

## СРЕДНЯЯ АТОМНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА – УНИКАЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВЕЛИЧИНА

Х.К. Оспанов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

*Предложена новая термодинамическая величина – среднеатомная энергия Гиббса образования  $\Delta_f \bar{G}^0$  и показан широкий спектр ее использования в различных отраслях химии. С использованием средней атомной энергии Гиббса образования установлены ранее неизвестные закономерности.*

В процессе работы над созданием теории управления физико-химическими процессами мною в 1970г была введена уникальная новая термодинамическая величина - среднеатомная энергия Гиббса образования  $\Delta_f \bar{G}^0$  и показан широкий спектр ее использования в различных отраслях химии, гидрометаллургии, геохимии, флотации руд. Используя эту величину, мною установлен закон, состоящий из четырех положений, имеющих большое теоретическое и практическое значение как для исследователей в области науки, так и для технологов, работающих в области изучения процессов на границе раздела фаз твердое тело - жидкость.

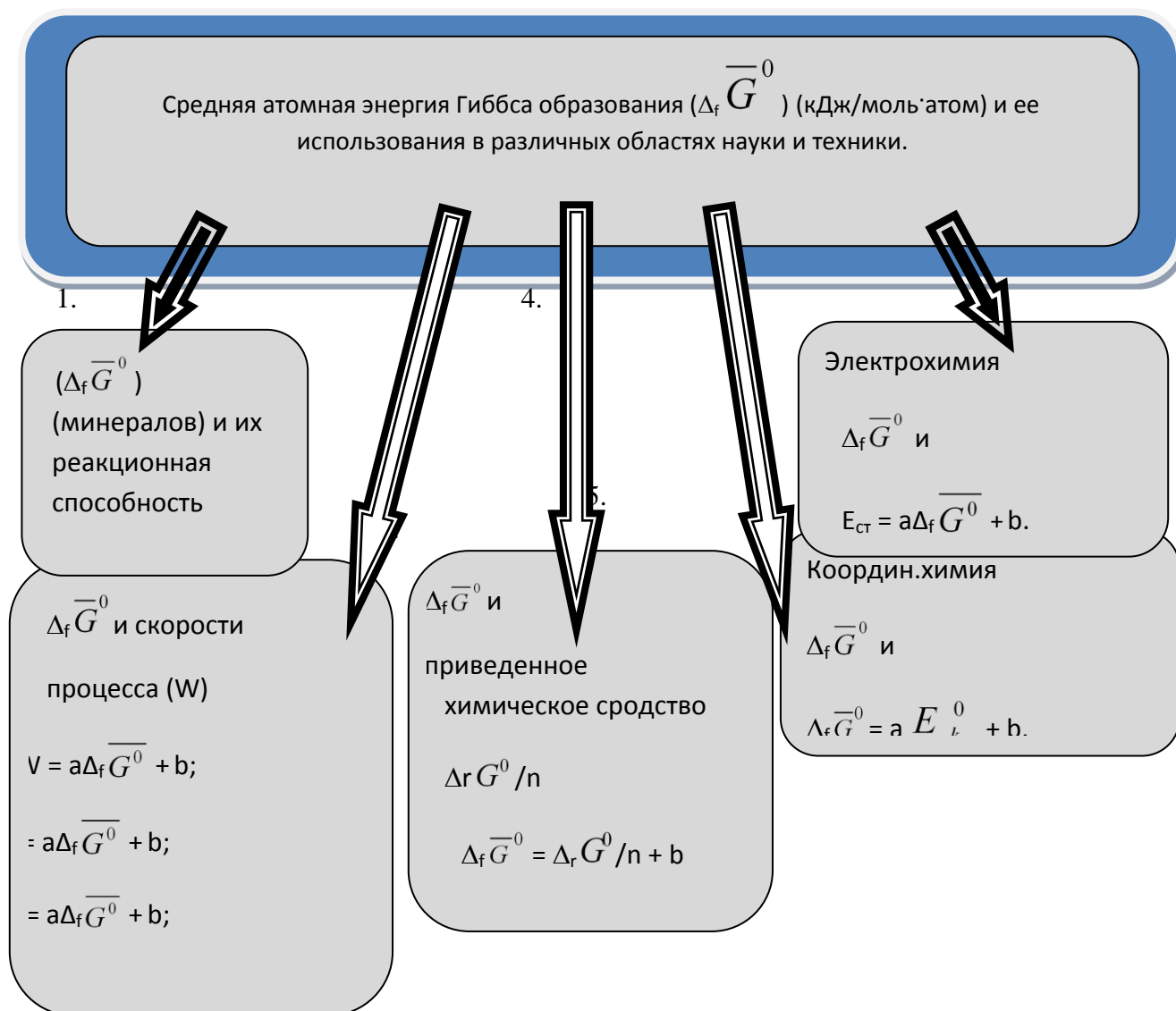
Средняя атомная энергия Гиббса образования твердых веществ (минералов)  $\Delta_f \bar{G}^0$  получила мировое признание ведущими учеными мира, в числе которых лауреат Нобелевской премии И. Пригожин (Бельгия), профессор Leff Leigh (Англия), профессор Олег Фиговский (Израиль), Фатхи Хабаши (Канада), заслуженный профессор Гилберт И. Майнс (США), академики АНССР Н.М. Жаворонков, В.И. Спицын, Г.А.Крестов и другие. Показано, подтверждено и принято, что средняя атомная энергия Гиббса уже является одним из фундаментальных понятий, стоящих в одном ряду с другими термодинамическими характеристиками. С использованием среднеатомной энергии Гиббса образования установлены многие ранее неизвестные закономерности [1-7]. Величина  $\Delta_f \bar{G}^0$  (кДж/моль·атом) представляет собой именно «среднюю» величину, статически усредняющую термодинамическую индивидуальность различных атомов.

