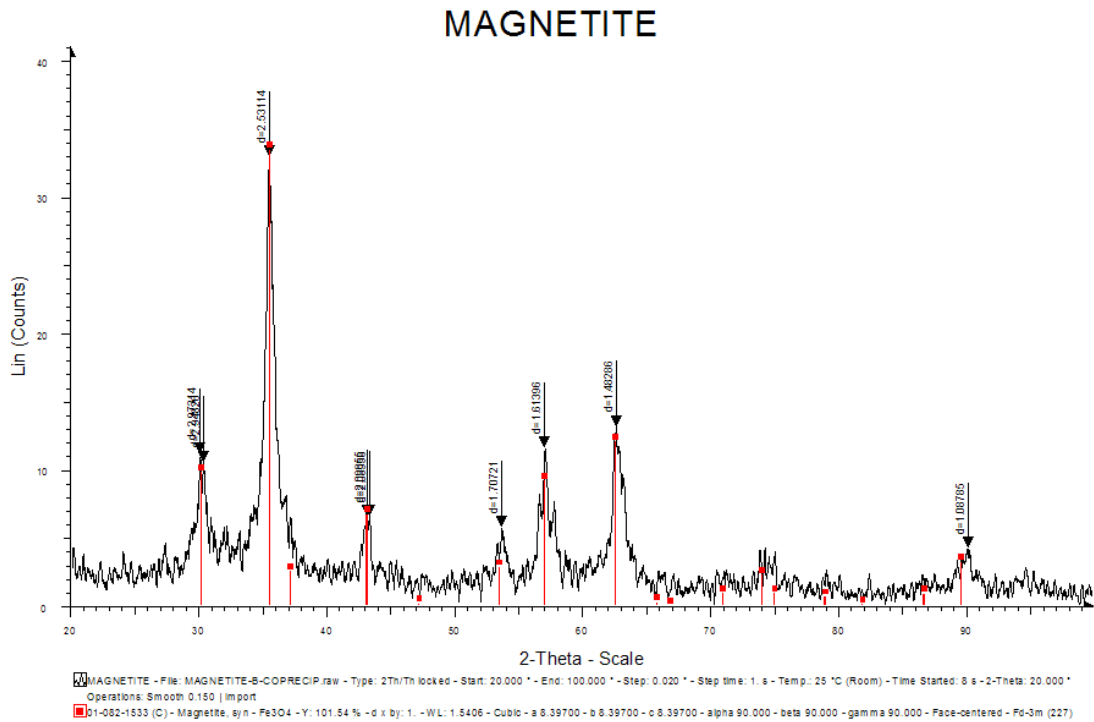
Από τις παραπάνω εικόνες μικροδομής του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης προκύπτει ότι το υλικό αποτελείται από συσσωματώματα νανοσωματιδίων.



Σχήμα 5.4.3.ε: Διάγραμμα Θερμοβαρτομετρικής Ανάλυσης του Ιζήματος- TG

ΣΧΟΛΙΑ

Από το παραπάνω διάγραμμα θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης προκύπτει ότι η μεταβολή βάρους μεταξύ 100 °C και 300°C, οφείλεται πιθανότατα στην ύπαρξη φυσικά ροφημένου νερού στο υλικό, το οποίο καθώς είναι παγιδευμένο στην μικροδομή του υλικού απομακρύνεται με δυσκολία. Καθώς δεν παρατηρούνται άλλες σημαντικές μεταβολές στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες, το δείγμα είναι μονοφασικό και σύμφωνα με το X.R.D που δίνεται παρακάτω (διάγραμμα 5.4.3.α) χαρακτηρίζεται σαν ενυδατωμένος μαγνητίτης $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Η άμεση σύγκριση του διαγράμματος 5.4.3.στ με το διάγραμμα 5.3.3.γ αποδεικνύει τώρα το βάσιμο του ισχυρισμού περί σύνθεσης φάσης που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 5.3.



ΣΧΗΜΑ 5.4.3.στ: Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ του Ιζήματος-XRD

ΣΧΟΛΙΑ

Το X.R.D μας δηλώνει οτι το υλικό μας αποτελείται από νανοδομημένα σωματίδια μαγνητίτη. Επιπλέον σε συνδιασμό με την ταύτιση πειραματικής και θεωρητικής καμπύλης τιτλοδότησης, αποδεικνύει ότι ο μαγνητίτης μηχανιστικά σχηματίζεται με αντιδράσεις σε στερεή κατάσταση ανάμεσα σε στοιχειομετρικές ποσότητες $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}(\text{OH})_2$ σε υδάτινο περιβάλλον.

5.5 ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (Fe₂(SO₄)₃) ΣΕ ΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

5.5.1 1ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΙΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ (Fe₂(SO₄)₃) ΣΕ ΑΝΑΓΩΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Χρησιμοποιούνται:

- ♦ 2.1120g Fe₂(SO₄)₃ συγκέντρωσης 0,01M και 6.75ml H₂SO₄ συγκέντρωσης 0,015M.
- ♦ 0,2521g Na₂SO₃(αναγωγικό)
- ♦ 2g NaOH συγκέντρωσης 0,2M.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Το αντιδραστήριο είναι της μορφής: Fe₂(SO₄)₃*14.8H₂O. Έτσι λοιπόν :100-14.8=85.2. 1 mole του Fe₂(SO₄)₃*14.8H₂O έχει μοριακό βάρος 399,8668g. 0.001 moles έχουν μοριακό βάρος 3,9987g/Lt=1.7994 g/0.45 Lt. Άρα ο υπολογισμός της ποσότητας του αντιδραστηρίου που ζυγίζεται είναι: 2.1120g. Ακολουθεί ο υπολογισμός των θεικών:

$$C_1=1M$$

$$C_2=0.015M$$

$$V_2=450ml$$

$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ λύνοντας ως προς V_1 προκύπτει:

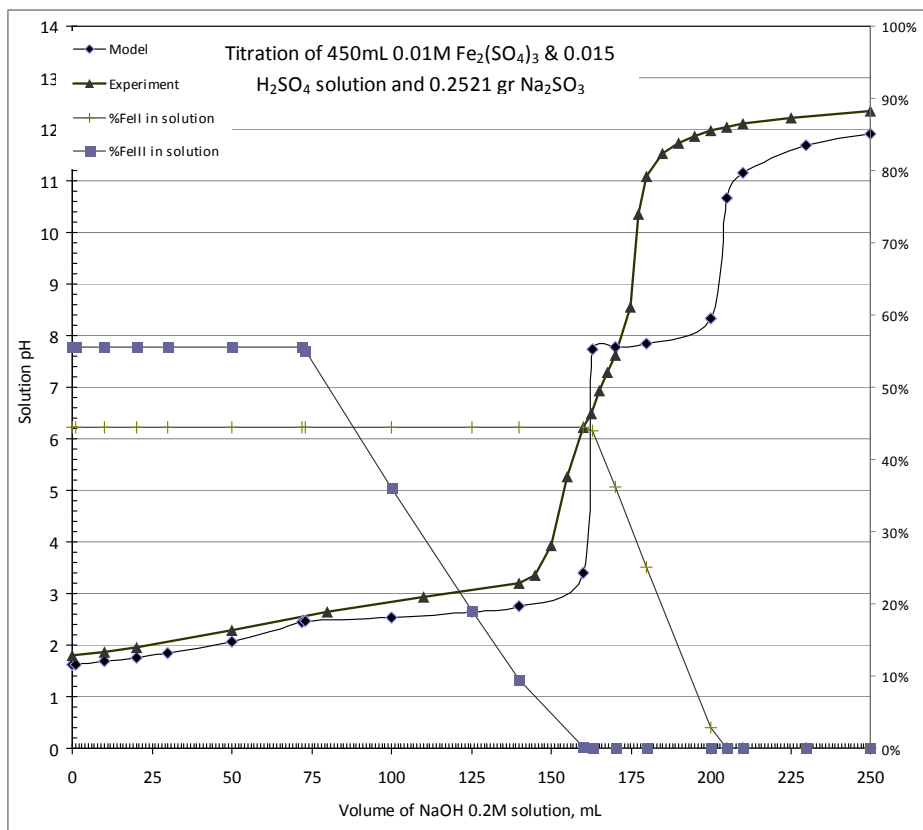
$$V_1 = (450 \cdot 0.015) / 1 = 6.75ml \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

