



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Н.Ю. Свечникова
С.В. Юдина

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИМ ОСНОВАМ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве практикума*

Магнитогорск
2020

Рецензенты:

кандидат технических наук,
доцент кафедры математики и естествознания,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»
А.В. Саблин

кандидат технических наук,
доцент кафедры технологий, сертификации и сервиса автомобилей,
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова»
И.В. Понурко

Свечникова Н.Ю., Юдина С.В.

Практикум по физико - химическим основам металлургических процессов
[Электронный ресурс] : практикум / Наталья Юрьевна Свечникова, Светлана Владимировна Юдина ; ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Электрон. текстовые дан. (1,06 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2020. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Практикум предназначен для выполнения лабораторных и практических работ по дисциплинам «Физико-химические основы металлургических процессов», «Физическая химия пирометаллургических процессов», «Физическая химия», «Физико-химические процессы производств», «Современные физико-химические методы исследования и анализа», «Прикладная термодинамика и кинетика». Включает краткие теоретические сведения по основным разделам дисциплин, описание лабораторных работ, методику их проведения, порядок обработки экспериментальных данных, примеры решения задач, и многовариантное домашнее расчетно-графическое задание.

Практикум предназначен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по образовательным программам (ОП) ФГОС ВО по направлениям 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология» профиль «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» и «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», 22.03.02 и 22.04.02 «Металлургия» профиль «Металлургия черных металлов» и 27.03.01 «Стандартизация и метрология» профиль «Стандартизация и сертификация».

УДК 544:669 (076.5)

© Свечникова Н.Ю., Юдина С.В., 2020

© ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова», 2020

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТАХ.....	5
1.1. Горение монооксида углерода и водорода	5
1.2. Реакция водяного газа.....	8
1.3. Горение углерода.....	9
1.4. Реакция взаимодействия углерода с его диоксидом (реакция Белла-Будуара)	10
2. ПРОЦЕССЫ ДИССОЦИАЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТОВ	12
3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ	13
3.1. Восстановление оксидов газами	14
4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ (ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ).....	17
5. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ	33
6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	37
6.1. Лабораторная работа № 1. Изучение равновесия реакции взаимодействия твердого углерода с его диоксидом.....	37
6.2. Лабораторная работа № 2. Термодинамический анализ реакции диссоциации карбоната кальция.....	44
6.3. Лабораторная работа № 3. Гравиметрическое исследование кинетики диссоциации карбоната кальция.....	50
6.4. Лабораторная работа № 4. Гравиметрическое исследование макрокинетики окисления железа	55
6.5. Лабораторная работа № 5. Определение электропроводности шлакового расплава	62
7. ДОМАШНЕЕ РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ	68
7.1. Формулировка задания	68
7.2. Пример решения задания.....	71
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	76
ПРИЛОЖЕНИЕ	77

ВВЕДЕНИЕ

Под металлургическими процессами в широком смысле понимают всю последовательность превращений, протекающих при производстве металлов из руд. Знание теоретических закономерностей этих процессов необходимо для эффективного управления технологическими процессами металлургических производств. Металлургические процессы представляют собой сложную совокупность физических явлений и физико-химических превращений, протекающих при высоких температурах.

В практикуме содержатся краткие сведения по основным разделам теоретических основ металлургического производства, выделены основные закономерности и методы термодинамического анализа процессов горения газовой фазы в металлургических агрегатах. По каждой теме имеются пояснения, рассмотрены примеры решения задач и приведены задачи для самостоятельного решения и самоподготовки. Описана методика выполнения лабораторных работ по изучению процессов диссоциации карбонатов, процессов окисления металлов, и определения электропроводности шлакового расплава, а также представлена многовариантная задача для выполнения индивидуального домашнего задания.

В практикуме приведены теоретические материалы и справочные данные термодинамических параметров, необходимые для решения задач и выполнения контрольных мероприятий; приведен библиографический список книг и учебников по курсу, который может быть использован при подготовке к защите лабораторных работ и выполнению индивидуального задания.

Практикум предназначен для обучающихся всех направлений и форм обучения, изучающих дисциплины: «Физико-химические основы металлургических процессов», «Физическая химия пирометаллургических процессов», «Физическая химия», «Физико-химические процессы производств», «Современные физико-химические методы исследования и анализа», «Прикладная термодинамика и кинетика».

1. ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТАХ

Под *горением* понимают реакции взаимодействия компонентов топлива с кислородом. В металлургических процессах в качестве топлива используют каменноугольный кокс, а также горючие газы (доменный, коксовый, генераторный и природный), пылеугольное топливо и мазут. Горючими составляющими топлив являются углерод, монооксид углерода, водород и различные углеводороды. Таким образом, химическая сторона горения топлива сводится к многочисленным реакциям взаимодействия углерода, водорода и соединений, содержащих эти элементы, с кислородом. Наиболее важное значение для металлургических процессов имеют следующие реакции:

1. Горение монооксида углерода $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)}$.

2. Горение водорода $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$.

3. Неполное горение углерода $2\text{C}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)}$.

4. Полное горение углерода $\text{C}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)}$.

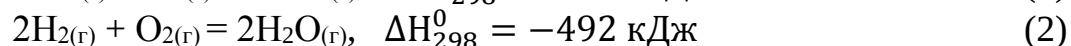
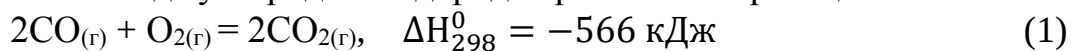
5. Реакция Белла-Будуара $\text{C}_{(т)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)}$.

6. Реакция водяного газа $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$.

Реакции 3, 5, 6 гомогенные и протекают в пределах газообразной фазы, а остальные – гетерогенные.

1.1. Горение монооксида углерода и водорода

Горение монооксида углерода и водорода протекает по реакциям:



Используя принцип Ле-Шателье можно провести качественную оценку состояния равновесия этих реакций:

1) реакции (1) и (2) экзотермические ($\Delta H < 0$), следовательно, с повышением температуры при постоянном давлении равновесие смещается влево, в сторону исходных веществ;

2) реакции (1) и (2) протекают с уменьшением числа молей газообразных веществ, поэтому повышение давления при постоянной температуре приводит к смещению равновесия вправо.

Количественную оценку равновесия рассматриваемых систем можно получить из констант равновесия реакций.

$$K_{p(1)} = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}, \quad K_{p(2)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \quad (3)$$

Состав газовой смеси обычно определяется в объемных процентах. Парциальные давления компонентов связаны с их объемными процентами соотношением:

$$p_i = \frac{(\%i) \cdot P_{\text{общ}}}{100} \quad (4)$$

где p_i – парциальное давление i -того компонента в смеси; $(\%i)$ – его концентрация в объемных процентах; $P_{\text{общ}}$ – общее давление. Тогда константы равновесия для (1) и (2) запишутся в виде:

$$K_{p(1)} = \frac{(\%CO_2)_{(\text{равн})}^2 \cdot 100}{(\%CO)_{(\text{равн})}^2 \cdot (\%O_2)_{(\text{равн})} \cdot P_{\text{общ}}} \quad (5)$$

$$K_{p(2)} = \frac{(\%H_2O)_{(\text{равн})}^2 \cdot 100}{(\%H_2)_{(\text{равн})}^2 \cdot (\%O_2)_{(\text{равн})} \cdot P_{\text{общ}}} \quad (6)$$

Из полученных уравнений можно определить равновесный состав газовых фаз при заданной температуре и давлении.

Для выяснения направления реакций в заданных условиях используют уравнение изотермы Вант-Гоффа, связывающее изменение энергии Гиббса с температурой и значениями фактических и равновесных соотношений концентраций реагирующих веществ:

$$\Delta G_T = R \cdot T \cdot (\ln \Pi_{\text{ф}} - \ln K_p) \quad (7)$$

где ΔG_T – изменение энергии Гиббса при протекании реакции, Дж; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К); T – температура, К; $\Pi_{\text{ф}}$, K_p – произведения фактических и равновесных концентраций реагирующих веществ.

Для реакции (1) и (2) уравнение Вант-Гоффа имеет следующий вид:

$$\Delta G_{T(1)} = R \cdot T \cdot \left(\ln \frac{P_{CO_2(\text{ф})}^2}{P_{CO(\text{ф})}^2 \cdot P_{O_2(\text{ф})}} - \ln \frac{P_{CO_2(\text{равн})}^2}{P_{CO(\text{равн})}^2 \cdot P_{O_2(\text{равн})}} \right) \quad (8)$$

$$\Delta G_{T(2)} = R \cdot T \cdot \left(\ln \frac{P_{H_2O(\text{ф})}^2}{P_{H_2(\text{ф})}^2 \cdot P_{O_2(\text{ф})}} - \ln \frac{P_{H_2O(\text{равн})}^2}{P_{H_2(\text{равн})}^2 \cdot P_{O_2(\text{равн})}} \right) \quad (9)$$

Как известно, самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении возможно при условии уменьшения свободной энергии $\Delta G_T < 0$, что обеспечивается неравенством $\Pi_{\text{ф}} < K_p$. Зная фактические и равновесные концентрации реагирующих веществ можно установить направление протекания рассматриваемых реакций.

Значения констант равновесия рассматриваемых реакций (1) и (2) при различных температурах можно определить по эмпирическим уравнениям:

$$\lg K_{p(1)} = \frac{29502}{T} - 9,069; \quad \lg K_{p(2)} = \frac{26320}{T} - 6,13 \quad (10)$$

Реакции (1) и (2) вплоть до температур порядка 2000 К можно считать практически необратимыми. Это означает, что при этих температурах СО и Н₂

имеют высокое химическое сродство к кислороду (*химическое сродство* – способность веществ вступать в химическое взаимодействие), а продукты реакций CO_2 и H_2O обладают большой прочностью. Стандартное химическое сродство CO и H_2 к кислороду, оценивается по изменению энергии Гиббса в стандартных условиях.

$$\Delta G_{T(1)}^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -565390 + 175,18 \cdot T = M + N \cdot T \quad (11)$$

$$\Delta G_{T(2)}^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -492230 + 108,24 \cdot T = M + N \cdot T \quad (12)$$

Коэффициенты M и N близки к средним значениям тепловых эффектов (ΔH) и изменения энтропии (ΔS) для реакций (1) и (2).

$$\Delta H^0 \approx M, \quad \Delta S^0 = -N \quad (13)$$

Рассматриваемые смеси газов CO , O_2 , CO_2 , а также H_2 , O_2 , H_2O в зависимости от их состава могут обладать по отношению к другим веществам окислительными или восстановительными свойствами. Оба эти свойства характеризуются величиной равновесного парциального давления кислорода в рассматриваемой реакции.

$$P_{\text{O}_2(1)} = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot K_{p(1)}} = \frac{1}{K_{p(1)}} \cdot \frac{(\% \text{CO}_2)_{(\text{равн})}^2}{(\% \text{CO})_{(\text{равн})}^2} \quad (14)$$

$$P_{\text{O}_2(2)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot K_{p(2)}} = \frac{1}{K_{p(2)}} \cdot \frac{(\% \text{H}_2\text{O})_{(\text{равн})}^2}{(\% \text{H}_2)_{(\text{равн})}^2} \quad (15)$$

Из соотношений (14), (15) следует, что с повышением температуры окислительная способность газовых смесей возрастает, поскольку равновесие реакций смещается влево. Окислительная способность газовой смеси увеличивается с ростом отношений CO_2 к CO и H_2O к H_2 , так как с увеличением концентрации продуктов реакции, растет их стремление к диссоциации и, следовательно, возрастает окислительная способность газовой смеси, и одновременно падает восстановительная способность.

Кислородный потенциал газовой фазы

Для оценки окислительных свойств газовой фазы сложного состава широко используется величина кислородного потенциала. Значение кислородного потенциала для кислородсодержащей газовой фазы определяется парциальным давлением кислорода и температурой. Если давление в газовой фазе равно P_{O_2} , то кислородный потенциал такой газовой фазы можно представить как разность химических потенциалов между заданным состоянием (μ_{O_2}) и стандартным состоянием с давлением кислорода $P_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Па}$ ($\mu_{\text{O}_2}^0$):

$$\pi_{\text{O}_2(\text{г.ф})} = \mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{O}_2}^0 = RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (16)$$

При постоянной температуре значение кислородного потенциала газовой фазы тем выше, чем выше давление кислорода в ней. Поэтому кислородный потенциал газовой фазы служит мерой окислительной способности газовой

фазы при различных температурах. Чем выше значение кислородного потенциала газовой смеси, тем выше ее окислительная способность.

Для газовых смесей $\text{CO} - \text{CO}_2$ и $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ значение кислородного потенциала зависит от температуры и состава смесей.

Для газовой смеси $\text{CO} - \text{CO}_2$ кислородный потенциал связан с температурой и составом зависимостью вида:

$$\pi_{0(\text{CO}/\text{CO}_2)} = \Delta G_T^0 + 2RT \ln(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) \quad (17)$$

где ΔG_T^0 – стандартное изменение свободной энергии для реакции $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$.

После подстановки численных значений для ΔG_T^0 формула для определения кислородного потенциала газовых смесей $\text{CO} - \text{CO}_2$ примет вид:

$$\pi_{0(\text{CO}/\text{CO}_2)} = -565390 + T[175,18 - 38,31 \cdot \lg(P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2})] \quad (18)$$

Аналогичным путем получим формулу для определения кислородного потенциала газовой смеси $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$:

$$\pi_{0(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})} = -492230 + T[108,24 - 38,31 \cdot \lg(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}})] \quad (19)$$

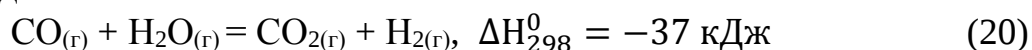
Из полученных выражений следует, что равновесный кислородный потенциал газовых смесей $\text{CO} - \text{CO}_2$ и $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ зависит от температуры и состава смеси.

1.2. Реакция водяного газа

В атмосферах металлургических агрегатов обычно присутствуют несколько газообразных веществ, способных реагировать с кислородом с образованием при этом нескольких продуктов. Такое сложное равновесие достигается лишь при одновременном достижении всех возможных в системе частных равновесий.

Для сложных газовых фаз в состоянии равновесия характерно условие общности равновесного парциального давления молекулярного кислорода и кислородного потенциала для частных равновесий, в которых участвует кислород. Одной из реакций такого типа, часто встречающейся в металлургических системах, является реакция водяного газа.

Реакция водяного газа:



Константа равновесия реакции:

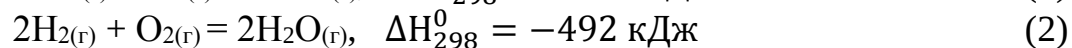
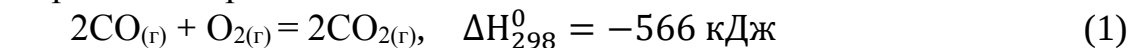
$$K_{\text{p}(20)} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (21)$$

Согласно принципу Ле-Шателье можно провести качественную оценку состояния равновесия этой реакции:

1) реакция (16) экзотермическая ($\Delta H < 0$), следовательно, с повышением температуры при постоянном давлении равновесие смещается влево, в сторону исходных веществ;

2) реакция (20) протекает без изменения числа молей газообразных веществ, поэтому давление не влияет на состояние равновесия.

Согласно следствию из Закона Гесса, уравнения реакций можно использовать как алгебраические. Реакцию водяного газа можно представить как разность реакций горения CO и H₂:



$$(20) = \frac{1}{2} ((1) - (2))$$

С тепловыми эффектами химических реакций следует выполнять те же алгебраические действия, что и с уравнениями этих реакций (следствие из закона Гесса), поэтому тепловой эффект реакции водяного газа можно определить из уравнения:

$$\Delta H_{(20)}^0 = \frac{1}{2} (\Delta H_{(1)}^0 - \Delta H_{(2)}^0) = \frac{1}{2} (-566 + 492) = -37 \text{ кДж} \quad (22)$$

Согласно следствию закона Гесса, изменение энергии Гиббса для реакции (20) равно:

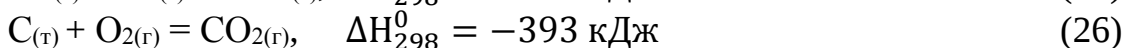
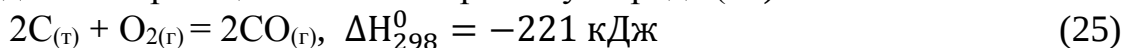
$$\Delta G_{(20)}^0 = \frac{1}{2} (\Delta G_{(1)}^0 - \Delta G_{(2)}^0) = 36600 + 33,5 \cdot T \quad (23)$$

Тогда температурная зависимость константы равновесия реакции (24) будет иметь вид:

$$\lg K_{p(20)} = \frac{1910}{T} - 1,75 \quad (24)$$

1.3. Горение углерода

Взаимодействие углерода с кислородом в зависимости от условий протекает по двум схемам: до образования CO – реакция неполного горения (25), либо до CO₂ – реакция полного горения углерода (26).



Константы равновесия для реакций (при $a_C = 1$):

$$K_{p(25)} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{O}_2} \cdot a_C^2} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{O}_2}}; \quad K_{p(26)} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2} \cdot a_C} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}} \quad (27)$$

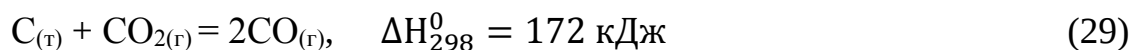
Непосредственное изучение равновесия каждой из этих реакций не представляется возможным, так как они необратимы и протекают совместно. Кроме того, параллельно с этими реакциями протекает реакция горения CO до CO₂, а также реакция Белла-Будуара.

Температурные зависимости константы равновесия реакций (25) и (26) будут иметь вид:

$$\lg K_{p(25)} = \frac{15560}{T} + 9,16; \quad \lg K_{p(26)} = \frac{20576}{T} + 0,12 \quad (28)$$

Расчет величин констант равновесия реакций (25) и (26) при различных температурах показывает, что так как процесс экзотермический, то с повышением температуры константы равновесия обеих реакций убывают. В интервале температур, характерных для металлургических процессов (500-2500 К) константы равновесия рассматриваемых реакций существенно больше единицы. Следовательно, равновесная газовая фаза в присутствии твердого углерода практически не содержит кислорода, и обе реакции практически необратимы.

1.4. Реакция взаимодействия углерода с его диоксидом (реакция Белла-Будуара)



Согласно принципу Ле-Шателье можно провести качественную оценку состояния равновесия этой реакции:

1) реакция (29) эндотермическая ($\Delta H > 0$), следовательно, с повышением температуры при постоянном давлении равновесие смещается вправо, в сторону продуктов реакции;

2) реакция (29) протекает с увеличением числа молей газообразных веществ, поэтому повышение давления при постоянной температуре приводит к смещению равновесия влево.

Константа равновесия для реакции (при $a_C = 1$):

$$K_{p(29)} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot a_C^2} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (30)$$

Численные значения константы равновесия можно найти из уравнения:

$$\lg K_{p(29)} = -\frac{8916}{T} + 9,11 \quad (31)$$

Эмпирическое уравнение для определения стандартного химического сродства CO_2 к углероду имеет вид:

$$\Delta G_{T(29)}^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = 172130 - 177,46 \cdot T \quad (32)$$

Расчет константы равновесия реакции (29) показывает, что с повышением температуры константа равновесия реакции увеличивается, то есть равновесие смещается вправо. Вблизи 1000 К (точнее при 700 С) константа равновесия равна единице, то есть в зоне умеренных температур реакция практически обратима.

В соответствии с отмеченными особенностями данной реакции можно выделить три температурных области ее протекания (рис. 1):

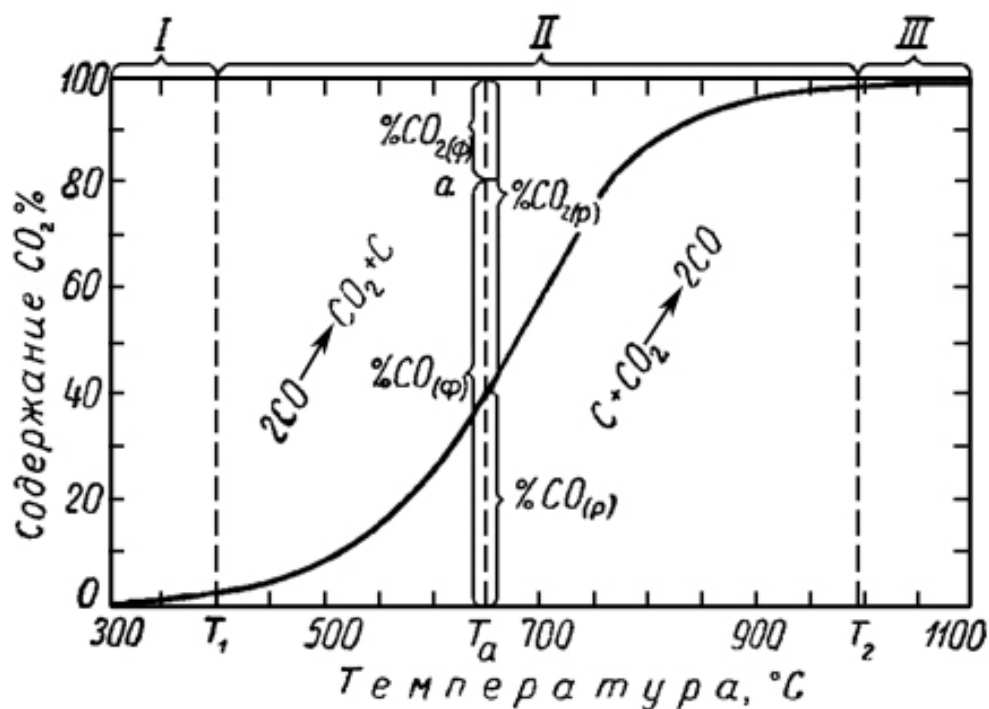


Рис. 1.1. Изобара при $p_{CO} + p_{CO_2} = 1 \text{ атм.}$ равновесного состава газа в зависимости от температуры для реакции $C + CO_2 = 2CO$

I – область низких температур ($< 400^\circ\text{C}$), ($K_{25} \ll 1$) равновесный газ содержит почти 100% CO_2 и изобара сливается с осью абсцисс. Реакция должна протекать необратимо в сторону распада оксида углерода.

II – область умеренных температур, соответствующая $400\text{—}1000^\circ\text{C}$ при $P=1 \text{ атм.}$ Константа равновесия K_{29} не слишком сильно отличается от единицы и в равновесном газе содержатся в соизмеримых концентрациях оба оксида (CO и CO_2). Реакция практически обратима.

III – область высоких температур ($> 1000^\circ\text{C}$) реакция протекает необратимо в сторону образования монооксида углерода ($K_{29} \gg 1$).