Осуществлен качественный и количественный прогноз различия реакционной способности для минералов металлов стратегического назначения Be, Cu, Zn, Pb, Sb, Bi, Ag, Se, Te, W, Mo, Re, U, где их реакционная способность симбатно изменяется с изменением величины  $\Delta_f \bar{G}^0$  по отношению к данному реагенту без проведения эксперимента, впоследствии подтвержденным многочисленными экспериментальными кинетическими характеристиками (W, K, E<sub>a</sub>) (Схема 1, пункт 1) [1-7]. Отсюда первое положение гласит, что "реакционная способность минерала зависит не только от природы составляющих атомов (правило аддитивности), но и от структурных единиц твердых веществ, которые включают в себя различные количества неодинаковых атомов и различные типы связи".

Основное достоинство и преимущества предлагаемого принципа прогнозирования, заключается, во-первых, в том, что он дает возможность вводить корректировку прогнозов по мере поступления новых данных об объекте прогнозирования, тем самым обеспечивая непрерывность прогнозирования, во-вторых, несомненен значительный экономический эффект от использования предлагаемого метода прогноза, который обусловлен осуществлением технологических разработок в значительно более короткие сроки по сравнению с ранее применяемыми эмпирическими методами.

Как показывают приведенные примеры (некоторые из многочисленных имеющихся) по сопоставлению опыта и прогноза (без проведения эксперимента), величины средней

атомной энергии Гиббса, в первом приближении, служат мерой качественной и количественной оценки реакционной способности конкурирующих минералов по отношению к действию реагентов, по ним можно качественно прогнозировать последовательность перехода минералов в раствор при их обработке одинаковыми растворителями.



Следует отметить, что аналогичные термодинамические ряды составлены на основе сопоставления средней атомной энергии Гиббса образования для различных классов соединений (в пределах однотипных соединений): оксидов, силикатов, карбонатов [1-4], фосфатов (проф. Куанышева Г.С.), боратов (проф. Танашева М.Р.), сульфосоли (Оксенгоит, Москва), полупроводниковые материалы, (Кокозей, Украина; Мажибаев А., Казахстан), селениды и теллуриды (проф. Амирханова Ш, Караганда). Из этого вытекает важное второе положение: "рост абсолютных значений средней атомной энергии Гиббса в ряду минералов-аналогов свидетельствует об уменьшении их реакционной способности".

Надежность и точность любого теоретического прогноза подтверждается экспериментально. Экспериментальная проверка подтвердила правомерность данного прогноза. В то же время ряд реакционной способности, составленный на основе сравнения величин средней атомной энергии Гиббса образования, позволяет качественно прогнозировать последовательность растворения минералов-аналогов в тех или других растворителях, не проводя трудоемких экспериментов. В дальнейшем количественная оценка реакционной способности вышеприведенных минералов различных металлов

(бериллия, окисленных соединений меди, висмута, цинка, свинца и т.д.) давалась по величинам констант скорости, удельной скорости растворения, найденным с учетом изменения поверхности в процессе их растворения с относительно монодисперсными частицами крупностью  $-0,104 + 0,074$  мм.

Именно данные о различии в скоростях растворения веществ в различных растворителях являются важнейшим ориентиром в выборе оптимальных условий их избирательного растворения или разделения. Но самое уникальное свойство средней атомной энергии Гиббса образования, в отличие от других термодинамических величин, это то, что она хорошо коррелирует со скоростью процесса и позволяет определить скорость неизученных реакций в пределах однотипных реакций. Тем более, что при изучении связи  $\lg W - \Delta_f \bar{G}^0$  линейная корреляционная зависимость получена именно при использовании значений  $\Delta_f \bar{G}^0$ , выраженных в кДж/моль атом. На основе установленной функциональной связи между средней атомной энергии Гиббса образования твердых веществ и кинетическими характеристиками нами впервые получен ряд новых эмпирических соотношений для процессов, протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость (подтвержденные на практике):

$$\lg W = a\Delta_f \bar{G}^0 + b; \lg K = a\Delta_f \bar{G}^0 + b; E_a = a\Delta_f \bar{G}^0 + b; \lg K = aE_{ct} + b;$$

$$\lg W = a\Delta_f \bar{G}^0 + b, \Delta_f \bar{G}^0 = a\Delta_f \bar{G}^0 + b \text{ (Схема1, пункт 2)}$$

Вышеуказанные эмпирические соотношения позволяют осуществить прогноз скорости неизученных конкурирующих реакции в пределах однотипных реакций.