Το καυστικό νάτριο που χρησιμοποιείται είναι: $0.25 \cdot 8 = 2g$.

Το αναγωγικό(θειώδες νάτριο)που χρησιμοποιείται είναι:0.2521g.

Ακολουθεί διάγραμμα στο οποίο φαίνεται η αλλαγή του pH του διαλύματος σε συνάρτηση με τον όγκο(ml) του διαλύματος τιτλοδότησης. Παρατηρούμε ότι με την

προσθήκη του αναγωγικού, το διάλυμα αλλάζει χρώμα και μετατρέπεται από κίτρινο σε κόκκινο.



Σχήμα 5.5.1: Διάγραμμα Τιτλοδότησης Διαλύματος Τρισθενούς Θεικού Σιδήρου ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) σε Αναγωγικές Συνθήκες

ΣΧΟΛΙΑ

Παρατηρείται ότι αρχικά οι καμπύλες του μοντέλου και του πειράματος σχεδόν συμπίπτουν, ενώ στη συνέχεια αποκλίνουν αρκετά. Στη καμπύλη του πειράματος παρατηρείται μικρότερη πέδηση από την καμπύλη του μοντέλου ιδιαίτερα στην περιοχή καταβύθισης του δισθενούς σιδήρου, κάτι που μπορεί να σημαίνει ότι ο δισθενής σίδηρος στο διάλυμα είναι λιγότερος από τον αναμενόμενο. Μάλιστα, η συγκεκριμένη καμπύλη τιτλοδότησης προσομοιάζει περισσότερο την καμπύλη τιτλοδότησης διαλύματος τρισθενούς σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου σε αδρανή ατμόσφαιρα (διάγραμμα 5.2.1). Συμπεραίνεται επομένως ότι ο τρισθενής σίδηρος έχει αναχθεί σε πολύ μικρό ποσοστό σε δισθενή σίδηρο από το αναγωγικό

μέσο που χρησιμοποιήθηκε και γι' αυτό η καμπύλη τιτλοδότησης συγκλίνει στα σημεία του τρισθενούς σιδήρου και αποκλίνει στα σημεία του δισθενούς σιδήρου. Κάτι τέτοιο πιθανώς οφείλεται στο ότι το αναγωγικό μέσο πρακτικά δεν έδρασε στην υγρή φάση για λόγους κινητικούς, παρόλο που θερμοδυναμικά αυτή η δράση είναι εφικτή σύμφωνα με το θεωρητικό μοντέλο τιτλοδότησης.

5.5.2 2ο ΠΕΙΡΑΜΑ: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ ΤΡΙΣΘΕΝΟΥΣ ΘΕΠΚΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΥ

Χρησιμοποιούνται:

- ♦ Διάλυμα $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ συγκέντρωσης 0,01M και H_2SO_4 συγκέντρωσης 0,015M.
- ♦ Na_2SO_3 (αναγωγικό)-θειώδες νάτριο.
- ♦ NaOH συγκέντρωσης 0,2M.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Το αντιδραστήριο είναι της μορφής: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.8\text{H}_2\text{O}$. Έτσι λοιπόν : $100 - 14.8 = 85.2$.
1 mole του $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.8\text{H}_2\text{O}$ έχει μοριακό βάρος 399,8668g. 0.001 moles έχουν μοριακό βάρος $3,9987\text{g/Lt} = 1.7994 \text{ g}/0.45 \text{ Lt}$. Άρα ο υπολογισμός της ποσότητας του αντιδραστηρίου που ζυγίζεται είναι: 2.1120g. Ακολουθεί ο υπολογισμός των θεικών:

$$C_1 = 1\text{M}$$

$$C_2 = 0.015\text{M}$$

$$V_2 = 450\text{ml}$$

$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$ λύνοντας ως προς V_1 προκύπτει:

$$V_1 = (450 \cdot 0.015) / 1 = 6.75\text{ml } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

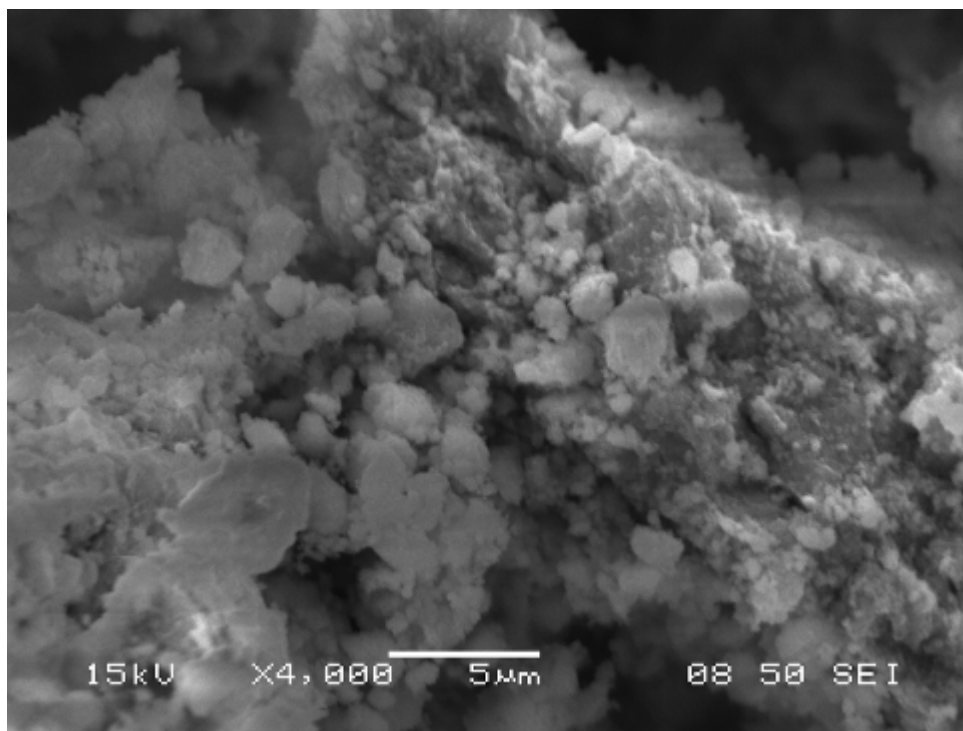
Το καυστικό νάτριο που χρησιμοποιείται είναι: $0.25 \cdot 8 = 2\text{g}$.