На практике часто необходимо знать равновесный состав газа. Его можно определить, если выразить константу равновесия через объемные проценты (так как газ состоит только из CO и CO_2 , то $\%CO_2 = 100 - \%CO$):

$$K_{p(29)} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{(\%CO)^2 \cdot P_{\text{общ}}}{(\%CO_2) \cdot 100} = \frac{(\%CO)^2 \cdot P_{\text{общ}}}{(100 - \%CO) \cdot 100} \quad (33)$$

Решение данного уравнения относительно CO дает ее зависимость от общего давления системы и K_{29} .

$$(\%CO) = 50 \frac{K_{p(25)}}{P_{\text{общ}}} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{P_{\text{общ}}}{K_{p(25)}}} - 1 \right] \quad (34)$$

2. ПРОЦЕССЫ ДИССОЦИИИ И ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТОВ

Термическая диссоциация карбонатов имеет место в различных технологических процессах. Так, в агломерационном, доменном и сталеплавильных процессах происходит диссоциация карбонатов кальция, магния, доломита. В технологии огнеупоров это главные процессы получения оксидов кальция и магния. При производстве цемента и керамических материалов осуществляется обжиг природных материалов, в которых присутствуют карбонатные породы. Карбонаты присутствуют в минеральной составляющей каменных углей и термически диссоциируют в камерах коксования.

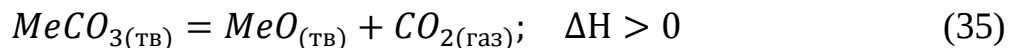
Наиболее распространенными карбонатами являются:

1) карбонат кальция (CaCO_3), составляющий основу известняка, который является основным флюсом в металлургии, а также применяется в качестве сырья для производства извести;

2) карбонат магния (MgCO_3) в виде магнезита или доломита ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) в обожженном виде применяется в качестве сырья для производства основных огнеупоров, а также для в качестве флюса для наведения шлака в сталеплавильных процессах;

3) карбонат железа (FeCO_3) является основным компонентом сидеритовых железных руд.

Карбонаты различных металлов (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3) при повышенных температурах разлагаются по схеме:



Если карбонат и оксид металла существуют в виде чистых кристаллических фаз и не образуют твердых растворов, то константа равновесия численно равна равновесному давлению CO_2 в газовой фазе:

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \quad (36)$$

Это равновесное давление CO_2 называют упругостью диссоциации карбоната или равновесным давлением диссоциации карбоната. Величина упругости диссоциации карбоната зависит от температуры и от термодинамической прочности самого карбоната. Количественной прочностью карбоната может служить величина упругости диссоциации при заданной температуре, а также изменение энергии Гиббса для реакции образования карбоната.

Реакция диссоциации карбоната возможна при условии, что значение упругости диссоциации карбоната P_{CO_2} будет больше, чем парциальное давление CO_2 в окружающей среде.

Температура, при которой упругость диссоциации карбоната становится равной парциальному давлению CO_2 в газовой фазе называется *температурой начала разложения карбоната*. Температура, при которой упругость диссоциации карбоната становится равной общему давлению в системе, называется *температурой химического кипения*.

Для расчета упругости диссоциации карбоната при различных температурах, воспользуемся зависимостью:

$$\lg P_{CO_2} = \frac{A}{T} + B \quad (37)$$

$$T_{н.р.} = \frac{A}{\lg P_{CO_2} - B} \quad (38)$$

3. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

В черной металлургии большинство металлов в природном состоянии находится в виде оксидов – это оксиды железа, марганца, хрома, кремния и другие. В связи с высокой прочностью оксидов, освобождение металлов от кислорода путем термической диссоциации в большинстве случаев не осуществимо. Эти металлы в промышленных условиях получают из руд методом восстановления, сводящимся к химическому взаимодействию между оксидом и другим веществом – *восстановителем*, имеющим большее сродство к кислороду.

В общем виде реакция между оксидом металла (MeO) и восстановителем (B) может быть описана уравнением:



Для термодинамического анализа эту реакцию можно представить в виде разности двух реакций:



Тогда, реакция (39) = (40) – (41): $MeO + B = Me + BO$.

Эта схема не отражает истинного механизма процесса и используется только для термодинамического анализа. Суммирование термодинамических функций в соответствии с законом Гесса позволяет получить следующие зависимости:

$$\Delta H^{\circ}_{(39)} = \Delta H^{\circ}_{(40)} - \Delta H^{\circ}_{(41)}; \Delta G^{\circ}_{(39)} = \Delta G^{\circ}_{(40)} - \Delta G^{\circ}_{(41)};$$

$$\lg K_{p(39)} = \lg K_{p(40)} - \lg K_{p(41)} = \lg K_{p(40)} / K_{p(41)}.$$

Поскольку константа равновесия реакций диссоциации (упрощено принимая реагирующие компоненты в конденсированном состоянии за чистые твердые вещества) прямо пропорциональна упругости диссоциации $K_p = P_{O_2}^{1/2}$, то выражение для константы равновесия реакции восстановления можно представить в виде:

$$K_p = \frac{K_{p(40)}}{K_{p(41)}} = \sqrt{\frac{P_{O_2(MeO)}}{P_{O_2(BO)}}} \quad (42)$$

где $P_{O_2(MeO)}$, $P_{O_2(BO)}$ - упругости диссоциации оксида металла и оксида восстановителя. Таким образом, константа равновесия реакции восстановления зависит от соотношения упругостей диссоциации. Чем выше упругость диссоциации оксида, т.е. чем менее он прочен, тем больше величина константы равновесия и, следовательно, тем больше равновесие сдвинуто в правую сторону – в сторону более полного восстановления оксида.

Протекание реакции восстановления металла из его оксида (39) возможно в том случае, если изменение свободной энергии этой реакции меньше нуля, т.е. $\Delta G_{(39)} < 0$. Это осуществляется тогда, когда восстановитель обладает большим сродством к кислороду, т.е. $\Delta G^o_{(40)(MeO)} > \Delta G^o_{(41)(BO)}$ или $P_{O_2(BO)} < P_{O_2(MeO)}$. При этом, чем больше разность между величинами упругостей диссоциации оксида металла и оксида восстановителя, тем больше константа равновесия реакции и тем полнее должно протекать восстановление. Если восстановитель обладает меньшим сродством к кислороду, чем металл, реакция (39) будет протекать в обратном направлении. При равенстве упругостей диссоциации по реакциям (39) и (40), $\Delta G_{(39)} = 0$, $K_{p(39)} = 1$ и система находится в состоянии равновесия.

Приведенные заключения позволяют прийти к следующим выводам:

1. Окислительно-восстановительная реакция находится в равновесии, если при данных условиях (температуре, составе растворов или газовых смесей, степени дисперсности фаз и т.д.) вещества Me и BO обладают одинаковым сродством к кислороду, т. е. упругости диссоциации их оксидов равны между собой.

2. При отсутствии равновесия эти реакции всегда протекают в направлении образования более прочного оксида.

3. В качестве восстановителя по отношению к данному оксиду может быть взят любой элемент, сродство у которого к кислороду выше, чем у рассматриваемого металла.

Так в отношении оксидов железа восстановителями могут быть C, Si, Mn, Al, Mg, Ca и другие.

В металлургии одним из наиболее распространенных и дешевых восстановителей является углерод, используемый в виде угля или кокса. Восстановительные процессы с участием углерода в качестве восстановителя называются *углетермическими* или *карботермическими*.

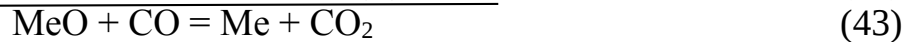
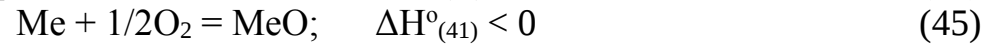
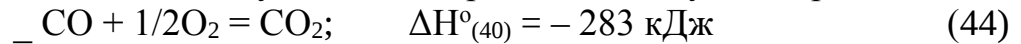
3.1. Восстановление оксидов газами

При восстановлении твердых оксидов обычно используют газообразные реагенты, которые легко проникают в поры и обеспечивают взаимодействие на наружной и внутренней поверхности кусков. В качестве газообразных восстановителей используют CO или H₂. Эти восстановительные газы получают окислением углерода при повышенных температурах (CO) или путем конверсии природного газа (CO и H₂).

3.1.1. Восстановление монооксидом углерода



Эта реакция может быть получена в виде разности следующих реакций:



Константа равновесия реакции (39) при активностях Me и MeO, равных единице, равна:

$$K_{p(43)} = \frac{K_{p(44)}}{K_{p(45)}} = \frac{(\% \text{CO}_2)}{(\% \text{CO})} \quad (46)$$

Тепловой эффект реакции (43) зависит от теплового эффекта образования оксида металла, поскольку $\Delta H^\circ_{(43)} = \Delta H^\circ_{(44)} - \Delta H^\circ_{(45)} = -282695 - \Delta H^\circ_{(45)}$, Дж.

Если реакция экзотермическая, то с повышением температуры равновесие реакции смещается в обратном направлении и $K_{p(43)}$ убывает, и наоборот. Направление процесса в заданных условиях определяется по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_{T(43)} = R \cdot T \cdot \left(\ln \frac{\% \text{CO}_{2(\text{ф})}}{\% \text{CO}_{(\text{ф})}} - \ln \frac{\% \text{CO}_{2(\text{р})}}{\% \text{CO}_{(\text{р})}} \right) \quad (47)$$

Таким образом, восстановление возможно при условии выполнения условия $\frac{\% \text{CO}_{2(\text{ф})}}{\% \text{CO}_{(\text{ф})}} < K_{p(43)}$, когда $\Delta G_{(43)} < 0$. Это условие соблюдается, когда фактическое содержание CO в газовой фазе превышает равновесное содержание CO по реакции (43), то есть когда термодинамическая прочность CO_2 выше прочности MeO. В противном случае, восстановление оксида протекать не будет (рис.2).

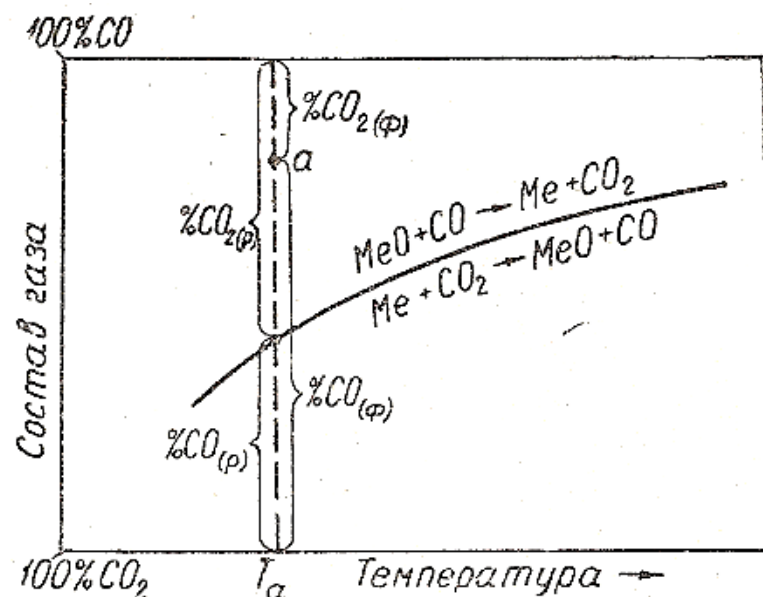


Рис. 1.2. Зависимость равновесного состава газа от температуры в экзотермической реакции восстановления монооксидом углерода

Точки на кривой отвечают равновесным условиям или нейтральным газовым смесям как по отношению к оксиду, так и к металлу. Точки выше кривой (например точка *a*) соответствует избытку CO и недостатку CO₂ в сравнении с равновесными концентрациями, т. е. восстановительным газовым смесям, так как здесь $\Delta G_{43} < 0$. Ниже кривой располагаются точки, принадлежащие окислительным по отношению к данному металлу смесям, здесь $\Delta G_{43} > 0$.

Таким образом, верхнее поле является областью температур и составов газовых смесей, в которой устойчив металл; в нижней области устойчив оксид.

С повышением прочности оксида константа равновесия реакции восстановления при данной температуре *уменьшается*, и условия для восстановления усложняются: требуется большая концентрация восстановителя.

В термодинамическом анализе восстановительных процессов применяется классификация оксидов по их восстановимости в сравнении с монооксидом железа. Согласно этой классификации, предложенной *Байковым А.А.*, оксиды подразделяют на 3 группы:

1. *Легковосстановимые*, прочность которых меньше чем у FeO: Cu₂O, NiO, CoO, Fe₂O₃, Mn₂O₃, MnO₂ и др. Реакции восстановления оксидов этой группы являются экзотермическими и практически необратимыми ($K_{(43)} \gg 1$), а состав равновесной газовой фазы приближается к 100 % CO₂ (NiO на рис. 3).

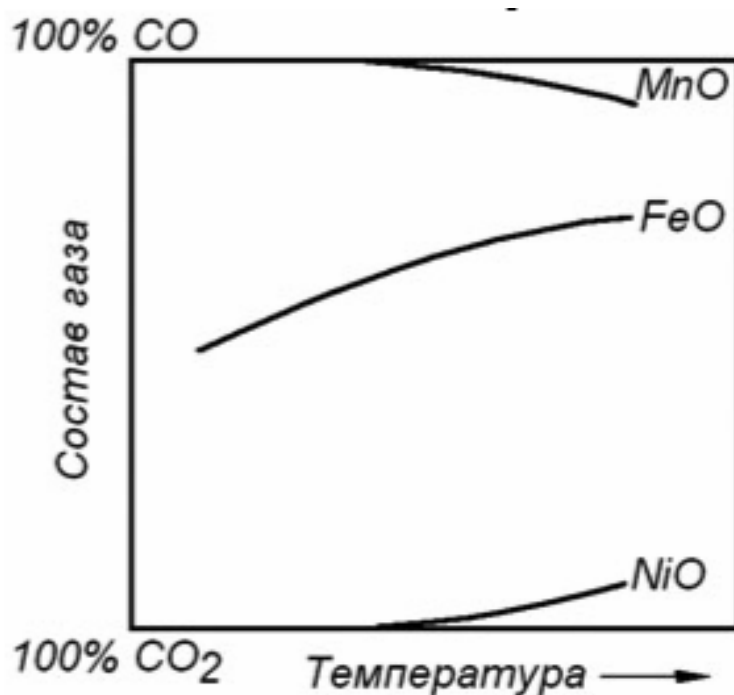


Рис. 1.3. Зависимость состава равновесной газовой фазы от температуры для реакций восстановления оксидов различной прочности монооксидом углерода

2. *Равнопрочные* с FeO: Fe₃O₄, Mn₃O₄, WO₂, MoO₂ и др. Реакции восстановления оксидов этой группы имеют незначительный тепловой эффект

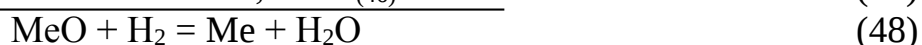
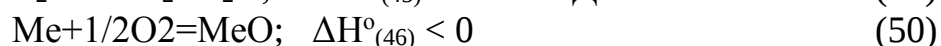
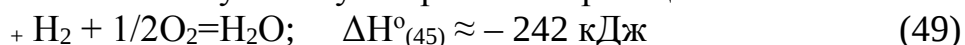
и являются обратимыми ($K_{p(43)} \approx 1$), а в составе равновесной газовой фазы присутствуют CO и CO₂ в соизмеримых количествах (FeO на рис. 3).

3. *Трудновосстановимые*, прочность которых выше, чем у FeO: MnO, Cr₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, CaO и др. Реакции восстановления оксидов этой группы являются эндотермическими и практически необратимыми ($K_{p(43)} \ll 1$), а состав равновесной газовой фазы приближается к 100 % CO (MnO на рис. 3).

3.1.2. Восстановление водородом



Эта реакция может быть получена суммированием реакций:



Константа равновесия реакции (44) равна:

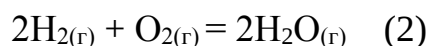
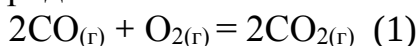
$$K_{p(48)} = \frac{K_{p(49)}}{K_{p(50)}} = \frac{(\% \text{H}_2\text{O})}{(\% \text{H}_2)} \quad (51)$$

Сравнивая реакцию восстановления CO (43) с реакцией восстановления водородом (48), необходимо отметить, что поскольку сродство CO и H₂ к кислороду одинаково при 1083 К (810°C), то и восстановительная способность этих газов при этой температуре одинакова. При температурах ниже 810°C более сильным восстановителем является CO, так как он обладает более высоким сродством к кислороду, а при более высоких температурах лучшим восстановителем является водород.

4. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ (ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ)

Задача 1. Определить равновесное парциальное давление кислорода в газовых смесях CO-CO₂ и H₂-H₂O при температуре 1600 °C и значении отношений $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} = 0,25$

Решение: Рассмотрим равновесие реакций горения монооксида углерода и водорода:



Выражения для определения величин парциальных давлений кислорода для рассматриваемых реакций, полученные из уравнений для констант равновесия, будут иметь вид:

$$P_{\text{O}_2(1)} = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot K_{p(1)}}, \quad P_{\text{O}_2(2)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot K_{p(2)}}$$

Для определения величин парциальных давлений кислорода необходимо найти величины констант равновесия рассматриваемых реакций. Величины стандартного химического сродства для этих реакций как функции температуры выражаются уравнениями (Приложение А):

$$\Delta G_{T(1)}^0 = -565390 + 175,18 \cdot T$$

$$\Delta G_{T(2)}^0 = -492230 + 108,24 \cdot T$$

Находим зависимость констант равновесия этих реакций от температуры:

$$\lg K_{p(1)} = \frac{\Delta G_{T(1)}^0}{2,3RT} = \frac{29502}{T} - 9,069; \quad \lg K_{p(2)} = \frac{\Delta G_{T(2)}^0}{2,3RT} = \frac{26320}{T} - 6,13$$

Рассчитаем константы равновесия при заданной температуре:

$$\lg K_{p(1)} = \frac{29502}{1873} - 9,069 = 6,68; \quad \lg K_{p(2)} = \frac{26320}{1873} - 6,13 = 7,92$$

$$K_{p(1)} = 10^{6,68} = 4,81 \cdot 10^6; \quad K_{p(2)} = 10^{7,92} = 8,36 \cdot 10^7$$

Находим равновесное парциальное давление кислорода в газовых смесях:

$$P_{O_2(1)} = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot K_{p(1)}} = \left[\frac{(0,25)^2}{4,81 \cdot 10^6} \right] \cdot 10^5 = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$$

$$P_{O_2(2)} = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot K_{p(2)}} = \left[\frac{(0,25)^2}{8,36 \cdot 10^7} \right] \cdot 10^5 = 7,48 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$$

Таким образом, при одинаковом составе газовых смесей, равновесное давление кислорода в газовой смеси H_2 - H_2O значительно меньше, чем для смеси CO - CO_2 . Это объясняется более высоким химическим сродством водорода к кислороду в области высоких температур.

Задача 2. Определить значение кислородных потенциалов газовых смесей из CO – CO_2 и H_2 – H_2O , содержащих одинаковое количество оксида углерода и водорода 10% и 90%, для температур 800 и 1800 К.

Решение:

Значение отношений P_{CO}/P_{CO_2} и P_{H_2}/P_{H_2O} для двух составов газовых смесей соответствуют отношению объемных процентов соответствующих компонентов газовой фазы. Поэтому в расчетные формулы для определения значений кислородных потенциалов газовых смесей вместо парциальных давлений подставляем содержание соответствующих газов в объемных процентах.

Для смесей, содержащих по 10% H_2 и CO и температуре 800 К кислородный потенциал будет равен:

$$\pi_{0(\text{CO}/\text{CO}_2)} = -565390 + 800 \cdot [175,18 - 38,31 \cdot \lg(10/90)] = -396008 \text{ Дж}$$

$$\pi_{0(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})} = -492230 + 800 \cdot [108,24 - 38,31 \cdot \lg(10/90)] = -376392 \text{ Дж}$$

Для смесей, содержащих по 90% H_2 и CO и температуре 800 К кислородный потенциал будет равен:

$$\pi_{0(\text{CO}/\text{CO}_2)} = -565390 + 800 \cdot [175,18 - 38,31 \cdot \lg(90/10)] = -454500 \text{ Дж}$$

$$\pi_{0(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})} = -492230 + 800 \cdot [108,24 - 38,31 \cdot \lg(90/10)] = -439884 \text{ Дж}$$

Для смесей, содержащих по 10% H_2 и CO и температуре 1800 К кислородный потенциал будет равен:

$$\pi_{0(\text{CO}/\text{CO}_2)} = -565390 + 1800 \cdot [175,18 - 38,31 \cdot \lg(10/90)] = -184281 \text{ Дж}$$

$$\pi_{0(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})} = -492230 + 1800 \cdot [108,24 - 38,31 \cdot \lg(10/90)] = -231595 \text{ Дж}$$

Для смесей, содержащих по 90% H_2 и CO и температуре 1800 К кислородный потенциал будет равен:

$$\pi_{0(\text{CO}/\text{CO}_2)} = -565390 + 1800 \cdot [175,18 - 38,31 \cdot \lg(90/10)] = -315887 \text{ Дж}$$

$$\pi_{0(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})} = -492230 + 1800 \cdot [108,24 - 38,31 \cdot \lg(90/10)] = -363200 \text{ Дж}$$

Задача 3. Какое должно быть отношение $\%\text{CO}_2/\%\text{CO}$ в газовой смеси из монооксида и диоксида углерода, чтобы при температуре 1000 и 1500 °С равновесное давление кислорода в ней составляло $P_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$?

Решение:

Рассмотрим равновесие реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$. Константа равновесия для этой реакции равна:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}}$$

Поскольку $P_i = \frac{(\%i)}{100} \cdot P_{\text{общ}}$, то отношение $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{\%\text{CO}_2}{\%\text{CO}}$

Тогда величину отношения $\%\text{CO}_2/\%\text{CO}$ в газовой смеси из монооксида и диоксида углерода, находящейся в равновесии, можно найти из выражения:

$$\frac{\%\text{CO}_2}{\%\text{CO}} = K_p \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}}$$

Для рассматриваемой реакции горения CO зависимость изменения энергии Гиббса от температуры имеет вид (для 1 моль CO):

$$G_T^0 = -282695 + 87,59 \cdot T, \text{ Дж}$$

Тогда зависимость константы равновесия для этой реакции от температуры будет иметь вид:

$$\lg K_p = \frac{\Delta G_T^0}{2,3RT} = \frac{14791}{T} - 4,58$$

Рассчитаем значения констант равновесия для температуры 1000 и 1500 °С:

$$\lg K_{p,1273} = \frac{14791}{1273} - 4,58 = 7,04; K_{p(1273)} = 10^{7,04} = 10,94 \cdot 10^6$$

$$\lg K_{p,1773} = \frac{14791}{1773} - 4,58 = 3,76; K_{p(1773)} = 10^{3,76} = 5786$$

Находим отношение равновесных концентраций, подставляя значение парциального давления кислорода в долях от стандартного давления:

$$\frac{\%CO_2}{\%CO} = 10,94 \cdot 10^6 \sqrt{3 \cdot 10^{-10}} = 189,5$$

$$\frac{\%CO_2}{\%CO} = 5786 \sqrt{3 \cdot 10^{-10}} = 0,1$$

Таким образом, с повышением температуры равновесие рассматриваемой реакции смещается в справа налево, в котором отношение $\%CO_2/\%CO$ уменьшается, что согласуется с принципом Ле Шателье.

Задача 4. Определить температуру, при которой равновесное парциальное давление кислорода в газовой смеси H_2 - H_2O при отношении $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0,2$ составит $P_{O_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ Па.