Установленная взаимосвязь между  $\Delta_f \bar{G}^0$  и различными кинетическими характеристиками привели в установлению новой закономерности. За это международная ассоциация авторов научных открытий выдала автору данной статьи диплом №238 открытие от 7 октября 2003г.

Сущность открытия состоит в том, что введение новой величины - средней атомной энергии Гиббса образования (определенной как стандартная энергия Гиббса образования  $\Delta_f \bar{G}^0$  из простых веществ, деленная на число n всех атомов вещества) позволило обнаружить неизвестную ранее закономерность: скорость растворения минералов в различных комплексообразующих реагентах и окислителях возрастает с уменьшением их средней атомной энергии Гиббса образования (четвертое положение).

Как показано выше, в нашем случае именно отнесение энергии Гиббса образования минералов к одному атому структурной единице, как оказалось эффективной, надежной величиной в реальных условиях, чем та же величина, отнесенная ко всей структурной единице или брутто - формуле. В последнем случае имеется в виду мольная термодинамическая функция  $\Delta_f \bar{G}^0$  (кДж/моль).

Здесь, по моему мнению, проявляется фундаментальная закономерность для физико-химических явлений, состоящая в том, что между кинетическими и термодинамическими свойствами должна существовать детерминированная связь.

Следовательно, количественную реакционную способность твердых веществ (минералов) в данном растворителе можно прогнозировать по изменениям средней атомной энергии Гиббса образования минералов  $\Delta_f \bar{G}^0$ , даже не определяя скорость процесса в тех случаях, когда затруднительно определение скорости процесса из-за сложности протекающие на границе раздела твердое тело –жидкость или из-за отсутствия мономинеральных образцов. Тем более из эмпирического соотношения

$$\ln \frac{W_2}{W_1} = a(\Delta_f \bar{G}_2^0 - \Delta_f \bar{G}_1^0) \quad \text{видно, что различия в скоростях растворения двух}$$

выбранных минералов определяются разностью их среднеатомных энергии Гиббса образования  $\Delta_f \bar{G}^0$ .

Следует отметить, что  $\Delta_f \bar{G}^0$  также хорошо коррелирует с энтропией активации.

В целом, в условиях растворения за счет изменения скорости перехода частиц с поверхности твердого тела в раствор в зависимости от продолжительности опыта происходит возрастание энтропии даже при комнатной температуре. Изменение энтропии при растворении твердого вещества зависит от свойств минерала и растворителя. Каждый атом обладает кинетической энергией, и поэтому распространение атомов в реакционной системе приводит к распространению энергии. Из этого следует, что средняя атомная энергия Гиббса образования минералов зависит от числа частиц и, следовательно, существенную роль должна играть энтропийная составляющая. Однако определение энтропии в такой сложной системе, когда процесс протекает на границе раздела твердое тело-жидкость, весьма затруднительно, также как и определение теплоемкости. В этом случае корректно использовать энтропию активации [1-3].

Как показали экспериментальные данные, величины энтропии активации ( $\Delta S^\ddagger$ ) процесса окисления, например, в растворах хлорида железа, нитрита натрия, хлорноватистой кислоты в солянокислой среде имеют отрицательное значение. Причем отрицательные значения энтропии активации растут при переходе от халькозина к халькопириту в ряду  $\text{Cu}_2\text{S}$  (ромб.)  $>$   $\text{Cu}_2\text{S}$  (гекс.)  $>$   $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$   $>$   $\text{CuFeS}_2$  в растворах хлорида железа, нитрита натрия и также в ряду  $\text{Bi}_2\text{S}_3$   $>$   $\text{FeAsS}$   $>$   $\text{CuFeS}_2$   $>$   $\text{FeS}_2$  в хлорноватистой кислоте в солянокислых растворах. Таких примеров много.

Такое увеличение отрицательных значений  $\Delta S^\ddagger$  в указанных рядах минералов на основе сопоставления средней атомной энергии Гиббса образования приводит к уменьшению скорости процесса окисления этих сульфидов и понижению реакционной способности. Этот факт, установленный на основе экспериментальных данных взаимодействия минералов с окислителями и комплексообразующими лигандами, указывает на наличие взаимосвязи, с одной стороны, между  $\Delta S^\ddagger$  и скоростью взаимодействия, а с другой стороны, между  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta_f \bar{G}^0$ , и, следовательно, между  $\lg W$  и  $\Delta_f \bar{G}^0$ . Главное достоинство средней атомной энергии Гиббса образования состоит в том, что она сама учитывает влияние структурных факторов. Скорость реакции также зависит от числа частиц, участвующих в акте взаимодействия. Следовательно, должна наблюдаться и определенная причинно-следственная связь между двумя характеристиками, зависящими от числа частиц: средней атомной энергии Гиббса образования и скоростью процесса растворения. Характер же этой зависимости выяснен нами экспериментально [1-7].