Το αναγωγικό(θειώδες νάτριο) που χρησιμοποιείται είναι: 0.2521g.

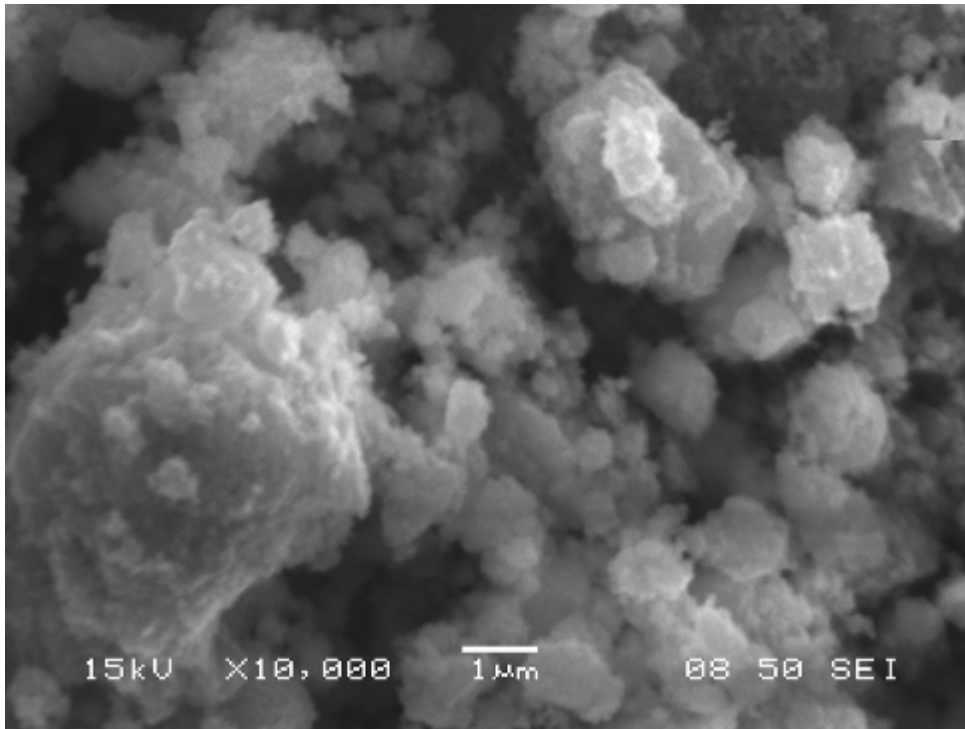
ΣΥΛΛΟΓΗ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

Σε ποτήρι ζέσεως των 2L τοποθετείται το διάλυμα του τρισθενούς σιδήρου με το αναγωγικό και το καυστικό νάτριο. Ακολουθεί ανάδευση του διαλύματος και στη συνέχεια διήθηση(και δυο πλύσεις με νερό) και ξήρανση υπο κενό.

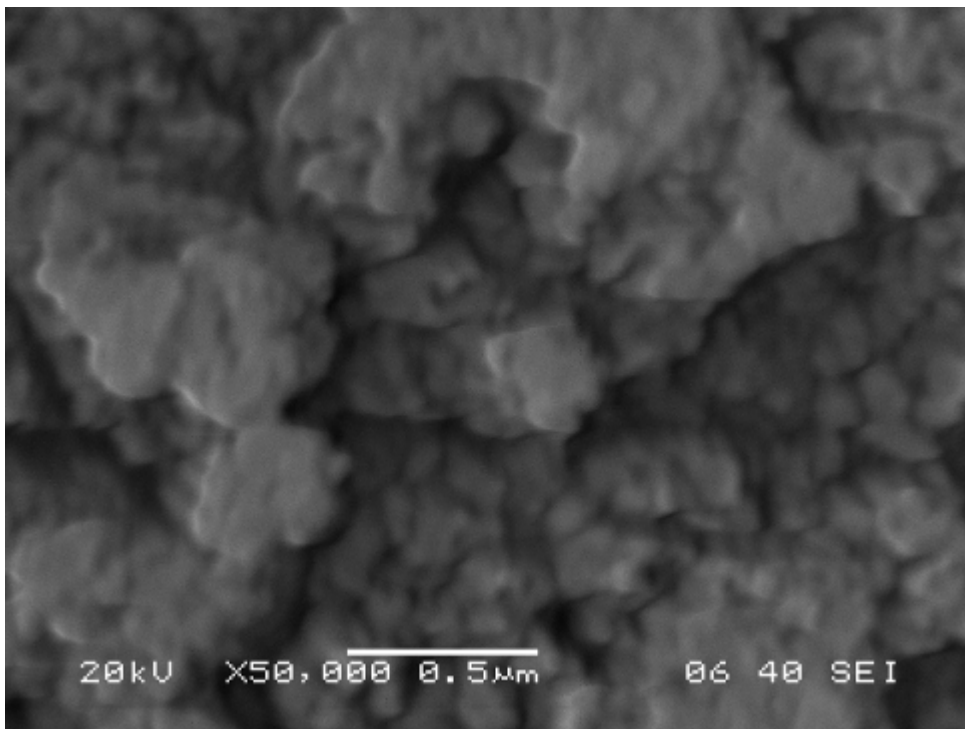
5.5.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ



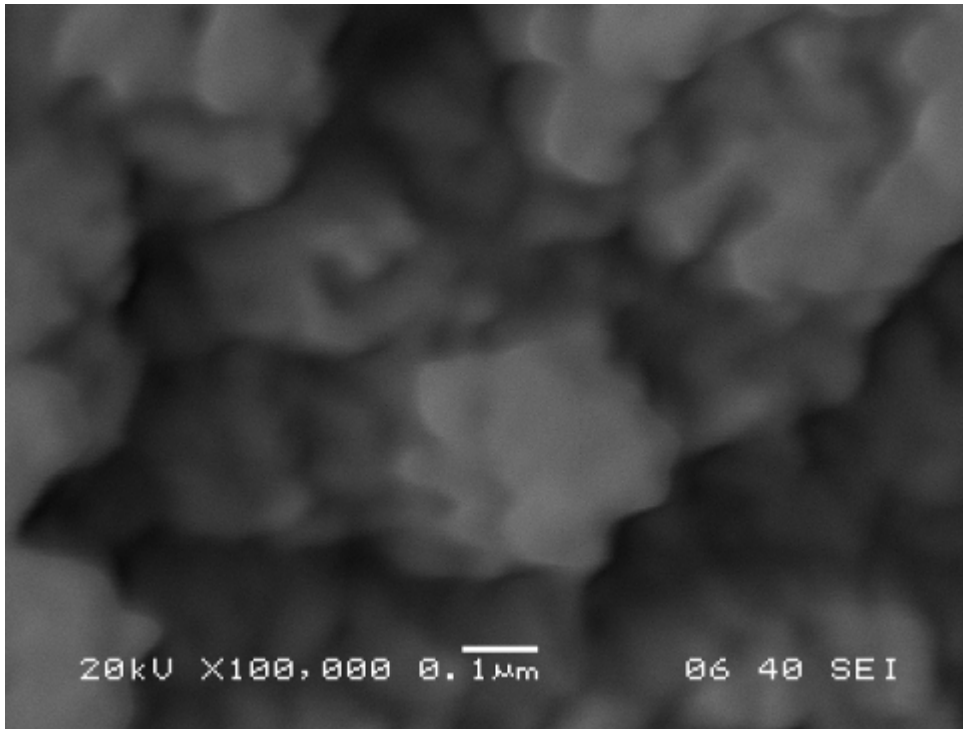
Εικόνα.5.5.3.α: Μικροδομή Ιζήματος απο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM



Εικόνα.5.5.3.β: Μικροδομή Ιζήματος απο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM



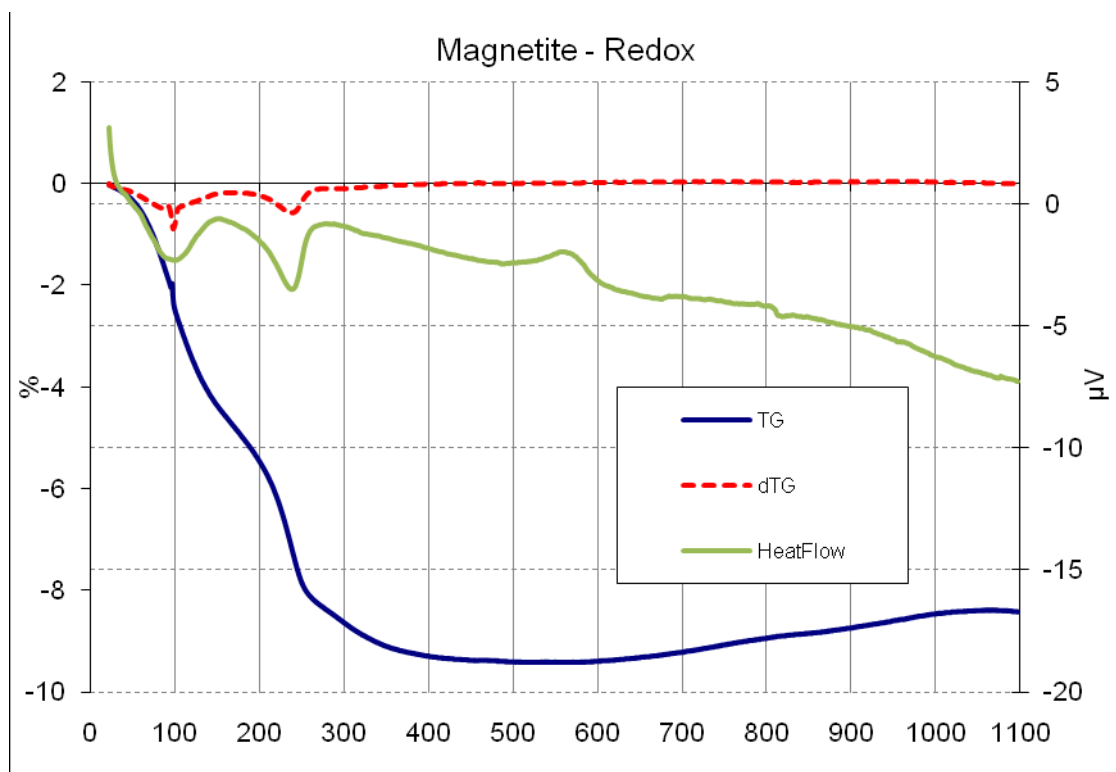
Εικόνα.5.5.3.γ: Μικροδομή Ιζήματος απο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM



Εικόνα.5.5.3.δ: Μικροδομή Ιζήματος απο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης-SEM

ΣΧΟΛΙΑ

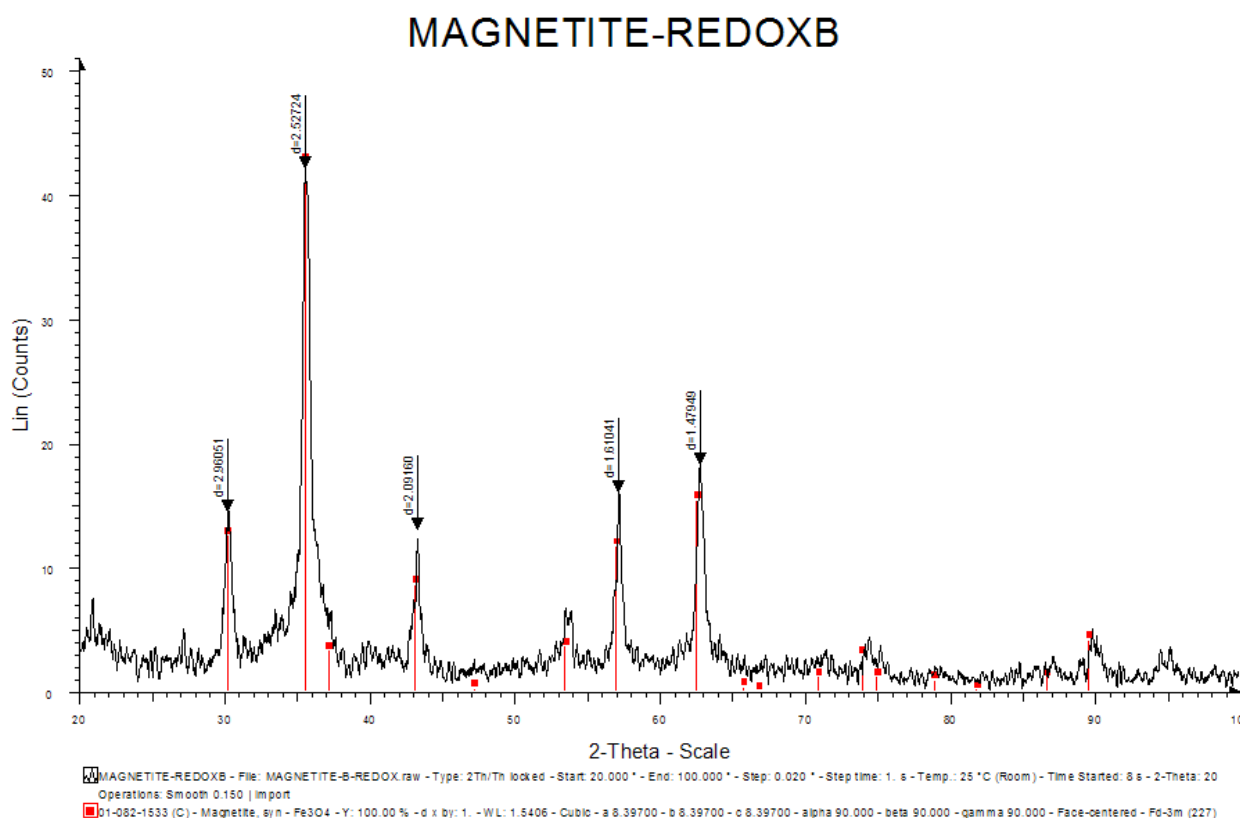
Από τις παραπάνω εικόνες μικροδομής του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης προκύπτει ότι το υλικό αποτελείται από συσσωματώματα νανοσωματιδίων.