Решение:

Рассмотрим равновесие реакции $H_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} = H_2O_{(г)}$. Константа равновесия для этой реакции при $P_{O_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ Па равна:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}} = \frac{0,2}{\sqrt{3 \cdot 10^{-10}}} = 11547$$

Константа равновесия реакции при $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ Па равна:

$$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}} = \frac{0,2}{\sqrt{5 \cdot 10^{-10}}} = 8944$$

Для рассматриваемой реакции горения водорода зависимость изменения энергии Гиббса от температуры имеет вид (для 1 моль H_2):

$$G_T^0 = -246115 + 54,12 \cdot T, \text{ Дж}$$

Тогда зависимость константы равновесия для этой реакции от температуры будет иметь вид:

$$\lg K_p = \frac{\Delta G_T^0}{2,3RT} = \frac{12848}{T} - 2,825$$

Из этого выражения можно найти температуру, удовлетворяющую условиям задачи:

1) при $P_{O_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ Па

$$T = \frac{12848}{\lg K_p + 2,825} = \frac{12848}{\lg(11547) + 2,848} = 1865 \text{ K}$$

2) 1) при $P_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ Па

$$T = \frac{12848}{\lg K_p + 2,825} = \frac{12848}{\lg(8944) + 2,848} = 1896 \text{ K}$$

Таким образом, для увеличения окислительной способности газовой смеси H_2 - H_2O при постоянном отношении $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ необходимо повышать температуру, поскольку это смещает равновесие экзотермической реакции в обратном направлении.

Задача 5. Определить равновесный состав газовой смеси для реакции $C_{(г)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$ при давлении в системе $1 \cdot 10^4$ Па и температуре 750°C .

Решение:

Численные значения константы равновесия реакции газификации углерода для заданной температуры можно найти из уравнения:

$$\lg K_p = -\frac{8916}{T} + 9,11 = -\frac{8916}{1023} + 9,11 = 0,48; K_p = 10^{0,48} = 3,029$$

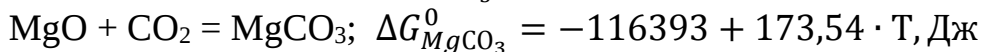
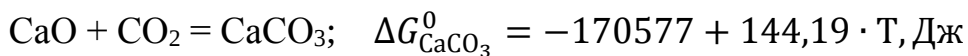
Содержание CO в равновесной газовой смеси $CO - CO_2$ при температуре 750°C и давлении $P = 1 \cdot 10^4$ Па находим по формуле:

$$\begin{aligned} (\%CO) &= 50 \frac{K_p}{P_{\text{общ}}} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{P_{\text{общ}}}{K_p}} - 1 \right] = 50 \frac{3,029 \cdot 10^5}{10^4} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{10^4}{10^5 \cdot 3,029}} - 1 \right] \\ &= 96,9\% \end{aligned}$$

Задача 6. Определить температуру, при которой упругость диссоциации карбонатов кальция и магния будет равна $1,3 \cdot 10^5$ Па.

Решение:

Зависимость упругости диссоциации от температуры для карбонатов CaCO_3 и MgCO_3 находим из уравнений температурной зависимости ΔG° для реакций образования CaCO_3 и MgCO_3 (Приложение А):



Тогда зависимости упругости диссоциации от температуры для карбонатов CaCO_3 и MgCO_3 будут иметь вид:

$$(\lg P_{\text{CO}_2})_{\text{CaCO}_3} = -\frac{8905}{T} + 7,53 = \frac{A}{T} + B$$

$$(\lg P_{\text{CO}_2})_{\text{MgCO}_3} = -\frac{5786}{T} + 6,27$$

Подставляя в полученные выражения вместо P_{CO_2} значение давления $1,3 \cdot 10^5$ Па (в долях от стандартного давления), получаем:

$$T = \frac{A}{(\lg P_{\text{CO}_2})_{\text{CaCO}_3} - B} = \frac{-8905}{\lg(1,3 \cdot 10^5 / 10^5) - 7,53} = 1200 \text{ К}$$

$$T = \frac{A}{(\lg P_{\text{CO}_2})_{\text{MgCO}_3} - B} = \frac{-5786}{\lg(1,3 \cdot 10^5 / 10^5) - 6,27} = 940 \text{ К}$$

Таким образом, для менее прочного карбоната ниже и температура, при которой достигается одно и тоже значение упругости диссоциации.

Задача 7. Определить температуру начала разложения и температуру химического кипения карбоната кальция в атмосфере, содержащей 12 % CO_2 , если общее давление в газовой фазе $P_{\text{общ}} = 1,15 \cdot 10^5$ Па.

Решение:

Начало разложения карбоната определяется температурой, при которой значение упругости диссоциации $P_{\text{CO}_2(\text{равн})}$ достигает величины парциального давления CO_2 в окружающей среде $P_{\text{CO}_2(\text{факт})}$:

$$P_{\text{CO}_2(\text{равн})} = P_{\text{CO}_2(\text{факт})}$$

Температуру, при которой данное условие будет соблюдаться, можно найти из зависимости упругости диссоциации карбоната кальция от температуры:

$$(\lg P_{\text{CO}_2})_{\text{CaCO}_3} = -\frac{8905}{T} + 7,53$$

Для заданного содержания CO_2 в газовой фазе и общего давления $P_{\text{общ}} = 1,15 \cdot 10^5$ Па парциальное давление CO_2 в газовой фазе:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{\% \text{CO}_2}{100} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{12}{100} \cdot 1,15 \cdot 10^5 = 0,132 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Такое значение равновесного давления CO_2 в реакции диссоциации карбоната кальция достигается при температуре:

$$T = \frac{-8905}{\lg(0,132 \cdot 10^4 / 10^5) - 7,53} = 1059 \text{ К}$$

Температура, при которой упругость диссоциации карбоната становится равной общему давлению в системе, называется *температурой химического кипения*. Это условие выполняется при температуре:

$$T = \frac{-8905}{\lg(1,15 \cdot 10^5 / 10^5) - 7,53} = 1189 \text{ К}$$

Задача 8. Карбонат кальция нагревают до температуры 1350°C в газовой фазе, содержащей 25% CO_2 . Будет ли происходить диссоциация карбоната в этих условиях? $P_{\text{общ}} = 2 \cdot 10^5$ Па.

Решение:

Реакция диссоциации карбоната возможна при условии, что значение упругости диссоциации карбоната $P_{\text{CO}_2(\text{равн})}$ будет больше, чем парциальное давление CO_2 в окружающей среде $P_{\text{CO}_2(\text{факт})}$:

$$P_{\text{CO}_2(\text{равн})} > P_{\text{CO}_2(\text{факт})}$$

Значение упругости диссоциации карбоната кальция при температуре 1350°C находим из уравнения:

$$(\lg P_{\text{CO}_2})_{\text{CaCO}_3} = -\frac{8905}{T} + 7,53 = -\frac{8905}{1623} + 7,53 = 2,04;$$

$$P_{\text{CO}_2} = 10^{2,04} = 109,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Для заданного содержания CO_2 в газовой фазе и общего давления $P_{\text{общ}} = 1,15 \cdot 10^5$ Па парциальное давление CO_2 в газовой фазе:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{\% \text{CO}_2}{100} \cdot P_{\text{общ}} = \frac{25}{100} \cdot 2 \cdot 10^5 = 0,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Поскольку условие $P_{CO_2(\text{равн})} > P_{CO_2(\text{факт})}$ выполняется, то в указанных условиях будет происходить диссоциация карбоната кальция.

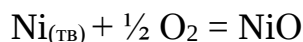
Задача 9. Чистый никель нагревают до температуры 1100 °С в газовой фазе, содержащей 10 % CO₂ и 5 % CO. Будет ли происходить его окисление при указанных условиях ?

Решение:

Окисление не произойдет в случае, если значение упругости диссоциации оксида никеля будет больше (или равно), чем парциальное (фактическое) давление O₂ в окружающей среде:

$$P_{CO_2(\text{равн})} \geq P_{CO_2(\text{факт})}$$

При температуре 1100 °С никель находится в твердом состоянии и может окисляться по реакции:



Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса для этой реакции от температуры имеет вид:

$$\Delta G^0 = -234503 + 85,28 \cdot T, \text{ Дж}$$

Константа равновесия рассматриваемой реакции при условии, что никель и его оксид находятся в виде твердых чистых веществ, равна:

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}}$$

Константа равновесия связана с температурой уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G^0 = -2 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_p$$

Тогда:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^0}{2 \cdot R \cdot T}$$

Из этого выражения получаем зависимости упругости диссоциации от температуры для NiO при температуре 1100 °С:

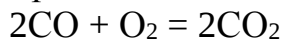
$$(\lg P_{O_2})_{NiO} = -\frac{24539}{T} + 8,92 = -\frac{24539}{1373} + 8,92 = -8,95$$

$$P_{O_2} = 1,15 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Фактическое давление кислорода в газовой фазе устанавливается в результате диссоциации CO₂ по реакции:



Для определения фактического давления кислорода в системе рассмотрим равновесие обратной реакции:



Константа равновесия для которой запишется в виде:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

Откуда

$$P_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot K_p} = \left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}\right)^2 \cdot \frac{1}{K_p}$$

Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса для этой реакции от температуры при участии 1 моля кислорода имеет вид:

$$\Delta G^0 = -565390 + 175,17 \cdot T, \text{ Дж}$$

Тогда зависимость константы равновесия для этой реакции от температуры будет иметь вид:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^0}{2 \cdot R \cdot T} = \frac{29517}{T} - 9,145$$

Рассчитаем значение константы равновесия для температуры 1100 °С:

$$\lg K_p = \frac{29517}{1373} - 9,145 = 12,35$$

$$K_p = 10^{12,35} = 2,25 \cdot 10^{12}$$

Тогда фактическое давление кислорода в газовой фазе составит:

$$P_{\text{O}_2} = \left(\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}\right)^2 \cdot \frac{1}{K_p} = \left(\frac{10}{5}\right)^2 \cdot \frac{1}{2,25 \cdot 10^{12}} = 4,44 \cdot 10^{-13} \cdot 10^5 = 4,44 \cdot 10^{-8} \text{ Па}$$

Поскольку равновесное давление в газовой фазе больше фактического, то окисление не произойдет:

$$P_{\text{CO}_2(\text{равн})} \geq P_{\text{CO}_2(\text{факт})} ; 1,15 \cdot 10^4 > 4,44 \cdot 10^{-8}$$

Задача 10.

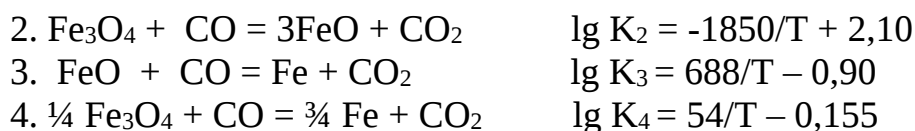
Рассчитать равновесный состав газа в реакциях восстановления оксидов железа монооксидом углерода и водородом.

Решение:

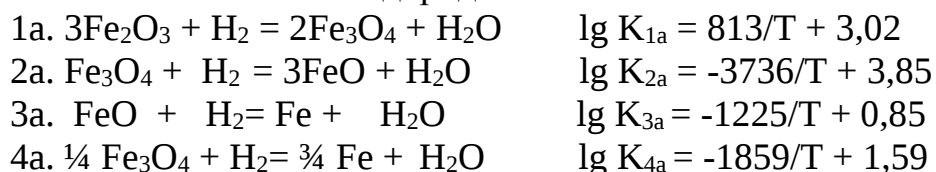
Уравнения и константы равновесия реакций:

восстановления монооксидом углерода





восстановления водородом



В любой из приведенных реакций газ – восстановитель В превращается в оксид ВО, поэтому в газовой фазе:

$$1. \%B_{\text{равн}} + \%BO_{\text{равн}} = 100 \quad 2. K_p = \%BO_{\text{равн}} / \%B_{\text{равн}}$$

Решая с систему уравнений (1) и (2), получим: $\%B_{\text{равн}} = 100 / (1 + K_p)$

Значения константы равновесия K_p реакции определяются из эмпирических уравнений, приведенных выше. Результаты расчета приведены в таблицах 1 и 2 и на рис. 1.4-1.8.

Таблица 1

Равновесный состав газа в реакциях восстановления оксидов железа монооксидом углерода

Температура	Константа равновесия K_p				%CO _{равн} в реакции			
t, °C	K_{p1}	K_{p2}	K_{p3}	K_{p4}	1 ($\cdot 10^3$)	2	3	4
300	7914000	0,07	2,0	0,87	0,05	93,1	33,4	53,5
400	1554000	0,22	1,33	0,84	0,1	81,7	43,0	54,3
500	465000	0,51	0,98	0,82	0,2	66,3	50,6	55,3
600	183000	0,96	0,77	0,81	0,5	51,0	56,4	55,7
700	87630	1,58	0,64	0,80	1,1	38,8	60,9	56,0
800	48030	2,38	0,55	0,79	2,1	29,6	64,5	56,2
900	29171	3,33	0,49	0,78	3,4	23,1	67,3	56,4
1000	19160	4,43	0,44	0,77	5,2	18,4	69,6	56,8
1200	9809	6,98	0,37	0,76	10,2	12,5	73,0	56,9
1300	7402	8,39	0,34	0,75	13,4	10,6	74,4	60,0

Равновесный состав газа в реакциях восстановления
оксидов железа водородом

Температура t, °C	Константа равновесия K_p				%H ₂ равн в реакции			
	K_{p1a}	K_{p2a}	K_{p3a}	K_{p4a}	1a ($\cdot 10^3$)	2a	3a	4a
300	203600	0,01	0,05	0,02	0,5	98,8	95,1	97,8
400	125300	0,02	0,11	0,07	0,8	98,2	90,3	93,7
500	87450	0,10	0,18	0,15	1,1	91,1	84,4	86,7
600	66260	0,35	0,28	0,29	1,5	74,3	78,1	77,6
700	53160	0,96	0,39	0,48	1,9	51,0	71,9	67,7
800	44430	2,20	0,51	0,72	2,3	31,2	66,2	58,1
900	38290	4,39	0,64	1,02	2,6	18,2	61,0	49,7
1000	33780	7,83	0,77	1,75	3,0	11,3	56,4	42,6
1200	26660	19,7	1,04	2,13	3,6	4,8	48,9	32,0
1300	18500	25,0	1,50	2,70	4,0	3,4	45,0	28,0

На основании данных табл. 1 и 2 построим графики.

%CO_{равн}

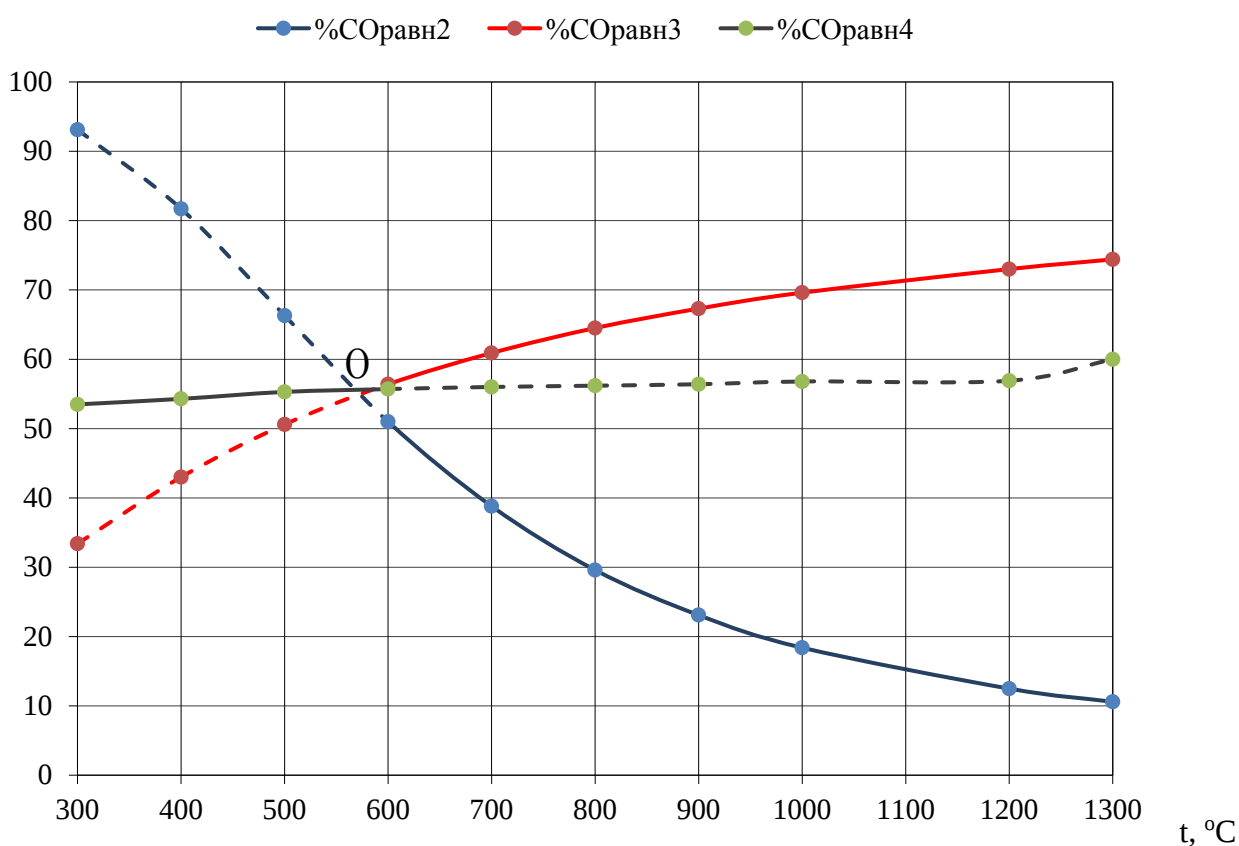


Рис. 1.4. Равновесный состав газа в реакциях восстановления
оксидов железа монооксидом углерода

%H₂равн

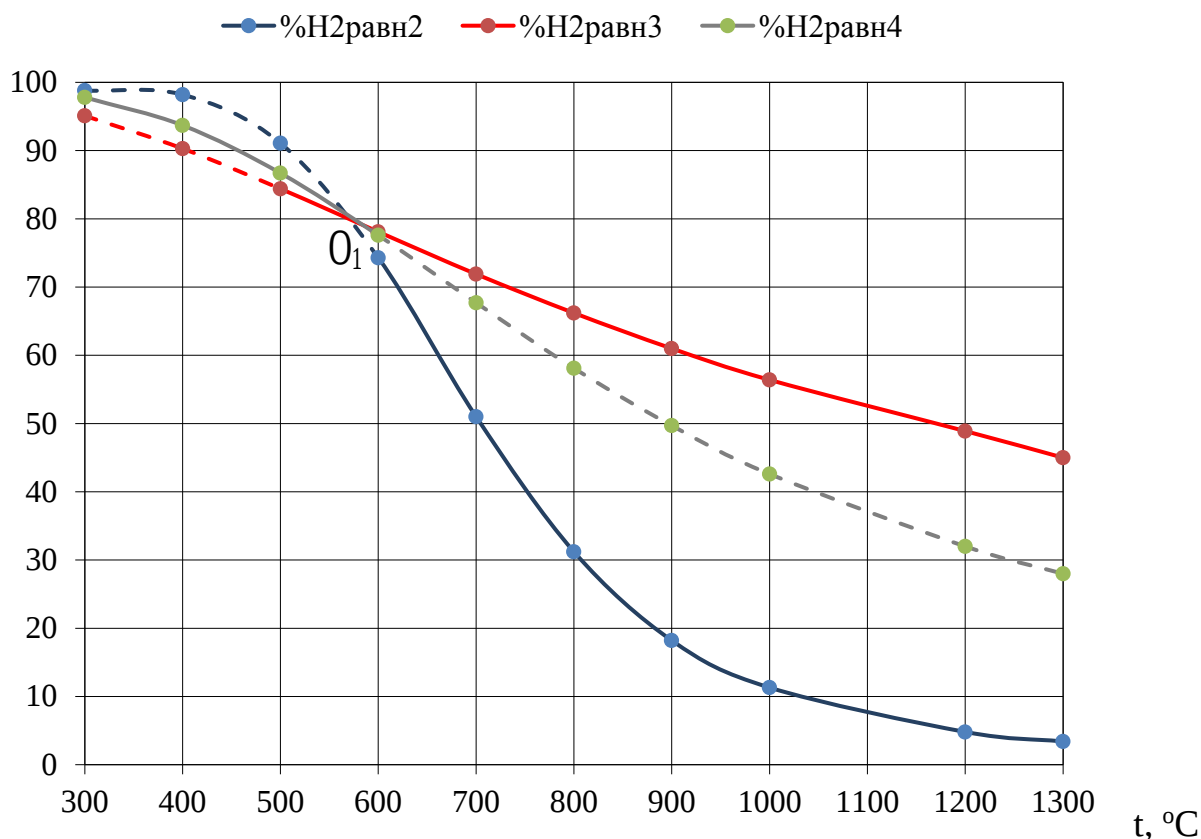


Рис. 1.5. Равновесный состав газа в реакциях восстановления оксидов железа водородом

Таблица 3

Средние значения теплового эффекта реакции ΔH и изменения энтропии ΔS в интервале температур 300 -1300°C

Реакция	1	2	3	4	1a	2a	3a	4a
ΔH , кДж	-52,0	35,3	-13,1	-1,04	-15,5	71,3	23,4	35,5
ΔS Дж/К	40,9	40,1	-17,2	-2,96	57,7	73,5	16,2	30,4

Реакции 1,3,4,1a – экзотермические, а реакции 2, 2a, 3a, 4a – эндотермические.

В реакциях восстановления оксидов железа монооксидом углерода $\Delta H_3 < \Delta H_4 < \Delta H_2$, а водородом $\Delta H_{3a} < \Delta H_{4a} < \Delta H_{2a}$, что приводит к соответствующей разнице в темпе кривых на рисунках 3 и 4.

В системе Fe – O известны оксиды FeO, Fe₃O₄, и Fe₂O₃, из которых монооксид железа устойчив лишь при температуре выше 570°C. Равновесные составы газа, приведенные в таблицах 1 и 2, в реакциях с участием этого оксида не реализуются, и на рисунках 4 и 5 кривые 2, 3, 2a и 3a выполнены пунктирно при $t < 570^\circ\text{C}$. При температуре выше 570°C не реализуются линии реакций 4 и 4a.

Реакции 1 и 1a восстановления высшего оксида железа отличаются высоким значением константы равновесия ($K_p \gg 1$), поэтому протекают

необратимо в прямом направлении, и равновесная (остаточная) концентрация газа восстановителя составляет тысячные доли процента (рис. 7). Различный темп кривых на этом рисунке объясняется разницей тепловых эффектов реакций 1 и 1а.

Равновесные кривые на рис. 4, 5, 6 делят поля рисунков на области устойчивости отдельных конденсированных фаз. Выше равновесной кривой фактический процент газа восстановителя больше равновесного, и устойчивой фазой является восстановленная форма оксида железа, а под кривой – окисленная форма.

Восстановление оксидов железа монооксидом углерода. На рис. 4 представлен равновесный состав газа в реакциях восстановления Fe_3O_4 и FeO газом CO . Номера кривых соответствуют номеру уравнения реакции. Для реакций 2, 3 и 4 кривые сходятся в точке “О” при температуре 570°C , и в равновесии с газовой фазой находятся металлическое железо, и оксиды FeO и Fe_3O_4 . В системе из трех компонентов (Fe-C-O) равновесие 4 фаз безвариантно ($C = K - f + 1 = 3 - 4 + 1 = 0$), поэтому состав газа и температура фиксированы.