Таким образом, в рамках теории активированного комплекса удается установить связь между ( $\lg W$ ) скоростью химической реакции и такой термодинамической характеристикой как, энтропия активации  $\lg W = a\Delta_f \bar{G}^0 + b$ , также  $\Delta_f \bar{G}^0$  минералов в пределах однотипных реакции  $\Delta_f \bar{G}^0 = a\Delta_f \bar{G}^0 + b$  (схема 1, пункт 2). Поэтому средняя атомная энергия Гиббса, относящаяся к одному атому, правильно отражает внутреннюю природу веществ.

Так, использование установленной закономерности позволило разработать способы последовательного селективного растворения меди, золота, серебра, бериллия, вольфрама, рения, свинца, цинка, висмута из руд и продуктов их переработки, защищенных авторскими свидетельствами СССР.

Изложенный принцип качественного и количественного прогнозирования химической активности твердых веществ на основе сравнения  $\Delta_f \bar{G}^0$  подтвержден на примере целого ряда классов соединений как учениками, так и другими исследователями. Из этого следует, что средняя атомная энергия Гиббса образования твердых веществ носит универсальный характер, в отличие от других термодинамических характеристик.

С использованием теоретической концепции автора, разработаны и внедрены в промышленность эффективные технологии с значительным технологическим эффектом на предприятиях ПК и цветной металлургии СССР и РК.

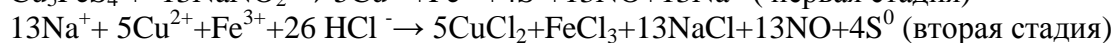
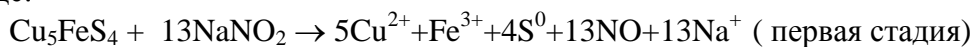
Приведенное химическое средство и средняя атомная энергия Гиббса образования твердых веществ

Необходимо отметить, что когда процесс протекает на границе раздела твердое тело-жидкость, т. е. между растворяющим реагентом и минералом, изменение термодинамических и кинетических характеристик связано в основном с изменением состояния растворителя и минерала, т.е. количественная характеристика структурных изменений связана с энергетическими затратами. Для данного процесса использование суммарного значения  $\Delta_r G^0$  не корректно, так как во многих случаях происходит незакономерное изменение в значениях  $\Delta_r G^0$  в зависимости от взаимодействующих компонентов и оно указывает только направление процесса. Это связано с тем, что в процессе растворения твердого вещества (минерала) в данном растворяющем реагенте происходят два процесса:

1. разрушение кристаллической решетки минерала под действием растворяющего реагента;

2. связывание освобожденных свободных ионов металлов из твердой фазы минералов в раствор с анионами, с образованием солей, либо с лигандами, с образованием комплексных соединений, за счет уменьшения активности ионов металлов в растворе.

Например, рассмотрим взаимодействие борнита с нитритом натрия в солянокислой среде:



Эти два процесса я охарактеризовал энергиями взаимодействия минералов с растворяющим реагентом. Таким образом, по моему мнению, суммарное изменение энергии взаимодействия твердого вещества с растворяющим реагентом  $\Delta_r G^0$  состоит из двух энергий:

- энергия разрушения кристаллической решетки минералов под действием растворяющего реагента  $\Delta_r G^0$ :  $\Delta_r G^0 = \Delta_r G^0_I + \Delta_r G^0_{II}$

- энергия связывания  $\Delta_r G^0_{II}$  ионов, перешедших из твердой фазы в раствор.

Из этого соотношения вытекают четыре новых положения:

1) Соотношение  $\Delta_r G^0 = \Delta_r G^0_I + \Delta_r G^0_{II}$  указывает на перераспределение вышеназванных энергий при взаимодействии минералов с растворяющими реагентами;

2) Суммарная энергия реакции ( $\Delta_r G^0$ ) позволяет оценить неравноценность термодинамической энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителя  $\Delta_r G^0_I$  и энергии связывания свободных ионов металлов  $\Delta_r G^0_{II}$ , перешедших из твердой фазы с анионами и лигандами в виде солей или комплексов, соответственно;

3) Значение  $\Delta_r G^0_I$  объясняет физический смысл необратимости термодинамического процесса, протекающего на границе раздела твердое тело – жидкость.

4) Значение  $\Delta_r G^0_I$  фактически характеризует меру интенсивности затраты энергии для разрушения кристаллической решетки твердого вещества под действием растворителя в зависимости от природы минерала и растворителя. Второй энергией  $\Delta_r G^0_{II}$  можно пренебречь, поскольку нашей основной задачей является прогноз эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов при переработке минерального сырья.

В этом случае, если использовать приведенное значение химического сродства  $\Delta_r G^0_I = \Delta_r G^0/n$ , то можно ожидать закономерное изменение энергии в условиях растворения (окисления) минералов в различных растворяющих реагентах (окислителях), если рассматриваемые реакции однотипны по химизму изучаемого процесса.