Σχήμα 5.5.3.ε: Διάγραμμα Θερμοβαρτομετρικής Ανάλυσης του Ιζήματος- TG

ΣΧΟΛΙΑ

Από το παραπάνω διάγραμμα θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης παρατηρείται μεταβολή βάρους μεταξύ 100 °C και 300°C, η οποία οφείλεται πιθανότατα την ύπαρξη νερού στο υλικό, το οποίο καθώς είναι παγιδευμένο στην μικροδομή του υλικού απομακρύνεται με δυσκολία. Καθώς δεν παρατηρούνται άλλες σημαντικές μεταβολές στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες, το δείγμα είναι μονοφασικό και σύμφωνα με το X.R.D που δίνεται παρακάτω (διάγραμμα 5.5.3.α) χαρακτηρίζεται σαν ενυδατωμένος μαγνητίτης $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Η άμεση σύγκριση του διαγράμματος 5.5.3.στ με το διάγραμμα 5.3.3.γ αποδεικνύει τώρα το βάσιμο του ισχυρισμού περί σύνθεσης φάσης που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 5.3. Λεπτομερέστερη ανάλυση δείχνει ότι το διάγραμμα 5.3.3.στ μπορεί να θεωρηθεί ως συνδιασμός των διαγραμμάτων 5.3.2δ, 5.3.3.γ και 5.4.3.στ υποδηλώνοντας ότι το υλικό είναι κυρίως ενυδατωμένος μαγνητίτης $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ που περιέχει υπολείματα $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



Σχήμα 5.5.3.στ: Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας Ακτίνων Χ του Ιζήματος-XRD

ΣΧΟΛΙΑ

Το παραπάνω διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ αποδεικνύει ότι το υλικό είναι μαγνητίτης. Στην προκειμένη περίπτωση σύμφωνα με την καμπύλη τιτλοδότησης καταβυθίστηκε μεγάλη ποσότητα $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και μικρή ποσότητα $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Για το σχηματισμό μαγνητίτη προφανώς συνέβη αναγωγή μέρους του $\text{Fe}(\text{OH})_3$ σε στερεή κατάσταση από τα ιόντα SO_3^{2-} του διαλύματος κατά την ωρίμανση του ιζήματος. Έτσι προέκυψε μίγμα στερεών $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (σε αναλογία 2:1) το οποίο εν συνεχεία μετασχηματίστηκε σε μαγνητίτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΧΟΛΙΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Λαμβάνοντας υπόψιν τα προαναφερθέντα πειράματα και τη μελέτη των αντίστοιχων διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας ακτίνων X, θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης και εικόνων μικροδομής του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως υπάρχουν τρεις τρόποι σύνθεσης μαγνητίτη από υδατικά διαλύματα θειικού σιδήρου.

Ο πρώτος τρόπος είναι η εξουδετέρωση μικτού διαλύματος τρισθενούς και δισθενούς θειικού σιδήρου (σε αναλογία 2:1) σε αδρανή ατμόσφαιρα. Αρχικά σχηματίζεται ίζημα $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και μετά ίζημα $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (σε αναλογία 2:1). Εν συνεχεία κατά την ωρίμανση με αντίδραση σε στερεή κατάσταση σχηματίζεται μαγνητίτης.

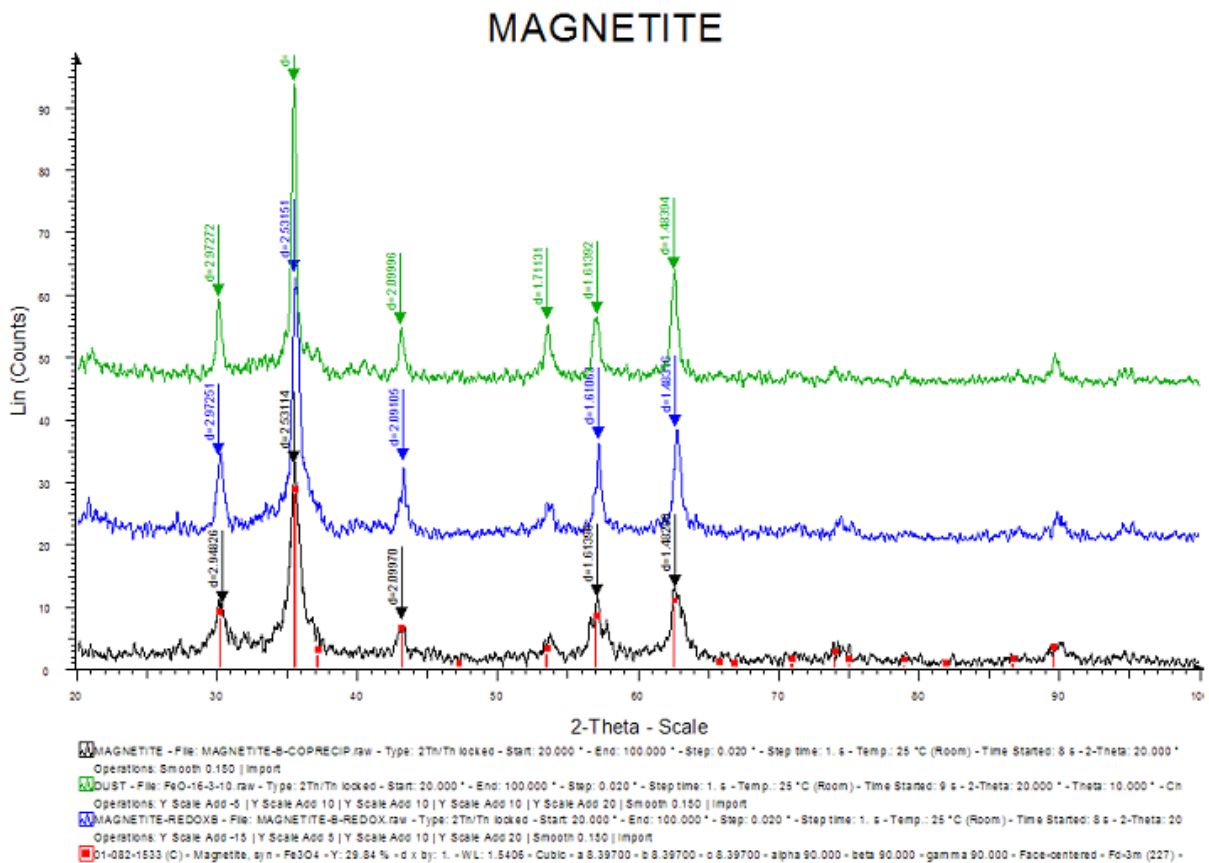
Ο δεύτερος τρόπος σύνθεσης μαγνητίτη πραγματοποιείται από εξουδετέρωση διαλύματος θειικού δισθενούς σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου και γήρανση στην ατμόσφαιρα (ήπιες οξειδωτικές συνθήκες). Ο μηχανισμός αυτής της περίπτωσης είναι η καταβύθιση $\text{Fe}(\text{OH})_2$ και στη συνέχεια μερική οξείδωση του $\text{Fe}(\text{OH})_2$ σε $\text{Fe}(\text{OH})_3$ από το οξυγόνο, έτσι ώστε να φτιαχτεί μίγμα $\text{Fe}(\text{OH})_3:\text{Fe}(\text{OH})_2$ (σε αναλογία 2:1) και με αντίδραση σε στερεή κατάσταση να σχηματιστεί μαγνητίτης.