Восстановление оксидов железа водородом. На рис. 5 представлен равновесный состав газа в реакциях восстановления FeO и Fe_3O_4 водородом. Все кривые имеют убывающий характер вследствие эндотермичности реакций. Различный темп кривых вызван разным тепловым эффектом реакций. Координаты безвариантной точки “О₁” при температуре 570°C .

Сравнение диаграмм равновесного состава газа в реакциях восстановления оксидов железа водородом и монооксидом углерода представлено на рис.6. Для всех оксидов железа равновесные кривые восстановления водородом и монооксидом углерода пересекаются при температуре 810°C . При этой температуре химическое сродство водорода и CO к кислороду одинаково, поэтому водород и монооксид углерода обладают одинаковой склонностью в реакциях восстановления любых оксидов, в частности, FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . При температуре ниже 810°C химическое сродство CO к кислороду больше, чем у водорода, поэтому остаточная концентрация газа восстановителя ниже в реакциях восстановления оксидов железа монооксидом углерода. При температурах, превышающих 810°C , более сильным восстановителем является водород. Его остаточная концентрация в реакциях 1а, 2а и 3а меньше, чем у CO в реакциях 1, 2 и 3 (рис. 6).

%CO_{равн}
%H₂_{равн}

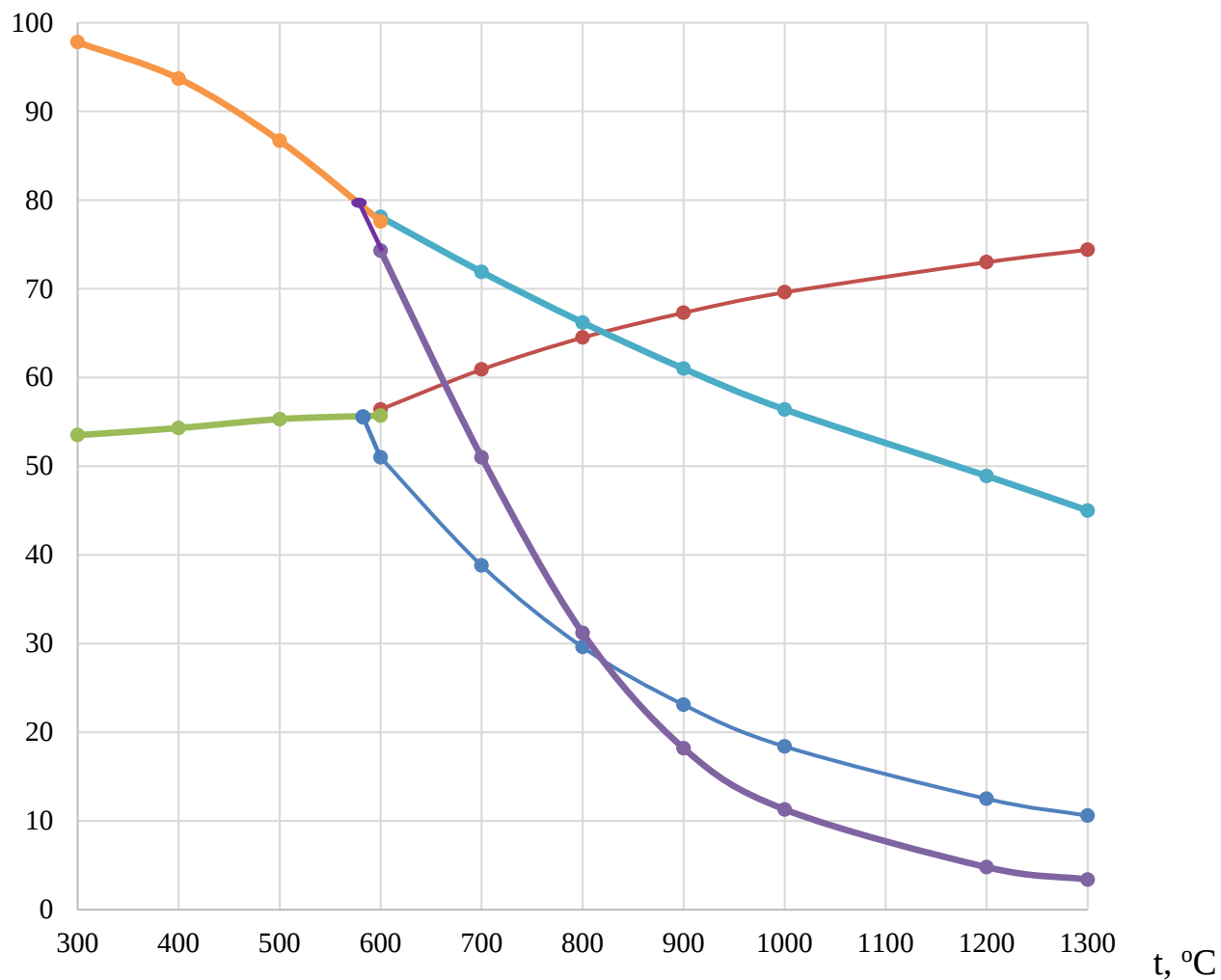


Рис. 1.6. Сравнение диаграмм равновесного состава газа в реакциях восстановления оксидов железа водородом и монооксидом углерода

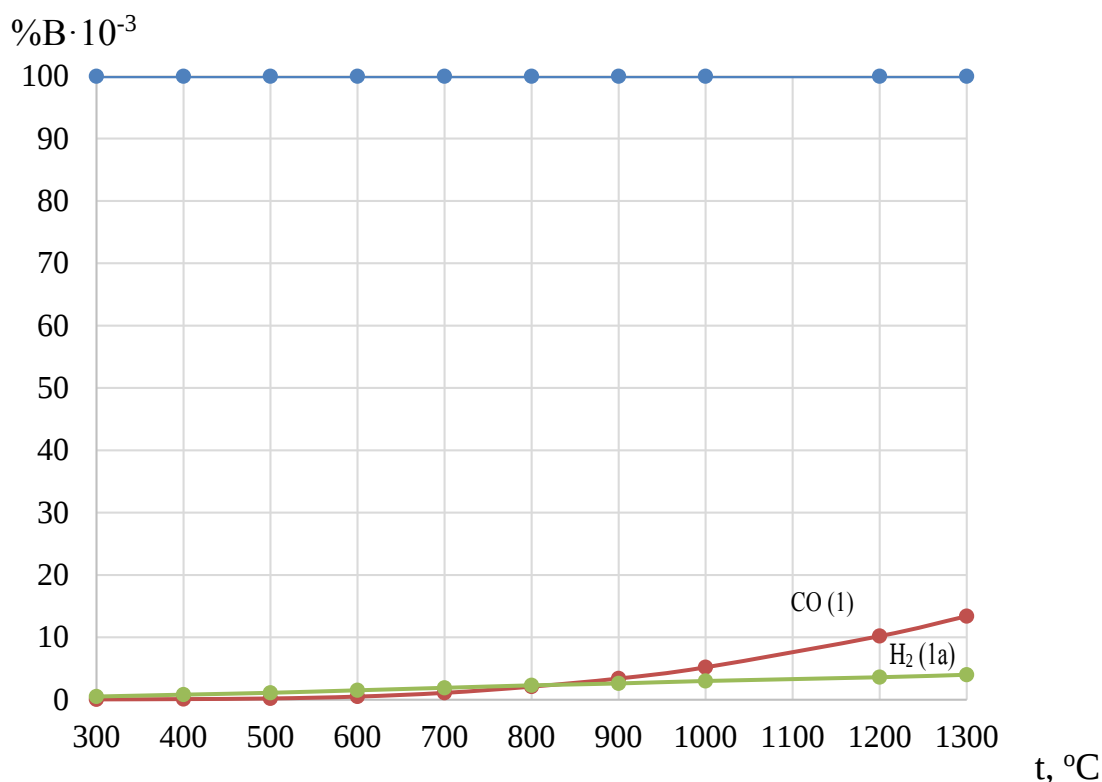


Рис. 1.7. Сравнение диаграмм равновесного состава газа в реакциях восстановления оксидов железа водородом и монооксидом углерода

Восстановление оксидов железа твердым углеродом. Твердый углерод (графит) –универсальный восстановитель оксидов. Реакции восстановления оксидов углеродом графита (коксом) принято называть прямым восстановлением в отличие от реакций восстановления газом, называемых косвенным восстановлением. В доменном процессе доля прямого восстановления оксидов железа составляет 30-40 %. Уравнения реакций:



В трехкомпонентной системе Fe – C – O равновесие четырех фаз (три твердых + газ) одновариантно ($C=K-f + n = 3 - 4 + 2 = 1$), т.е. состав газа и температура определяются давлением. При $P = \text{const}$ $C=0$ и равновесие возможно лишь при единственном значении температуры. Равновесное значение температуры можно найти как координату точки пересечения кривой $\% \text{CO}_{\text{равн}} = \varphi(t)$ на рис. 8 с изобарой реакции $\text{C}_{\text{ТВ}} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ (из задачи 2 гасчетно-графической работы). Так определяют температуру начала прямого восстановления оксида углеродом. Наложение изобар рисунка задачи 2 на диаграмму рис.4 представлено на рис.8. На этом рисунке видно, что температура начала восстановления конкретного оксида зависит от общего давления, возрастая с его повышением.

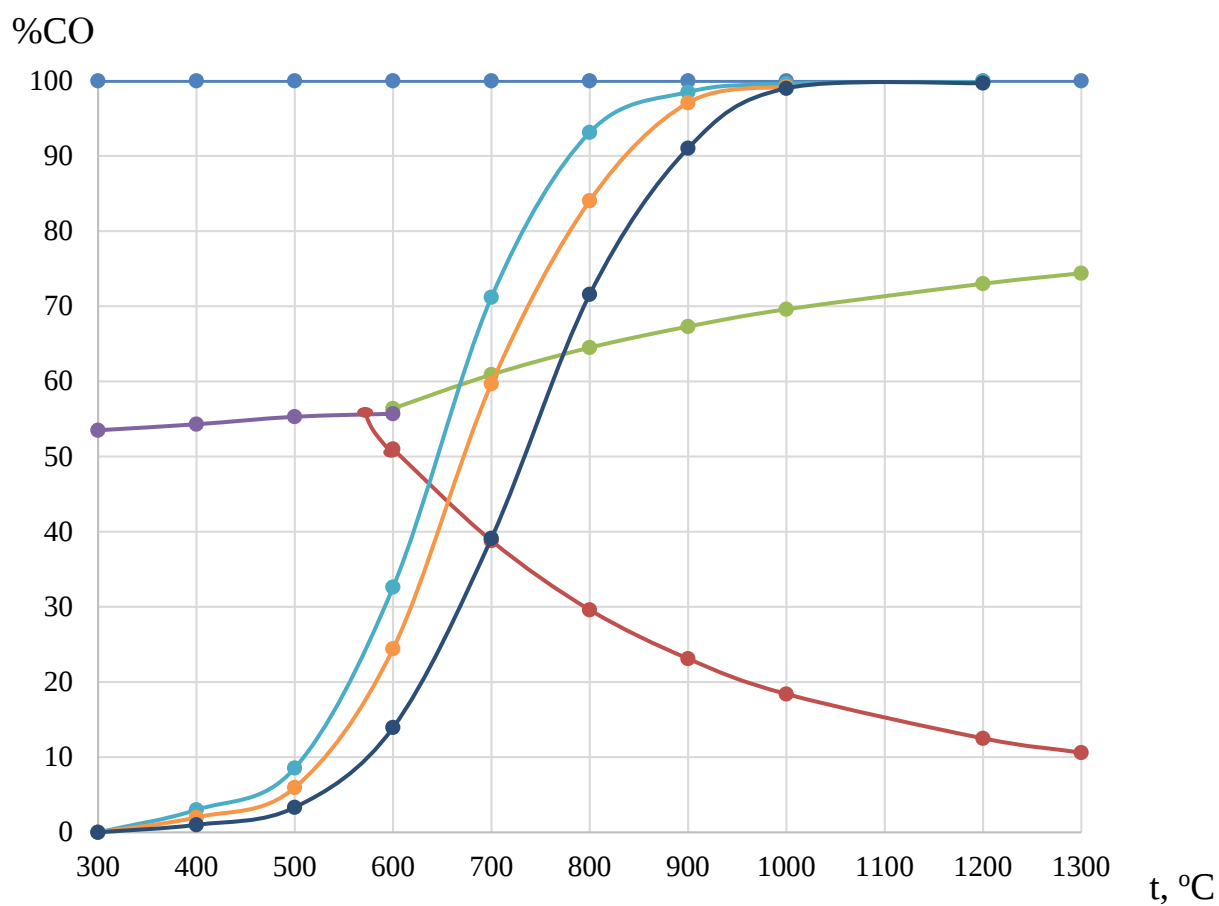


Рис. 1.8. Определение температур начала восстановления Fe_3O_4 и FeO твердым углеродом

5. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача 1. Определить равновесное парциальное давление кислорода в газовых смесях CO-CO₂ и H₂-H₂O при температуре $t = 1300 + 50 \cdot n$ °C и значении отношений $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 0,25 + n$

n – номер варианта.

Задача 2. Каким должно быть отношение H₂O/H₂ (или CO₂/CO) в газовой смеси, чтобы при температуре T равновесное давление кислорода в ней составляло P_{O_2} ? Определить кислородный потенциал смеси.

Номер варианта	Компоненты газовой смеси	Температура t , °C	P_{O_2} , Па
1	H ₂ O, H ₂	1600	$6 \cdot 10^{-5}$
2	H ₂ O, H ₂	1800	$5 \cdot 10^{-5}$
3	H ₂ O, H ₂	1500	$1 \cdot 10^{-4}$
4	H ₂ O, H ₂	1400	$4 \cdot 10^{-5}$
5	H ₂ O, H ₂	1700	$3 \cdot 10^{-5}$
6	CO ₂ , CO	1700	$3 \cdot 10^{-5}$
7	CO ₂ , CO	1500	$3 \cdot 10^{-5}$
8	CO ₂ , CO	1400	$1 \cdot 10^{-4}$
9	CO ₂ , CO	1800	$4 \cdot 10^{-5}$
10	CO ₂ , CO	1600	$6 \cdot 10^{-4}$

Задача 3. Определить равновесный состав газовой смеси H₂ - O₂ - H₂O при температуре 750 °C, если исходные парциальные давления газов в закрытой системе составляли 0,33 атм.

Задача 4. Определить возможное направление реакции водяного газа при температуре 900 °C, если исходная газовая смесь содержит 23% CO, 27% H₂O, 20% CO₂ и 30% H₂. Общее давление в печи равно 10^5 Па, а константа равновесия реакции при 900 °C равна 0,76.

Задача 5. Определить температуру, при которой в результате протекания реакции водяного газа равновесная газовая смесь содержит 26,2% CO, 30,2% H₂O, 16,8% CO₂ и 26,2% H₂. Температурная зависимость энергии Гиббса для реакции $CO_{(r)} + H_2O_{(r)} = CO_{2(r)} + H_{2(r)}$ имеет вид:

$$\Delta G^0 = -36600 + 33,5 \cdot T, \text{ Дж}$$

Задача 6. Какое давление кислорода будет в равновесной газовой фазе, образующейся из смеси CO₂ и H₂ в отношении 2:1 при температуре 1050 °C?

Задача 7. Определить равновесное давление кислорода и кислородный потенциал газовой смеси X% газа А и Y% газа В при температуре Т.

Номер варианта	А	В	X, %	Y, %	Температура t, °C
1	CO ₂	CO	80	20	2000
2	CO ₂	CO	70	30	2500
3	CO ₂	CO	95	5	1300
4	CO ₂	CO	90	10	1800
5	CO ₂	CO	75	25	1700
6	H ₂ O	H ₂	90	10	2400
7	H ₂ O	H ₂	80	20	2200
8	H ₂ O	H ₂	70	30	2000
9	H ₂ O	H ₂	75	25	1800
10	H ₂ O	H ₂	95	5	1600

Задача 8. Какое должно быть отношение %CO₂/%CO (%H₂O/% H₂) в газовой смеси из монооксида и диоксида углерода (водорода и водяного пара), чтобы при температуре t₁ и t₂ равновесное давление кислорода в ней составляло P_{O₂} = А Па?

Номер варианта	Компоненты газовой смеси	Температура t, °C		А, Па
		t ₁	t ₂	
1	%CO ₂ /%CO	600	1600	6·10 ⁻⁵
2	%CO ₂ /%CO	800	1800	5·10 ⁻⁵
3	%CO ₂ /%CO	500	1500	1·10 ⁻⁴
4	%CO ₂ /%CO	400	1400	4·10 ⁻⁵
5	%CO ₂ /%CO	700	1700	3·10 ⁻⁵
6	%H ₂ O/% H ₂	700	1700	3·10 ⁻⁵
7	%H ₂ O/% H ₂	500	1500	3·10 ⁻⁵
8	%H ₂ O/% H ₂	400	1400	1·10 ⁻⁴
9	%H ₂ O/% H ₂	800	1800	4·10 ⁻⁵
10	%H ₂ O/% H ₂	600	1600	6·10 ⁻⁴

Задача 9. Определить температуру, при которой равновесное парциальное давление кислорода в газовой смеси H₂-H₂O (CO-CO₂) при отношении $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)$ составит P_{O₂(1)} = А и P_{O₂(2)} = В Па.

Номер варианта	Компоненты газовой смеси	Отношение $P_{H_2O}/P_{H_2} \left(P_{CO_2}/P_{CO} \right)$	Парциальное давление кислорода $P_{O_2} \cdot 10^5$,	
			$P_{O_2(1)}$	$P_{O_2(2)}$
1	H ₂ -H ₂ O	0,15	1,5	3,0
2	H ₂ -H ₂ O	0,20	3,0	5,0
3	H ₂ -H ₂ O	0,25	2,0	4,5
4	H ₂ -H ₂ O	0,23	2,0	5,0
5	H ₂ -H ₂ O	0,18	1,8	5,5
6	CO-CO ₂	0,15	1,5	3,0
7	CO-CO ₂	0,20	3,0	5,0
8	CO-CO ₂	0,25	2,0	4,5
9	CO-CO ₂	0,23	2,0	5,0
10	CO-CO ₂	0,18	1,8	5,5

Задача 10. Определить температуру, при которой реакция газификации углерода $C_{(т)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$ находится в равновесии.

Задача 11. Определить возможное направление реакции $C_{(т)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$ при температуре 700 °С и давлении газовой фазы 1атм. Константа равновесия реакции для этой температуры равна 0,715, а исходная газовая фаза состоит из 70 % CO и 30 % CO₂.

Задача 12. Определить температуру начала диссоциации и химического кипения карбоната при давлении Р Па и содержании CO₂ в воздухе, равном Х %.

Номер варианта	Карбонат	Давление $P \cdot 10^{-5}$, Па	Содержание CO ₂ в воздухе Х, %
1	CaCO ₃	1,2	15
2	CaCO ₃	1,4	20
3	CaCO ₃	1,6	25
4	MgCO ₃	1,2	15
5	MgCO ₃	1,4	20
6	MgCO ₃	1,6	25
7	FeCO ₃	1,2	15
8	FeCO ₃	1,4	20
9	FeCO ₃	1,6	25
10	CaCO ₃	1,1	10

Задача 13. Карбонат кальция нагревают до температуры 1400 °С в газовой фазе, содержащей 25% CO₂ при давлении $P_{общ}=2 \cdot 10^5$ Па. Будет ли происходить диссоциация карбоната в этих условиях?

Задача 14. Карбонат магния нагревают до температуры 1050 °С в газовой фазе, содержащей 15% CO₂ при давлении P_{общ} = 2,5·10⁵ Па. Будет ли происходить диссоциация карбоната в этих условиях?

Задача 15. Карбонат железа нагревают до температуры 1050 °С в газовой фазе, содержащей 20% CO₂ при давлении P_{общ} = 2·10⁵ Па. Будет ли происходить диссоциация карбоната в этих условиях?

Задача 16. Чистый Me (металл) нагревают до температуры t °С в газовой фазе, содержащей X % CO₂ и Y % CO. Будет ли происходить его окисление при указанных условиях?

Номер варианта	Me (металл)	Температура t, °С	Газовая среда, %	
			X CO ₂	Y CO
1	Mn	1100	5	10
2	Co	1500	7	13
3	Cu	1000	10	5
4	Fe	900	5	15
5	Mg	650	10	20
6	Nb	1900	10	30
7	Si	1400	15	10
8	Mn	1200	7	11
9	Fe	950	3	10
10	Mg	700	10	20

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

6.1. Лабораторная работа № 1. Изучение равновесия реакции взаимодействия твердого углерода с его диоксидом

1. Цель работы

1. Экспериментальное изучение химического равновесия реакции $C + CO_2 = 2CO$.
2. Установление количественной зависимости константы равновесия от температуры.
3. Определение средней величины теплового эффекта процесса в интервале температур 550 – 850 °С.

2. Теоретическая часть

Пусть в системе за счет протекания химической реакции



установилось равновесие. Оно характеризуется константой равновесия K_a , которая для реакции (1) имеет вид:

$$K_a = \frac{a_C^{\nu_3} \cdot a_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} \cdot a_B^{\nu_2}} \quad (6.2)$$

где a_i - активность i -го участника реакции; ν_i - его стехиометрический коэффициент в уравнении реакции.

Константа химического равновесия K_a представляет собой отношение произведений активностей (в случае идеальных систем, K_p и K_C - отношение парциальных давлений или концентраций) веществ, указанных в правой и левой частях уравнения химической реакции с учетом стехиометрических коэффициентов. Константа равновесия зависит только от температуры.

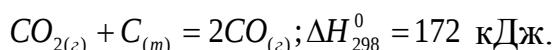
В случае, когда свойства рассматриваемой системы, практически не отличаются от свойств идеальной системы, а все участники реакции – газы, то активности в соотношении (2) заменяют на давления соответствующих компонентов (или их концентрации):

$$K_p = \frac{P_C^{\nu_3} \cdot P_D^{\nu_4}}{P_A^{\nu_1} \cdot P_B^{\nu_2}} \quad (6.3)$$

где K_p - константа равновесия, выраженная через давления; P_i - равновесное, парциальное давление i -го компонента. Если же реакция гетерогенна, но конденсированные участники реакции представляют собой чистые, взаимно нерастворимые вещества, то в соотношение (6.3) входят только P_i газообразных реагентов.

Опытным путем можно определить константы равновесия лишь практически обратимых реакций, т.е. при равновесии все вещества присутствуют в ощутимых количествах (величина $10^{-4} \leq K_p \leq 10^4$). Для этого экспериментально измеряют равновесные концентрации реагентов, обеспечивая в течение опыта постоянство всех параметров, определенных правилом фаз (см. раздел: III Фазовые равновесия). Чтобы в системе достаточно быстро устанавливалось состояние равновесия, в нее вводят катализатор, ускоряющий процесс. Для гетерогенных реакций с участием твердых и газообразных веществ кроме того увеличивают время пребывания газа в контакте с твердым телом. С этой целью в проточной системе обеспечивают малые расходы газа. Рассмотрим реакцию, которая является одной из основных реакций доменного процесса горения твердого топлива.

Взаимодействие газа (диоксид углерода) с твердым углеродом протекает по суммарному уравнению:



В довольно широком интервале температур реакция практически обратима, ее константа равновесия близка к единице при температуре - 700°C.

По правилу фаз при наличии чистого углерода система имеет две степени свободы ($C = 2$), т.е., равновесная концентрация CO и CO_2 в газе зависит от двух параметров: температуры и давления и, следовательно, в опыте их следует поддерживать постоянными.