Придавая новое качество (свойство) химическому сродству, т.е. изменению энергии Гиббса химической реакции ( $\Delta_r G^0$ ), мною предложена приведенная величина  $\Delta_r G^0/n$  с целью прогноза выбора эффективно действующих реагентов для вскрытия труднорастворимых минералов, а также для прогноза последовательности прохождения конкурирующих

реакций, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость.

Как осуществить такой прогноз? Такой прогноз возможен только в том случае, если используется не суммарное значение  $\Delta_r G^0$ , а величина энергии разрушения кристаллической решетки взаимодействия сульфидов с окислителями  $\Delta_r G_1^0$  в сочетании с комплексообразующими реагентами, или отдельно комплексообразующих реагентов, где  $n$  в случае использования окислителей - число электронов, показывающих расход окислителей для разрушения 1 моль минерала. Если в качестве растворяющего реагента используются лиганды, то  $n$  характеризует число лигандов (при одинаковом составе комплексного соединения), необходимое для разрушения 1 моля минерала [8].

Методология нахождения значения  $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G^0 / n$  для прогноза эффективно действующего реагента при вскрытии труднорастворимых природных сульфидов (минералов) в условиях переработки минерального сырья заключается в том, что берется один минерал и множество различных растворяющих реагентов (окислители и лиганды) и затем рассчитывается изменение суммарной энергии Гиббса химической реакции взаимодействия одного данного минерала с различными реагентами  $\Delta_r G^0$ .

Затем для прогноза эффективно действующих окислителей в сочетании с лигандом составляется уравнение по ионно-электронному методу с учетом общего числа окисляющихся и восстанавливающихся атомов, входящих в формулу данного минерала (сульфида). Определяются нужные количества электронов, эквивалентных расходу окислителя в молях для разрушения одного моля сульфида, исходя из электронного баланса.

После этого рассчитываются энергии разрушения кристаллической решетки минерала под действием растворителя  $\Delta_r G_1^0$ , делением значения суммарной энергии химической реакции  $\Delta_r G^0$  на нужные количества электронов, эквивалентных расходу окислителя в молях исходя из электронного баланса, для разрушения одного моля минерала (сульфида)  $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G^0 / n$ . На основании сравнения приведенного значения химического сродства  $\Delta_r G^0 / n$  реакции взаимодействия минералов (сульфидов) с окислителями или лигандами составляется термодинамический ряд растворителей (“силы” окислителей или активности лигандов). Чем более отрицательные значения будут принимать  $\Delta_r G^0 / n$ , тем, соответственно, выше активность действующих реагентов.

Надежность и точность любого теоретического прогноза подтверждается экспериментально. Данный прогноз эффективности действия растворяющих реагентов при вскрытии труднорастворимых минералов на основе теоретического расчета  $\Delta_r G^0 / n$  подтвержден по экспериментальным значениям стационарного потенциала системы «окислитель- электролит – электрод» и кинетическим данными, полученными опытным путем [8,9].

Также можно осуществить прогноз последовательного прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость с использованием приведенного значения химического сродства  $\Delta_r G^0 / n$  [8,9].

Методология нахождения приведенного значения химического сродства  $\Delta_r G^0 / n$  для прогноза последовательности прохождения реакции и одновременно для прогноза различия реакционной способности минералов по отношению к данному реагенту заключается в том, что в этом случае исследуются взаимодействия уже различных минералов по отношению только к одному растворяющему реагенту. Затем рассчитываются также величины энергии разрушения кристаллической решетки минералов по отношению к данному реагенту  $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G^0 / n$ . Результаты рассчитанных значений  $\Delta_r G^0 / n$  для многих минералов в различных растворяющих реагентах показали, что различия реакционной способности твердых веществ (минералов) в каком-то данном растворителе можно прогнозировать по изменениям  $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G^0 / n$  химической реакции, если известны все продукты реакции.

Если судить по величинам  $\Delta_r G^0 / n$ , для сульфидов меди наиболее эффективными окислителями являются  $\text{NaNO}_2 < \text{KClO}_3 < \text{NaOCl} < \text{Ca(OCl)}_2$ . В этом случае изменение энергии разрушения кристаллической решетки минерала зависит только от природы окислителей характеризующие интенсивность силы окислителей.

Критерием верности разработанных принципов прогнозирования последовательности растворения вышеуказанных сульфидов меди, высказанных на основе прогноза выявленных термодинамических и кинетических закономерностей, служит и в этом случае эксперимент. Так, оказалось, что величина приведенного значения химического сродства  $\Delta_f G^0/n$  закономерно меняется при переходе от халькозина к халькопириту и ход симбатен изменению кинетического параметра  $W$ , найденного в результате проведения эксперимента. При сравнении «силы окислителей», ранее установленных на основе сравнения приведенного значения химического сродства  $\Delta_f G^0/n$ , был составлен такой ряд:  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 > \text{Na}(\text{OCl})_2 > \text{KClO}_3 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{FeCl}_3$ . Из этого ряда нами использованы только окислители  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ,  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ , наиболее выгодные как в экономическом плане, так и в экологическом отношении. Таких примеров много. Как видно из данных  $\Delta_f G^0/n$  и  $W$ , с увеличением силы окислителей в ряду  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 > \text{NaNO}_2 > \text{FeCl}_3$  уменьшается также величина  $\Delta_f G^0/n$ . В системе окислитель ( $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) – сульфид меди – вода при сравнении удельных скоростей показано, что реакционная способность исследованных сульфидов уменьшается в ряду:  $\text{Cu}_2\text{S} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{Cu}_3\text{FeS}_3 > \text{CuS} > \text{CuFeS}_2$  [8,9].