Ο τρίτος τρόπος σύνθεσης μαγνητίτη γίνεται μέσω εξουδετέρωσης διαλύματος τρισθενούς θειικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου παρουσία αναγωγικού μέσου. Ο μηχανισμός αυτού του τρόπου σύνθεσης είναι η καταβύθιση $\text{Fe}(\text{OH})_3$ και μετά η αναγωγή σε στερεή κατάσταση μέρους του $\text{Fe}(\text{OH})_3$ σε $\text{Fe}(\text{OH})_2$, έτσι ώστε να φτιαχτεί μίγμα $\text{Fe}(\text{OH})_3:\text{Fe}(\text{OH})_2$ (σε αναλογία 2:1) και με αντίδραση σε στερεή κατάσταση να σχηματιστεί μαγνητίτης.

Ως προς την μορφολογία του σχηματιζόμενου μαγνητίτη, και στα τρία πειράματα σχηματίστηκε νάνο-κρυσταλλικός μαγνητίτης με πολύ καθαρά διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X. Η σύγκριση των διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας ακτίνων X των τριών δειγμάτων μαγνητίτη, που δίδεται στο διάγραμμα 6, δείχνει

ότι πιθανώς ο μαγνητίτης που σχηματίζεται από διάλυμα δισθενούς θειικού σιδήρου να έχει την πιο καλή κρυσταλλική δομή καθώς το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X του συγκεκριμένου δείγματος είχε τις πιο οξείες και καλοσχηματισμένες κορυφές. Αντίστοιχα, σε καλή κρυσταλλικότητα ακολουθεί το δείγμα μαγνητίτη που προέκυψε

από καταβύθιση τρισθενούς θειικού σιδήρου παρουσία αναγωγικού και την χειρότερη κρυσταλλικότητα παρουσιάζει το δείγμα μαγνητίτη που προέκυψε από το μεικτό διάλυμα θειικού σιδήρου(FeII και FeIII). Καθώς όμως αυτά τα συμπεράσματα βασίζονται σε πειραματικά αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από ένα μόνο σετ πειραμάτων, η εγκυρότητά τους δεν μπορεί να θεωρηθεί απόλυτη.



Σχήμα .6: Σύγκριση διαγραμμάτων περιθλασιμετρίας ακτίνων X δειγμάτων μαγνητίτη που προέκυψε από υδατικό διάλυμα δισθενούς θειικού σιδήρου (πράσινο χρώμα), από διάλυμα τρισθενούς θειικού σιδήρου (μπλέ χρώμα) και μεικτό διάλυμα δισθενούς και τρισθενούς θειικού σιδήρου (μαύρο χρώμα).

Τέλος, από άποψη κόστους, η καλύτερη μέθοδος σχηματισμού μαγνητίτη από υδατικά διαλύματα είναι εκείνη που προέρχεται από εξουδετέρωση διαλύματος τρισθενούς θειικού σιδήρου με διάλυμα καυστικού νατρίου παρουσία αναγωγικού μέσου διότι τόσο ο τρισθενής θειικός σίδηρος ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) όσο και το θειώδες νάτριο (Na_2SO_3) είναι σαφώς φθηνότερα αντιδραστήρια από τον δισθενή θειικό σίδηρο (FeSO_4).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- (1): <http://en.wikipedia.org/wiki/Magnetite>
- (2): http://www.geo.auth.gr/106/4_oxides/magnetite.htm
- (3): <http://www.geology.upatras.gr/files/shmioseis/koitasmatologia.pdf>
- (4): *Amyr S. Teja, Pei-Yoong Koh*, “**Synthesis, Properties and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles**”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2008, pp.1-24.
- (5): www.metal.ntua.gr/uploads/3313/494/course_Fe_2.ppt
- (6): http://www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d2d17d7_gr
- (7): <http://www.geo.auth.gr/106/theory/magnetism.htm>
- (8): *E.N. Ζευγώλης*, “**Μεταλλουργία Σιδήρου I, Σίδηρος-Χυτοσίδηρος**”, Κεφάλαιο 1.3.: “Το σύστημα Fe-O₂”, σελ 11-14, Κεφάλαιο 3.3.2, “Αναγωγή με Υδρογόνο”, σελ 69-70, Εκδόσεις Ε.Μ. Πολυτεχνείου, Αθήνα 2004.
- (9): www.metal.ntua.gr/uploads/3313/494/course_Fe_7.ppt
- (10): http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/3018/3/tsakirisn_pyrometallurgy.pdf
- (11): *James N. Butler*, “**Ionic Equilibrium**”, Chapter 1: Solubility and pH Calculations, pg 1-39, John Willey & Sons, INC, (1998)
- (12): *E. Christodoulou, D. Panias, I. Paspaliaris*, “**Calculated Solubility of Trivalent Iron and Aluminum in Oxalic Acid Solutions at 25°C**”, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40(4), 2001, pp.421-432.
- (13): *F.M.M. Morel*, “**Principles of Aquatic Chemistry**”, John Willey & Sons, New York, 1983.
- (14): *C.F. Baes, R.E. Mesmer*, “**The Hydrolysis of Cations**”, John Willey & Sons, New York, 1976.
- (15): *Arthur E. Martell & Robert M. Smith*, NIST Standard Reference Database 46 Version 6.0, “**Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes**”
- (16): *Δ. Πάνιας*, “**Γενική Χημεία**”, Εκδόσεις Ε.Μ. Πολυτεχνείου, Αθήνα, 2005.

- (17): http://www.uoi.gr/services/lab-net/net-web/Powder-XRD_gr.pdf
- (18): http://las.perkinelmer.com/content/ApplicationNotes/APP_ThermalTGIRAnalysisDcompProducts.pdf
- (19): www.chemeng.ntua.gr/files/SEM.doc
- (20): <http://www.mindat.org/gallery.php?min=1856>
- (21): *Antti Roine*, HSC Chemistry 6.0, “**Chemical reaction and Equilibrium software with extensive thermochemical database and flowsheet simulation**”.
- (22): *R. C. Mackenzie*, “**Differential Thermal Analysis**”, Academic Press, New York, 1970
- (23): **Dictionary of Geology**, Penguin books, New York, 1971

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ -Α

Α.1 ΥΛΙΚΑ

Το καυστικό νάτριο(NaOH-Sodium Hydroxide)που χρησιμοποιείται είναι της μάρκας Panreac, βρίσκεται σε μορφή pellets και έχει 98% καθαρότητα.