При давлении менее 10 Па (<10 ат) и достаточно высоких температурах (что имеет место в опыте) к реальным газам применимы законы идеальных, а активность чистой конденсированной фазы (углерода) близка к единице. Поэтому константу равновесия изучаемой реакции можно выразить через равновесные парциальные давления газов

$$K_p = \varphi(T) = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}. \quad (6.4)$$

Константу равновесия при любой температуре можно рассчитать из выражения

$$\ln K_p = \varphi(T) = -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{RT}, \quad (6.5)$$

где ΔG_T^0 - изменение стандартной энергии Гиббса при рассматриваемой температуре;

ΔH_T^0 - стандартный тепловой эффект реакции;

ΔS_T^0 - изменение энтропии в результате реакции.

Допуская, что в сравнительно небольшом интервале температур величины ΔH_T^0 и ΔS_T^0 постоянны, получим уравнение:

$$\ln K_p = A/T + B, \quad (6.6)$$

отвечающее линейной зависимости в координатах $\ln K$ и $1/T$ (рис.6.1), в котором постоянные A и B соответственно равны:

$$A = \operatorname{tg} \alpha = -\frac{\Delta H_T^0}{R}; \quad (6.7)$$

$$B = \frac{\Delta S_T^0}{R} \quad (6.8)$$

Из соотношений (6.7) и (6.8) видно, что для определения коэффициентов A и B , а следовательно, и теплового эффекта реакции ΔH_T^0 и изменения энтропии ΔS_T^0 , необходимо опытным путем найти значения константы равновесия реакции при нескольких температурах (минимум при двух).

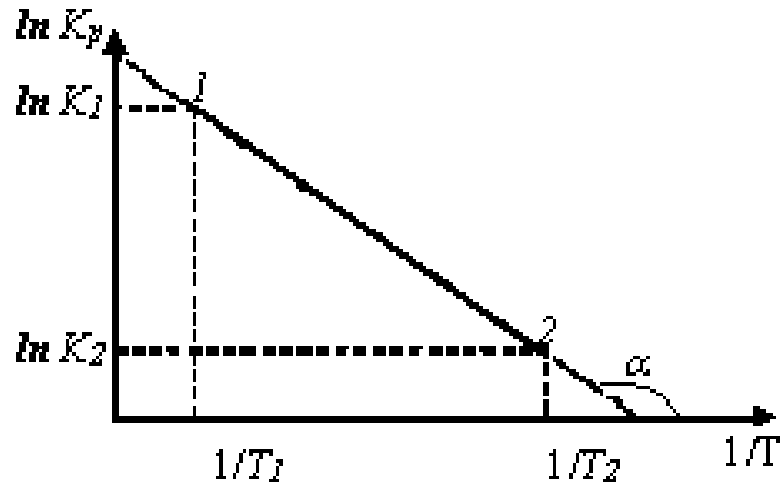


Рис. 6.1. Зависимость константы равновесия от температуры

Для оценки результатов опыта значение теплового эффекта, найденного графически, следует сравнить с величиной, вычисленной по уравнению Кирхгофа для средней температуры опыта T_{cp} :

$$\Delta H_{T_{cp}}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{cp}} \Delta \bar{C}_P dT, \quad (6.9)$$

где ΔH_{298}^0 - стандартный тепловой эффект исследуемой реакции;
 $\Delta \bar{C}_P$ - изменение средних теплоемкостей в результате реакции.

$$\Delta S_{T_{cp}}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{cp}} \Delta \bar{C}_P \frac{dT}{T}, \quad (6.10)$$

где ΔS_{298}^0 - стандартное изменение энтропии в реакции.

На практике для оценки значений ΔH_T^0 и ΔS_T^0 используют различные допущения.

В первом случае, когда достаточно грубой оценки, полагают $\Delta \bar{C}_P = 0$ и считают $\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0$ и $\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0$.

Во втором случае, полагая $\Delta \bar{C}_P = \text{const} \neq 0$, уравнения (6.9) и (6.10) записывают в виде:

$$\Delta H_{T_{cp}}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_P (T - 298) \quad (6.11)$$

$$\Delta S_{T_{cp}}^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p \ln \frac{T}{298} \quad (6.12)$$

Более точны оценки значений ΔH_T^0 и ΔS_T^0 , если известна зависимость теплоемкости от температуры в виде степенного ряда $C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2$, где a, b, c, d константы.

Значения теплотообразования веществ ΔH_{298}^0 , стандартных энтропии ΔS_{298}^0 и средних теплоемкостей C_p в интервале температур от 298 К до T_{cp} взять из приложения.

3. Экспериментальная часть

В настоящей работе для изучения равновесия реакции $CO_2 + C = 2CO$ используется проточный реактор. Исходный газ CO_2 с расходом ~ 1 л/час при постоянных температуре и давлении пропускается через слой помещенного в печь активированного угля, пропитанного раствором K_2CO_3 (ионы K^+ являются катализатором). Наличие катализатора и малая скорость газа обеспечивают в условиях опыта состояние, близкое к равновесному.

Установка, схема которой изображена на рис.6.2, состоит из реакционной трубки 1, заполненной активированным углем 2 и помещенной в электрическую печь 3; моностага 4, 5, обеспечивающего постоянное давление газа в системе; поглотителей влаги 6, 7 и газоанализатора 8.

Моностаг представляет собой систему из двух бутылей 4, 5 равной емкости, расположенных на разной высоте. Бутыль 4 заполняется водой, бутыль 5 - газом. При закрытых зажимах 9, 10, 11 вода из верхней бутылки стекает в нижнюю до тех пор, пока в последней не установится определенное давление газа P_r . Одновременно в бутыль 4 по трубке 12 поступает воздух.

Давление газа в нижней бутылки P_r уравнивается высотой столба воды H (см. рис.6.2) и давлением воздуха P_b в верхней бутылки

$$P_r = H + P_b. \quad (6.13)$$

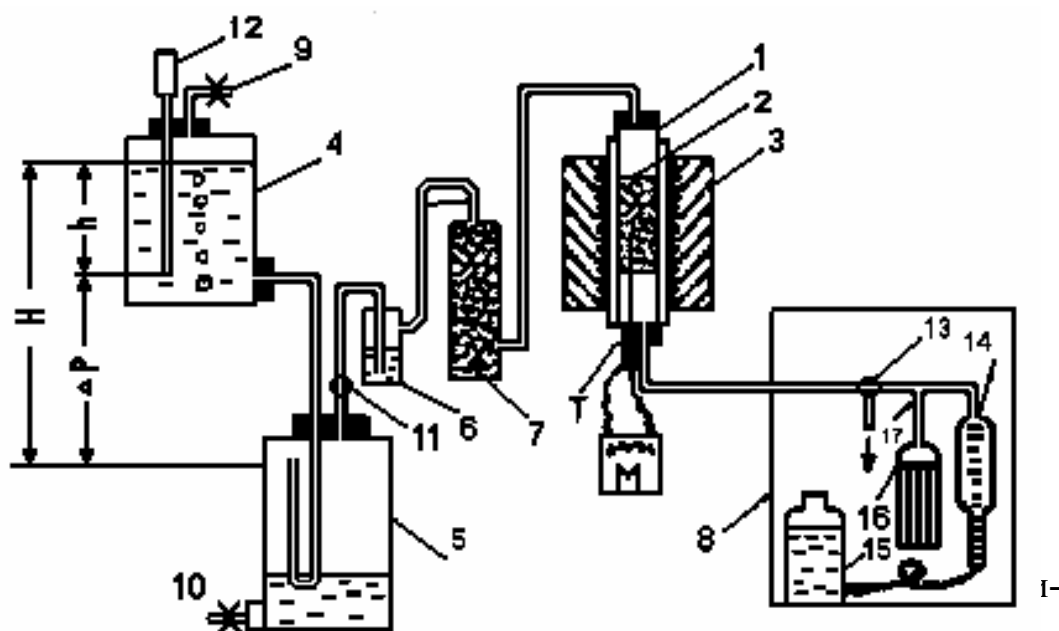
В свою очередь

$$P_b = P_B - h, \quad (6.14)$$

так как на уровне нижнего конца трубки 12 давление всегда равно барометрическому P_B . Комбинируя уравнения (13) и (14)

$$P_r = P_B + (H - h) = P_B + \Delta P, \quad (6.15)$$

т.е. давление газа в моностаге превышает барометрическое на постоянную величину ΔP независимо от количества воды в бутылки 4 и объема газа в бутылки 5.



Двуокись углерода в реакционную зону поступает из бутылки 5. Расход газа (не более 1 л/час) регулируется с помощью крана 11 и контролируется по скорости проскакивания пузырьков через поглотитель 6 (~ 1 пузырек в секунду). На выходе из печи давление газа P лишь незначительно превышает барометрическое, поэтому в расчетах можно принимать $P \approx P_B$.

Газообразные продукты реакции ($CO + CO_2$) через трехходовой кран 13 могут быть направлены либо в атмосферу (на улицу), либо в газоанализатор 8. Последний состоит из мерной бюретки 14 с уравнивающей колбой 15 и поглотителя 16, заполненного 25%-м раствором KOH . В газе, выходящем из печи, анализом определяется содержание CO_2 .

Температура в зоне реакции измеряется хромель-алюмелевой термопарой T в комплекте с милливольтметром M и поддерживается постоянной с помощью лабораторного автотрансформатора.

4. Правила техники безопасности

Для безопасной работы на установке необходимо выполнять следующие правила:

4.1. Перед началом опыта проверить герметичность всей системы и убедиться, что газоотводная трубка выведена за окно. В продуктах реакции содержится окись углерода - ядовитый газ.

4.2. Категорически запрещается включать печь на нагрев без разрешения преподавателя. Смеси окиси углерода с кислородом (воздухом) при повышенных температурах могут взрываться. Поэтому систему следует продувать током углекислого газа при комнатной температуре, а затем нагревать печь.

4.3. Оставшийся после анализа газ (CO) из мерной бюретки 14 вытеснить через кран 13 только на улицу, но не в комнату.

4.4. В течение всего опыта следить за тем, чтобы не прекращался ток газа через печь. В противном случае давление в системе может превысить $P_{г}$, что приведет к выбросу газа в комнату.

5. Порядок проведения эксперимента

5.1. При непрерывном нагреве печи в интервале 550 – 850 °С для 6 - 8 различных температур производится анализ отходящего газа, отмечая показания милливольтметра в начале и конце отбора пробы.

Порядок отбора пробы газа и ее анализ есть в инструкции по работе на газоанализаторе.

Примечание. Не нагревать печь до температур выше 850°С.

5.2. Результаты опыта занести в табл.6.1.

6. Обработка результатов

6.1. Данные непосредственных измерений и последующих расчетов занести в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Состав газа на выходе из печи при различных температурах

Номер измерения	Показания милливольтметра, мВ			Температура, °С	Объем, см ³		Состав смеси, %	
	до отбора пробы	после отбора пробы	среднее		CO + CO ₂	CO	CO	CO ₂
1								

6.2. При всех температурах опыта вычислить константу равновесия реакции. Парциальное давление компонентов CO и CO₂ пропорционально их объемным процентам и общему давлению газов в смеси:

$$P_{CO} = \frac{\%CO}{100} \cdot P;$$

$$P_{CO_2} = \frac{\%CO_2}{100} \cdot P.$$

С учетом этого константу равновесия можно рассчитать

$$K_P = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{(\%CO) \cdot P}{\%CO_2 \cdot 100},$$

где %CO и %CO₂ - объемные проценты газов равновесной смеси по данным газоанализатора;

P – общее давление газов в смеси.

$$P = \frac{P_B}{P^0}$$

где P^0 - стандартное давление ($P^0 = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 101,3 \text{ кПа}$)

P_B - барометрическое давление.

Данные для расчетов занести в табл.6.2

Таблица 6.2

Опытные значения константы равновесия реакции $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$
при различных температурах

Номер измерения	Температура		$10^3 / T, \text{ K}^{-1}$	K_P	$\ln K_P$
	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{ K}$			
1					

6.3. Получить эмпирическое уравнение зависимости $\ln K = A \cdot 1/T + B$. Для этого нанести опытные точки на диаграмму в координатах $K_P - t^\circ\text{C}$ и $\ln K - 10^3 / T$.

Опытные точки на диаграмме в координатах $\ln K_P - 10^3 / T$ должны располагаться вблизи прямой линии, в той или иной мере отклоняясь от неё из-за неизбежных погрешностей измерений и принятого допущения, что величина ΔH_T^0 не зависит от температуры. Для нахождения коэффициентов A и B в простейшем случае на прямой и координатах $\ln K - 10^3 / T$ выбирают две точки (1 и 2. см. рис. 6.1), расположенные возможно дальше друг от друга, и определяют коэффициент A из соотношения:

$$A = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln K_{P(1)} - \ln K_{P(2)}}{1/T_1 - 1/T_2}.$$

Коэффициент B находят из уравнения (6.8), подставляя в него известное значение A и любую пару значений $\ln K$ и $1/T$ (например, $\ln K_{P(1)}$ и $1/T_1$), т.е.:

$$B = \ln K_{P(1)} - \frac{A}{T_1}.$$

6.4. По результатам опыта из соотношений (6.4) и (6.5) вычислить тепловой эффект реакции ΔH_T^0 и изменение энтропии реакции ΔS_T^0 , сопоставить с величинами, найденными по уравнениям (6.11) и (6.12).

6.5. Сделать вывод по результатам работы.

7. Контрольные вопросы

7.1. Объяснить характер влияния температуры, давления и состава на химическое и фазовое равновесие системы.

7.2. Что такое константа химического равновесия, какие значения она может принимать и от каких величин зависит?

7.3. Записать выражение константы равновесия изучаемой реакции через активности и фугитивности, парциальные давления, объемные проценты?

7.4. Какова количественная зависимость между константой равновесия и температурой?

7.5. Какими данными надо располагать для опытного определения теплового эффекта процесса?

7.6. Как влияют величина и знак теплового эффекта реакции на характер зависимости константы равновесия от температуры?

7.7. С какой целью используют катализаторы при экспериментальном исследовании химического равновесия и зависят ли характеристики равновесия от применения катализатора?

7.8. Как установить возможное направление протекания реакции при заданных температуре, давлении и исходном составе газа?

7.9. Почему равновесие реакции $CO_2 + C = 2CO$ изучается при малом расходе газа?

7.10. Для чего и как обеспечивается постоянный расход газа в системе во время опыта и при отборе пробы на анализ?

6.2. Лабораторная работа № 2. Термодинамический анализ реакции диссоциации карбоната кальция

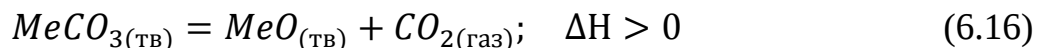
1. Цель работы

1.1. Исследовать равновесие реакции термической диссоциации карбоната кальция;

1.2. Определить основные термодинамические характеристики реакции.

2. Содержание работы

Карбонаты различных металлов ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$) при повышенных температурах разлагаются по схеме:



Равновесное парциальное давление газообразного диоксида углерода называют *упругостью диссоциации карбоната*.

Термическая диссоциация карбонатов имеет место в различных технологических процессах. Так, в агломерационном, доменном и сталеплавильных процессах происходит диссоциация карбонатов кальция, магния, доломита. В технологии огнеупоров это главные процессы получения оксидов кальция и магния. При производстве цемента и керамических материалов осуществляется обжиг природных материалов, в которых присутствуют карбонатные породы. Карбонаты присутствуют в минеральной составляющей каменных углей и термически диссоциируют в камерах коксования.

Реакция диссоциации карбоната кальция запишется:

$$CaCO_{3(ТВ)} = CaO_{(ТВ)} + CO_{2(газ)} \quad (6.16)$$

Константа равновесия реакции при стандартном состоянии карбоната кальция и его оксида и идеальности диоксида углерода запишется:

$$K_a = \frac{a_{CaO} \cdot P_{CO_2}}{a_{CaCO_3}} \quad (6.17)$$

В случае, если оксид и карбонат являются чистыми веществами, а активности чистых твердых веществ равны единицы ($a_{CaO} = a_{CaCO_3} = 1$), тогда:

$$K_p = P_{CO_2} \quad (6.18)$$

Константа равновесия не имеет размерности, а упругость диссоциации - это давление и может выражаться в любых единицах давления. При $a_{CaO} = a_{CaCO_3} = 1$ и идеальности диоксида углерода, константа равновесия K_p численно совпадает с равновесным давлением диоксида углерода, выраженным в физических атмосферах.

Согласно правилу фаз Гиббса, система двухкомпонентная, трехфазная и имеет одну степень свободы:

$$C = k - f + n = 2 - 3 + 2 = 1 \quad (6.19)$$

Одновариантность системы означает, что равновесное давление диоксида углерода зависит только от температуры.

$$K_p = P_{CO_2} = f(T) \quad (6.20)$$

Для оценки прочности карбонатов или нормального сродства оксидов с углекислым газом пользуются стандартным изменением энергии Гиббса ΔG^0 .

$$\Delta G^0 = R \cdot T \cdot (\ln P_{CO_{2(ф)}} - \ln P_{CO_{2(р)}}) \quad (6.21)$$

где $P_{CO_{2(ф)}}$ - фактическое парциальное давление диоксида углерода в атмосфере системы; $P_{CO_{2(р)}}$ - упругость диссоциации карбоната.

Таким образом, численное значение изменения энергии Гиббса реакции (6.21) при заданной температуре определяется соотношением между упругостью диссоциации карбоната и фактической величиной парциального давления в газовой фазе. Первая величина отражает свойства карбоната и зависит только от температуры, вторая величина не зависит от температуры и является характеристикой среды, в которой находится карбонат.

Направление процесса будет зависеть от соотношения между этими величинами.

1) если $P_{CO_2(ф)} > P_{CO_2(р)}$, т.е. давление CO_2 в системе выше равновесного, то $\Delta G > 0$ и реакция может идти только в обратном направлении – в сторону образования карбоната.

2) если $P_{CO_2(ф)} < P_{CO_2(р)}$, т.е. фактическое давление CO_2 в системе меньше равновесного, то $\Delta G < 0$ и реакция должна идти в сторону разложения карбоната – в прямом направлении.

3) если $P_{CO_2(ф)} = P_{CO_2(р)}$, $\Delta G = 0$ и система находится в равновесии.

Из уравнения (21) упругость диссоциации P_{CO_2} так же, как и ΔG^0 , служит мерой сравнительной прочностью карбонатов. Чем больше ΔG^0 и чем меньше P_{CO_2} , тем выше сродство и прочнее карбонат. С уменьшением прочности карбонат способен полнее диссоциировать и парциальное давление диоксида углерода при достижении равновесия увеличивается.

Таким образом, значения ΔG^0 и P_{CO_2} можно использовать как критерий прочности карбоната (чем выше упругость диссоциации карбоната, тем меньше его термодинамическая прочность).

На упругость диссоциации оказывает существенное влияние степень дисперсности карбоната и оксида, поскольку возрастание степени дисперсности твердой фазы повышает долю частиц на поверхности кристаллов, общую энергию Гиббса и, следовательно, термодинамическую активность. Так, увеличение степени дисперсности $MeCO_3$ приводит к повышению упругости диссоциации.

Известно, что зависимость константы равновесия от температуры и ее связь с тепловым эффектом реакции ΔH_T^0 изменением энтропии ΔS_T^0 выражается уравнением:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_T^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \quad (6.22)$$

Если считать постоянными значения ΔH_T^0 и ΔS_T^0 , в координатах $\ln K_p - 1/T$ зависимость константы равновесия от температуры выражается прямой линией:

$$\ln K_p = \frac{A}{T} + B \quad (6.23)$$

где A и B - числовые коэффициенты, устанавливаемые из опытных данных для определенного температурного интервала.

По коэффициентам этого уравнения определяют средние значения теплового эффекта реакции и изменения энтропии:

$$\Delta H_T^0 = -A \cdot R \quad (6.24)$$

$$\Delta S_T^0 = B \cdot R \quad (6.25)$$

Для оценки результатов опыта значение теплового эффекта, найденного графически, следует сравнить с величиной, вычисленной по уравнению Кирхгофа для средней температуры опыта T_{cp} :

$$\Delta H_{T_{cp}}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{cp}} \Delta \bar{C}_p dT = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p (T_{cp} - 298) \quad (6.26)$$

где ΔH_{298}^0 — стандартный тепловой эффект исследуемой реакции;
 $\Delta \bar{C}_p$ — изменение средних теплоемкостей в результате реакции.

$$\Delta S_{T_{cp}}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{cp}} \frac{\Delta \bar{C}_p}{T} dT = \Delta S_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p \ln \frac{T_{cp}}{298} \quad (6.27)$$

где ΔS_{298}^0 — стандартное изменение энтропии реакции.

Значения теплообразования веществ ΔH_{298}^0 , стандартных энтропии ΔS_{298}^0 и средних теплоемкостей $\Delta \bar{C}_p$ в интервале температур от 298 К до T_{cp} взяты из справочника [3].

Лабораторная работа заключается в изучении равновесия реакции термической диссоциации карбоната кальция, в частности, определении упругости диссоциации, константы равновесия реакции в интервале температур 700 — 900 °С. По результатам исследования определяются средние значения теплового эффекта и изменения энтропии в реакции и сравниваются с рассчитанными по известным справочным данным реагентов.

3. Методика проведения работы и лабораторная установка

В основу экспериментального изучения реакции диссоциации карбоната положен манометрический метод исследования равновесия в неоднородных системах. Карбонат нагревают в реакционном сосуде, из которого предварительно удален воздух, давление двуокиси углерода, образующейся в результате диссоциации карбоната, фиксируют по показаниям манометра, соединенного с реакционным пространством.

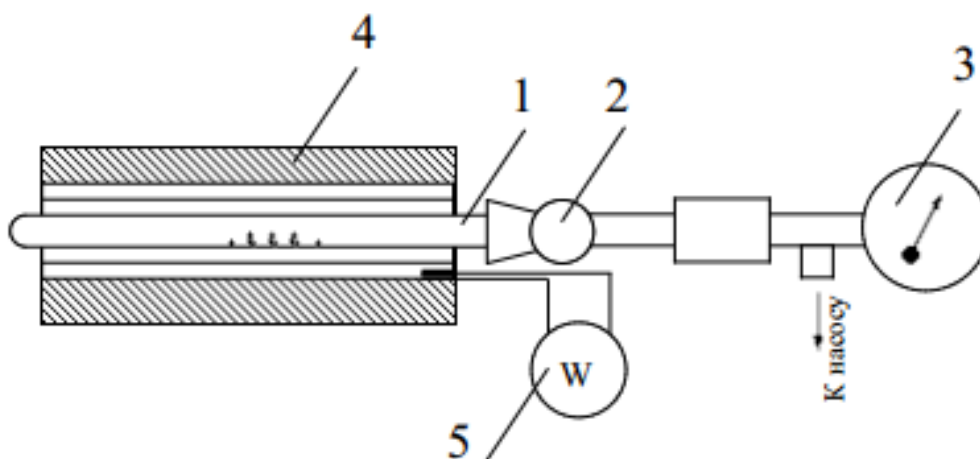


Рис. 6.3. Схема установки для изучения диссоциации карбонатов

Установка для проведения опыта (рис. 6.3) состоит из реакционной трубки 1, соединенной посредством трехходового вакуумного крана 2 с манометром 3. В середину реакционной трубки, нагреваемой печью сопротивления 4, помещают кусочки карбоната кальция. Температура печи контролируется термопарой 5 с гальванометром. Успешное выполнение эксперимента зависит от полноты удаления воздуха из реакционного пространства. Для этой цели служит вакуумный насос, присоединенный через вакуумный шланг к трехходовому крану 2. Перед началом опыта удаляют воздух из установки при помощи вакуумного насоса. Необходимо добиться возможно большого разрежения в реакционной трубке, после чего при помощи крана реакционную трубку с карбонатом отключают от вакуумного насоса. Затем включают в сеть печь сопротивления и постепенно повышают температуру и фиксируют показания вакуумметра ΔP при различных температурах в интервале 700 – 900°C.