Очень интересно то, что составленная на основе сопоставления удельной скорости последовательность окисления халькозина, борнита, ковеллина, халькопирита в растворе гипохлорита кальция в вертикальном положении согласуется с ходом изменения величины приведенного значения химического сродства  $\Delta_f G^0/n$ , а также с ходом изменения величины средней атомной энергии Гиббса образования сульфидов  $\Delta_f G^0$ , в то время как сопоставление в горизонтальном положении удельной скорости окисления и приведенной величины химического сродства подтверждается рядом «силы окислителей», составленным на основе стационарного потенциала в ряду  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 > \text{NaNO}_2 > \text{FeCl}_3$ . Таких примеров много [8,9].

Показано, что с увеличением скорости окисления сульфидов меди окислителями ряда  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ - $\text{NaNO}_2$ - $\text{FeCl}_3$  закономерно уменьшаются отрицательные значения приведенного химического сродства. Такое интересное соответствие термодинамики и кинетики позволяет получить новое полуэмпирическое соотношение  $\lg W = a - \Delta_f G^0/n + b$ , где наблюдается симбатное изменение значение как  $\Delta_f G^0$  и  $\Delta_f G^0/n$  с изменением скорости процесса. Это соотношение указывает на то, что, зная величину  $\Delta_f G^0/n$ , можно экспериментально не определять скорость процесса, если определение значения  $W$  весьма затруднительно из-за сложности протекающих процессов либо из-за отсутствия мономинеральных образцов минералов.

Таким образом, термодинамический анализ на примере процесса окисления вышеуказанных сульфидов меди в изученных окислителях  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  в солянокислой среде показал, что по величине  $\Delta_f G^0/n$  пересчете на 1 моль сульфида удается осуществить количественный прогноз эффективности пригодности тех или других окислителей для вскрытия вышеперечисленных термодинамически устойчивых сульфидов.

Количественная оценка реакционной способности вышеуказанных минералов подтвердилась по величинам констант скорости (порядок реакции почти равен единице), удельной скорости, найденных в кинетическом режиме с учетом изменения поверхности в процессе их растворения с монодисперсными частицами крупностью  $-0,104+0,074\text{мм}$ .

Научное и практическое значение данного факта, заключающегося в разработке общих принципов прогнозирования, состоит в том, что он дает возможность научно обоснованно вести поиск оптимальных условий избирательного растворения минералов из минерального сырья в тех или иных растворителях, и находить пути целенаправленного изменения свойств минералов (твердых веществ) с наименьшими затратами времени.

Из вышесказанного следует заключить, что средняя атомная энергия Гиббса образование минералов  $-\Delta_f \bar{G}^0$  и химическое сродство  $\Delta_f G^0/n$  всегда будут иметь тот же знак, что и скорость процесса, иначе говоря, последовательность изменения  $\Delta_f G^0/n$  будет совпадать с последовательностью изменения скорости процесса, тем более что нами ранее установлено новое эмпирическое соотношение между  $\lg W = a\Delta_f \bar{G}^0 + b$ , то между  $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $\Delta_f$

$G^0/n$  также существует взаимосвязь  $\Delta_f \bar{G}^0 = a\Delta_r G^0/n + b$ . Следовательно, количественную реакционную способность твердых веществ (минералов) в данном растворителе можно прогнозировать по изменениям приведенной величины энергии Гиббса химической реакции, даже не определяя скорость процесса. Наблюдаем аналогичное понижение реакционной способности в ряду указанных минералов меди, как в случае при сопоставлении  $\Delta_f \bar{G}^0$ .

Как показано выше, действительно, надежность нашего прогноза на основе  $\Delta_r G^0/n$  подтвердилась экспериментально на основе сравнения кинетических данных, т.е. изменение величины  $\Delta_r G^0/n$  симбатно изменению кинетических параметров  $W$ .

Таким образом, введение  $\Delta_r G^0/n$  позволило обнаружить четкую закономерность изменения энергетических затрат, связанных с изменением реакционной способности минералов и растворителей в условиях их взаимодействия на границе раздела твердое тело – жидкость. Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что реакционная способность твердых веществ (минералов) изменяется симбатно (т.е. параллельно в одном направлении) с изменением приведенного значения энергии Гиббса взаимодействия минерала с окислителями и лигандами. Следовательно, приведенная величина изменения взаимодействия минералов с растворяющими реагентами  $\Delta_r G^0/n$  - очень важный фактор, позволяющий осуществить прогноз не только различия реакционной способности минералов по отношению к данному реагенту, но и прогноз последовательности прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело – жидкость. Также мы использовали приведенную величину  $\Delta_r G^0/n$  также для прогноза выбора эффективно действующих реагентов (окислителей) для вскрытия минералов урана [10].

Так, сравнивая значения  $\Delta_r G^0/n$  реакций взаимодействия уранинита и настурана с окислителями наблюдаем закономерное изменение при переходе от окислителя  $\text{CuCl}_2$  к  $\text{KMnO}_4$ . На основании возрастания величины  $\Delta_r G^0/n$  можно составить термодинамический ряд по закономерному увеличению “силы окислителей” в ряду:  $\text{CuCl}_2 < \text{FeCl}_3 < \text{NaNO}_2 < \text{NaOCl} < \text{H}_2\text{O}_2 < \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7 < \text{KClO}_3 < \text{Ca}(\text{OCl})_2 < \text{KMnO}_4$ . Закономерное увеличение химической активности окислителей в зависимости от величины приведенного значения энергии Гиббса химической реакции  $\Delta_r G^0/n$ , протекающих на границе твердое тело – жидкость можно расположить следующий термодинамический ряд:  $\text{CuCl}_2 < \text{FeCl}_3 < \text{NaNO}_2 < \text{NaOCl} < \text{H}_2\text{O}_2 < \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7 < \text{KClO}_3 < \text{Ca}(\text{OCl})_2 < \text{KMnO}_4$ .

Следовательно, эффективно действующих реагентов для вскрытия  $\text{UO}_2$  и  $\text{U}_3\text{O}_8$  надо искать среди таких окислителей, как  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ . Использование пероксида водорода не практично, так как в водном растворе он быстро разлагается. Подобных примеров много. В этом случае изменения  $\Delta_r G^0/n$  зависит только от природы окислителей, характеризующих интенсивность силы окислителей. Фактически по величине  $\Delta_r G^0/n$  наблюдаем аналогичное понижение реакционной способности в ряду указанных минералов урана:  $[\text{USiO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{UO}_2\text{CO}_3 > \text{UO}_3 > \text{UTi}_2\text{O}_6 > (\text{U}_3\text{O}_8) > \text{UO}_2$  как и в случае при сопоставлении средней атомной энергии Гиббса образования тех же минералов  $\Delta_f \bar{G}^0$ . Из этого следует, что ход изменения средней атомной энергии Гиббса образования минералов  $\Delta_f \bar{G}^0$  и ход изменения энергии Гиббса растворения их в соответствующих растворителях (окислителях, лигандах)  $\Delta_r G^0/n$  совпадают.

Таким образом, мы впервые обнаружили факт соответствия  $\Delta_r G^0/n$  и  $\Delta_f \bar{G}^0$  при изучении взаимодействия минералов меди, бериллия, сурьмы, свинца, висмута, цинка, свинца, сурьмы урана, вольфрама и др. в различных растворителях. Из курса физической химии известно, что  $\Delta_r G^0$  и  $\Delta_r G^0/n$  не тождественны, эти величины в курсе физической химии не рассматриваются. Эти два параметра характеризуют различные свойства системы: первый - суммарная энергия реакции (процесс растворения или окисления), а второй – общая энергия процесса образования веществ из простых. Наблюдаемый факт соответствия между



$\Delta_f \bar{G}^0$  и  $\Delta_r G^0/n$  процессов растворения (окисления) минералов различных реагентах нашел свое объяснение [1-3]. Впервые обнаруженные факты соответствия  $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $\Delta_r G^0/n$  указывает на правомерность сопоставимости термодинамических процессов образования и растворения (окисления) в пределах одностипных реакций « $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $\Delta_r G^0/n$ ».

Установленный факт соответствия  $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $\Delta_r G^0/n$  на многочисленных примерах сульфидов и минералов меди, бериллия, висмута, железосодержащих сульфидов имеет важное прикладное значение для предсказания последовательности протекания конкурирующих процессов в пределах одностипных реакций, когда строго количественная оценка термодинамических характеристик процессов растворения в частности  $\Delta_r G^0/n$  бывает зачастую невозможна из-за неопределенности состава продуктов реакции [1-3].

Это дает право сделать заключение о том, что «в пределах одностипных реакций для качественного прогнозирования последовательности растворения (окисления) в данном выбранном реагенте минералов, относящихся к одному классу, достаточно сопоставить стандартные значения их средней атомной энергии Гиббса образования» (третье положение).

Новизна и оригинальность данного исследования заключается в том, что к настоящему времени в мире не существует таких общих научных принципов управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело – жидкость.

Введение новой энергии разрушения кристаллической решетки твердого вещества (минерал) под действием растворяющих реагентов (окислителей, лигандов)  $\Delta_r G^0/n$  позволило обнаружить отчетливую закономерность: эффективность действия растворяющего реагента и последовательность прохождения конкурирующих реакций, протекающих на границе раздела твердое тело- жидкость, которая закономерно меняется в зависимости от  $\Delta_r G^0/n$ . Практическое значение заключается в том, что оно дает возможность научно обоснованно вести поиск эффективно действующих реагентов для вскрытия минералов урана из минерального сырья и оптимальных условий избирательного растворения минералов урана в тех или других растворителях, что весьма важно для нужд производства. Без таких прогнозов значительно затруднено осуществление переработки минерального сырья, особенно бедного и сложного по вещественному составу. Обычно считается, что значения физико-химических характеристик твердых комплексов несопоставимы с теми же характеристиками, полученными в результате исследования соединений в растворах. Однако

из полученных нами результатов следует, что между величинами  $\Delta_f \bar{G}^0$  и  $E_k^O$  существует соответствие, выражающееся в одинаковом составе комплексов как в растворе, так и в твердом виде. Нами выявлена взаимосвязь средней энергии координационной связи и средней атомной энергии Гиббса образования унитиолатных комплексов различных металлов. Установление такой закономерности позволило получить новое эмпирическое соотношение:  $\Delta_f \bar{G}^0 = a E_k^O + b$  (схема 1, п.5).

Это соотношения полезно для создания основы энергетической теории в области термодинамики координационных соединений. (данное соотношение получено совместно с проф. А. Нухулы).

Электрохимические процессы, протекающие на границе раздела поверхностей сульфид-растворяющий реагент, будет тем интенсивнее, чем больше разность стационарных электродных потенциалов присутствующих совместно и контактирующих сульфидов, и чем выше электропроводность взаимодействующих твердых фаз. При этом громадную роль играет экспериментально найденная величина стационарного потенциала систем сульфид-электролит – электрод. Так, изучение взаимосвязи между стационарным электродным потенциалом системы сульфид-электролит –электрод и средней атомной энергии Гиббса образования сульфидов привели к выявлению новой функциональной связи

$E_{ст} - \Delta_f \overline{G}^0$  (коэффициент корреляции “r”=0,99) (схема 1, п.4).

Здесь проявляется взаимосвязь между стационарным потенциалом и среднеатомной энергией Гиббса образования. На основе установленной зависимости между  $E_{ст} = \Delta_f \overline{G}^0$  получено в первый раз новое эмпирическое соотношение :  $E_{ст} = a\Delta_f \overline{G}^0 + b$ ;  $\lg W = aE_{ст} + b$ . Данное соотношение полезно при изучении систем сульфид-электролит –токоотвод в области электрохимии.

Таким образом, с использованием средней атомной энергии Гиббса образования установлены многие ранее неизвестные закономерности, не характерные другим термодинамическим величинам. Это подчеркивает уникальные свойства вновь введенной термодинамической величины - средней атомной энергии Гиббса образования.

### Литература

Оспанов Х.К. Теория управления физико-химическими процессами, протекающими на границе раздела твердое тело- жидкость (под ред. академика Харитонов Ю.Я. (Москва)- Алматы: Комплекс. - 2008.-177 с.

1. Термодинамика и кинетика гетерогенных (неравновесных) химических процессов / Уч. пособие. Издание 3-е, перераб. и доп. под ред. академика Харитонов Ю.Я. (Москва)Алматы: Комплекс. -2006. – 328с.

2. Kh.K. Ospanov Physical and Chemical foundations for selective dissolution of minerals. - London: Flint River, 2004. – 175 p.

3. Оспанов Х.К. Физико-химические основы избирательного растворения минералов. - М.: Недра. 1993. - 175 с.

4. Диплом №283 на открытие “Закономерность изменения скорости растворения труднорастворимых минералов в комплексобразующих растворах и окислительных средах”, 2003 г., серебряная медаль (Х.К. Оспанов).

5. Диплом №255 на открытие “Закономерность изменения интенсивности гальванического действия между сульфидами в комплексобразующих реагентах”, 2004 г., золотая медаль (Х.К. Оспанов).

6. Диплом №373 на открытие “Закономерность изменений эффективности действия растворяющих реагентов и последовательности прохождения конкурирующих реакций протекающих на границе раздела твердое тело-жидкость” , 2009 г., золотая медаль (Х.К. Оспанов).

## ОРТАША АТОМДЫҚ ГИББС ЭНЕРГИЯСЫ-БІРЕГЕЙ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ШАМА

**Х.Қ. Оспанов**

*$\Delta_f \overline{G}^0$  -түзілудің орташа атомдық Гиббс энергиясы атты жаңа термодинамикалық шама ұсынылған және оның химияның әр түрлі салаларында кең қолданылатындығы көрсетілген.*

## AVERAGE ATOMIC GIBBS ENERGY – UNIQUE THERMODYNAMIC QUANTITY

**Kh.K. Ospanov**

*The new thermodynamic quantity – average atomic Gibbs energy  $\Delta_f \overline{G}^0$  was suggested and broad spectrum of it application in different field of chemistry was shown. Using of average atomic Gibbs energy previously unknown laws were established.*