Το αντιδραστήριο τρισθενούς σιδήρου(EisenIII-sulfate) που χρησιμοποιείται είναι της μάρκας Riedel de Haen και η περιεκτικότητά του σε σίδηρο είναι 21,3%.

Το αντιδραστήριο δισθενούς σιδήρου(IronII sulfate heptahydrate) που χρησιμοποιείται είναι της μάρκας Alfa Aesar και έχει καθαρότητα 99,999%.

Το θειικό οξύ(H₂SO₄) που χρησιμοποιείται είναι της μάρκας Merck και έχει καθαρότητα 95-97%.

Το νερό που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση είναι απιονισμένο.

Στα πειράματα που πραγματοποιούνται χρησιμοποιούνται οι ίδιες ακριβώς μάρκες NaOH κα H₂SO₄.

Α.2 ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Α.2.1 ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD) ΚΟΝΕΩΣ ⁽¹⁷⁾

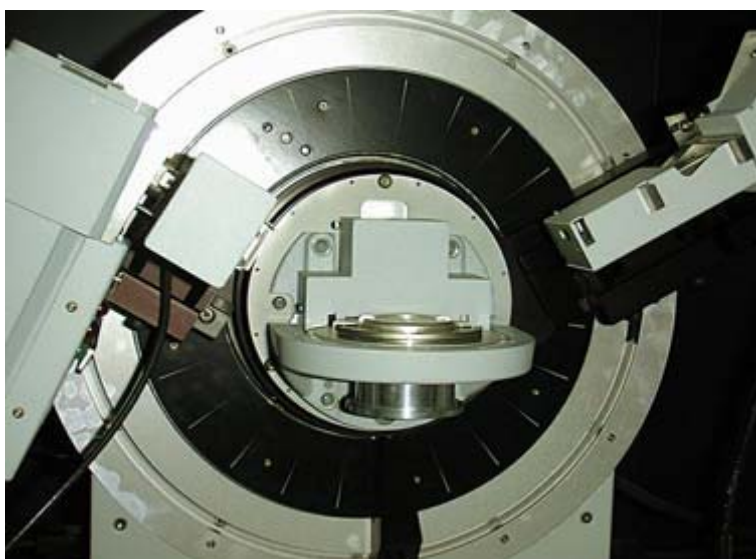


Εικόνα Α.2.1.α: Γενική άποψη του περιθλασίμετρου ακτίνων Χ σκόνης

ΓΕΝΙΚΑ

Η περίθλαση ακτίνων X από δείγματα σε μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μια κρυσταλλικές ενώσεις. Μελετώνται στερεά οποιασδήποτε χημικής φύσης όπως απλές και σύνθετες χημικές ενώσεις, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. Η πιστοποίηση της καθαρότητας ή της αναλογίας των προσμίξεων είναι καθημερινό αντικείμενο πολλών ερευνητών και βοηθάει σημαντικά στην πρόοδο της επιστήμης και την κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν τη σύνθεση και τις ιδιότητες των υλικών.

ΥΠΟΔΟΜΗ-ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ



Εικόνα Α.2.1.β: Κοντινή άποψη του περιθλασίμετρου ακτίνων X σκόνης.

Η μονάδα περίθλασης ακτίνων X σκόνης έχει διατμηματικό χαρακτήρα και εξυπηρετεί ερευνητικές ομάδες κυρίως των τμημάτων φυσικής, χημείας και επιστήμης και τεχνολογίας υλικών και είναι σε θέση να εξυπηρετήσει βιοτεχνίες και βιομηχανίες της περιοχής. Έχει τη δυνατότητα να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με:

- ♦ Τη σύνθεση και το δομικό χαρακτηρισμό ενώσεων, με έμφαση στα υλικά νέων τεχνολογιών.

- ◆ Την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της περιεκτικότητας του εξεταζόμενου δείγματος.
- ◆ Την ανάλυση της σύστασης ορυκτών και χημικά επεξεργασμένων ορυκτών προϊόντων.
- ◆ Την ανάλυση της σύστασης και δομής κεραμικών και άλλων σύνθετων υλικών, κρυσταλλικών και άμορφων, με μεγάλο τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον.

Το σύστημα περίθλασης ακτίνων X σκόνης εγκαταστάθηκε τον Οκτώβριο του 1999 και λειτουργεί σε πολλές σχολές συμπεριλαμβανομένης και της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ.

Με τον υπάρχοντα εξοπλισμό το σύστημα λειτουργεί στη γεωμετρία θ - θ και είναι ικανό να μετρά από ελάχιστη γωνία 1° έως 90° . Τα δείγματα που είναι δυνατόν να μελετηθούν μπορεί να είναι είτε λεπτή σκόνη είτε υμένα. Η δέσμη των ακτίνων X παράγεται από ειδική λυχνία και μέσω διαφραγμάτων προσπίπτει στο δείγμα το οποίο βρίσκεται σε ειδική υποδοχή. Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία αφού περάσει από διαφράγματα καταλήγει στον ανιχνευτή και καταγράφεται από το ειδικό υπολογιστικό σύστημα. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων X που ανιχνεύθηκαν στη συγκεκριμένη γωνία περίθλασης. Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με τη βάση δεδομένων PDF-2 του International Center for Diffraction Data στην οποία περιέχονται στοιχεία όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί, γεγονός που καθιστά ευκολότερη την ταυτοποίηση των διαφόρων ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα. Επίσης έχουν εγκατασταθεί προγράμματα διερεύνησης και πιστοποίησης ακτινογραφημάτων που καταγράφονται.

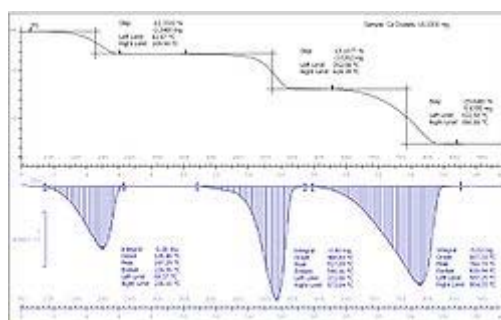
A.2.2 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ-TG ⁽¹⁸⁾



Εικόνα A.2.2.α: Θερμοβαρυτομετρικός Αναλυτής-TGA

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis-TGA) είναι ένας τύπος δοκιμής που εκτελείται στα δείγματα για να καθορίσει τις αλλαγές του βάρους σε σχέση με τις αλλαγές στη θερμοκρασία. Αυτός ο τύπος ανάλυσης στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό στην ακρίβεια της μέτρησης ορισμένων παραμέτρων όπως το βάρος, η θερμοκρασία και η αλλαγή της θερμοκρασίας. Δεδομένου ότι πολλές καμπύλες απώλειας βάρους φαίνονται σχεδόν ίδιες, η καμπύλη απώλειας βάρους απαιτεί μια σχετική μορφοποίηση πριν τη διεξαγωγή των αποτελεσμάτων. Μια παράγωγος καμπύλη απώλειας βάρους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να τονίσει το σημείο στο οποίο η απώλεια βάρους είναι εμφανέστερη. Ακόμα και σε αυτή την περίπτωση η διεξαγωγή των αποτελεσμάτων είναι περιορισμένη και απαιτείται αποσυνέλιξη των επικαλυπτόμενων κορυφών με σκοπό τη διεξαγωγή κάποιου αποτελέσματος. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για να προσδιορίσει τα χαρακτηριστικά κάποιων υλικών όπως είναι τα πολυμερή σώματα. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι τα ποσοστά υγρασίας των υλικών, το επίπεδο οργανικών και ανόργανων συστατικών καθώς και η μελέτη της κινητικής κατά την οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η συσκευή ανάλυσης αποτελείται από ένα δοχείο φτιαγμένο από λευκόχρυσο στο οποίο τοποθετείται το δείγμα. Το δοχείο αυτό τοποθετείται σε θερμοηλεκτρικό φούρνο μαζί

με ένα θερμοηλεκτρικό ζεύγος για να μετρήσει με ακρίβεια τη θερμοκρασία. Επίσης γίνεται εμφύσηση αδρανούς αερίου ως προς αποφυγή οξείδωσης. Η συσκευή αυτή συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του οποίου φαίνονται τα διαγράμματα με τις αντίστοιχες καμπύλες. Η ανάλυση πραγματοποιείται με σκοπό να προσδιοριστεί η απώλεια βάρους σε σχέση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία φτάνει συνήθως τους 1000°C ή μπορεί και να τους ξεπεράσει. Μετά τη λήψη των στοιχείων μπορούν να γίνουν κάποιες μορφοποιήσεις (smoothing) στις καμπύλες ώστε τα σημεία κάμψης να είναι περισσότερο ευδιάκριτα.



Εικόνα Α.2.2.β: Παράδειγμα γραφήματος από Θερμοβαρυτομετρικό Αναλυτή

A.2.3 SEM-ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ ⁽¹⁹⁾

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έδωσε λύση στο πρόβλημα της μικρής μεγέθυνσης του οπτικού μικροσκοπίου. Η λειτουργία του στηρίζεται στην αρχή ότι υπό ορισμένες συνθήκες, ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σαν φως πολύ μικρού μήκους κύματος.

Η ηλεκτρονιακή δέσμη έχει μήκος κύματος περίπου 100.000 φορές μικρότερο από το μήκος κύματος του ορατού φωτός. Αυτό σημαίνει ότι η ευκρίνεια μπορεί να αυξηθεί σημαντικά ακόμη και για πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις.

Αν και η αρχή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι όμοια με αυτή του οπτικού η εμφάνισή του είναι εντελώς διαφορετική. Είναι πολύ μεγαλύτερο σε μέγεθος επειδή χρειάζονται τα συγκροτήματα παραγωγής και ελέγχου της ηλεκτρονιακής δέσμης. Το όλο σύστημα πρέπει να βρίσκεται σε υψηλό κενό διότι ο αέρας επηρεάζει την κίνηση των ηλεκτρονίων. Οι φακοί του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι ισχυρά μαγνητικά πεδία που αναπτύσσονται από πηνία και η εικόνα εστιάζεται με μεταβολή της εντάσεως

των μαγνητικών πεδίων, ενώ στο οπτικό μικροσκόπιο η εστίαση γίνεται διά μεταβολής της αποστάσεως μεταξύ των φακών.

Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από θερμαινόμενη κάθοδο βολφραμίου, επιταχύνονται από την άνοδο και σχηματίζουν δέσμη υψηλής ταχύτητας. Ένα Σύγχρονο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο μπορεί να δώσει μεγεθύνσεις έως 350.000X .



Εικόνα Α.2.3: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης -SEM-

A.3 ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΟ ΥΛΙΚΟ

A.3.1 ΜΑΓΝΗΤΙΤΗΣ(Γκριζο εως μαυρο χρωμα) ⁽¹⁾



Εικόνα A.3.1.α

Octahedral crystals of magnetite up to 1.8 cm across, on cream colored Feldspar crystals.
Locality: Cerro Huañaquino, Potosí Department, Bolivia. Size: 8.4 x 5.2 x 3.2 cm.



Εικόνα A.3.1.β

Unusual octahedral magnetite & chalcopyrite association, Aggeneys, Northern Cape Province,
South Africa. Size 7 x 6 x 4 cm.



Εικόνα A3.1.γ

Red gemmy crystals of Chondrodite with magnetite, Tilly Foster mine, Brewster, New York
USA. Size 2.8 x 2.6 x 2.1 cm



Εικόνα Α.3.1.δ

Unusual specular hematite pseudomorph after magnetite, from Payun Matru volcano, Reserva Provincial La Payunia, Argentina. Size: 11.8 x 5.6 x 4.4 cm.



Εικόνα Α.3.1.ε

Metallic, jet black, complex cubes of magnetite, from ZCA Mine No. 4, Balmat-Edwards district, St. Lawrence County, New York USA. Field of view, about 4 cm.



Εικόνα Α.3.1.στ

Featuring an amazing cluster of nicely formed, sharp octahedral crystals, of Martite (which is a Hematite pseudomorph after Magnetite). Nicely arranged formation of perfect crystals, this is one beautiful and unique small cabinet specimen



Εικόνα Α.3.1.ζ
Magnetite and pyrite from Piedmont Italy



Εικόνα Α.3.1.η
Cluster featuring some sharp, jet black octahedra of Magnetite in matrix. From a classic italian locality, closed since 1972.



Εικόνα Α.3.1.θ
Typical magnetite



Εικόνα Α.3.1.ι
mineral magnetite



Εικόνα Α.3.1.κ
magnetite sand



Εικόνα Α.3.1.λ
the rough magnetite



Εικόνα Α.3.1.μ
massive magnetite



Εικόνα Α.3.1.ν
magnetite crystal



Εικόνα Α.3.1.ξ

Magnetite veins surrounded by a pyroxene mass in Hogancamp Mine in Harriman State Park

Α.3.2 ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ(Κοκκίνο εως γκριζο χρωμα) ⁽²⁰⁾



Εικόνα Α.3.2.α

Hematite: Fe_2O_3 , Hardness-5-6, fracture, bladed or massive, grey, reddish-brown.



Εικόνα Α.3.2.β

Hematite with black and red strips.



Εικόνα Α3.2.γ

Black hematite: Hematite is sometimes used as a gemstone. Ground up hematite is red or reddish brown and is used for dyeing things. Is also used in paints.



Εικόνα Α.3.2.δ
Hematite with basalt.



Εικόνα Α.3.2.ε
Classic Hematite. (Hematite is a type of iron ore.)



Εικόνα Α.3.2.στ

Hematite (iron oxide, or rust) is a common mineral - most red coloring in rock is caused by small amounts of hematite.



Εικόνα Α.3.2.ζ

This is Kidney ore hematite from Michigan. The yellow is the reflection of the lamp). The surface is very shiny.



Εικόνα Α.3.2.η
Μιερeral hematite



Εικόνα Α.3.2.θ
Black pieces of hematite for jewelry



Εικόνα Α.3.2.ι
rough piece of hematite



Εικόνα Α.3.2.κ
red hematite with some crystals of quartz



Εικόνα Α.3.2.λ
iridescent hematite