4. Обработка результатов

4.1. Результаты измерений занести в таблицу.

Упругость диссоциации карбоната кальция при различных температурах

Номер измерения	Температура		$1000/T, K^{-1}$	Показание вакуумметра ΔP , атм	Упругость диссоциации $P_{CO_2} = P_{бар} - \Delta P$, атм	$\ln P_{CO_2}$
	$t, ^\circ C$	T, K				

4.2. Рассчитать упругость диссоциации:

$$P_{CO_2} = P_{бар} - \Delta P;$$

где $P_{бар}$ — барометрическое давление;

ΔP — разряжение системы (в тех же единицах, что и $P_{бар}$).

4.3. По данным таблицы построить графики: P_{CO_2} от $t, ^\circ C$ и $\ln P_{CO_2}$ от $1/T$.

4.4. Выведем зависимость упругости диссоциации от температуры в виде уравнения $\ln P_{CO_2} = \frac{A}{T} + B$, определив значения коэффициентов A и B графическим методом.

Опытные точки на диаграмме в координатах $\ln P_{CO_2} - 1/T$ должны располагаться вблизи прямой линии, в той или иной мере отклоняясь от нее из-за неизбежных погрешностей измерений. Для нахождения коэффициентов A и B в простейшем случае на прямой в координатах $\ln P_{CO_2} - 1/T$ выбираются две точки (1 и 2, см. рис. 6.4), расположенные возможно дальше друг от друга, и определяют коэффициент A из соотношения:

$$A = tg\alpha = \frac{\ln P_{CO_2(2)} - \ln P_{CO_2(1)}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Коэффициент B находят из уравнения (6.23), подставляя в него известное значение A и любую пару значений $\ln P_{CO_2}$ и $1/T$ (например, $\ln P_{CO_2(1)}$ и $1/T_1$), т.е.:

$$B = \ln P_{CO_2(1)} - A \cdot \frac{1}{T_1}$$

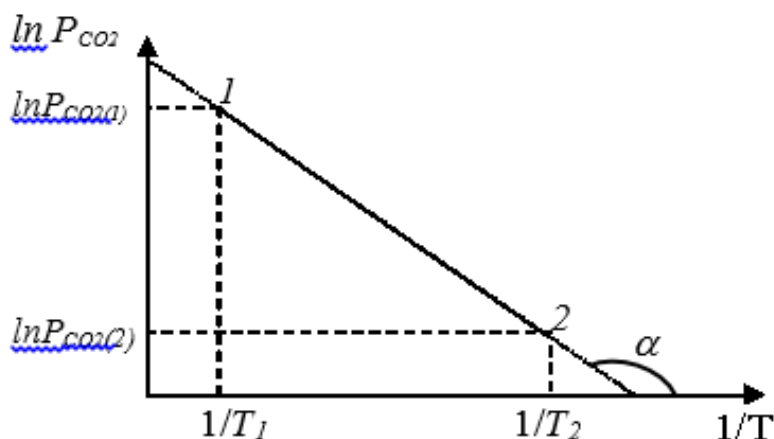


Рис. 6.4. Зависимость логарифма упругости диссоциации карбоната кальция от обратной температуры

4.5. По уравнениям (6.24 – 6.25) определить среднее значения теплового эффекта ΔH_T^0 и изменения энтропии ΔS_T^0 реакции по коэффициентам A и B полученного уравнения.

4.6. Для сравнения результатов опыта со справочными данными, рассчитать среднее значение теплового эффекта и изменение энтропии, используя приложение и уравнения (6.26 – 6.27).

4.7. Сравнить полученные данные и сделать выводы по работе.

5. Контрольные вопросы

5.1. В каких технологических процессах происходит термическая диссоциация CaCO_3 ?

5.2. Дайте определение термину «упругость диссоциации карбоната».

5.3. В чем заключается отличие констант равновесия K_a и K_p ?

5.4. В каком случае значения K_p и упругости диссоциации CaCO_3 численно совпадают?

5.5. С какой целью перед опытом вакуумируют рабочую установку?

5.6. Как определить тепловой эффект реакции?

5.7. Как влияет степень дисперсности карбоната и извести на упругость диссоциации CaCO_3 .

Исходные данные для термодинамического расчета реакции



Компоненты	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Средняя теплоемкость $\bar{C}_p$ при температуре $T_{\text{ср}}$, К		
			800	900	1000
$\text{CaCO}_{3(\text{тв})}$	-1206,83	91,71	105,69	107,97	110,06
$\text{CaO}_{(\text{тв})}$	-635,09	38,07	49,19	49,74	50,23
$\text{CO}_{2(\text{газ})}$	-393,51	213,66	45,52	46,37	47,15

6.3. Лабораторная работа № 3. Гравиметрическое исследование кинетики диссоциации карбоната кальция

1. Цель работы

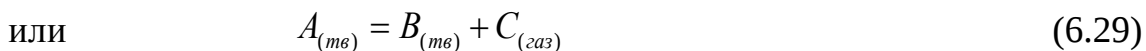
1.1. Исследовать макрокинетику изотермической диссоциации карбоната кальция;

1.2. Экспериментально подтвердить автокаталитический характер кинетики диссоциации карбонатов.

2. Теоретическая часть

Многие металлургические реакции, сопровождаются перестройкой кристаллической решетки реагентов. К ним относятся процессы термической диссоциации карбонатов, оксидов, реакции окисления металлов и низших

оксидов, реакции твердофазного восстановления оксидов и многие другие. Такие гетерогенные реакции называют топохимическими ("топос"- означает поверхностный), у которых основные взаимодействия сосредоточиваются на поверхности раздела кристаллических фаз. Так, термическая диссоциация карбонатов описывается схемой:

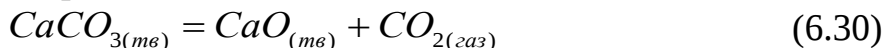


Реакция (6.29) протекает на границе раздела старой (А) и новой (В) фаз и в кинетическом отношении представляет собой совокупность следующих последовательных процессов: кристаллохимического превращения $A_{\text{реш}} \rightarrow B_{\text{реш}}$ и диффузии газообразного вещества С через слой новой твердой фазы В.

В общем случае скорость таких реакций зависит от температуры, дисперсности фазы А, площади межфазной поверхности, состава окружающей среды, а также от мольных объемов твердых веществ (V_A и V_B).

Во всех этих процессах происходит изменение структуры твердой фазы в связи с изменением кристаллической решетки. Эти реакции имеют особый механизм и относятся к автокаталитическим процессам, т.е. к реакциям, в которых продукт катализирует течение процесса.

Течение автокаталитических процессов имеет свои особенности, проявляющиеся в характерном изменении скорости реакции во времени при постоянной температуре. Их удобно продемонстрировать на примере термической диссоциации карбоната кальция:

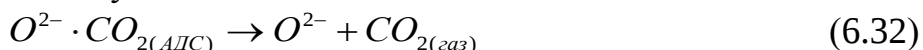


Процесс разложения гетерогенный, проходящий через четыре стадии:

1) распад аниона CO_3^{2-} - с образованием на твердой поверхности молекул CO_2 виден из формулы:



2) десорбция этих молекул:



В результате 1-ой и 2-ой стадий в карбонате кальция остаются O^{2-} и Ca^{2+} , которые вначале располагаются в кристаллической решетке $CaCO_3$, образуя раствор CaO в карбонате;

3) возникновение кристаллической новой фазы из пересыщенного раствора и их рост.

Стадия 1,2 и 3 относятся к кристаллохимическим превращениям, в которых химическая реакция сопровождается перестройкой кристаллической решетки.

4) диффузия CO_2 . Для непрерывного течения процесса необходимо отводить CO_2 из реакционной зоны, иначе произойдет накопление CO_2 и реакция прекратится.

Карбонат кальция (например, кальцит) имеет ионную ромбоэдрическую кристаллическую решетку, в узлах которой находятся катионы Ca^{2+} и карбонатные анионы CO_3^{2-} . Оксид кальция имеет ионную кубическую

кристаллическую решетку из катионов Ca^{2+} и анионов O^{2-} . При термической диссоциации карбоната кальция происходит разрушение карбонатного аниона с отщеплением молекулы CO_2 . Этот распад происходит там, где карбонатный анион обладает достаточной кинетической энергией, т.е. в местах дефектов кристаллической решетки, в дислокациях, на поверхности твердой фазы. Необходимость удаления молекулы диоксида углерода в газовую фазу (десорбции) ограничивает развитие реакции внутри кристаллической решетки, и наиболее энергетически выгодным является протекание реакции на поверхности зерен карбоната в наиболее дефектных местах. Количество таких активных мест ограничено.

Анионы кислорода впервые моменты реакции образуют твердый раствор в карбонате, но ввиду малой растворимости оксида кальция в карбонате, раствор становится пересыщенным и начинается образование новой фазы – кристаллов извести. Их самопроизвольный рост становится возможным после возникновения трехмерных зародышей оксида кальция размером выше критического. Малое количество образующихся зародышей новой фазы, и малая скорость их развития являются причиной низкой скорости реакции впервые моменты времени (рис. 6.5а). Период, в течение которого образуются трехмерные зародыши новой фазы, способные самопроизвольно развиваться, называется инкубационным. Практически в этот период течение реакции не регистрируется. Инкубационный период завершается с возникновением межфазной реакционной поверхности. Теперь граница старой и новой фаз становится дефектным местом, т.к. по разные ее стороны кристаллическая решетка имеет свое пространственное распределение частиц.

Дальнейшее развитие реакции заключается в продвижении реакционной поверхности вглубь зерна CaCO_3 и резком ее увеличении (рис. 6.5б). Так начинается следующий этап реакции, получивший название автокаталитического. Автокатализ вызван резким увеличением реакционной поверхности. Этот этап процесса завершается в момент слияния отдельных реакционных поверхностей в единую.

Реакционная поверхность, достигнув максимального развития в конце автокаталитического периода, в дальнейшем должна уменьшаться и в пределе исчезнуть по окончании реакции. В связи с этим, снижается и скорость реакции (рис. 6.5в). Этот этап процесса называют периодом усредненного фронта. Он осложняется также затруднениями выхода продукта реакции – молекул диоксида углерода с межфазной границы через покровный слой продукта реакции оксида кальция.

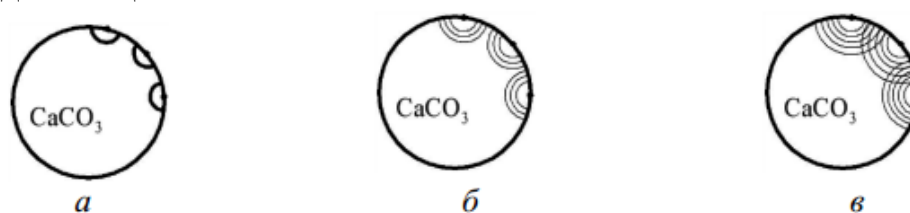


Рис. 6.5. Стадии образования новой фазы:

а) инкубационный период; б) автокатализ; в) развитие превращения

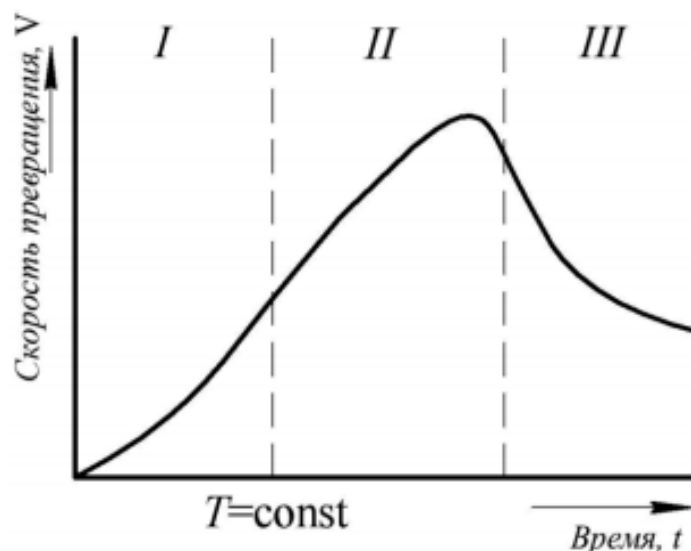


Рис.6.6. Изменение скорости реакции и площади реакционной поверхности со временем разложения карбоната

В I-ой области наблюдаем инкубационный период. Не наблюдается видимого превращения одной фазы в другую. С некоторого момента можно обнаружить признаки реакции, когда нарастает скорость реакции. II – это область автокатализа. Наблюдаем период самоускорения. После максимума скорость уменьшается, и реакция вступает в период усредненного фронта III. Таким образом, наблюдаемая скорость реакции термической диссоциации карбоната кальция изменяется во времени по характерной кривой с инкубационным периодом, автокаталитическим и периодом усредненного фронта (рис. 6.6).

Работа заключается в изучении кинетики реакции термической диссоциации карбоната кальция и установлении ее автокаталитического характера.

3. Методика эксперимента

Гравиметрический метод изучения кинетики разложения карбоната кальция заключается в непрерывном взвешивании образца. Работа выполняется при постоянной температуре в печи электрического сопротивления (рис. 6.7). Температура измеряется хромель-алюмелевой термопарой и составляет 800 - 850°C.

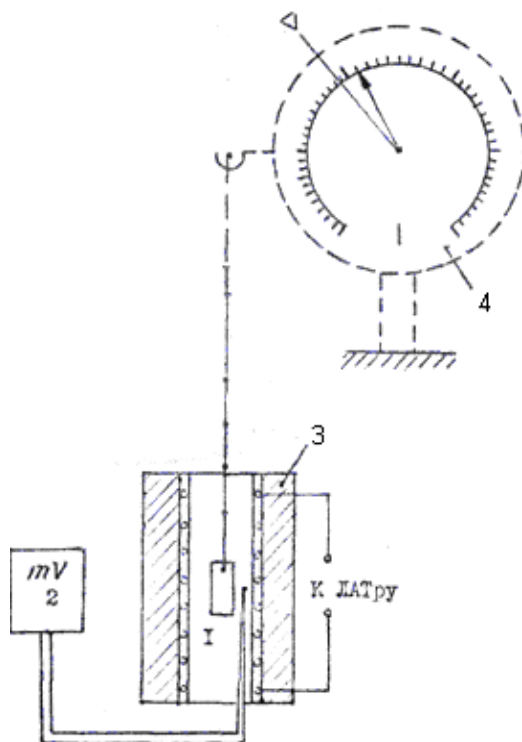


Рис. 6.7. Схема установки для изучения кинетики диссоциации карбоната кальция

Образец карбоната кальция представляет собой кусочек кальцита массой m_0 , который помещается в корзинку из нержавеющей стали и опускался в печь, нагретую до температуры опыта. С момента введения образца в печь проводится его взвешивание в различные моменты времени. В качестве весов применяли торсионные весы с делениями 1 мг. Скорость реакции определяем по убыли массы образца dm за промежуток времени $d\tau$ между текущим и предыдущим замерами:

$$V = \frac{dm}{d\tau} \quad (6.33)$$

Степень развития реакции определяется по уравнению:

$$\alpha = \frac{\Delta m}{0,44 \cdot m_0} \cdot 100 \quad (6.34)$$

где Δm – убыль массы образца;

m_0 – начальная масса образца;

0,44 – отношение молярных масс диоксида углерода (44) и карбоната кальция (100).

4. Обработка результатов

4.1. Результаты опыта занести в табл. 6.3

Таблица 6.3

Макрокинетика термической диссоциации кальцита

Время τ , мин	Масса m , мг	Убыль массы Δm , мг	α , %	dm , мг	$d\tau$, мин	Скорость $V = \frac{dm}{d\tau}$, мг/мин

4.2. По данным таблицы построить график в координатах:

$$V = \varphi(\tau) \text{ и } \alpha, \% = \varphi(\tau).$$

4.3. Объяснить полученные данные и сделать выводы по работе.

5. Контрольные вопросы

5.1. Какие реакции называют топохимическими?

5.2. Какие металлургические процессы являются топохимическими реакциями?

5.3. Какие химические реакции протекают по автокаталитическому механизму? Что является катализатором таких процессов?

5.4. Что такое кристаллическая решетка, и какие характеристики кристаллической решетки Вы знаете?

5.5. Объясните изменение скорости топохимических процессов на примере выполненной работы. Каков механизм диссоциации карбоната кальция?

5.6. Расскажите о методике определения скорости диссоциации карбоната кальция, примененной в данном опыте.

6.4. Лабораторная работа № 4. Гравиметрическое исследование макрокинетики окисления железа

1. Цель работы

1.1 Получение изотермической зависимости скорости окисления железного сплава (стали) от времени.

1.2 Определение значения константы скорости кристаллохимического превращения и коэффициента диффузии реагентов в слое окалины.

2. Теоретическая часть

Большинство металлов при нагреве на воздухе до температур, достигаемых в металлургических агрегатах, окисляются, покрываясь слоем оксидов (окалиной), толщина которой увеличивается со временем. Скорость

окисления металлов зависит от его природы, температуры, состава газовой фазы, строения и свойств окалины.

Процесс окисления металла состоит из последовательных стадий:

- 1) диффузии кислорода из ядра газового потока к поверхности раздела фаз;
- 2) адсорбции его на этой границе;
- 3) диффузии реагирующих веществ через слой окалины;
- 4) кристаллохимических превращений, вызывающих изменение состава и структуры решетки твердых фаз.

Так как окисление протекает обычно при сравнительно высоких температурах и давлениях, близких к атмосферному, акт адсорбции осуществляется достаточно быстро и не лимитирует процесса. Диффузия в твердых телах происходит медленнее, чем в газовой фазе, и является одним из важнейших этапов, определяющих скорость окисления. Что касается кристаллохимических превращений, то в начальный период процесса, когда диффузионное сопротивление слоя окалины невелико, они играют центральную кинетическую роль. С ростом толщины оксидной пленки диффузия через окалину и кристаллохимические превращения целиком определяют скорость всего процесса. Тормозящее действие слоя окалины обусловлено ее структурой.

Металлы, объем которых больше объема получающегося оксида, окисляясь, покрываются пористой пленкой окалины, не создающей заметного диффузионного сопротивления процессу. К таким металлам относятся щелочные, щелочноземельные, магний и др. Окисление их протекает в кинетическом режиме реагирования с постоянной скоростью, и толщина слоя окалины нарастает во времени по линейному закону.

Металлы, имеющие меньший мольный объем, чем их оксиды (железо, никель, алюминий, хром и др.), покрываются плотной пленкой окалины, создающей диффузионные затруднения процесса, возрастающие с толщиной окалины. Взаимодействие таких металлов с окислительными газами протекает, в основном, в диффузионном режиме реагирования, а окалина нарастает по параболическому закону. Макрокинетические исследования, не выясняя механизма реакции, позволяют установить влияние различных факторов на скорость суммарного процесса.

Если скорость процесса выразить через увеличение толщины слоя окалины во времени, то для установившегося режима при постоянных температуре, составе газовой фазы и структуре оксидного слоя получается следующее уравнение:

$$D \cdot Y + 0,5K \cdot Y^2 = D \cdot K \cdot \tilde{P}_{O_2} \cdot \tau \quad (6.35)$$

где Y – толщина слоя окалины к моменту времени τ от начала окисления;

D – коэффициент диффузии реагентов в слое окалины;

K – константа скорости кристаллохимических превращений;

$\tilde{P}_{O_2}$ – относительное парциальное давление кислорода в газовой фазе.

В начальный период, когда толщина оксидной пленки невелика, $Y \gg Y^2$, уравнение (6.35) приобретает вид

$$Y = K \cdot \tilde{P}_{O_2} \cdot \tau \quad (6.36)$$

Скорость окисления при этом определяется кристаллохимическими превращениями (кинетический режим реагирования), и толщина слоя окалины пропорциональна времени.

При образовании достаточно толстой пленки окалины $Y^2 \gg Y$ процесс переходит в диффузионную область, т. е. его скорость контролируется диффузией в оксидном слое. В этом случае окалина нарастает по закону квадратичной параболы

$$Y^2 = 2D \cdot \tilde{P}_{O_2} \cdot \tau \quad (6.37)$$

Для понимания особенностей механизма диффузионного и кристаллохимического процессов существенное значение имеет подробная информация о макро- и микроструктуре оксидной пленки. В результате ряда исследований было установлено, что сформировавшийся оксидный покров, полученный при окислении железа, является слоистым. Таким образом, при $t > 570^\circ\text{C}$ окалина в основном состоит из трех слоев. Внутренний слой (I) состоит из вюстита (FeO), средний (II) – из магнетита (Fe_3O_4), наружный (III) – из гематита (Fe_2O_3). Такое расположение согласуется с диаграммой состояния железо–кислород.

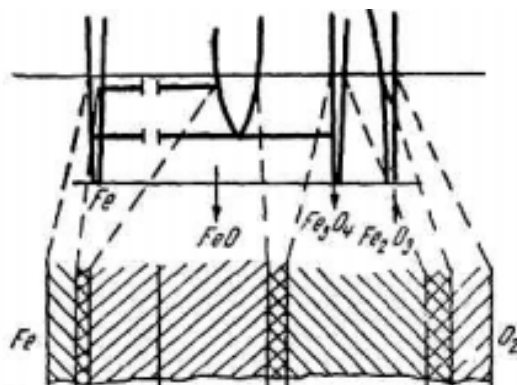


Рис.6.8. Структура железной окалины и ее соответствие с диаграммой железо-кислород

При других условиях возможно иное число и состав слоев. Так, при температурах ниже 570°C отсутствует вюстит, и окалина состоит из двух слоев: магнетитного и гематитного. Далее, если окислителем железа является не воздух (или кислород), а водяной пар или CO_2 , то не образуется гематита. При этом для температур, меньших 570°C , окалина, полученная в атмосфере CO_2 или H_2O , окажется однослойной (магнетитной).

3. Методика эксперимента

Гравиметрический метод изучения кинетики окисления металла заключается в непрерывном взвешивании окисляющегося образца металла. Взвешивание может выполняться на аналитических весах. В качестве

аналитических весов в работе используются торсионные весы, к рычагу которых на тонкой нихромовой проволоке подвешивают исследуемый образец. Температура в печи определяется термопарой ХА в комплекте с милливольтметром 2.

4. Правила безопасной работы

4.1. Запрещается самовольное включение печи.

4.2. Во избежание поломки весов не прикладывать больших усилий к подвеске с образцом.

4.3. Не касаться руками горячих частей установки, печи и образца, только что извлеченного из печи.

4.4. Не оставлять работающую установку без присмотра.

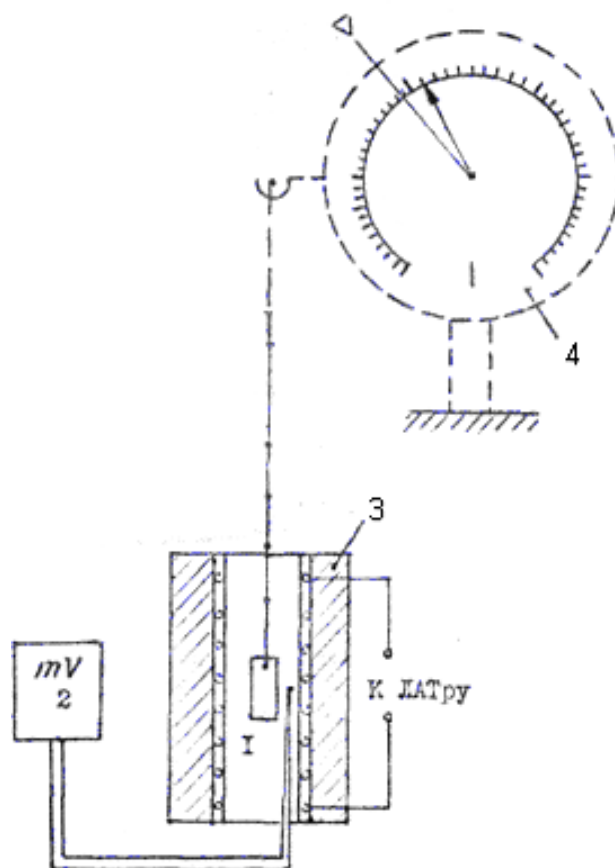


Рис.6.9. Схема установки

Образец металла (1), подвешенный на нихромовой цепочке к коромыслу торсионных весов (4), помещен в вертикальную трубчатую печь электрического сопротивления (3). Постоянство температуры в печи поддерживается автоматическим регулятором (2), устанавливается в печи по указанию преподавателя (800 – 900 °С).

5. Порядок выполнения работы

- 5.1. Включить в электрическую сеть.
- 5.2. Определить площадь исследуемого образца листовой стали.
- 5.3. Подвесить образец к коромыслу торсионных весов.
- 5.4. При взвешивании образца на торсионных весах следует придерживаться такой последовательности действий:
 - опустить образец в печь, не допуская касания с ее стенками;
 - определить массу образца в различные моменты времени, указанные преподавателем;
 - по окончании опыта поставить весы на арретир и извлечь образец из печи.

6. Обработка результатов

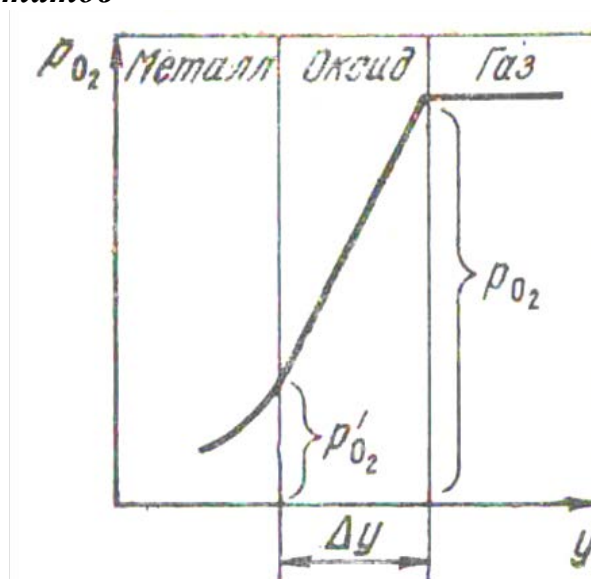


Рис. 6.10 Схема окисления металла

Наиболее простое аналитическое выражение для скорости окисления металлов можно получить, используя следующие ограничения:

- 1) процесс изотермический;
- 2) поверхность металла плоская и достаточно велика;
- 3) концентрация окислителя (кислорода) в газовой фазе постоянна;
- 4) по оксидной пленке происходит перенос только частиц кислорода;
- 5) реакция происходит на межфазной границе металл-оксид.

где p_{O_2}, p'_{O_2} - давление кислорода на реакционной поверхности в газовой фазе; Δy - толщина оксидной пленки.

Толщина оксидной пленки Y связана с изменением массы образца соотношением

$$Y = \frac{72 \cdot \Delta m}{16 \cdot \rho \cdot S} \quad (6.38)$$

где ρ – плотность окалины, кг/м³;

S – поверхность образца, м²;

72 и 16 - относительные молекулярные массы FeO и кислорода.

С учетом выражения (6.38) равенства (6.36) и (6.37) принимают вид:

$$\Delta m = K \cdot \tilde{P}_{O_2} \cdot S \cdot \rho \cdot \tau = \alpha_1 \cdot \tau \quad (6.39)$$

$$(\Delta m)^2 = 2D \cdot \tilde{P}_{O_2} \cdot S^2 \cdot \rho^2 \cdot \tau = \alpha_2 \cdot \tau \quad (6.40)$$

Уравнение (6.39) отвечает линейной зависимости в координатах $\Delta m = \varphi(\tau)$, а выражение (6.40) – в координатах $(\Delta m)^2 = \varphi(\tau)$.

Значение константы скорости кристаллохимических превращений K и коэффициента диффузии D могут быть определены по угловым коэффициентам α_1 и α_2 .

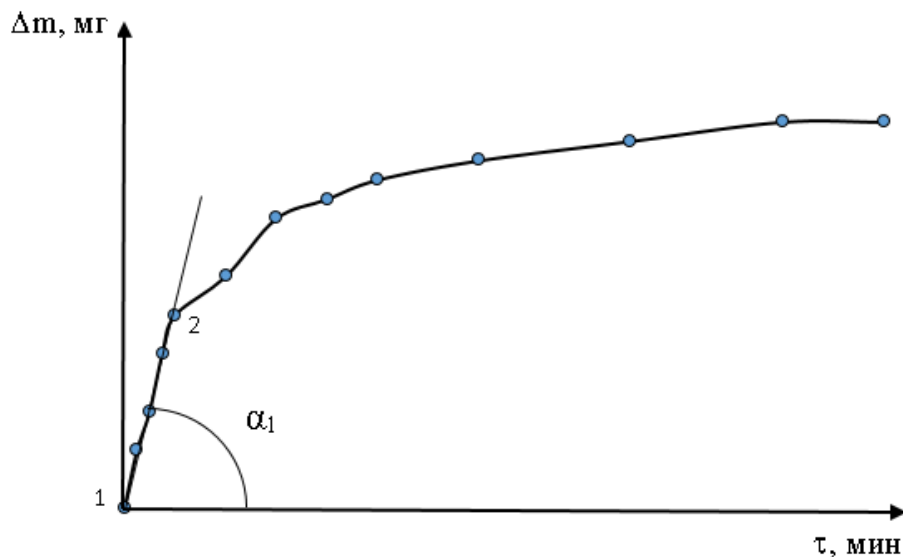


Рис.6.11. Изменение массы образца во времени

Линейный характер кривой на начальном участке вызван протеканием реакции в кинетическом режиме. Уравнение прямой, исходящей из начала координат позволяет определить коэффициент α_1 , как тангенс угла наклона в координатах $\Delta m = \varphi(\tau)$.

Константа скорости кристаллохимических превращений, лимитирующих процесс окисления определяется по уравнению (6.41):

$$K = \frac{\alpha_1}{\tilde{P}_{O_2} \cdot S \cdot \rho} \quad (\text{м/с}); \quad (6.41)$$

Коэффициент диффузии D определим по угловому коэффициенту в координатах $(\Delta m)^2 = \varphi(\tau)$.

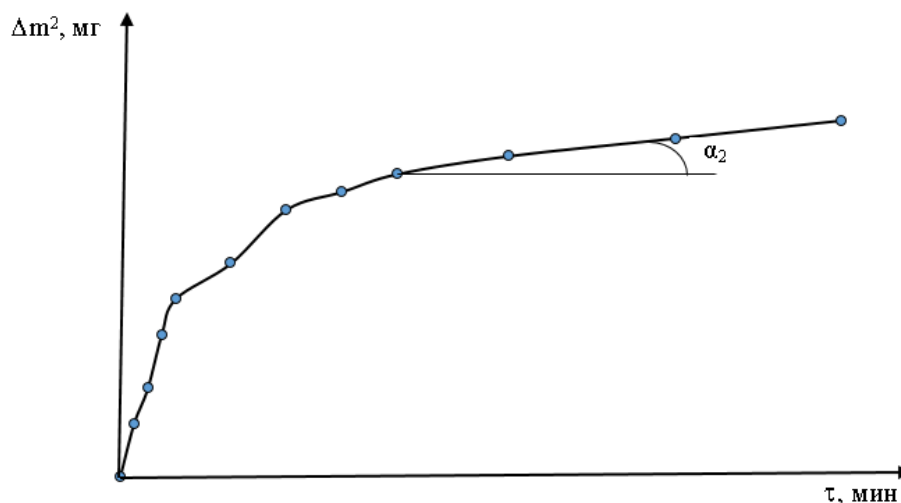


Рис.6.12. Изменение квадрата привеса образца

Коэффициент диффузии D определяется по уравнению (42):

$$D = \frac{\alpha_2}{2\tilde{P}_{O_2} \cdot S^2 \cdot \rho^2} \quad (\text{м}^2/\text{с}). \quad (6.42)$$

6.1. Результаты измерений занести в таблицу 6.4.

Таблица 6.4

Привес и скорость окисления образца на воздухе при $t = \dots^\circ\text{C}$

Время τ , мин	Масса образца m , мг	Привес образца Δm , мг	Квадрат привеса Δm^2 , мг ²	Изменение за один замер		Скорость окисления $\frac{dm}{d\tau}$, мг/мин
				dm , мг	$d\tau$, мин	

6.2. Представить результаты работы в виде графиков в координатах:
 $\Delta m = \varphi(\tau)$; $(\Delta m)^2 = \varphi(\tau)$; $\frac{dm}{d\tau} = \varphi(\tau)$.

6.3. На графике изменения привеса образца Δm от времени выделить начальный прямолинейный участок и определить его угловой коэффициент α_1 .

6.4. По уравнению (6.41) рассчитать значение константы скорости кристаллохимических превращений, приняв плотность окалины, равной $5,08 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а парциальное давление кислорода $\tilde{P}_{O_2} = 0,21$.

6.5. На графике зависимости квадрата привеса образца от времени выделить прямолинейный участок кривой, характеризующий диффузионную область реагирования, и определить его угловой коэффициент α_2 .

6.6. По уравнению (6.42) рассчитать значение коэффициента диффузии D реагентов в слое окалины.

6.7. Объяснить полученные данные и сделать выводы по работе.

7. Контрольные вопросы

7.1. Объяснить строение железной окалины при различных температурах в присутствии различных окислителей (кислорода, CO_2 и H_2O).

7.2. Какова связь строения окалины с диаграммой состояния $\text{Fe} - \text{O}$?

7.3. От чего зависит характер изменения толщины слоя окалины во времени при окислении различных металлов?

7.4. Объяснить особенности кристаллического строения закисной фазы и ее роль при окислении железа?

7.5. В чем заключается реакционная диффузия и как она проявляется при окислении железа.

7.6. Сформулируйте принцип жаростойкости сталей.

7.7. Каковы особенности протекания процесса окисления металлов в кинетической и диффузионных областях реагирования?

7.8. В чем заключается гравиметрический метод исследования окисления металлов?

7.9. Как по результатам опыта определить значения константы скорости кристаллохимических превращений и коэффициент диффузии реагентов в слое окалины?

7.10. Почему кривая скорости окисления железа не является монотонной?

6.5. Лабораторная работа № 5. Определение электропроводности шлакового расплава

1. Цель работы

1. Определить влияние температуры на удельную электрическую проводимость расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$;

2. Оценить характер проводимости шлака.

2. Содержание работы

При пирометаллургических процессах наряду с жидким металлом получается побочный продукт, называемый шлаком. В процессе производства металла шлак выполняет важные технологические функции: он обуславливает течение процесса в требуемом направлении, обеспечивает удаление из металла вредных примесей и предохраняет металл от насыщения газами. Следовательно, между составом металла и шлака существует самая тесная связь. Metallургические шлаки являются сложными системами. Они состоят из невосстановившихся (восстановительная плавка) или образовавшихся в ходе

процесса плавки (окислительная плавка) оксидов, а также флюсов, вводимых для придания шлаку требуемых физико-химических свойств. Важнейшими шлакообразующими оксидами являются: CaO , MgO , MnO , FeO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 . В шлаки входят сульфиды: CaS , MgS , MnS , FeS . В металлургических процессах участвует расплав шлака. Поэтому важно знать строение именно жидкого шлака, т. е. природу частиц, составляющих жидкость, и энергию межчастичного взаимодействия. Исследование этих свойств, в частности, электропроводности, позволяет лучше понять природу шлаковых расплавов.

Исследование электропроводности оксидных расплавов позволяет получить информацию о строении жидких шлаков. В частности, по величине удельной электропроводности χ и по знаку ее температурного коэффициента можно оценить характер проводимости шлакового расплава. Так, для проводников первого рода (металлов) удельная электропроводность χ составляет от 10^5 до $10^6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$; для проводников второго рода (ионных расплавов) она находится в пределах от 10^{-2} до $10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ и для проводников для смешанной проводимостью – от сотен до сотен тысяч $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Температурный коэффициент электропроводности отрицателен для металлических проводников и положителен в случае проводников с ионной и смешанной проводимостью.

Расплавленные оксидные расплавы (шлаки) обладают сравнительно хорошей электрической проводимостью. Измерения электропроводности расплавленных шлаков явились одним из основных доказательств их ионной природы. Согласно современным представлениям о строении оксидных расплавов, за редким исключением это ионные системы. Они состоят из катионов одно- и двухзарядных металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и других) и анионов (одноатомных: O^{2-} , S^{2-} и комплексных: SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AlO_2^-). Одноатомные катионы наиболее подвижны, поэтому силикатные расплавы преимущественно имеют катионную проводимость, т.е. в них число переноса катионов близко к единице. Исключение составляют расплавы с высоким содержанием оксидов железа и марганца, проявляющие полупроводниковые свойства. В них высока доля электронной или дырочной проводимости.

Количественной характеристикой электрической проводимости шлака является *удельная электропроводность* χ - количество электричества, проходящего через единицу площади сечения проводника за единицу времени при единичном градиенте электрического потенциала.

Электрическое сопротивление R проводника длиной L с площадью поперечного сечения S и с удельным сопротивлением ρ определяется известным выражением:

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (6.43)$$

Удельная электропроводность - величина, обратная удельному сопротивлению электрического проводника:

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{(L/S)}{R} = \frac{C}{R} \quad (6.44)$$

где R – электрическое сопротивление проводника;
 χ – удельная электропроводность электролита;
 L – длина проводника (расстояние между электродами);
 S – площадь поперечного сечения;
 C – постоянная ячейки.

Величина удельной электропроводности может оказывать существенное влияние на скорость важнейших реакций между металлом и шлаком в процессах производства стали, на производительность металлургических агрегатов, особенно в электрошлаковых технологиях или дуговых печах для выплавки синтетического шлака, где интенсивность выделения тепла зависит от величины пропускаемого через расплав электрического тока. Кроме того, удельная электропроводность, дает косвенную информацию о строении расплавов.

Электроперенос в шлаках осуществляется перемещением ионов, и для совершения элементарного акта необходима дополнительная энергия E_χ , называемая энергией активации электропереноса. Температурная зависимость удельной электропроводности шлака выражается уравнением экспоненты:

$$\chi = \chi_0 \exp\left(\frac{-E_\chi}{RT}\right) \quad (6.45)$$

где χ_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от природы шлака;
 E_χ – энергия активации электропереноса;
 R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль·К).

После логарифмирования уравнение (3) примет вид:

$$\ln \chi = \ln \chi_0 - \frac{E_\chi}{RT} = \frac{A}{T} + B \quad (6.46)$$

$$\text{где} \quad A = \frac{-E_\chi}{R} \quad (6.47)$$

$$B = \ln \chi_0 \quad (6.48)$$

Как правило, величина χ_0 и E_χ практически не изменяются с температурой, поэтому зависимость в координатах $\ln \chi - 1/T$ прямая, по угловому коэффициенту которой определяют энергию активации электропереноса.

3. Методика эксперимента

Приборы для непосредственного измерения удельной электрической проводимости шлаковых расплавов отсутствуют, поэтому измерения электропроводности шлаков выполняют, определяя электрическое сопротивление ячейки C из инертных электродов известной геометрии.

Геометрическая постоянная ячейки C , т.е. отношение L/S определяется градуировкой по раствору с известной электропроводностью, например, водному раствору хлорида калия. Таким образом, по электрическому сопротивлению R измерительной ячейки с известной постоянной C можно рассчитать удельную электропроводность шлака:

$$\chi = \frac{C}{R} \quad (6.49)$$

В настоящей лабораторной работе электрическое сопротивление шлака R определяется с помощью четырехплечего моста переменного тока частотой 1-50 кГц, смонтированного в кондуктометре.

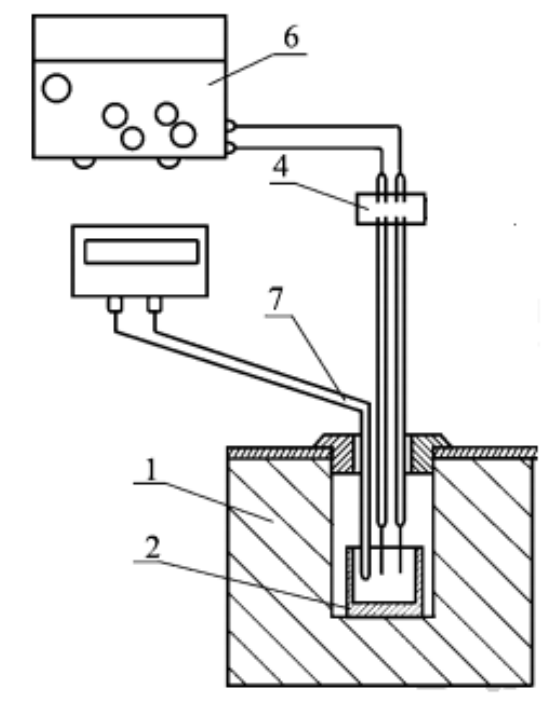


Рис. 6.13. Схема установки для определения электропроводности расплавленного шлака

Установка для измерения электропроводности расплавленного шлака (рис.6.13) состоит из печи 1, в которую помещен тигель 2 со шлаком; кондуктометра 6 для измерения сопротивления; термопары 7 с гальванометром.

Электрическое сопротивление фиксируется микроамперметром, смонтированного на передней панели кондуктометра. Измерительная ячейка представляет собой корундовый капилляр диаметром 2-3 мм, погруженный в шлаковый расплав, находящийся на дне корундовой пробирки-тигля. Измеряется сопротивление R_x столбика жидкого шлака, находящегося в капилляре. Измерительная ячейка помещена в электрическую печь, температура которой измеряется хромель-алюмелевой термопарой в комплекте с гальванометром.

4. Порядок выполнения работы

4.1. Включить печь и кондуктометр и по достижении заданной температуры определить электрическое сопротивление измерительной ячейки в интервале температур 1350-1550⁰С при различных температурах.

4.2. По окончании работы выключить печь и кондуктометр.

5. Обработка результатов измерений

5.1. Результаты измерений свести в таблицу:

Сопротивление ячейки и удельная электропроводность шлака

Номер опыта	Температура		$\frac{10^3}{T}, K^{-1}$	$R_x, \text{ Ом}$	$\chi = \frac{C}{R}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\ln \chi$
	t, ⁰ С	T, К				

5.2. Удельную электропроводность шлака рассчитать по формуле (6.49).

5.3. Опытные данные представить в виде двух графиков в координатах:

$$\chi = f(T) \text{ и } \ln \chi = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

5.4. Методом наименьших квадратов или графическим способом определить коэффициенты А и В в уравнении прямой в координатах $\ln \chi - \frac{1}{T}$.

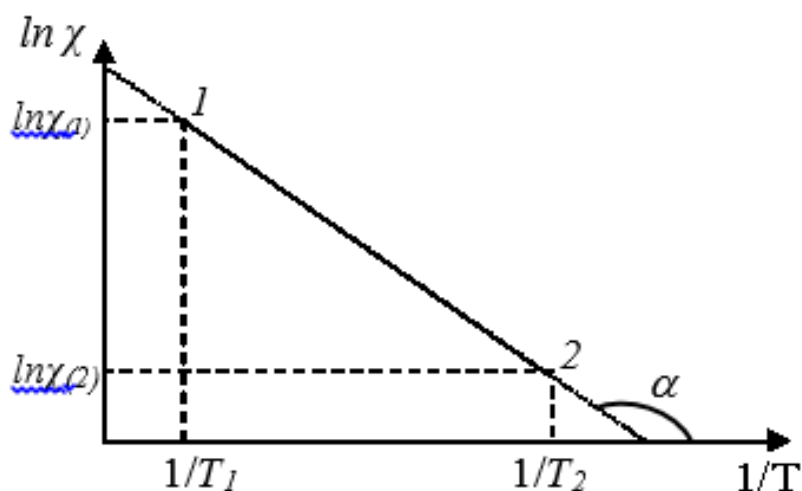


Рис.6.14. Графический метод определения эмпирических коэффициентов

Для нахождения коэффициента А на прямой в координатах $\ln \chi - \frac{1}{T}$ выбираются две точки (1 и 2, см. рис. 6.14), расположенные возможно дальше друг от друга, и определяют коэффициент А из соотношения:

$$A = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln \chi_{(1)} - \ln \chi_{(2)}}{1/T_1 - 1/T_2}$$

Коэффициент B находят из уравнения (6.48), подставляя в него известное значение A и любую пару значений координат $\ln \chi$ и $1/T$ (например, $\ln \chi_{(1)}$ и $1/T_1$), т.е.:

$$B = \ln \chi_{(1)} - A \cdot \frac{1}{T_{(1)}}$$

5. Рассчитать значения предэкспоненциального множителя χ_0 и энергию активации электропереноса E_χ из уравнений (6.47) и (6.48) соответственно и составить уравнение зависимости электропроводности шлака от температуры в экспоненциальной форме (6.45).

6. Сделать заключение по работе, в котором оценить характер проводимости исследуемого расплава.

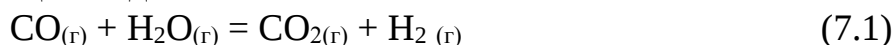
6. Контрольные вопросы

- 6.1. Каковы основные компоненты металлургических шлаков?
- 6.2. Каковы экспериментальные доказательства ионного строения шлаков?
- 6.3. Дайте определение понятия «удельная электрическая электропроводность».
- 6.4. Из каких частиц состоят металлургические шлаки?
- 6.5. Как определяют удельную электрическую проводимость расплавов?
- 6.6. Что такое энергия активации электропереноса, и как она может быть определена?

7. ДОМАШНЕЕ РАСЧЕТНО-ГРАФИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ

7.1. Формулировка задания

Задача №1. Для реакции водяного газа:



определить возможное направление реакции и равновесный состав газа при соответствующих температурах и составе исходной смеси (табл. 7.1).

Уравнение зависимости константы равновесия от температуры имеет вид:

$$\lg K_p = \frac{1913}{T} - 1,75 \quad (7.2)$$

Определить аналитически и графически температуру при которой исходная смесь будет находиться в равновесии.

Задача №2. Для реакции:



уравнение зависимости константы равновесия от температуры имеет вид:

$$\lg K_p = -\frac{8916}{T} + 9,11 \quad (7.4)$$

определить равновесный состав газа в зависимости от температуры и давления (табл. 7.2). Полученные значения представить в виде таблицы и графика.

Таблица 7.1

Температура и состав исходной смеси для реакции водяного газа
(исходные данные для задачи №1)

Вариант	Температура 0C					Состав исходной газовой смеси			
						%CO	%H2O	%CO2	%H2
1	500	600	700	800	900	5	15	35	45
2	550	650	750	850	950	10	20	40	30
3	1000	1050	1100	1150	1200	15	25	45	15
4	500	600	750	850	950	20	30	40	10
5	700	800	900	1150	1200	30	20	10	40
6	500	600	700	800	900	40	25	15	20
7	550	650	750	850	950	25	25	25	25
8	1000	1050	1100	1150	1200	15	35	45	5
9	500	600	750	850	950	65	15	10	10
10	700	800	900	1150	1200	35	35	20	10
11	500	550	750	900	1100	5	10	25	60
12	600	750	950	1050	1200	70	10	10	10
13	800	850	900	950	1050	75	10	10	5
14	700	900	1000	1100	1200	50	30	12	8
15	550	700	850	1000	1150	28	22	25	25
16	500	550	750	900	1100	25	25	10	40
17	600	750	950	1050	1200	13	17	27	43
18	800	850	900	950	1050	43	23	14	20
19	700	900	1000	1100	1200	30	20	10	40
20	550	700	850	1000	1150	0	0	75	25
21	500	600	750	850	950	80	20	0	0
22	700	800	900	1150	1200	5	15	35	45
23	500	550	750	900	1100	10	20	40	30
24	600	750	950	1050	1200	15	25	45	15
25	700	800	900	1150	1200	10	10	10	70
26	500	600	700	800	900	15	15	15	55
27	550	650	750	850	950	20	20	20	40
28	1000	1050	1100	1150	1200	13	33	13	41
29	500	600	750	850	950	17	17	17	49
30	700	800	900	1150	1200	5	10	25	60
31	700	800	900	1000	-	23	27	20	30

Таблица 7.2

Значение температуры и давления для реакции $C_{(т)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$
(исходные данные для задачи №2)

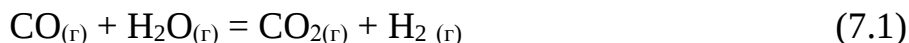
Вариант	Температура, °C					Давление (атм.)		
1	500	600	700	800	900	0,5	1,5	3,5
2	550	650	750	850	950	1,0	2,0	4,0
3	1000	1050	1100	1150	1200	1,5	25	45
4	500	600	750	850	950	20	30	40
5	700	800	900	1150	1200	3,0	40	110
6	500	600	700	800	900	40	25	15
7	550	650	750	850	950	25	0,25	2,5
8	1000	1050	1100	1150	1200	10,5	35	45
9	500	600	750	850	950	0,65	1,5	10
10	700	800	900	1150	1200	3,5	35	20
11	500	550	750	900	1100	5,0	10	125
12	600	750	950	1050	1200	70	10	15
13	800	850	900	950	1050	7,5	10	30
14	700	900	1000	1100	1200	0,5	3,0	12
15	550	700	850	1000	1150	2,8	22	25
16	500	550	750	900	1100	25	2,5	10
17	600	750	950	1050	1200	1,3	17	27
18	800	850	900	950	1050	4,3	23	14
19	700	900	1000	1100	1200	30	20	10
20	550	700	850	1000	1150	0,1	1,0	7,5
21	500	600	750	850	950	0,80	2,0	10
22	700	800	900	1150	1200	5,0	1,5	0,35
23	500	550	750	900	1100	1,0	20	40
24	600	750	950	1050	1200	1,5	25	45
25	700	800	900	1150	1200	1,0	10	0,30
26	500	600	700	800	900	0,15	1,5	15
27	550	650	750	850	950	2,0	20	12
28	1000	1050	1100	1150	1200	1,3	33	13
29	500	600	750	850	950	1,7	17	10
30	700	800	900	1150	1200	5,0	10	25
31	402	579	690	829	936	0,5	1,0	3,5

7.2. Пример решения задания

Пример выполнения расчетно – графической работы «Термодинамический анализ процессов горения топлива» (вариант 31)

Задача №1:

Равновесный состав газа в реакции водного газа:



Данная реакция имеет место во многих процессах горения топлива, определяя в значительной степени состав газа в доменной печи при взаимодействиях водяного пара с коксом при мокром и сухом тушении.

Равновесие реакции количественно характеризуется константой равновесия:

$$K_{P(1)} = \left[\frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right]_{\text{равн}} = \left[\frac{\% \text{CO}_2 \cdot \% \text{H}_2}{\% \text{CO} \cdot \% \text{H}_2\text{O}} \right]_{\text{равн}} \quad (7.2)$$

Данная система трехкомпонентная и однофазная, поэтому:

$$C = k - f + n = 3 - 1 + 1 = 3$$

Значит, равновесный состав газа зависит от трех факторов: температуры T и двух исходных концентраций.

Константа равновесия реакции может быть рассчитана по эмпирическому уравнению:

$$\lg K_p = \frac{1913}{T} - 1,75 = \frac{1913}{t + 273} - 1,75 \quad (7.3)$$

$$K_{P(1)} = 10^{\frac{1913}{t+273} - 1,75} \quad (7.4)$$

По условию задачи известен исходный состав газа:

23% CO, 27% H₂O, 20% CO₂, 30% H₂.

Значит, в 100 моль исходного газа содержалось такое же количество моль каждого компонента:

$$n_i = \% i$$

Допустим, что при некоторой температуре $t^\circ\text{C}$ реакция возможна в прямом направлении и к моменту достижения равновесия прореагирует X моль CO с X моль H₂O, и появилось X моль H₂ и X моль CO₂. Тогда при равновесии количества молей газов (об.%)

$$\begin{array}{ll} (23-X) \text{ моль CO} & (27-X) \text{ моль H}_2\text{O} \\ (20+X) \text{ моль CO}_2 & (30+X) \text{ моль H}_2 \end{array}$$

$$K_{P(1)} = \frac{(20 + X) \cdot (30 + X)}{(23 - X) \cdot (27 - X)} \quad (7.5)$$

Решая уравнение (7.5) относительно X при различных температурах, получаем два значения корня уравнения, приведенных в таблице 7.3.

Таблица 7.3

Расчетные данные

t, °C	Kp	X ₁ моль	X ₂ моль	% CO	% H ₂ O	% CO ₂	% H ₂
700	1,645	3,24	202	19,8	23,7	23,2	33,2
800	1,080	0,67	1322	22,3	26,3	20,7	30,7
900	0,760	-1,46	-365	24,5	28,5	18,5	28,5
1000	0,566	-3,23	-177	26,2	30,2	16,8	26,2

Из таблицы следует, что только корень X_1 имеет физический смысл. По знаку этого корня оцениваем возможные направления реакции при каждой температуре. Отрицательные значения вызваны протеканием реакции влево. Направление процесса можно определить по известному уравнению изотермы Вант - Гоффа:

$$\Delta G_T^0 = RT (\ln P_p - \ln K_p) \quad (7.6)$$

$$P_{P(1)} = \left(\frac{\%CO_2 \cdot \%H_2}{\%CO \cdot \%H_2O} \right)_{исх} = \frac{30 \cdot 20}{23 \cdot 27} = 0,966$$

При 700, 800 °C	$K_p > P_p$	$\Delta G < 0$, прямая реакция (слева направо)
При 900, 1000 °C	$K_p < P_p$	$\Delta G > 0$, обратная реакция (справа налево)

Температура, при которой исходная смесь находится в равновесии:

$$t_{равн} = \frac{1913}{\lg P_{(1)} + 1,75} - 273 = \frac{1913}{\lg 0,966 + 1,75} - 273 = 829^0 C \quad (7.7)$$

Таблица 7.3 иллюстрирует влияние температуры на равновесный состав газа. Повышение температуры вызывает увеличение концентрации исходных веществ, т.е. равновесие смещается в обратном направлении (справа налево). Это характерно для экзотермических реакций.

Оценим среднее значение теплового эффекта реакции:

$$\lg K_{P(1)} = -\frac{\overline{\Delta H}}{2,3 \cdot R \cdot T} + \frac{\overline{\Delta S}}{2,3 \cdot R} \quad (7.8)$$

С учетом уравнения (7.8), получаем:

$$\overline{\Delta H} = -1913 \cdot 2,3 \cdot 8,31 = -36563 \text{ Дж}$$

$$\overline{\Delta S} = -1,75 \cdot 2,3 \cdot 8,31 = -33,5 \text{ Дж/К}$$

Равновесная температура для исходной смеси может быть найдена и графически:

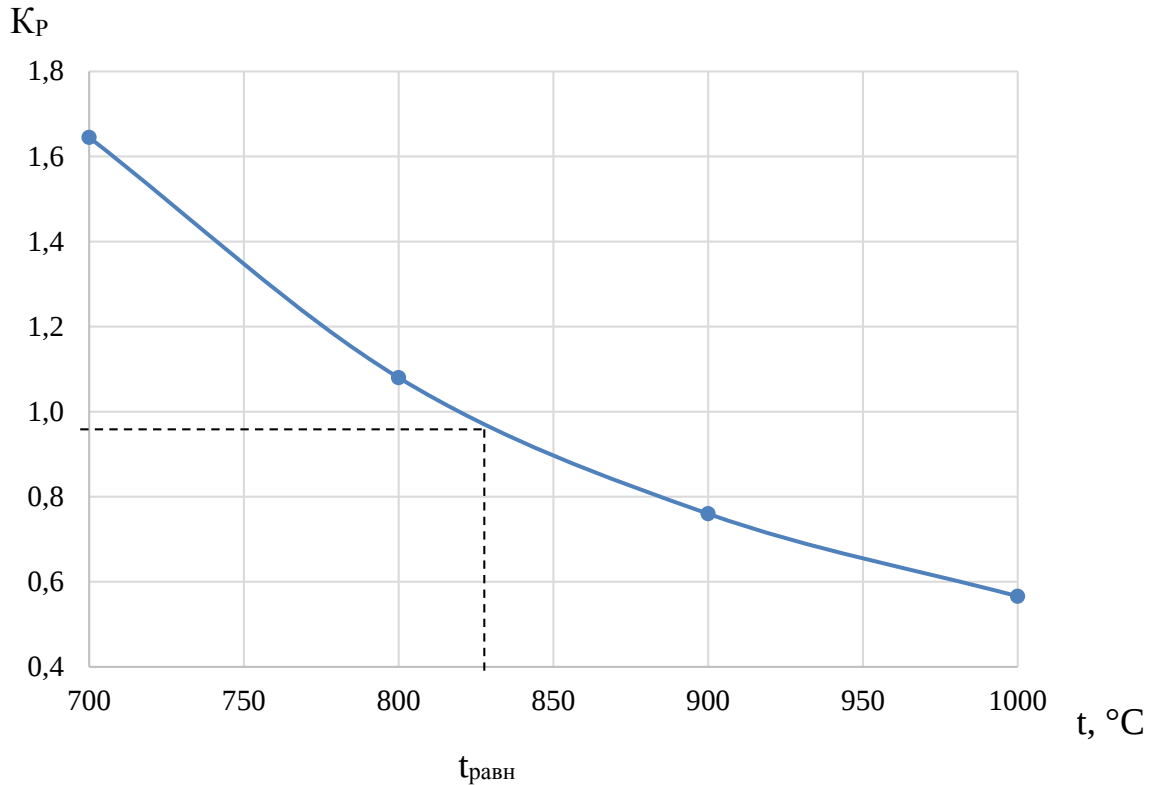


Рис. 7.1. К определению равновесной температуры

Задача №2:

Равновесный состав газа в реакции: $\text{C}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$ (7.3)

Данная реакция имеет место во всех процессах взаимодействия газовой фазы с твердым углеродом в коксохимическом производстве и металлургии. Поскольку система двухкомпонентная и двухфазная, то вариантность по правилу фаз Гиббса равна:

$$C = k - f + n = 2 - 2 + 2 = 2$$

т.е. равновесный состав зависит от двух параметров температуры T и давления P .

$$\% \text{CO}_{\text{равн.}} = \varphi(T, P)$$

$$K_{P(1)} = \left[\frac{P_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} \cdot P_{\text{CO}_2}} \right]_{\text{равн}} = \left[\frac{P_{\text{CO}}^2}{1 \cdot P_{\text{CO}_2}} \right]_{\text{равн}} = \frac{(\% \text{CO})^2}{\% \text{CO}_2} \cdot \frac{P}{100} \quad (7.9)$$

Уравнение зависимости константы равновесия от температуры для реакции (1) имеет вид:

$$\lg K_p = -\frac{8916}{T} + 9,11$$

Тогда

$$K_{p(1)} = 10^{\frac{-8916}{T} + 9,11} \quad (7.10)$$

$$\text{Пусть } \%CO + \%CO_2 = 100\% \quad (7.11)$$

Преобразуем уравнение (7.9) к стандартному виду квадратного уравнения, получим:

$$P \cdot \%CO^2 + K_p \cdot 100\%CO - 100^2 \cdot K_p = 0 \quad (7.12)$$

Решая это квадратное уравнение относительно $\%CO$, находим состав газа при разных давлениях (табл. 7.4).

$$\%CO = \frac{-100K_p + \sqrt{10^4 K_p^2 + 4 \cdot 10^4 \cdot P \cdot K_p}}{2P}$$

Таблица 7.4

Равновесный состав газа

t, °C	Kp	Об. %CO при давлениях (атм)		
		0,5	1,0	3,5
402	0,0001	1,26	0,89	0,48
579	0,0445	27,5	19,0	10,7
690	0,7152	67,8	56,1	36,1
829	10,53	95,7	92,0	79,2
936	54,74	99,1	98,2	94,3

Данные расчета представлены на рис.7.2.

Об. %CO

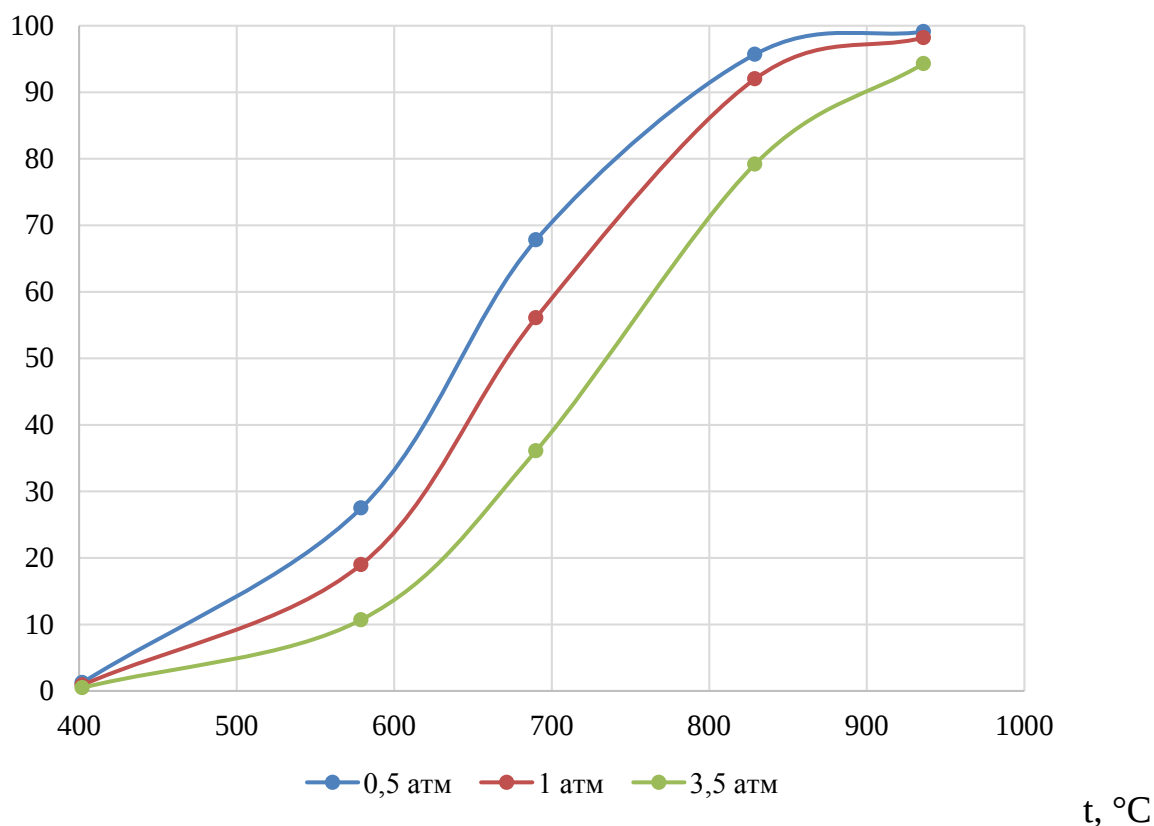


Рис. 7.2. Равновесный состав газа при разных давлениях

Из таблицы 2 и рисунка 2 следует, что повышение температуры вызывает увеличение %CO, т.е. смещение равновесия реакции вправо, что характерно для эндотермических процессов.

$$\overline{\Delta H} = + 8916 \cdot 2,3 \cdot 8,31 = 170411 \text{ Дж}$$

Увеличение давления смещает равновесие влево, т.к. в этом направлении уменьшается число моль газов.

На рис. 2 изобары %CO = f(t) делят поле графика на две части: левую и правую от изобары. В каждой из этих частей равновесие реакции отсутствует и возможно необратимое протекание процесса или реакции вправо (в правой части) и в левой части в обратном направлении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рыжонков, Д.И. Теория металлургических процессов / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др.; под ред. Д.И. Рыжонкова. М.: Металлургия, 1989. 392 с.
2. Расчеты по теории металлургических процессов: учеб. пособие для вузов / Е.А. Казачков. М.: Металлургия, 1988. 288 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. СПб.: Иван Федоров, 2003. 240 с.
4. Гольдштейн, Н.Л. Краткий курс физической химии металлургических процессов / Н.Л. Гольдштейн. Магнитогорск, 2009. 338 с.
5. Лабораторный практикум по физической химии : учебно-методическое пособие / А. Н. Смирнов, Н. Ю. Свечник, С. В. Юдина, Э. В. Дюльдина ; МГТУ. - Магнитогорск : МГТУ, 2017. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Загл. с титул. экрана. - URL: <https://magtu.informsystema.ru/uploader/fileUpload?name=3177.pdf&show=dcatalogues/1/1136592/3177.pdf&view=true>. - Макрообъект. - Текст : электронный. - Сведения доступны также на CD-ROM.
6. Химическая кинетика и адсорбция : метод. указания для студентов по дисциплине "Физическая химия" / [Э. В. Дюльдина, С. П. Клочковский, Н. Ю. Свечникова и др.] ; МГТУ. - Магнитогорск : МГТУ, 2013. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). - Загл. с титул. экрана. - URL: <https://magtu.informsystema.ru/uploader/fileUpload?name=1258.pdf&show=dcatalogues/1/1123436/1258.pdf&view=true> (дата обращения: 04.10.2019). - Макрообъект. - Текст : электронный. - Сведения доступны также на CD-ROM.
7. Смирнов, А. Н. Определение свойств глинистого сырья : практикум / А. Н. Смирнов, Н. Ю. Свечникова, С. В. Юдина ; Магнитогорский гос. технический ун-т им. Г. И. Носова. - Магнитогорск : МГТУ им. Г. И. Носова, 2019. - 1 CD-ROM. - Загл. с титул. экрана. - URL: <https://magtu.informsystema.ru/uploader/fileUpload?name=3819.pdf&show=dcatalogues/1/1530255/3819.pdf&view=true>. - Макрообъект. - Текст : электронный. - Сведения доступны также на CD-ROM.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Изменение энергии Гиббса для реакций, протекающих
в стандартных состояниях

Реакция	$\Delta G^0 = M + N \cdot T$	Температурный интервал, К
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	$-566307 + 175,47 \cdot T$	773 – 2273
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$	$-493038 + 108,40 \cdot T$	400 – 3000
$2\text{C}_{(\text{T})} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	$-221120 - 179,75 \cdot T$	773 – 2273
$\text{C}_{(\text{T})} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$-393260 - 2,29 \cdot T$	773 – 2273
$\text{C}_{(\text{T})} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	$172130 - 177,46 \cdot T$	773 – 2273
$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$	$-36600 + 33,50 \cdot T$	773 – 2273
$\text{CaCO}_{3(\text{T})} = \text{CaO}_{(\text{T})} + \text{CO}_2$	$170577 - 144,19 \cdot T$	973 – 1473
$\text{BaCO}_{3(\text{T})} = \text{BaO}_{(\text{T})} + \text{CO}_2$	$250915 - 147,17 \cdot T$	1073 – 1333
$\text{MgCO}_{3(\text{T})} = \text{MgO}_{(\text{T})} + \text{CO}_2$	$110825 - 120,16 \cdot T$	298 – 1000
$2\text{Fe}\alpha + \text{O}_2 = 2\text{FeO}_{(\text{T})}$	$-524774 + 127,12 \cdot T$	843 – 1184
$2\text{Fe}\gamma + \text{O}_2 = 2\text{FeO}_{(\text{T})}$	$-526364 + 128,44 \cdot T$	1184 – 1650
$2\text{Fe}_{(\text{Ж})} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}_{(\text{Ж})}$	$-457868 + 86,92 \cdot T$	1809 – 3000
$3/2\text{Fe}_{(\text{T})} + \text{O}_2 = 1/2\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{T})}$	$-552804 + 153,66 \cdot T$	843 – 1809
$4/3\text{Fe}_{(\text{T})} + \text{O}_2 = 2/3\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{T})}$	$-542916 + 165,88 \cdot T$	298 – 1809
$2\text{Ni}_{(\text{T})} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}_{(\text{T})}$	$-469006 + 217,54 \cdot T$	298 – 1725
$4/3\text{Cr}_{(\text{T})} + \text{O}_2 = 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3$	$-740589 + 164,99 \cdot T$	1173 – 1923
$2\text{Mn}_{(\text{T})} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}_{(\text{T})}$	$-770372 + 147,46 \cdot T$	298 – 1517
$4\text{Cu}_{(\text{T})} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{T})}$	$-337038 + 142,60 \cdot T$	298 – 1356
$\text{Si}_{(\text{T})} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2_{(\text{T})}$	$-906555 + 174,05 \cdot T$	298 – 1685
$2\text{Ca}_{(\text{Ж})} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}_{(\text{T})}$	$-1283676 + 220,40 \cdot T$	1123 – 1765
$4/3\text{Al}_{(\text{Ж})} + \text{O}_2 = 2/3\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{T})}$	$-11252 + 126,80 \cdot T$	923 – 2303
$2\text{Pb}_{(\text{Ж})} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}_{(\text{T})}$	$-437352 + 195,60 \cdot T$	600 – 1159
$2\text{Co}_{(\text{T})} + \text{O}_2 = 2\text{CoO}_{(\text{T})}$	$-474616 + 145,44 \cdot T$	298 – 1766
$\text{W}_{(\text{T})} + \text{O}_2 = \text{WO}_2_{(\text{T})}$	$-585440 + 171,95 \cdot T$	298 – 2000

Учебное текстовое электронное издание

**Свечникова Наталья Юрьевна
Юдина Светлана Владимировна**

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИМ ОСНОВАМ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Учебное пособие

1,06 Мб

1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2020 год
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра металлургии и химических технологий
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru