

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**Л.В. КАМКІНА, А.А. НАДТОЧІЙ,
Р.В. АНКУДІНОВ, А.М. ГРИШИН**

ОСНОВИ ДИСОЦІАЦІЇ ТА ГОРІННЯ СПОЛУК

**Затверджено на засіданні Вченої ради академії
як навчальний посібник для студентів
напряму 6.050401 – металургія**

Протокол № 10 від 26.10.2015

Дніпропетровськ НМетАУ 2015

УДК 541.1:669.02/.09

Камкіна Л.В., Надточій А.А., Анкудінов Р.В., Гришин А.М. Основи дисоціації та горіння сполук: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2015. – 70 с.

Викладено теоретичні основи з основними методиками розрахунку складів та окисних властивостей високотемпературної газової фази, умов дисоціації та утворення карбонатів, оксидів і сульфідів з урахуванням утворення розчинів та фазових перетворень. Наведені приклади розв'язування задач і задач для самостійної роботи студентів.

Призначений для студентів напряму 6.050401 – металургія.

Іл. 20. Табл. 7. Бібліогр.: 9 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Відповідальна за випуск Л.В. Камкіна, д-р техн. наук, проф.

Рецензенти: Є.М. Сігарьов, д-р техн. наук, проф. (ДДТУ)
Д.О. Степаненко, канд. техн. наук, наук. співроб. (ІЧМ НАНУ)

© Національна металургійна академія
України, 2015

© Камкіна Л.В., Надточій А.А.,
Анкудінов Р.В., Гришин О.М., 2015

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1 Основні поняття та цілі теорії металургійних процесів.....	4
2 Основи утворення і дисоціації складних хімічних сполук	7
2.1 Термодинаміка реакцій утворення і дисоціації карбонатів	7
2.2 Термодинаміка реакцій утворення і дисоціації оксидів металів	9
2.3 Термодинаміка реакцій утворення і дисоціації оксидів заліза	11
2.4 Механізм процесів дисоціації і утворення складних хімічних сполук	16
2.5 Приклади рішення задач	18
3 Основи теорії горіння	27
3.1 Термодинаміка реакцій гомогенного горіння.....	27
3.2 Механізми гомогенних реакцій горіння	30
3.3 Термодинаміка реакцій горіння твердого вуглецю.....	32
3.4 Механізми гетерогенних реакцій горіння.....	35
3.5 Кінетичні закономірності горіння твердого вуглецю	37
3.6 Приклади рішення задач	41
Задачі для самостійної роботи.....	52
Література, що рекомендується	57
Додатки.....	58

ВСТУП

Значення металургії взагалі, і чорної металургії, зокрема для сучасного суспільства дуже велике. Щорічна світова виплавка сталі з кожним роком збільшує свої масштаби виробництва, що в свою чергу диктує необхідність вести металургійний процес так, щоб забезпечити отримання металу заданого складу і властивостей в необхідних кількостях при оптимальних техніко-економічних показниках. Для правильного вирішення цих задач потрібно володіти основами теорії металургійних процесів, тобто розуміти закономірності, що керують процесом, і бачити зв'язки між параметрами процесів і їх результатами.

Особливість даного навчального посібника полягає в тому, що в ньому поєднуються теоретичні закономірності теорії металургійних процесів з основними методиками розрахунку складів та окислювальних властивостей високотемпературної газової фази, умов дисоціації та утворення карбонатів, оксидів і сульфідів з урахуванням утворення розчинів та фазових перетворень.

1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЦІЛІ ТЕОРІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Сучасна теорія металургійних процесів включає хімічну термодинаміку оборотних і необоротних процесів, газогідродинаміку, хімічну кінетику, теплообмін, масообмін. Основоположником теорії металургійних процесів є О.О. Байков, вивчаючий загальні закономірності металургійних процесів. І. О. Соколов і М. О. Павлов заклали наукові основи теорії доменного процесу, В. Ю. Грум-Гржимайло та М. М. Карнаухов – сталеплавильних процесів. Істотний внесок у подальший розвиток теорії металургійних процесів зроблений О.О. Єсіним, П. В. Гельдом, а також С. Т. Ростовцевим, який виконав дослідження процесу агломерації залізної руди і вперше описав математичні залежності основних ланок процесу відновлення.

Теорія металургійних процесів базується на законах фізичної хімії.

За способами отримання металів процеси підрозділяються на три групи: пірометалургійні, гідрометалургійні і електрометалургійні процеси.

Перші з них протікають при високих температурах (1000-2500 К), при цьому компоненти знаходяться в розплавленому і розчиненому станах.

Другі протікають у водних, іноді в органічних, розчинниках, при температурах 300-600 К. Багато гідрометалургійних процесів протікають також і при підвищеному тиску.

Електрометалургійні процеси протікають на електродах як у водних розчинах, так і в сольових розплавах при різних температурах.

При отриманні чавуну та сталі в металургійних печах можливо існування трьох фаз:

1) газової фази, що складається з газів CO , CO_2 , H_2 , H_2O та ін., парів металів і оксидів;

2) шлакової фази, що складається з розплавлених оксидів CaO, SiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO та ін.

3) металевої фази, що складається з рідкого заліза і розчинених в ньому домішок, таких як вуглець, марганець, кремній, фосфор, сірка і ін.

Фази взаємодіють між собою хімічно і фізично. У ході процесу відбувається розділ металевої та шлакової систем.

При вивченні основ виробництва металів і сплавів використовують основні поняття і закони.

Об'єктом будь-якого дослідження є система. *Системою* називається сукупність (група) тіл, що знаходяться у взаємодії. Система може бути однорідною (гомогенною) і неоднорідною (гетерогенною). В однорідній системі немає поверхні розділу. Неоднорідна система характеризується наявністю окремих складових – *фаз* та поверхнею розділу. В умовах сталеплавильного процесу метал, шлак, гази, що відходять, та футеровка печі складають фази неоднорідної системи.

Характеристикою системи служать параметри стану. *Параметри стану* – величини, що визначають стан системи (об'єм, концентрація, тиск, температура). Всяка зміна в системі, пов'язана із зміною параметрів стану, є *процесом*. Прикладом процесу може служити будь-яка хімічна реакція в металургійному агрегаті. Хімічні реакції при виплавці чавуну і сталі проходять переважно в розчинах. У металургії процеси звичайно протікають в трьох фазах – металевій, шлаковій і газовій. Щоб показати, в якій фазі знаходяться речовини, прийнято їх позначення брати в дужки: [], () або { }, що відповідає металевій, шлаковій і газовій фазам, відповідно. Наприклад, [Mn] + [O] = (MnO) означає, що реакція відбувається між марганцем і киснем, розчиненими в металі, з утворенням оксиду марганцю, розчиненого в шлаку.

Всі хімічні реакції проходять з виділенням (*екзотермічні*) або поглинанням (*ендотермічні*) теплоти.

Хімічні реакції ділять на *оборотні* і *необоротні*. Необоротною реакцією називають реакцію, при якій початкові речовини практично повністю перетворюються на продукти реакції. Оборотною називають реакцію, яка, залежно

від умов, може протікати або в прямому, чи у зворотному напрямі. Оборотні реакції протікають до встановлення хімічної рівноваги.

Зупинимося на деяких фізико-хімічних законах, якими необхідно керуватися при аналізі явищ, що протікають в металургійній ванні.

Закон діючих мас. Швидкість реакції пропорційна концентрації реагуючих речовин. Так, для оборотної реакції $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ вирази для швидкостей прямої і зворотної реакції мають вигляд

$$V_1 = K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b, V_2 = K_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d,$$

де K_1 і K_2 – константи швидкостей прямої і зворотної реакцій; $C_A^a, C_B^b, C_C^c, C_D^d$ – концентрації реагуючих речовин.

Рівновага даної реакції настає у тому випадку, коли $V_1 = V_2$ або $K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b = K_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d$, таким чином $K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$, де K – константа рівноваги реакції, яка залежить тільки від температури і природи речовин.

Концентрації газоподібних речовин можуть замінюватися відповідними парціальними тисками. Наприклад, для реакції $[C] + [O] = \{CO\}$ константа рівноваги повинна бути записана $K = p_{CO}/[C] \cdot [O]$, де p_{CO} – парціальний тиск газу CO; $[C], [O]$ – концентрації вуглецю і кисню, які розчинені в метали.

Принцип зсуву рівноваги (принцип Ле-Шательє). Якщо на систему, що знаходиться в стійкій рівновазі, проведена зовнішня дія (змінена одна з умов, що визначають рівновагу: температура, тиск, концентрація), то в системі виникають такі процеси, які зменшують ефект даної дії і приводять систему до нового стану стійкої рівноваги.

При підвищенні температури рівноважна реакція, що протікає з поглинанням тепла, зсувається у бік збільшення продуктів реакції. Пониження температури зсуває реакцію у бік збільшення реагуючих речовин. Для реакції, що протікає з виділенням тепла, закономірності будуть протилежними. Вплив тиску на зсув рівноваги хімічної реакції залежить від кількості газоподібних молекул в лівій і правій частинах рівняння реакції. Підвищення тиску викликає зсув рівноваги хімічної реакції у бік зменшення числа газоподібних молекул. Якщо

реагуючі речовини і продукти реакції займають однаковий об'єм (реакція йде без зміни числа газоподібних молей), то зміна тиску не викликає зсуву рівноваги.

Закон розподілу. Для металургії закон розподілу має велике практичне значення. Суть його полягає в наступному. Якщо в систему, що складається з двох рідин, що не змішуються, тобто що є двома рідкими шарами, ввести невелику кількість третього компонента, здатного розчинятися в обох рідинах, то він розподіляється між ними відповідно до закону розподілу. Відношення концентрацій третього компонента в двох рідких фазах, що знаходяться в рівновазі, для даної температури є величиною постійною.

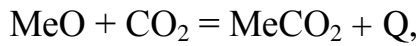
Прикладом такої системи може служити металева ванна, шлак і розчинені в них елементи (Si; Mn; S; P; O₂ та ін.). Стосовно цієї металургійної системи закон розподілу можна представити $L=(M)/[M]$, де L – коефіцієнт розподілу; (M) і $[M]$ – концентрації елемента в шлаку і металі. Закон розподілу лежить в основі процесів видалення кисню, сірки, фосфору з рідкого металу в шлак при виробництві сталі. В цьому випадку метал і шлак є двома рідинами, що не змішуються, між якими і розподіляються ці елементи. Будь-які способи зниження їх концентрації в шлаку (викачування шлаку, скріплення в міцні хімічні з'єднання і т. п.) повинні привести до зменшення їх вмісту в сталі.

2 ОСНОВИ УТВОРЕННЯ І ДИСОЦІАЦІЇ СКЛАДНИХ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

2.1 Термодинаміка реакцій утворення і дисоціації карбонатів

Карбонатами називають солі вугільної кислоти, загальна формула – MeCO₃. Найчастіше в металургійній промисловості застосовують вапняк (карбонат кальцію, CaCO₃), CaO – вапно, флюс. Також застосовуються карбонати магнію, заліза, марганцю. Доломіт (Ca,Mg)·(CO₃)₂, використовується для виготовлення футеровки, наведення шлаку. Карбонати є рудами деяких металів. Як приклад можна привести сидерити – залізняк, що складається з FeCO₃, або руди марганцю – родохрозит, що містять MnCO₃.

Карбонати в загальному вигляді утворюються за екзотермічною реакцією



константа рівноваги якої дорівнює $K_p = \frac{a_{\text{MeCO}_3}}{p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{MeO}}}$; де a_{MeCO_3} , a_{MeO} –

активності карбонату і оксиду металу; p_{CO_2} – рівноважний парціальний тиск діоксиду вуглецю. Якщо оксид металу і карбонат самостійні конденсовані фази, тобто знаходяться в чистому вигляді, то активності їх рівні 1. Тоді константа рівноваги дорівнює $K_p = \frac{1}{p_{\text{CO}_2}}$.

Це підтверджує і правило фаз Гіббса, по якому система матиме тільки один ступінь свободи, оскільки $C = K - \Phi + 2$, $K = 2$; $\Phi = 3$ і $C = 1$, таким чином величина p_{CO_2} є функцією температури. Рівноважний парціальний тиск діоксиду вуглецю в реакції дисоціації вуглекислого з'єднання називають пружністю дисоціації карбонату. Для оцінки порівняльної міцності різних з'єднань або спорідненість оксидів до CO_2 використовується величина термодинамічного ізобарного потенціалу або ΔG^0 , яка рівна $\Delta G^0 = -RT \ln(1/p_{\text{CO}_2}) = RT \ln p_{\text{CO}_2}$. Пружність дисоціації може служити мірою порівняльної міцності карбонату або спорідненості оксиду до CO_2 . Чим менше величина ΔG^0 і p_{CO_2} , тим більше міцність карбонату і навпаки. Оскільки реакції утворення карбонатів екзотермічні, то із зростанням температури константи рівноваги зменшуються, а p_{CO_2} росте, тобто міцність карбонатів з нагрівом зменшується.

Для аналізу реакції дисоціації карбонату $\text{MeCO}_3 = \text{MeO} + \text{CO}_2$ і визначення можливого її напрямку залежно від зовнішніх умов використовують перетворене рівняння ізотерми Вант-Гоффа $\Delta G_T = RT \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}^\Phi}{p_{\text{CO}_2}} \right)$, де $p_{\text{CO}_2}^\Phi$ – фактичний парціальний тиск CO_2 в системі, а p_{CO_2} – пружність дисоціації. Напрямок процесу залежатиме від співвідношення між цими величинами. Якщо $p_{\text{CO}_2}^\Phi > p_{\text{CO}_2}$, тобто тиск CO_2 в системі вищий рівноважного, то $\Delta G^0 > 0$ і реакція може йти тільки у зворотний бік, у бік утворення карбонату. Якщо $p_{\text{CO}_2}^\Phi < p_{\text{CO}_2}$, тобто тиск CO_2 в системі менше рівноважного, то $\Delta G^0 < 0$ і реакція повинна йти у бік розкладання карбонату.

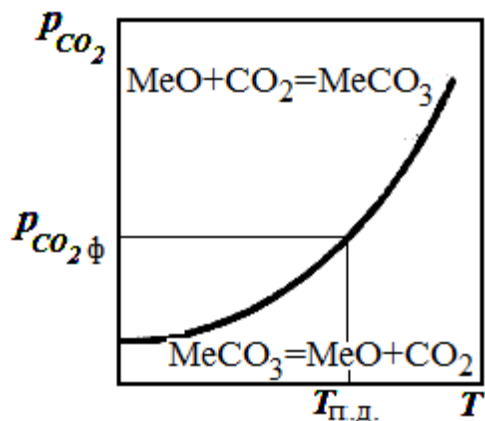


Рисунок 2.1 – Дисоціація карбонатів залежно від температури

У випадку $p_{CO_2}^{\phi} = p_{CO_2}$ система знаходитиметься в стані рівноваги. Ці співвідношення показані на рис. 2.1.

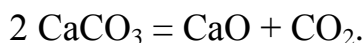
За допомогою даної діаграми можна визначити напрям процесу при будь-яких температурах і парціальному тиску CO_2 .

Температура, при якій пружність дисоціації карбонату стає рівною парціальному тиску CO_2 в навколишньому середовищі, є температура початку дисоціації карбонату. При всіх температурах вище даної відбувається розкладання карбонатів, а при нижчих при

цьому тиску CO_2 – утворення карбонату.

Для характеристики дисоціації карбонатів також використовується поняття температури хімічного кипіння. При цій температурі пружність дисоціації карбонату стає рівною загальному тиску газу, при якому настає інтенсивне розкладання карбонату. Для $CaCO_3$ температура хімічного кипіння на повітрі при загальному тиску 101,3 кПа рівна 1183 К або 910 °С.

Міцність найважливіших карбонатів падає в наступній послідовності: $CaCO_3 > MgCO_3 > FeCO_3$. Для металургійного виробництва має значення складний карбонат кальцію та магнію – доломіт – $(Ca, Mg) \cdot (CO_3)_2$, дисоціація якого протікає за двома стадіями:



2.2 Термодинаміка реакцій утворення і дисоціації оксидів металів

У загальному вигляді реакція утворення оксиду для двовалентного металу має вигляд: $2Me + O_2 = 2MeO + Q$, а реакція дисоціації $2MeO = 2Me + O_2$,

константа рівноваги якої $K_p = p_{O_2} \cdot \frac{a_{Me}^2}{a_{MeO}^2}$.

Коли тверді або рідкі фази не утворюють між собою розчинів і не розчинені в інших речовинах, наприклад, в шлаку або в металі, тобто знаходяться в чистому вигляді, то їх активності a_{Me} і a_{MeO} рівні 1, тоді $K_p = p_{\text{O}_2}$.

Величина p_{O_2} – рівноважний парціальний тиск кисню при даній температурі для даного оксиду називається пружністю дисоціації даного оксиду. Чим міцніше оксид, тим менше величина пружності дисоціації і менше величина ΔG^0 реакції утворення оксиду. Пружність дисоціації і величина ΔG^0 служать мірою спорідненості металу до кисню. Підвищення спорідненості металу до кисню сприяє зменшенню пружності дисоціації, так само як і зменшенню ΔG^0 .

Напрямок процесу, тобто здійснення реакції дисоціації або утворення оксиду залежить від співвідношення рівноважного значення p_{O_2} і фактичного парціального тиску кисню в газовій фазі, відповідно до рівняння Вант-Гоффа для реакції дисоціації $\Delta G_T = RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{ф}}}{p_{\text{O}_2}}$.

Система (Me-O) складається з трьох фаз – двох твердих і однієї газоподібної, тому за правилом фаз Гіббса $C = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$. Таким чином, кожній температурі відповідає певний тиск кисню, оскільки система має тільки один ступінь свободи.

На рис. 2.2 представлена залежність ΔG^0 реакцій утворення оксидів від температури. Елементи Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Mn, V, Si, Ti, Al, Mg, Ca розташовані в порядку зростання їх спорідненості до кисню і збільшення міцності їх оксидів, що підтверджується зменшенням величини ΔG^0 . З підвищенням температури пружність дисоціації оксидів збільшується, а їх міцність відповідно зменшується.

Проте, тільки у вуглецю із зростанням температури збільшується спорідненість до кисню, тому вуглець є універсальним відновником. З одного боку, із зростанням температури міцність оксидів падає, з другого боку спорідненість вуглецю до кисню зростає.

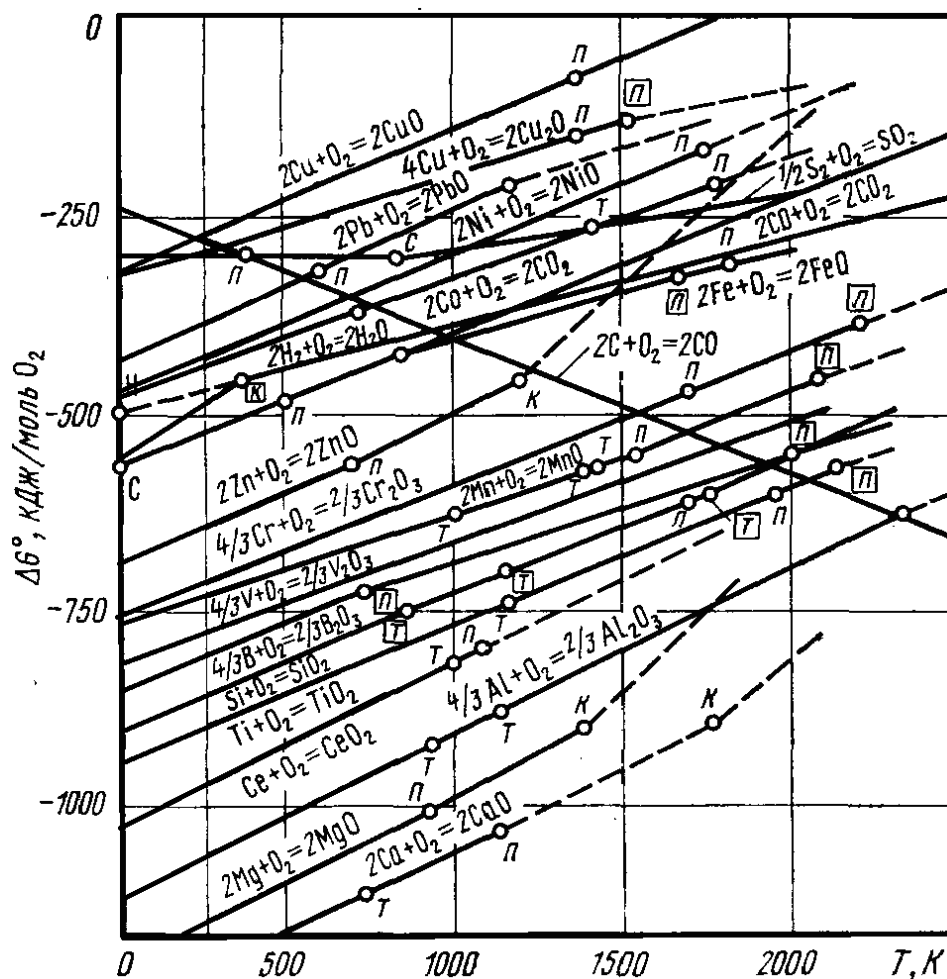


Рисунок 2.2 – Залежність зміни стандартних вільних енергій утворення оксидів металів від температури (на 1 моль O_2). Температура фазових перетворень для металів: плавлення – П, кипіння – К, сублімація – С. Позначення для фазових перетворень оксидів узяті в рамку

2.3 Термодинаміка реакцій утворення і дисоціації оксидів заліза

Послідовність дисоціації за наявності декількох оксидів або інших з'єднань підкоряється принципу послідовності перетворень О.О. Байкова, по якому хімічні перетворення здійснюються послідовно, скачками через хімічні сполуки, що існують в даній системі, тобто від вищого оксиду до нижчого через проміжні сполуки. Наприклад, для марганцю ряд послідовної дисоціації виглядає так: $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$.

У природі існує три оксиди заліза Fe_2O_3 – гематит, Fe_3O_4 – магнетит і оксид змінного складу – вюстит, що умовно позначається як FeO .

Дисоціація оксидів заліза при $t > 570^\circ\text{C}$ протікає за наступними реакціями:



при $t < 570^\circ\text{C}$, де FeO нестійкий, реакції (2.2) і (2.3) не здійснюються, йде реакція



При високих температурах оксид Fe_2O_3 не стійкий і може розпадатися.

На рис. 2.3 показані залежності логарифма пружності дисоціації оксидів заліза від температури.

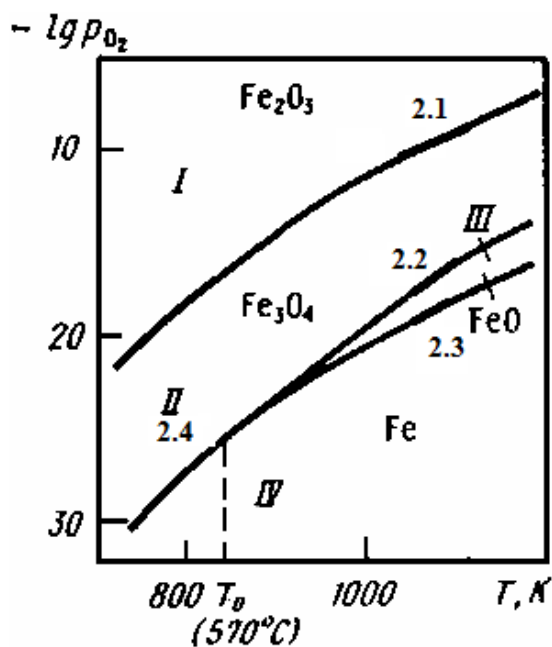


Рисунок 2.3 – Залежність температури на пружність дисоціації оксидів заліза

Область II – область стійкого існування Fe_3O_4 : $p_{\text{O}_2, \text{FeO}} > p_{\text{O}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3} > p_{\text{O}_2, \text{Fe}_3\text{O}_4} > p_{\text{O}_2, \text{Fe}}$. Оксид Fe_2O_3 повинен дисоціювати до Fe_3O_4 , а FeO та залізо окислюватися до Fe_3O_4 .

Цифри у кривих відповідають реакціям (2.1), (2.2), (2.3), (2.4). При $t > 570^\circ\text{C}$ $p_{\text{O}_2, \text{FeO}} < p_{\text{O}_2, \text{Fe}_3\text{O}_4}$ оксид FeO міцніший, ніж Fe_3O_4 . При 570°C $p_{\text{O}_2, \text{FeO}} = p_{\text{O}_2, \text{Fe}_3\text{O}_4}$ оксиди мають однакову міцність. При цій температурі в рівновазі знаходяться 4 фази: Fe_3O_4 , FeO , Fe , O_2 . Система нонваріантна. За цією діаграмою можливо встановити області існування конденсованих фаз.

Область I – це область стійкого існування Fe_2O_3 : $p_{\text{O}_2, \text{Fe}} > p_{\text{O}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3} > p_{\text{O}_2, \text{Fe}_3\text{O}_4} > p_{\text{O}_2, \text{FeO}}$. При такому парціальному тиску кисню залізо, вюстит і магнетит повинні окислюватися до Fe_2O_3 .

Область III характеризує стійкий стан FeO: $p_{O_2} \ll p_{e_2O_3} \gg p_{O_2} \ll p_{e_3O_4} \gg p_{O_2, \phi} \gg p_{O_2} \ll p_{eO} \gg$. У цій області Fe₂O₃ і Fe₃O₄ відновлюються до FeO, а металеве залізо окислюється до FeO. Область IV – стійкий стан заліза.

Діаграма стану залізо-кисень

Фазовий склад системи залізо-кисень визначають за допомогою діаграми стану. Діаграма стану наведена на рис. 2.4. Ліва частина діаграми до розриву має концентрації кисню від 0 до 0,2%, права – від 22 до 31%.

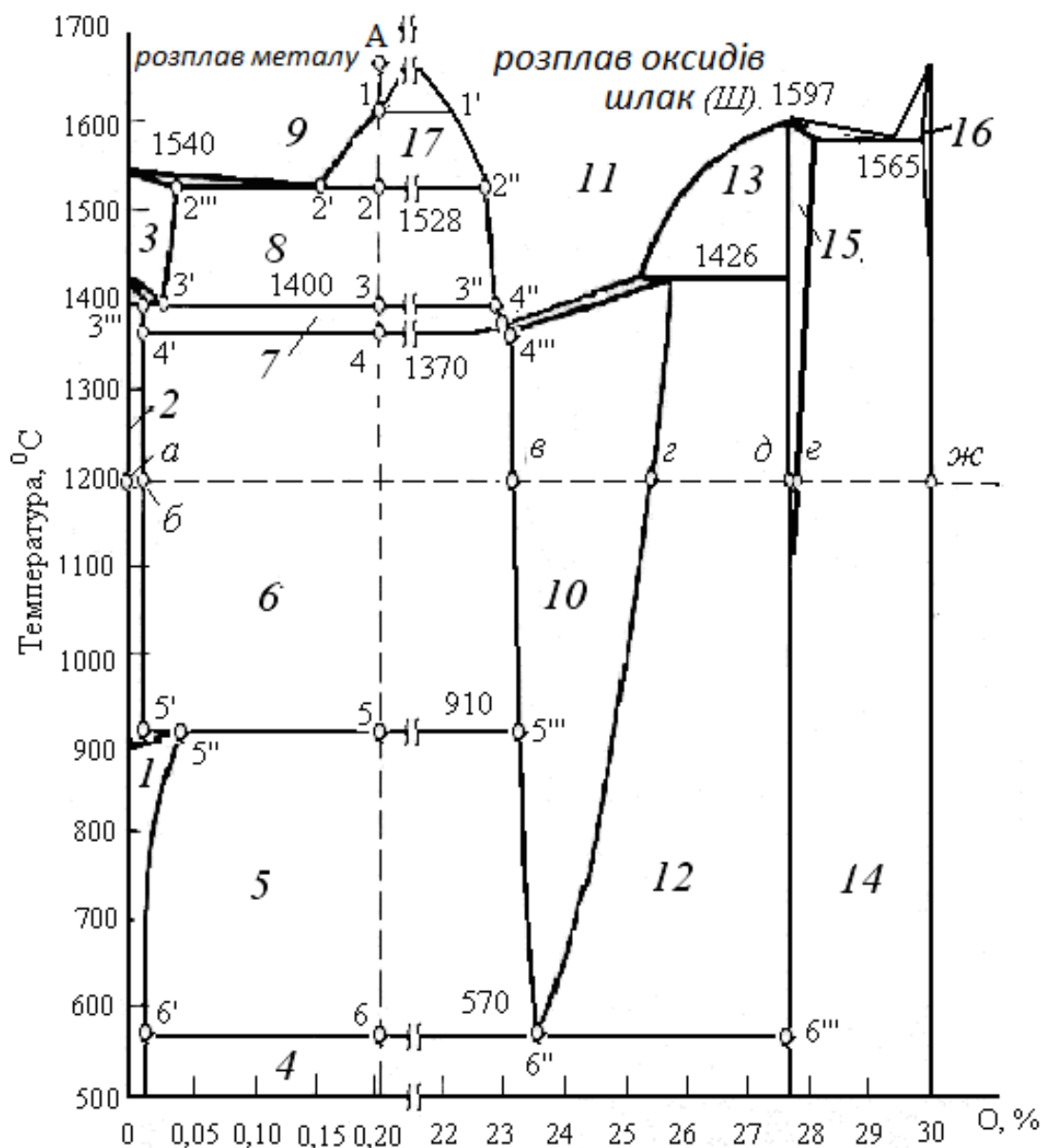


Рисунок 2.4 – Діаграма стану залізо-кисень

На діаграмі позначені 17 областей, з яких 1-3, 9-11, 15-16 області гомогенні (тобто є твердими або рідкими розчинами), усі інші – гетерогенні. Області 1,2 та 3 – тверді розчини кисню в α -Fe, γ -Fe, δ -Fe, відповідно. Над лінією ліквідус в областях 9 і 11 існують рідкі фази: розчин кисню в залізі та розчин оксидів заліза (шлак). Область 10 – область твердого розчину Fe_{1-x}O , який називають вюститом. Область 15 примикає зліва к вертикалі стехіометричного Fe_3O_4 , а справа обмежена лінією насиченого розчину Fe_2O_3 у Fe_3O_4 . У 16 області знаходиться твердий розчин Fe_3O_4 у Fe_2O_3 . У всіх гомогенних областях діаграми система двофазна і згідно з правилом фаз Гіббса має 2 ступеня свободи: $C = K + \Phi - \Pi = 2 + 2 - 2 = 2$ (одна фаза конденсована, друга – газ O_2). В гетерогенних областях співіснує 3 фази (2 конденсовані фази і газ O_2), цьому система в них моноваріантна ($C=1$).

Розглянемо процес кристалізації рідкого заліза, що містить 0,22% кисню (т.А) і будемо знижувати температуру. Оскільки в області 9 $C=2$, то положення точки А задається двома параметрами T_A і $[\text{O}]_A$. Переміщення фігуративної точки від А до 1 приводить лише до охолодження системи (розплаву металу і O_2) без фазових перетворень. В точці 1 повинна утворюватися плівка шлаку – оксидна фаза – рідкий розплав, що відповідає складу 1' та містить 22,2 % кисню. При цьому система стає моноваріантною ($C=1$ в області 17) і при кожній температурі T_1 - T_2 всі інші параметри стану системи визначені цією температурою. Нижче за температуру точки 1 склад металу змінюється за лінією 1-2', а склад шлаку – за лінією 1'-2''.

Досягши 1528°C , починається кристалізація насиченого твердого розчину кисню в δ -Fe (чисте залізо кристалізується при 1540°C). Гранична розчинність кисню δ -Fe складає приблизно 0,04%, точка 2'''. В точці 2 знаходитимуться в рівновазі чотири фази: δ -Fe складу 2''', розплав металу складу 2', шлаковий розплав складу 2'' і газоподібний кисень, спостерігається температурна зупинка і відбувається евтектичне перетворення $L_2' + L_2'' = \delta\text{-Fe}_{2'''}$, яке супроводжується виділенням тепла і завершується витрачанням розплаву металу (L_2'). Після цього число фаз зменшується до $\Phi=3$; $C=1$ і стає можливим подальша зміна температури. При подальшому зниженні температури склад твердого розчину кисню змінюється за лінією 2'''-3', а склад шлаку – за лінією 2''-3''.

температурі 1400°C δ -Fe перетворюється в γ -Fe: евтектичне перетворення $L_3'' + \delta - Fe_3 = \gamma - Fe_3''$. При температурі 1370°C шлаковий розплав кристалізується – утворюється вюстит складу точки 4''' і твердий розчин кисню в γ -Fe складу точки 4': $L_4'' + \gamma - Fe_4 = FeO_4''$. Надалі всі перетворення відбуваються тільки з участю твердих фаз. При 910°C γ -Fe перетворюється в α -Fe, вірніше, розчин кисню в γ -Fe + вюстит в твердий розчин кисню в α -Fe. При 570°C вюстит розпадається на твердий розчин кисню в залізі і на магнетит.

Повна діаграма стану Fe-O є побудовою в трьох координатах: температура – склад фази, яка конденсується – рівноважний тиск кисню. Розглянемо перетворення в системі при постійній температурі – процес ізотермічного окислення. Проведемо ізотермічний розріз системи Fe-O при 1200°C. Розріз наведений на рис. 2.5. Цей розріз показує залежність $\lg p_{O_2}$ від вмісту кисню в фазах, що конденсуються.

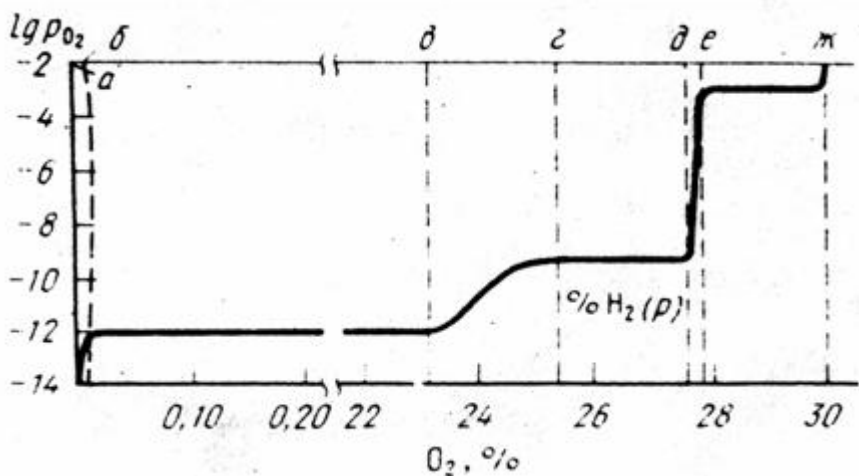


Рисунок 2.5 –
Ізотермічний розріз
діаграми стану залізо-
кисень при температурі
1200°C

Окисленню γ -Fe на діаграмі відповідає переміщення від точки *a* до *b*; концентрація кисню в твердому γ -Fe зростає, росте і $\lg p_{O_2}$. Від точки *b* до *v* відбувається кількісна зміна співвідношення двох фаз γ -Fe, FeO, але склад твердих фаз не змінюється. Сумарний вміст кисню в суміші зростає. Рівноважний тиск p_{O_2} залишається незмінним – це пружність дисоціації FeO складу точки *v*. Між точками *v* і *z* відбувається зміна складу вюститу; вміст кисню в ньому збільшується і відповідно росте $\lg p_{O_2}$. Між точками *z* і *d* знову маємо постійні склади фаз і постійну величину $\lg p_{O_2}$ – пружність дисоціації Fe_3O_4 .

Між точками d і e відбувається зміна складу магнетиту; вміст кисню в ньому збільшується і відповідно росте $\lg p_{O_2}$. На ділянці між точками e - $ж$ знову маємо постійні склади фаз і постійну величину $\lg p_{O_2}$ – пружність дисоціації Fe_2O_3 . Горизонтальні ділянки відповідають гетерогенним областям з фазами постійного складу, похилі ділянки відповідають двофазним областям із змінним складом фаз за вмістом кисню.

2.4 Механізм процесів дисоціації і утворення складних хімічних сполук

Механізм процесів утворення та дисоціації оксидів, карбонатів та інших сполук однотипні. Розглянемо механізм дисоціації на прикладі розкладання карбонату кальцію. Карбонат і оксид кальцію мають іонні кристалічні решітки, у вузлах яких, наприклад у $CaCO_3$, розміщені катіони Ca^{2+} і аніони CO_3^{2-} , а у CaO – Ca^{2+} і O^{2-} .

Сумарний процес дисоціації карбонату кальцію $CaCO_{3(г)} \rightarrow CaO_{(г)} + CO_{2(г)}$ складається з наступних стадій:

1. Розпад аніона CO_3^{2-} з утворенням адсорбованих на твердій поверхні молекул CO_2 : $CO_3^{2-} \rightarrow O^{2-} \cdot CO_{2(адс)}$.

2. Десорбція цих молекул: $O^{2-} \cdot CO_{2(адс)} \rightarrow O^{2-} + CO_{2(г)}$.

У результаті 1 і 2 стадій в карбонаті залишаються пари іонів O^{2-} і Ca^{2+} , які спочатку розташовуються в кристалічних решітках $CaCO_3$, утворюючи розчин CaO в карбонаті.

3. Виникнення кристалів нової фази і їх зростання.

Оксид кальцію володіє малою розчинністю в карбонаті. З розвитком реакції і накопичення іонів розчин швидко стає насиченим, а надалі – пересиченим. Групи іонів Ca^{2+} і O^{2-} вже не можуть тривало утримуватися на старих позиціях, вони прагнуть відокремитися і створити енергетично вигіднішу конфігурацію, з меншим значенням ізобарного потенціалу, у вигляді кристалічних решіток вапна, тобто відбувається розпад пересиченого розчину.

Стадії 1, 2 і 3 спільно є кристалохімічним перетворенням, в якому хімічна реакція супроводжується перебудовою кристалічних решіток.

4. Дифузія двоокису вуглецю.

Для безперервного перебігу процесу необхідно весь час відводити газоподібний продукт дисоціації з реакційної зони, інакше відбудеться накопичення CO_2 до рівноважної концентрації, і реакція припиниться. Дослідження в кінетичній області показали, що швидкість розкладання карбонатів при постійній температурі змінюється з часом за своєрідній залежністю (рис. 2.6).

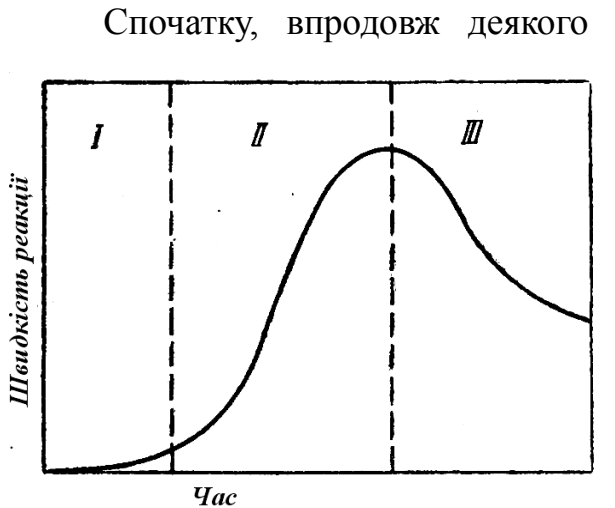


Рисунок 2.6 – Характер зміни швидкості дисоціації карбонатів при постійній температурі

Спочатку, впродовж деякого відрізка часу, названого індукційним або інкубаційним періодом (I), не спостерігається видимого перетворення. З деякого моменту вже можна знайти ознаки реакції, і її швидкість спершу повільно, а потім швидко зростає. Це період автокаталізу, самоприскорення (II). Після досягнення максимуму швидкість починає зменшуватися і реакція вступає в період усередненого фронту (III).

З'ясуємо, з чим пов'язана така закономірність.

А. Аніони CO_3^{2-} , які розташовані на поверхні кристалів, деформовані і менш міцно пов'язані з решітками. Ще слабше зв'язані іони, що знаходяться на кутах кристалів або в місцях, де решітки спотворені і недобудовані. В таких дефектних місцях, названих активними центрами, створюються найсприятливіші умови для розкладання аніонів CO_3^{2-} . Звичайно число вказаних центрів невелике, і це є однією з причин слабого розвитку процесу в початковому, індукційному періоді.

Інша причина пов'язана із значними труднощами виникнення зародків нової фази. Перебудова одних решіток в інші зв'язана із значним переміщенням іонів і вимагає відповідно великого пересичення системи.

Таким чином, впродовж індукційного періоду (I) в окремих активних центрах поступово зароджуються тривимірні кристали і створюється поверхня розділу між старою і новою фазами (рис. 2.7, а).

Б. Після цього швидкість процесу помітно зростає. По-перше, випадає стадія зародження нової фази. Зародки кристалів вапна надалі збільшуються в розмірах.

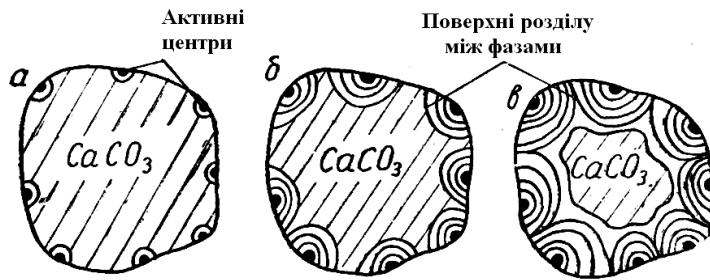


Рисунок 2.7 – Схема зростання нової фази на поверхні зразка, що дисоціює, залежно від часу витримки

Добудова кристалів вимагає значно меншої енергії активації і протікає легше, ніж їх зародження. По-друге, процес розвивається вже на міжфазних поверхнях. Швидкість процесу зростає разом з поверхнею розподілу. По ходу реакції ця поверхня безперервно збільшується, відповідно зростає і швидкість перетворення (рис. 2.8, б).

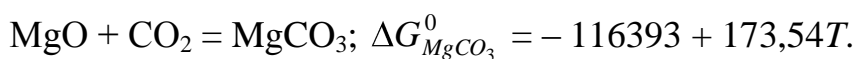
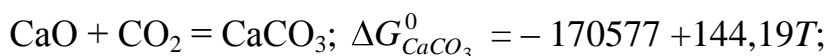
В. По мірі розвитку перетворення розрізнені межі розділу навкруги окремих первинних центрів реакції зливаються в одну, а сумарний розмір міжфазної поверхні і відповідно швидкість досягають максимальних значень. Після цього величина поверхні, а з нею і швидкість, зменшується. Починається третій етап – період (III) усередненого фронту (рис. 2.8, в).

Схема і закономірності розвитку зворотної реакції утворення карбонату приблизно такі ж, як і для прямої. Описаний механізм процесу є автокатолітичним, він характерний для топохімічних перетворень, що йдуть на поверхні розділу фаз.

2.5 Приклади рішення задач¹

Приклад 2.1. Визначити температуру, при якій пружність дисоціації карбонатів CaCO_3 і MgCO_3 буде дорівнювати $1,3 \cdot 10^5$ Па.

Рішення. Залежність пружності дисоціації від температури для карбонатів CaCO_3 і MgCO_3 знаходимо з рівнянь температурної залежності ΔG^0 (Додаток 1) для реакцій утворення CaCO_3 і MgCO_3 :



1. Казачков Е. А. Расчеты по теории металлургических процессов /Е.А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.

$$K_p = 1/P_{CO_2}; \lg K_p = -\lg P_{CO_2} = -\frac{\Delta G^0}{19,155 \cdot T};$$

$$\lg P_{CO_2} = \frac{\Delta G^0}{19,155 \cdot T} = \frac{M + N \cdot T}{19,155 \cdot T} = \frac{M}{19,155 \cdot T} + \frac{N}{19,155}.$$

Відповідно до цього рівняння знаходимо:

$$(\lg P_{CO_2})_{CaCO_3} = -\frac{170577}{19,155T} + \frac{144,19}{19,155} = -\frac{8905}{T} + 7,53;$$

$$(\lg P_{CO_2})_{MgCO_3} = -\frac{5786}{T} + 6,27.$$

Підставляючи в отримані вирази замість P_{CO_2} значення тиску $1,3 \cdot 10^5$ Па, знаходимо, що для карбонату $CaCO_3$ вказаний тиск досягається при температурі:

$$T = \frac{A}{\lg P_{CO_2} - B} = \frac{-8905}{\lg(1,3 \cdot 10^5 / 10^5) - 7,53} = 1200 \text{ K}.$$

Для карбонату магнію значення пружності в $1,3 \cdot 10^5$ Па досягається при температурі:

$$T = \frac{-5786}{\lg(1,3 \cdot 10^5 / 10^5) - 6,27} = 940 \text{ K}.$$

Таким чином, для менш міцного карбонату відповідно нижче і температура, при якій досягається одне і те ж значення пружності дисоціації.

Приклад 2.2. Визначити температуру початку розкладання та температуру хімічного кипіння карбонату $CaCO_3$ в атмосфері продуктів горіння палива, якщо вміст CO_2 в газах, що відходять, складає 12%. Загальний тиск в газовій фазі $P = 1,1 \cdot 10^5$ Па.

Рішення. Використовуємо залежність пружності дисоціації карбонату кальцію від температури, яку отримали в попередньому прикладі

$$(\lg P_{CO_2})_{CaCO_3} = -\frac{8905}{T} + 7,53.$$

Для заданого вмісту CO_2 в газовій фазі і загальному тиску $P = 1,1 \cdot 10^5$ Па парціальний тиск CO_2 в газовій фазі

$$P_{CO_2} = \frac{\%CO_2}{100} P = \frac{12}{100} \cdot 1,1 \cdot 10^5 = 0,132 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Рівноважний тиск дисоціації карбонату кальцію, рівний $0,132 \cdot 10^5 \text{ Па}$ досягається при температурі

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

Температура хімічного кипіння дорівнює

$$T_{x.k.} = \frac{-8905}{\lg(1,1 \cdot 10^5 / 10^5) - 7,53} = 1189 \text{ К.}$$

Приклад 2.3. Використовуючи довідні таблиці (Додатки 1, 2, 3), визначити пружність дисоціації оксиду Cu_2O для температур 800, 900, 1000 і 1100К ентروпійним методом та з використанням емпіричних формул.

Рішення. З наближених методів розрахунку $(P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$ використовується так званий ентропійний метод. Сутність методу полягає в тому, що приймають незалежність ΔH^0 і ΔS^0 від температури, і для будь-яких високих температур вважають їх значення рівним значенням ΔH_{298}^0 та ΔS_{298}^0 .

Для реакції утворення заданого оксиду $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$ знаходимо значення ΔH^0 и ΔS^0 :

$$\Delta H^0 = 2(\Delta H_{298}^0)_{\text{Cu}_2\text{O}}; \Delta S^0 = 2(S_{298}^0)_{\text{Cu}_2\text{O}} - 4(S_{298}^0)_{\text{Cu}} - (S_{298}^0)_{\text{O}_2}.$$

Підставляємо в ці рівняння значення ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 з таблиць (Додаток 2, 3):

$$\Delta H^0 = 2(-173290) = -346580 \text{ Дж};$$

$$\Delta S^0 = 2 \cdot 92,99 - 4 \cdot 33,2 - 205,2 = -152,02 \text{ Дж/К.}$$

Підставляємо знайдені значення в рівняння:

$$\lg(P_{\text{O}_2})_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{\Delta G_{\text{MeO}}^0}{19,155 \cdot T} = \frac{\Delta H^0}{19,155 \cdot T} - \frac{\Delta S^0}{19,155} = \frac{-346580}{19,155 \cdot T} - \frac{-152,02}{19,155} = -\frac{18093}{T} + 7,936.$$

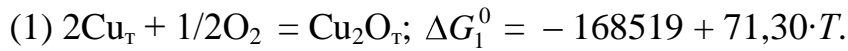
Для заданих температур отримуємо наступні значення пружності дисоціації:

$T, \text{ К}$	800	900	1000	1100
$\lg(P_{\text{O}_2})_{\text{Cu}_2\text{O}}$	-14,68	-12,17	-10,16	-8,51
$(P_{\text{O}_2})_{\text{Cu}_2\text{O}} \cdot 10^5, \text{ Па}$	$2,09 \cdot 10^{-10}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$6,97 \cdot 10^{-6}$	$3,07 \cdot 10^{-4}$

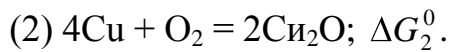
Метод дає наближені значення, оскільки не враховується вплив температури на ΔH^0 і ΔS^0 .

В даний час накопичений великий фактичний матеріал з експериментального вивчення рівноваги у системі метал-оксид-газова фаза, узагальнення цих даних для різних оксидів дозволяє вести розрахунок $(P_{O_2})_{MeO}$, використовуючи емпіричні формули.

З Додатку 1 знаходимо для реакції утворення Cu_2O :



Для реакції утворення Cu_2O з розрахунку на 1 моль O_2 :



Знаходимо, що $\Delta G_2^0 = 2\Delta G_1^0$, цьому $M = 2 \cdot (-168519) = -337038$ Дж/моль, $N = 2 \cdot 71,30 = 142,6$ Дж/моль·К.

Вигляд температурної залежності для $(P_{O_2})_{Cu_2O}$ з використанням емпіричних формул буде наступним:

$$\lg(P_{O_2})_{Cu_2O} = \frac{\Delta G^0}{19,155 \cdot T} = \frac{M}{19,155 \cdot T} - \frac{N}{19,155} = \frac{-337038}{19,155 \cdot T} + \frac{142,6}{19,155} = -\frac{17595}{T} + 7,444.$$

Результати розрахунку значень $(P_{O_2})_{Cu_2O}$ за цим рівнянням для заданих температур наведені нижче:

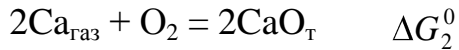
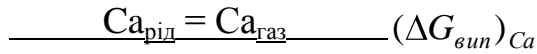
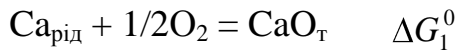
T, K	800	900	1000	1100
$\lg(P_{O_2})_{Cu_2O}$	-14,55	-12,11	-10,15	-8,55
$(P_{O_2})_{Cu_2O} \cdot 10^5, Pa$	$2,82 \cdot 10^{-10}$	$7,83 \cdot 10^{-8}$	$7,06 \cdot 10^{-6}$	$2,81 \cdot 10^{-4}$

Результати розрахунку за двома методами мало відрізняються.

Приклад 2.4. Температура плавлення кальцію рівна $T_{пл} = 1123$ К, а температура кипіння $T_{кип} = 1765$ К. Для інтервалу температур $T = 1123-1765$ К рівняння температурної залежності ΔG^0 для реакції утворення CaO з рідкого кальцію $Ca_{рід} + 1/2O_2 = CaO_T$ має вигляд $\Delta G^0 = -641836 + 110,20 \cdot T$.

Визначити вигляд температурної залежності ΔG^0 для реакції утворення CaO з газоподібного кальцію при загальному тиску в системі $P = 10^5$ Па.

Рішення. Для знаходження термодинамічних характеристик реакції утворення CaO за участю газоподібного Ca виробляємо алгебраїчне підсумовування реакцій



$$\Delta G_2^0 = 2 \cdot \Delta G_1^0 - 2 \cdot (\Delta G_{\text{вун}})_{\text{Ca}}$$

Зміна енергії Гіббса випаровування Ca пов'язано з величиною $(\Delta H_{\text{вун}})_{\text{Ca}}$

$$\text{співвідношенням } (\Delta G_{\text{вун}})_{\text{Ca}} = (\Delta H_{\text{вун}})_{\text{Ca}} - T \cdot (\Delta S_{\text{вун}})_{\text{Ca}} = (\Delta H_{\text{вун}})_{\text{Ca}} - T \frac{(\Delta H_{\text{вун}})_{\text{Ca}}}{(T_{\text{кип}})_{\text{Ca}}}$$

Тоді вигляд температурної залежності ΔG^0 для реакції утворення CaO з газоподібного Ca буде наступним:

$$\Delta G_2^0 = 2 \cdot \Delta G_1^0 - 2 \cdot (\Delta G_{\text{вун}})_{\text{Ca}} = 2 \cdot (M_1 + N_1 T) - 2 \cdot (\Delta H_{\text{вун}})_{\text{Ca}} + 2 \cdot T \frac{(\Delta H_{\text{вун}})_{\text{Ca}}}{(T_{\text{кип}})_{\text{Ca}}}$$

Згідно з Додатком 4 $(\Delta H_{\text{вун}})_{\text{Ca}} = 149950$ Дж/моль, $(T_{\text{кип}})_{\text{Ca}} = 1765$ К.

Отримаємо рівняння для розрахунку значень ΔG^0 утворення CaO для температур вище 1765К

$$\Delta G_2^0 = 2 \cdot (-641836 + 110,2 \cdot T) - 2 \cdot 149950 + 2 \cdot T \frac{149950}{1765} = -158352 + 390,3 \cdot T$$

Результати розрахунку наведені на рис. 2.8.

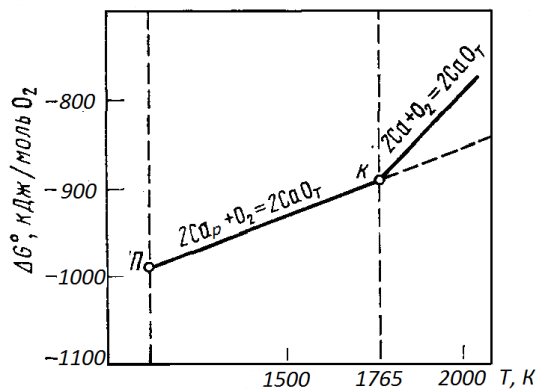


Рисунок 2.8 – Температурна залежність ΔG^0 для реакції утворення CaO

У точці температури кипіння кальцію лінія ΔG^0 зазнає різкий злам, і при вищій температурі йде крутіше, ніж при температурах нижче за точку кипіння.

Приклад 2.5. Для стандартних умов реакції утворення вюстіта $\text{Fe}_{\text{рід}} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{FeO}_{\text{рід}}$ зміна енергії Гіббса рівна $\Delta G^0 = -239987 + 49,57 \cdot T$ (Дж/моль). Визначити рівноважний тиск кисню в системі при температурі 1923 К для значень активності FeO, рівних: 1,0; 0,5; 0,2; 0,05. Для вказаних значень активності FeO визначити значення кисневого потенціалу FeO в інтервалі температур 1850-2150К.

Рішення. Для випадку утворення розчинів FeO в оксидній (шлаковій) фазі константа рівноваги реакції утворення FeO буде мати вигляд $K_p = \frac{a_{(\text{FeO})}}{a_{[\text{Fe}]}(P_{\text{O}_2})_{\text{FeO}}^{1/2}}$.

Оскільки розчинність кисню в залізі невелика, металева фаза є практично чистим залізом. Тому можна прийняти $a_{[\text{Fe}]} = 1$. Тоді рівноважний тиск кисню в системі буде рівний $(P_{\text{O}_2})_{\text{FeO}} = \left[\frac{a_{(\text{FeO})}}{K_p} \right]^2$. З рівняння залежності ΔG^0 від температури знаходимо залежність від температури K_p для реакції утворення FeO

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_{\text{FeO}}^0}{19,155 \cdot T} = \frac{-239987 + 49,57 \cdot T}{19,155 \cdot T} = \frac{12529}{T} - 2,588.$$

Для заданої температури 1923 К знаходимо значення K_p и P_{O_2}

$$\lg K_{p(1923)} = \frac{12529}{1923} - 2,588 = 3,927, K_{p(1923)} = 8459, P_{\text{O}_2} = \left[\frac{a_{(\text{FeO})}}{8459} \right]^2.$$

Результати розрахунку представлені на рис. 2.9, з якого слідує, що з пониженням активності FeO в оксидній фазі рівноважний тиск кисню в системі зменшується, що свідчить про збільшення міцності оксиду FeO під час переходу його в розчин і пониження активності FeO в розчині.

Визначимо значення кисневих потенціалів FeO для умов завдання за рівнянням $\pi_{\text{O}(\text{FeO})} = \Delta G_{\text{FeO}}^0 + 2 \cdot RT \ln a_{(\text{FeO})} - 2 \cdot RT \ln a_{[\text{Fe}]}$, яке для умов $a_{[\text{Fe}]} = 1$ набуває вигляду $\pi_{\text{O}(\text{FeO})} = \Delta G_{\text{FeO}}^0 + 2 \cdot 19,155T \lg a_{(\text{FeO})}$.

Величина ΔG^0 представляє собою стандартне змінення енергії Гіббса для реакції утворення FeO в розрахунку на один моль O_2 , тому

$$\Delta G_{\text{FeO}}^0 = 2 (-239987 + 49,57 \cdot T) = -479974 + 99,14 \cdot T \text{ (Дж/моль } \text{O}_2\text{)}.$$

Рівняння для розрахунку $\pi_{0(FeO)}$ буде мати вигляд

$$\pi_{0(FeO)} = -479974 + 99,14 \cdot T + 38,31 \cdot T \cdot \lg a_{(FeO)}.$$

Результати розрахунку кисневих потенціалів FeO для заданих величин активностей FeO і температур 1850÷1250 К представлені на рис. 2.10, з якого виходить, що з підвищенням температури кисневий потенціал FeO збільшується, тобто при підвищенні температури міцність FeO знижується.

При зменшенні активності FeO в оксидній фазі кисневий потенціал при одній і тій же температурі зменшується. Це свідчить про збільшення міцності FeO під час переходу його в розчин і пониженні активності FeO в оксидній фазі.

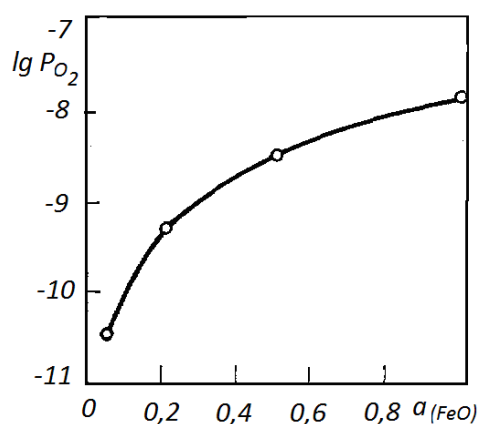


Рисунок. 2.9 – Залежність тиску кисню в системі Fe-FeO при $T=1923K$ від активності FeO

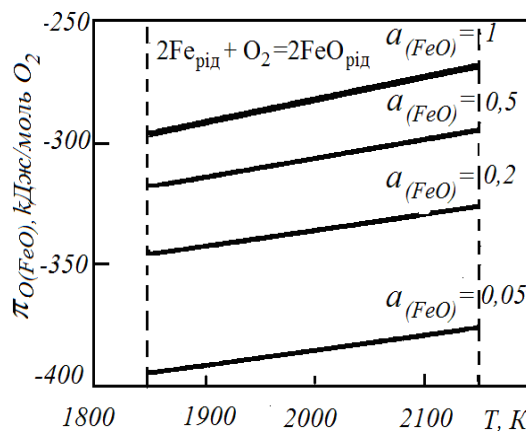
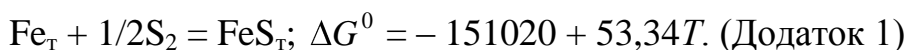


Рисунок 2.10 – Залежність кисневого потенціалу $\pi_{0(FeO)}$ від температури для різних значень активностей FeO в оксидній фазі

Приклад 2.6. Розрахувати рівноважний тиск сірки в системі Fe-FeS при температурі 1250 °С для випадку, коли залізо й сульфід заліза утворюють розчини й активності компонентів рівні: $a_{FeS} = 0,9$; $a_{Fe} = 0,1$ и $a_{FeS} = 0,7$; $a_{Fe} = 0,3$. Для процесу плавлення FeS величина $\Delta H_{пл} = 32364$ Дж/моль, $T_{пл} = 1468$ К.



Рішення. Температура плавлення сульфиду заліза дорівнює 1468 К, тому для умов завдання FeS перебуває в рідкому стані.

Реакція утворення сульфиду заліза $2Fe_T + S_2 = 2 FeS_{рід}$. Для випадку утворення розчинів у системі $K_p = a_{FeS}^2 / (a_{Fe}^2 \cdot P_{S_2})$.

Термодинамічні характеристики реакції утворення рідкого FeS знаходимо з урахуванням процесу плавлення



$$\Delta G_2^0 = 2 \Delta G_1^0 + 2 \Delta G_{\text{пл}}^0.$$

Величину $\Delta G_{\text{пл}}$ знаходимо за значенням $\Delta H_{\text{пл}}$ та $T_{\text{пл}}$ (Додаток 4):

$$\Delta G_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T \cdot \Delta S_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} - T \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}};$$

$$\Delta G_{\text{пл}} = 32364 - T \frac{32364}{1468} = 32364 - 22,05 \cdot T.$$

Тоді для температур вище 1468 К

$$\Delta G_2^0 = 2 \cdot (-151020 + 53,34 \cdot T) + 2 \cdot (32364 - 22,05 \cdot T) = -237312 + 62,58 \cdot T.$$

Для температури 1250 °С (1523 К):

$$\Delta G_2^0 = -237312 + 62,58 \cdot 1523 = -142000 \text{ Дж/моль}.$$

Знаходимо величину константи рівноваги реакції утворення сульфїду залїза для температури 1523 К

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^0}{19,155 \cdot T} = -\frac{142000}{19,155 \cdot 1523} = 4,868; K_p = 7,38 \cdot 10^4.$$

Тодї рївноважний тиск сїрки для випадку $a_{\text{FeS}} = 0,9$ і $a_{\text{Fe}} = 0,1$

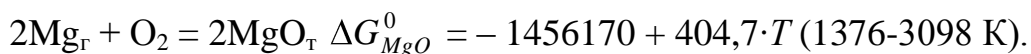
$$P'_{\text{S}_2} = \frac{10^5}{7,38 \cdot 10^4} \frac{0,9^2}{0,1^2} = 1,1 \cdot 10^2 \text{ Па}.$$

Для випадку, коли $a_{\text{FeS}} = 0,7$ і $a_{\text{Fe}} = 0,3$, рївноважний тиск сїрки в системї

$$P'_{\text{S}_2} = \frac{10^5}{7,38 \cdot 10^4} \frac{0,7^2}{0,3^2} = 7,38 \text{ Па}.$$

Таким чином, зниження активностї FeS і збїльшення активностї залїза в системї приводять до зменшення рївноважного тиску сїрки в системї, тобто сприяють збїльшенню термодинамїчної мїцностї сульфїду залїза.

Приклад 2.7. Для реакції утворення MgO з пароподїбного магнїю й кисню при стандартних вихїдних умовах



Визначити залежність $\pi_{\text{O}(\text{MgO})}$ від температури (1376-3098 K) для умов нагрівання MgO вище температури кипіння магнію у вакуумній камері при тиску, Па: 133; 13,3; 1,33. Значення $(T_{\text{кип}})_{\text{Mg}} = 1376 \text{ K}$.

Рішення. Для практичних розрахунків впливу вакууму на міцність оксидів металів зручно використати стандартну зміну енергії Гіббса для реакції утворення оксиду MeO з виправленням на відхилення тиску от значення $P = 1 \text{ атм}$ (або 10^5 Па). Величина виправлення на перехід от конденсованого стану до газоподібного з тиском P дорівнює $\Delta G = RT \ln P$. Розглядаючи реакцію утворення MeO_r з пароподібного металу величина кисневого потенціалу MeO дорівнює $\pi_{\text{O}(\text{MeO})} = \Delta G_{\text{MeO}}^0 - 2RT \ln P$.

Для випадку, коли температура кипіння або сублимації оксиду MeO нижче температури кипіння металу, виправлення на знижений тиск у системі вводяться зі зворотним знаком: $\pi_{\text{O}(\text{MeO})} = \Delta G_{\text{MeO}}^0 + 2RT \ln P$.

Для розрахунку використовуємо рівняння $\pi_{\text{O}(\text{MeO})} = \Delta G_{\text{MeO}}^0 - 2RT \ln P$.

Підставляючи в це рівняння задані значення тиску, одержимо $\pi_{\text{O}(\text{MgO})}$ для різних температур. На рис. 2.11 представлені результати розрахунку.

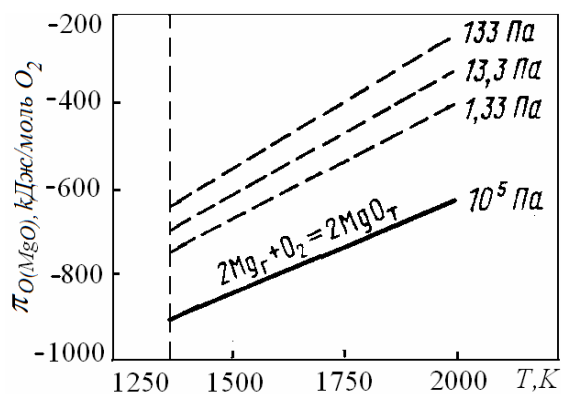


Рисунок 2.11 – Температурна залежність кисневого потенціалу $\pi_{\text{O}(\text{MgO})}$ для стандартного тиску $P = 10^5 \text{ Па}$ й різного вакууму в системі

Зі зниженням тиску в системі лінії для кисневого потенціалу $\pi_{\text{O}(\text{MgO})}$ розташовуються набагато вище лінії ΔG_{MgO}^0 для $P = 10^5 \text{ Па}$. Таким чином, зниження тиску в системі значно знижує міцність MgO за умови, що температура вище $(T_{\text{кип}})_{\text{Mg}}$.

3 ОСНОВИ ТЕОРІЇ ГОРІННЯ

Газова фаза металургійних агрегатів може бути нейтральною, відновною або окисною, залежно від вимог конкретного процесу. В доменному процесі відбувається відновлення заліза з отриманням передільного чавуну, тому газова фаза доменної печі відновна по відношенню до оксидів заліза. Газова фаза печей для термообробки металевих виробів є відновною або нейтральною для запобігання окисленню оброблюваного матеріалу. У багатьох процесах газова фаза містить компоненти, що взаємодіють з металургійними фазами – шлаком і металом. Склад газової фази включає наступні складові: продукти повної взаємодії з киснем – CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{пара})}$; продукти неповної взаємодії з киснем, термічної дисоціації, зневуглицьовування і дегазації металу – CO , H_2 , CH_4 , O_2 , N_2 ; інертні складові – Ar , He , Kr , Xe .

3.1 Термодинаміка реакцій гомогенного горіння

Горіння водню

Реакція горіння H_2 описується рівнянням



$$\Delta G_{3,1}^0 = -492230 + 108,24 \cdot T; \quad K_{3,1} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \quad \text{або, якщо виразити}$$

$$\text{концентрації в газовій фазі в об'ємних \%}, \quad K_{3,1} = \frac{\% \text{H}_2\text{O}^2 \cdot 100}{\% \text{H}_2^2 \cdot \% \text{O}_2 \cdot P_{\text{заг}}}.$$

Число ступенів свободи реакції (3.1) за правилом фаз Гіббса $C = K - \Phi + 2$, $C = 2 - 1 + 2 = 3$. Рівноважний стан системи визначається трьома незалежними змінними: температурою, тиском і концентрацією в газовій фазі.

Залежність константи рівноваги реакції (3.1) від температури визначається рівнянням $\lg K_{3,1} = \frac{25697}{T} - 5,65$.

При підвищенні загального тиску газів і зниження температури рівновага в системі зміщується у бік утворення водяної пари.

Горіння оксиду вуглецю (II) CO

Реакція горіння CO описується рівнянням:



$\Delta G_{3,2}^0 = -565390 + 175,17 \cdot T$. Реакція екзотермічна. Константа рівноваги

реакції (3.2) рівна $K_{3,2} = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{\% \text{CO}_2^2 \cdot 100}{\% \text{CO}^2 \cdot \% \text{O}_2 \cdot P_{\text{заг}}}$. За правилом фаз Гіббса

число ступенів свободи для цієї системи складає: $S = 2 - 1 + 2 = 3$. Залежність константи рівноваги від температури визначається рівнянням

$$\lg K_{3,2} = \frac{29516}{T} - 9,145.$$

При підвищенні загального тиску газів і зниження температури рівновага в системі зміщується у бік утворення вуглекислого газу.

За термодинамічними особливостями реакції (3.1) і (3.2) багато в чому схожі.

На рис. 3.1 наведена залежність $\Delta G_{\text{H}_2}^0$ і ΔG_{CO}^0 від температури.

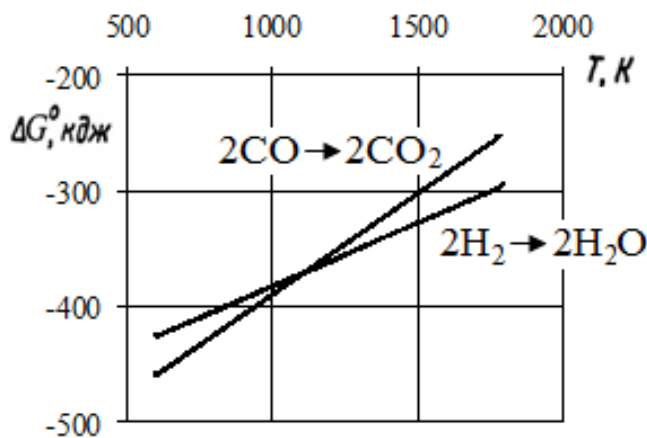


Рисунок 3.1 – Залежність ΔG^0 від температури реакцій горіння H_2 і CO

Розглянемо дві області:

а) до точки перетину прямих, тобто до 1083 К (810°C) $\Delta G_{\text{H}_2}^0 > \Delta G_{\text{CO}}^0$ (спорідненість CO до кисню вища, ніж у H_2 , тобто, і відновна здатність вища);

б) при $T > 1083$ К $\Delta G_{\text{H}_2}^0 < \Delta G_{\text{CO}}^0$ (спорідненість до кисню і відновні властивості вищі у водню).

При $T = 1083$ К H_2 і CO мають рівну відновну властивість і спорідненість до кисню.

Взаємодія водяної пари з монооксидом вуглецю. Реакція водяного газу.

Реакцією водяного газу називається реакція взаємодії



$\Delta G_{3,3}^0 = -36580 + 33,46 \cdot T$. Реакція слабкоекзотермічна. Константа рівноваги

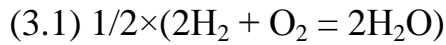
даної реакції дорівнює $K_{3,3} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\% \text{CO}_2 \cdot \% \text{H}_2}{\% \text{CO} \cdot \% \text{H}_2\text{O}}$.

За правилом фаз Гіббса число ступенів свободи $C = 3 - 1 + 2 = 4$, тобто рівноважний стан характеризується 4-ма незалежними змінними: температурою і концентраціями трьох компонентів (H_2O – газ).

За законом Гесса термодинамічні функції реакції (3.3) можна одержати, підсумовуючи реакції (3.1) і (3.2)



–



$$\Delta G_{3.3}^0 = 1/2 \cdot \Delta G_{3.2}^0 - 1/2 \cdot \Delta G_{3.1}^0; \quad K_{3.3} = \sqrt{K_{3.2}/K_{3.1}}.$$

Залежність константи рівноваги від температури визначається рівнянням:

$$\lg K_{3.3} = \frac{1910}{T} - 1,75. \quad \text{При } 1083 \text{ К величина } K_{3.1} = K_{3.2}, \text{ отже, } K_{3.3} = 1, \text{ а } \Delta G_{3.3}^0 = 0.$$

Реакція водяного газу оборотна. При $T > 1083$ К водень володіє великою спорідненістю до кисню, ніж CO, рівновага реакції повинна зміщуватися вліво; при $T < 1083$ К рівновага зміщується вправо, оскільки CO володіє великою спорідненістю до кисню, а CO_2 міцніший, ніж H_2O .

Кисневий потенціал газової фази

Газові суміші CO-CO₂, H₂-H₂O залежно від їх складу можуть бути як відновними, так і окисними по відношенню до конкретних оксидів

$$P_{O_2/H_2O} = \frac{1}{K_5} \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2 = \frac{1}{K_5} \cdot \left(\frac{\% H_2O}{\% H_2} \right)^2; \quad P_{O_2/CO_2} = \frac{1}{K_3} \cdot \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)^2 = \frac{1}{K_3} \cdot \left(\frac{\% CO_2}{\% CO} \right)^2.$$

Рівноважний парціальний тиск кисню в газових сумішах (CO-CO₂ і H₂-H₂O) є функцією температури (константи рівноваги залежать від температури) і відношення P_{H_2O}/P_{H_2} або P_{CO_2}/P_{CO} . Чим вище відношення P_{CO_2}/P_{CO} або P_{H_2O}/P_{H_2} , тим вищий парціальний тиск кисню в газовій суміші. В цьому ж напрямі впливає і підвищення температури.

З точки зору термодинаміки охарактеризувати окисні властивості атмосфери можна за допомогою кисневого потенціалу π_{O_2} , який дорівнює $RT \ln p_{O_2}$ або $\pi_{O_2} = 19,155T \lg p_{O_2}$, Дж/(моль·К). Чим вище кисневий потенціал газової суміші,

тим вище її окисна здатність. Таким чином, кисневий потенціал газових сумішей CO-CO₂ і H₂-H₂O залежить від температури і складу суміші.

Розрахункові формули для визначення кисневого потенціалу газових сумішей H₂-H₂O та CO-CO₂ мають вигляд:

$$\pi_{O_2(H_2/H_2O)} = \Delta G_{3.1}^0 + 2RT \ln(P_{H_2O} / P_{H_2}) \text{ та } \pi_{O_2(CO/CO_2)} = \Delta G_{3.2}^0 + 2RT \ln(P_{CO_2} / P_{CO}),$$

де $\Delta G_{3.1}^0$, $\Delta G_{3.2}^0$ – стандартна зміна вільної енергії для реакцій $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ та $2CO + O_2 = 2CO_2$, відповідно.

Порівняння парціального тиску кисню (кисневого потенціалу) в газовій суміші (CO-CO₂ і H₂-H₂O) з пружністю дисоціації (кисневого потенціалу) оксиду металу дозволяє визначити, чи є дана суміш по відношенню до металу окислювальною або до його оксиду – відновною. При $P_{O_2(CO_2, H_2O)} > P_{O_2(MeO)}$ (або $\pi_{O_2(CO_2, H_2O)} > \pi_{O_2(MeO)}$) відбуватиметься окислення металу, при $P_{O_2(CO_2, H_2O)} < P_{O_2(MeO)}$ (або $\pi_{O_2(CO_2, H_2O)} < \pi_{O_2(MeO)}$) оксид відновлюється.

3.2 Механізми гомогенних реакцій горіння

Механізм процесів горіння описується теорією ланцюгових реакцій, розробленої М.М. Семеновим.

Теплове запалювання. При змішенні газоподібного пального, наприклад, CO, H₂, CH₄ з окиснювачем – киснем, при низьких температурах видимої взаємодії не спостерігається. Тільки при певній температурі (коли швидкість виділення і відведення тепла стає рівними), яку називають температурою запалювання, починається активна взаємодія між речовинами – горіння. Якщо відводити тепло, що виділяється, і підтримувати температуру системи постійною, то процес протікатиме стаціонарно. Проте за певних умов – тиску і температурі – процес починає розвиватися з такою колосальною швидкістю, що тепло вже не встигає відводитися – в замкнутому об'ємі відбувається майже миттєве виділення тепла і підвищення тиску – тепловий вибух. Процес переходить межу вибуху і протікає в нестационарному режимі.

Ланцюговий механізм горіння. Ланцюговою називається реакція, що протікає через цикли, що повторюються, з участю вільних атомів і радикалів, так

званих активних частинок. Процес протікання реакції розділяється на зародження, розгалуження і обрив ланцюгів.

Перший етап процесу – зародження ланцюгів з утворенням активних частинок в результаті розпаду взаємодіючих молекул. Ця стадія вимагає введення в систему енергії. На другому етапі відбувається розвиток ланцюгів, який може йти як з розгалуженням, так і з нерозгалуженням. При перебігу реакції по не розгалуженому механізму число активних частинок не збільшується, замість однієї частинки, що прореагувала, виникає нова. У разі розгалуження ланцюга замість однієї активної частинки в ході реакції виникає дві-три. Третій етап процесу – обрив ланцюгів. Він пов'язаний із загибеллю активних частинок шляхом їх з'єднання в нормальні частинки. Реакції, що відбуваються з розгалуженням ланцюгів, носять вибуховий характер.

Наприклад, при горінні водню в полум'ї знайдені наступні активні частинки: H^* , O^* , OH^* . Ланцюги починаються з появою частинок гідрооксиду – OH^* : $H_2 + O_2 = 2OH^*$. При зіткненні частинки OH^* з молекулою водню утворюється активна частинка H^* . Далі відбувається розгалуження ланцюга: $H^* + O_2 = OH^* + O^*$. З'являються дві нові частинки. Частинка OH^* взаємодіє з воднем, продовжуючи ланцюг, а інша – O^* , стикаючись з молекулами H_2 , утворює ще дві активні частинки: $O^* + H_2 = OH^* + H^*$.

Схема ланцюгової реакції горіння водню з розгалуженими ланцюгами приведена на рис. 3.2. Відбувається лавинний розвиток реакції із значним виділенням тепла в обмеженому об'ємі, що і є причиною вибуху.

Горіння CO , взаємодія метану з водяною парою – процес конверсії, також протікають за складною схемою ланцюгових реакцій.

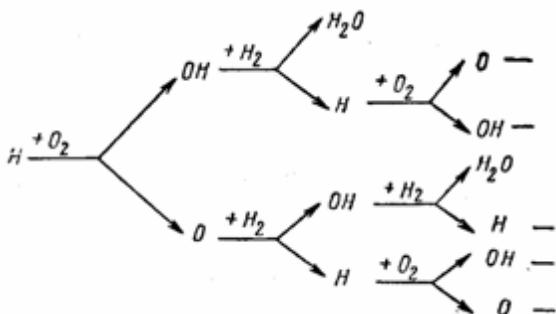


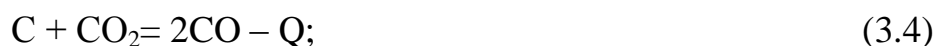
Рисунок 3.2 – Схема ланцюгової реакції горіння водню з розгалуженим ланцюгом

3.3 Термодинаміка реакцій горіння твердого вуглецю

На реакції взаємодії твердого вуглецю з киснем і окисними газами ґрунтується горіння будь-якого твердого палива. Перш ніж розглядати взаємодію вуглецю з киснем, необхідно обговорити процеси окислення вуглецю діоксидом вуглецю CO_2 і водяною паром H_2O , так звані реакції газифікації вуглецю. Таку назву ці реакції одержали тому, що в результаті їх протікання твердий вуглець перетворюється на газоподібні оксиди.

Газифікація вуглецю діоксидом вуглецю CO_2

Рівняння реакції газифікації:



$\Delta G^0_{3,4} = 172130 - 177,46 \cdot T$. Реакція ендотермічна, її рівновага при підвищенні температури зміщується вправо. Протікання процесу залежить від загального тиску в системі. При пониженні тиску рівновага зміщується у бік утворення оксиду вуглецю (II) CO , тобто вправо.

За правилом фаз число ступенів свободи $C = 2 + 2 - 2 = 2$, тобто рівновага визначається двома змінними – температурою і тиском.

В вираз константи рівноваги входять тільки газоподібні компоненти, оскільки активність вуглецю приймається рівною 1: $K_{3,4} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{\% \text{CO}^2 \cdot P_{\text{заг}}}{\% \text{CO}_2 \cdot 100}$.

Залежність константи рівноваги реакції (3.4) від температури описується рівнянням $\lg K_{3,4} = -\frac{8986}{T} + 9,26$.

У простому випадку (за наявності в газі тільки CO і CO_2), то $\% \text{CO}_2 = 100 - \% \text{CO}$, тоді $K_{3,4} = \frac{\% \text{CO}^2 \cdot P_{\text{заг}}}{(100 - \% \text{CO}) \cdot 100}$, у якому містяться три змінні величини T , $P_{\text{заг}}$ і $\% \text{CO}$. Проаналізуємо графік залежності рівноважного вмісту CO від температури, побудований для тиску $P_{\text{заг}} = 1$ (рис. 3.3).

Їм можна користуватися для встановлення можливого напрямку процесу при фіксованих концентраціях реагентів і температурі.

Рівняння ізотерми Вант-Гоффа для даної реакції має наступний вигляд:

$$\Delta G_{3.4} = RT \left[\ln \frac{\%CO_{(ф)}^2 \cdot P_{заг}}{\%CO_{2(ф)}^2 \cdot 100} - \ln \frac{\%CO_{(р)}^2 \cdot P_{заг}}{\%CO_{2(р)}^2 \cdot 100} \right]. \text{ Якщо } P_{заг} = \text{const}, \text{ той цей вираз}$$

перетвориться в $\Delta G_{3.4} = RT \left[\ln \frac{\%CO_{(ф)}^2}{\%CO_{2(ф)}^2} - \ln \frac{\%CO_{(р)}^2}{\%CO_{2(р)}^2} \right]$. Кожна точка в площині

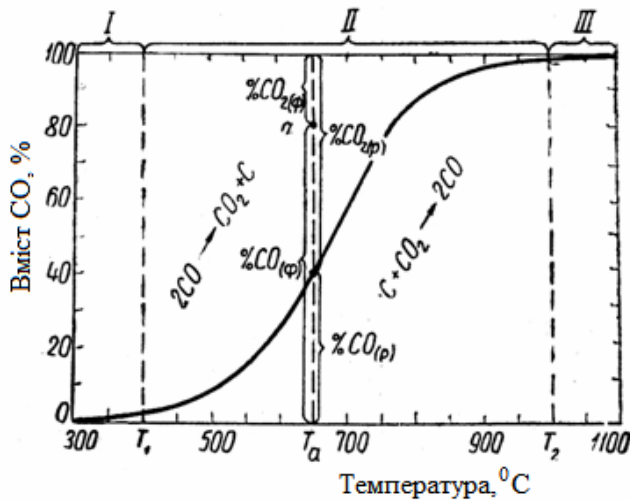
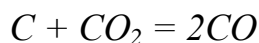


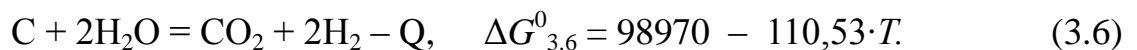
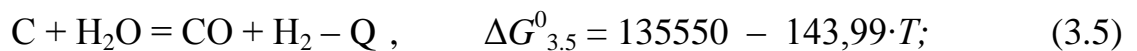
Рисунок 3.3 – Ізобара при $P_{заг} = 1$ атм рівноважного складу газу залежно від температури для реакції



умов протікати лише вліво $C+CO_2 \rightarrow 2CO$. Таким чином, крапки вище кривій характеризують нерівноважні системи, в яких можливий односторонній процес розпаду CO. Так само з'ясуємо, що крапки нижче за криву відповідають нерівноважним системам, в яких можлива одностороння взаємодія $C+CO_2 \rightarrow 2CO$.

Газифікація вуглецю водяною парою

Взаємодію водяної пари з вуглецем можна представити у вигляді наступних співвідношень



Реакції (3.5) і (3.6) ендотермічні і за принципом Ле-Шательє з підвищенням температури їх рівновага зміщується управо, у бік зменшення рівноважного вмісту водяної пари. Процеси (3.5) і (3.6) супроводжуються збільшенням об'єму та із

креслення відповідає якійсь газовій суміші (із CO і CO₂) у присутності твердого вуглецю, узятій при певній температурі. Але лише ті з них, які розташовані на кривій, характеризують рівноважні стани. Розглянемо точку *a* вище кривій, належній нерівноважній системі. Як видно з графіка, $\%CO_{(ф)} > \%CO_{(р)}$ і $\%CO_{2(ф)} < \%CO_{2(р)}$, звідки

$$\frac{(\%CO)_{(ф)}^2}{(\%CO_2)_{(ф)}^2} > \frac{(\%CO)_{(р)}^2}{(\%CO_2)_{(р)}^2}. \quad \text{Оскільки}$$

мимовільно процеси йдуть у бік меншого значення зміни вільної енергії Гіббса, то реакція повинна за вказаних

зменшенням тиску рівноважна концентрація H_2O падатиме. Величини констант рівноваги записуються таким чином:

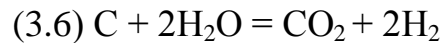
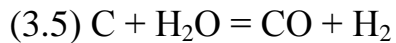
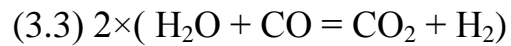
$$K_{3.5} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{\%CO \cdot \%H_2 \cdot P_{заг}}{\%H_2O \cdot 100}; \quad K_{3.6} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2} = \frac{\%CO \cdot \%H_2^2 \cdot P_{заг}}{\%H_2O^2 \cdot 100}.$$

Термодинамічні параметри процесів взаємодії водяної пари з вуглецем доцільно одержувати за даними супутніх їм перетворень (3.4) і (3.3), користуючись непрямим методом розрахунку:



+

+



$$\Delta G_{3.5} = \Delta G_{3.4} + \Delta G_{3.3}; \quad \Delta G_{3.6} = \Delta G_{3.4} + 2 \cdot \Delta G_{3.3};$$

$$K_{3.5} = K_{3.4} \cdot K_{3.3}; \quad K_{3.6} = K_{3.4} \cdot K_{3.3}^2.$$

Залежності констант рівноваги реакцій (3.5) і (3.6) від температури мають вигляд $\lg K_{3.5} = -\frac{10896}{T} + 11,01$; $\lg K_{3.6} = -\frac{12806}{T} + 12,76$. У системі, що складається з вуглецю і водяної пари, обидві реакції (3.5) і (3.6) протікають паралельно, причому переважний розвиток однієї з них залежить від температури. При підвищенні температури стійкість CO в газовій фазі стає вище, ніж CO₂ і тому вихід реакції (3.5) збільшується, вона одержує більший розвиток, ніж реакція (3.6).

Взаємодія вуглецю з киснем

Відомо дві реакції взаємодії вуглецю з киснем

реакція повного горіння



$$\Delta G_{3.7}^0 = -393260 - 2,29 \cdot T.$$

і реакція неповного горіння



$$\Delta G_{3.8}^0 = -221120 - 179,75 \cdot T.$$

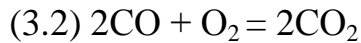
Обидві реакції екзотермічні, з підвищенням температури рівновага зміщується вліво, величина константи рівноваги повинна убувати. Рівновага реакції (3.7) не залежить від тиску, а реакції (3.8) – залежить. При підвищенні

тиску рівновага реакції (3.8) зміщується вліво. Величини константи рівноваги

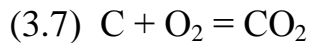
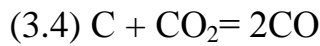
$$\text{записуються } K_{3.7} = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} = \frac{\%CO_2}{\%O_2}; K_{3.8} = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2}} = \frac{\%CO^2 \cdot P_{заг}}{\%O_2 \cdot 100}.$$

За правилом фаз Гіббса число ступенів свободи для цих реакцій $C = 2 - 2 + 2 = 2$; для визначення стану системи необхідно задатися двома змінними.

Для отримання термодинамічних функцій реакцій (3.7) і (3.8) можна скористатися законом Гесса і провести складання вже відомих реакцій



+

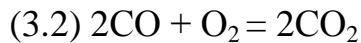


$$\Delta G_{3.7} = \Delta G_{3.2} + \Delta G_{3.4}; \quad K_{3.7} = K_{3.2} \cdot K_{3.4}.$$

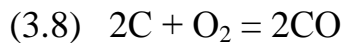
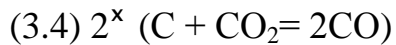
Залежність константи рівноваги реакції (3.7) від температури

$$\lg K_{3.7} = \frac{20530}{T} + 0,12$$

і для реакції (3.8)



+



$$\Delta G_{3.8} = \Delta G_{3.2} + 2 \cdot \Delta G_{3.4}; \quad K_{3.8} = K_{3.2} \cdot K_{3.4}^2.$$

Залежність константи реакції (3.8) від температури $\lg K_{3.8} = \frac{11544}{T} + 9,38.$

3.4 Механізми гетерогенних реакцій горіння

Горіння твердого вуглецю і розпад оксиду вуглецю (II) відносяться до гетерогенних процесів. Вуглець існує в природі в двох кристалічних формах – у вигляді алмазу і графіту. Зустрічається і аморфний вуглець – сажа – це сукупність дрібнодисперсних кристалів, що мають кристалічні решітки графіту. В металургійному виробництві застосовують основний вид вуглецю – графіт, який

входить до складу коксу (металургійного палива) як важливий хімічний реагент і до складу електродів дугових печей.

Кристалічна структура графіту має гексагональну шарувату решітку. Атоми вуглецю в графіті розпорядженні паралельними шарами, які називаються базисними площинами. В площині атоми розміщені на вершинах правильних шестикутників на відстані 0,141 нм, відстань між площинами складає 0,334 нм. Базисні площини зсунуті щодо один одного так, що вершини шестикутників співпадають між собою через одну площину (рис. 3.4).

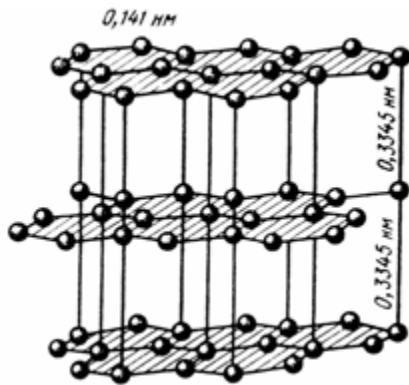


Рисунок 3.4 –
Кристалічна решітка
графіту

У зв'язку з великою відстанню між базисними площинами зв'язку між атомами вуглецю в різних площинах значно слабкіше, ніж зв'язки між атомами вуглецю в самих площинах. Проте в напрямі, перпендикулярному площинам, графіт має високу твердість, в 6 разів перевищуючу твердість по напрямку шарів.

Розчинення речовин в графіті починається з адсорбції на поверхні. Цей процес відбувається тому, що атоми вуглецю, що знаходяться на ребрах і вершинах решіток, мають ненасичені зв'язки, володіють надлишком енергії, завдяки чому атоми різних речовин адсорбуються на поверхні.

Чим дрібніше графіт, тим більше спотворень і порушень в його кристалічних решітках, тим більше можливостей відкривається для адсорбції речовини на його поверхні. При аналізі процесів горіння вуглецю першорядне значення придбаває адсорбція кисню на його поверхні і утворення поверхневих з'єднань. На рис.3.5 представлені схеми поверхневих комплексів в системі вуглець-кисень.

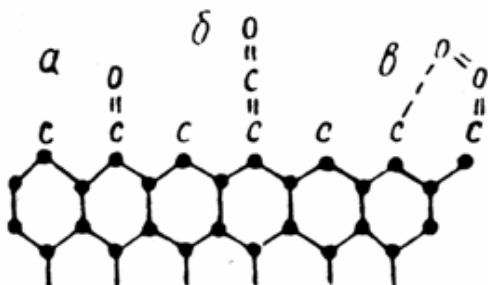


Рисунок 3.5 – Поверхневі
комплекси вуглець-кисень на графіті:
а – кето-комплекс; б – кетенний
комплекс; в – пероксидна форма

1. *Кето-комплекс*: $C_{\text{реш}} \cdot O_{\text{адс}}$. Адсорбований атом кисню міцно пов'язаний з атомом вуглецю базисної площини, який пов'язаний з двома найближчими сусідами.

2. *Кетенний комплекс*: $C_{\text{реш}} \cdot CO_{\text{адс}}$. Атом вуглецю решітки графіту пов'язаний з киснем за допомогою вільного атома вуглецю. Цей комплекс менш міцний, ніж кето-комплекс, при нагріванні $> 600^{\circ}\text{C}$ відбувається десорбція кетенного комплексу з відривом від поверхні графіту молекули CO.

3. *Пероксидна форма*. Краєві атоми вуглецю базисних площин утримують слабо деформовані молекули кисню, при руйнуванні такого комплексу відділяються молекули CO_2 .

Під час удару кисню об поверхневі комплекси при нагріві може відбуватися їх руйнування з виділенням в атмосферу CO і CO_2 .

У результаті взаємодії вуглецю з киснем одночасно утворюються молекули CO і CO_2 . При низьких температурах у складі газової суміші переважає CO_2 , що утворюється завдяки руйнуванню пероксидної форми – паралельно з цим відбувається утворення і руйнування кето-комплексів за схемами:

а) при ударі молекули кисню в краєвий атом вуглецю, що знаходиться по сусідству з кето-комплексом: $C_{\text{реш}} \cdot O + C_{\text{реш}} + O_2 = CO + CO_2$, утворюються молекули CO і CO_2 ;

б) при ударі молекули кисню в атом вуглецю, розташований між двома кето-комплексами: $2(C_{\text{реш}} \cdot O) + C_{\text{реш}} + O_2 = 2CO + CO_2$. Кількість CO удвічі перевищує кількість CO_2 . Цей процес переважно відбувається при підвищених температурах.

в) термічний розпад кето-групи з виділенням CO: $C_{\text{реш}}O = CO$. Цей процес відбувається при високих температурах.

Таким чином, при підвищенні температури кількість CO в газовій фазі зростає, а вміст CO_2 падає.

3.5 Кінетичні закономірності горіння твердого вуглецю

Схема процесу горіння вуглецю коксу зображена на рис.3.6.

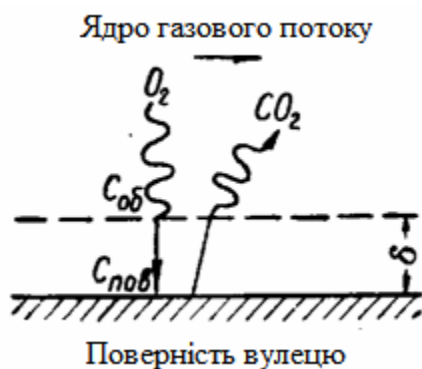


Рисунок 3.6 – Схема горіння коксу на повітрі

Кусок коксу омивається потоком повітря. В об'ємі потоку завдяки турбулентному перемішуванню концентрація кисню скрізь однакова, біля поверхні коксу є тонкий шар газу, швидкість якого дорівнює нулю. Це дифузійний шар має товщину δ . У шарі змінюється концентрація кисню від $c_{об}$ до $c_{пов}$, де $c_{об}$ – концентрація в об'ємі газу, тобто на зовнішній поверхні шару δ ; $c_{пов}$ – концентрація на поверхні коксу.

На поверхні коксу концентрація кисню $c_{пов}$ буде менше, ніж концентрація в об'ємі $c_{об}$, завдяки реакції взаємодії з вуглецем. Градієнт концентрацій кисню $\Delta c_{O_2} = c_{об} O_2 - c_{пов} O_2$ забезпечує дифузію кисню до поверхні коксу. Це зовнішня дифузія. Оскільки кокс пориста речовина, то відбувається дифузія кисню в порах – це внутрішня дифузія. Підведений до поверхні коксу кисень адсорбується на поверхні і утворює поверхневі комплекси. Відбувається хімічна реакція взаємодії, сумарно об'єднуюча процес адсорбції кисню і утворення хімічних з'єднань CO і CO₂. Молекули оксидів вуглецю десорбують з поверхні коксу та дифундують через дифузійний шар і відводяться в ядро газового потоку, в якому їх концентрація усереднюється.

Потік кисню до одиниці поверхні (швидкість підведення v_D) коксу: $v_D = \beta(c_{об} - c_{пов})$, де β – коефіцієнт масопереносу, рівний D/δ . Коефіцієнт β – констант швидкості дифузії (см/с). Швидкість хімічної реакції взаємодії вуглецю з киснем рівна $v_K = K_K \cdot c_{пов}$, де K_K – константа швидкості адсорбційно-хімічної стадії. Цю стадію називають кінетичною. Швидкість v_K теж відноситься до одиниці поверхні.

Коли процес стає стаціонарним, швидкості послідовних ланок і загальна швидкість процесу однакові. Цю загальну швидкість назвемо спостережуваною $v_{спос} = v_D = v_K$.

Концентрація на поверхні встановлюється на рівні, що забезпечує $v_{спос} = v_D = v_K$. Тоді $\beta(c_{об} - c_{пов}) = K_K \cdot c_{пов}$. Невизначену поверхневу концентрацію

$c_{нов}$ можна замінити об'ємною концентрацією $c_{об}$: $c_{нов} = \frac{\beta(c_{об} - c_{нов})}{K_K} = \frac{\beta}{\beta + K_K} \cdot c_{об}$.

Спостережувана швидкість буде дорівнювати $v_{спос} = \frac{K_K \cdot \beta}{\beta + K_K} \cdot c_{об}$. Концентрація

газу в об'ємі можна безпосередньо дослідити.

Значення $\frac{K_K \cdot \beta}{\beta + K_K}$ є постійною величиною і може бути позначене K_H –

константа швидкості процесу, спостережувана в ході дослідів. Таким чином,

$$v_{спос} = K_H \cdot c_{об}, \text{ де } K_H = \frac{K_K \cdot \beta}{\beta + K_K} \text{ або } \frac{1}{K_H} = \frac{1}{K_K} + \frac{1}{\beta}.$$

Зворотне значення спостережуваної константи дорівнює сумі зворотних значень констант швидкостей послідовних ланок. Це відповідає процесам, що складаються з будь-якого числа стадій і протікають послідовно. Величину, зворотну константі швидкості, називають *опором* ланки. Загальний опір процесу дорівнює сумі опорів окремих ланок.

Типи процесів

У процесі, що протікає через послідовні ланки, швидкість ланки з мінімальною швидкістю визначає швидкість всього процесу. Така ланка має назву лімітуючої, і має найменшу константу швидкості. Залежно від співвідношень констант швидкостей різних ланок розрізняють наступні режими протікання процесу.

1. *Зовнішньодифузійний режим*. Процес лімітується зовнішньою дифузією, в нашому випадку – доставкою кисню до поверхні коксу, тобто $\beta \ll K_K$. Тому в рівнянні перший доданок більше другого, яким можна знехтувати і отримаємо $K_H \approx \beta$. Таким чином, кисень, який поступає до поверхні витрачається на реакцію горіння. Швидкість горіння визначається доставкою кисню до поверхні коксу. Кисень інтенсивно витрачається на зовнішній поверхні коксу, і його майже не залишається для проникнення в пори.

2. *Внутрішньодифузійний режим*. У середині коксу кисень поволі проникає в пори і нагромаджується на зовнішній поверхні кусків. В стаціонарному режимі концентрація на поверхні $c_{нов}$ стає рівної $c_{об}$. Дифузійний потік через дифузійний

шар сповільнюється і швидкість його наближається до швидкості витрачання кисню. Реакційна зона розповсюджується на невелику частину куска коксу. В порах кисень дифундує набагато повільніше, ніж витрачається хімічною реакцією, і в середині куска коксу його концентрація швидко знижується.

3. *Внутрішньокінетичний режим.* Реакційна зона розповсюджується на весь об'єм куска коксу, усередині якого концентрація кисню трохи падає. Цей режим виникає при горінні дрібних кусків коксу, що має порівняно крупні пори. Реакція горіння здійснюється майже з однаковою швидкістю на всій внутрішній поверхні, яка стає рівнодоступною. Спостережувана константа швидкості співпадає з константою швидкості хімічної реакції.

4. *Зовнішньокінетичний режим.* Ланкою, що лімітує, є хімічна реакція на поверхні, $\beta \gg K_K$. Цей випадок виникає тоді, коли в куску речовини майже відсутні пори, маємо $K_H \approx K_K$ реакція йде виключно на зовнішній поверхні.

На практиці часто реалізуються змішані режими, які включають перехідні області, а вказані вище режими реалізуються рідко. Частіше спостережувана швидкість процесу характеризується як дифузійними, так і кінетичними характеристиками.

Константа швидкості хімічної взаємодії з температурою підвищується за експоненціальним законом $K = A e^{-E/RT}$, де A – предекспоненціальний множник, E – енергія активації.

Вплив температури на константу швидкості дифузії значно слабкіший (пропорціональна температурі приблизно у степені n ($n = 1,5 \div 2$)).

На рис. 3.7 показана теоретична залежність констант швидкостей окремих ланок процесу від температури. У області I $K_K \ll \beta$ процес лімітується кінетичною стадією – хімічною взаємодією. В області III при високих температурах процес обмежується дифузією, оскільки $K_K \gg \beta$. Область II – режим змішаного контролю. Лінія K_H відповідає зміні спостережуваної константи швидкості. При низьких температурах вона майже співпадає з константою швидкості хімічної реакції, при високих температурах – з константою швидкості дифузії.

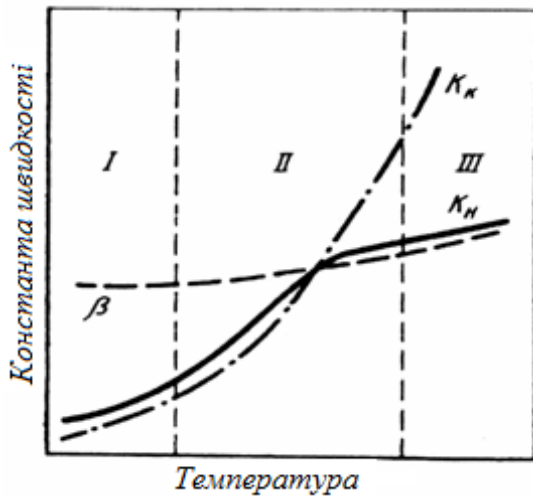


Рисунок 3.7 – Залежність констант швидкостей реакції від температури:

K_K – константа швидкості хімічної взаємодії;

β – константа швидкості дифузії;

K_H – спостережувана константа швидкості

Загальні рекомендації щодо інтенсифікації металургійних процесів з участю газової, твердої або рідкої фаз. Спочатку визначають ланку процесу, що лімітує. Якщо процес лімітується кінетичною стадією, то для прискорення потрібно підвищувати температуру, використовувати каталізатори, збільшити питому поверхню матеріалу шляхом подрібнення, продуванням газу через рідкий розплав, продуванням порошкоподібних матеріалів або вдуванням дрібного палива і використовувати речовини з підвищеною пористістю. При контролі дифузійної області рекомендується подрібнювати матеріал, використовувати речовини з розвиненими порами, підвищувати швидкість газових потоків і ступінь їх турбулентності.

3.6 Приклади рішення задач

Приклад 3.1. Визначити рівноважний парціальний тиск кисню в газових сумішах CO-CO₂ та H₂-H₂O при однакових значеннях відношення $P_{CO_2} / P_{CO} = P_{H_2O} / P_{H_2} = 0,25$ і температурі 1600 °C.

Рішення. Розглянемо рівновагу реакції горіння оксиду вуглецю та водню
 $2CO + O_2 = 2CO_2$ (1); $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ (2).

Величини ΔG° для цих реакцій визначається рівняннями

$$\Delta G^\circ_1 = -565390 + 175,17T; \Delta G^\circ_2 = -492230 + 108,24T.$$

Знаходимо залежність констант рівноваги цих реакцій від температури:

$$\lg K_{p_1} = \lg \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 P_{O_2}} = -\frac{\Delta G_1^0}{19,155T} = \frac{29516}{T} - 9,15;$$

$$\lg K_{p_2} = \lg \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}} = -\frac{\Delta G_2^0}{19,155T} = \frac{25697}{T} - 5,65.$$

Для заданої температури константи рівноваги мають значення $K_{p_1} = 4,22 \cdot 10^6$; $K_{p_2} = 1,21 \cdot 10^8$.

З виразів для констант рівноваги реакцій горіння CO і H₂ знаходимо рівноважний парціальний тиск кисню в газових сумішах

$$(P_{O_2})_1 = (P_{CO_2} / P_{CO})^2 / K_{p_1}; (P_{O_2})_2 = (P_{H_2O} / P_{H_2})^2 / K_{p_2}$$

$$(P_{O_2})_{CO/CO_2} = [(0,25)^2 / 4,22 \cdot 10^6] = 1,48 \cdot 10^{-8} \text{ атм} \cdot 10^5 = 1,48 \cdot 10^{-3} \text{ Па},$$

$$(P_{O_2})_{H_2/H_2O} = [(0,25)^2 / 1,21 \cdot 10^8] \cdot 10^5 = 5,16 \cdot 10^{-5} \text{ Па}.$$

Таким чином, при однаковому складі газових сумішей, рівноважний тиск кисню в газовій суміші H₂-H₂O значно менша, ніж для суміші CO-CO₂. Це пояснюється вищою хімічною спорідненістю водню до кисню в області високих температур.

Приклад 3.2. Для створення газової фази з низьким фіксованим тиском кисню в лабораторній практиці використовують газові суміші H₂O-H₂ з різним співвідношенням між водяною парою й воднем. Визначити рівноважний тиск кисню в газовій суміші H₂O-H₂ при температурі 1580°C та відношенні $(P_{H_2O} / P_{H_2}) = 0,2$.

Рішення. Рівноважний тиск кисню в газових сумішах H₂O-H₂ визначимо з умов рівноваги реакції $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$.

З виразу для константи рівноваги цієї реакції знаходимо $P_{O_2}^{1/2} = (P_{H_2O} / P_{H_2}) / K_p$.

З Додатка 1 знаходимо для реакції горіння водню $\Delta G_T^0 = -246115 + 54,12 \cdot T$.

$$\text{Тоді } \lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{19,155T} = \frac{12848}{T} - 2,825.$$

Для заданої температури 1580°C (1853 К) значення константи рівноваги $\lg K_{p1853} = 4,1086$ або $K_{p1853} = 12842$.

Знаходимо рівноважний тиск кисню $P_{O_2} = (2,43 \cdot 10^{-10}) \text{ атм} \cdot 10^5 = 2,43 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$.

Збільшення відношення P_{H_2O} / P_{H_2} приводить до росту рівноважного парціального тиску кисню в газовій суміші H_2O-H_2 , тобто до збільшення її окисної здатності.

Приклад 3.3. Чистий нікель нагрівають до температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в газовій фазі складу, %: 15 CO_2 , 5 CO і 80 N_2 . Чи буде газова фаза вказаного складу окисляти чистий нікель при заданій температурі?

Рішення. При температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$ нікель і його оксид знаходяться в твердому стані, тоді реакція окислення нікелю: $2Ni_T + O_2 = 2NiO_T$. У Додатку 1 знаходимо залежність стандартної зміни енергії Гіббса для цієї реакції з розрахунку на 1 моль O_2 від температури: $\Delta G_{NiO}^0 = 2 \cdot (-234503 + 85,28 \cdot T)$.

Знаходимо значення пружності дисоціації NiO для температури 1000°C (1223 K):

$$\lg(P_{O_2})_{NiO} = \frac{\Delta G_{NiO}^0}{19,155T} = \frac{2 \cdot (-234503)}{19,155T} + \frac{2 \cdot 85,28}{19,155} = -\frac{24484,78}{T} + 8,904 = -10,33;$$

$$(P_{O_2})_{NiO} = 4,68 \cdot 10^{-11} \text{ атм або } 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ Па.}$$

Таким чином, для нагріву нікелю без окислення при температурі 1000°C потрібно мати тиск кисню в газовій фазі $(P_{O_2})_{NiO} < 4,68 \cdot 10^{-6}$ Па.

Дана газова суміш CO_2-CO має при заданій температурі певний тиск кисню, який визначається відношенням CO_2/CO відповідно до реакції $2CO + O_2 = 2CO_2$,

константа рівноваги якої має вираз $K_p = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}} = \frac{\%CO_2^2}{\%CO^2 \cdot P_{O_2}}$. З Додатку 1

залежність стандартної зміни енергії Гіббса для даної реакції на 1 міль O_2 від температури $\Delta G_{CO/CO_2}^0 = 2 \cdot (-282695 + 87,585 \cdot T)$. Для заданої температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$ значення константи рівноваги

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_{CO/CO_2}^0}{19,155 \cdot T} = \frac{29516}{T} - 9,145 = \frac{29516}{1273} - 9,145 = 14,04 \text{ або } K_p = 1,1 \cdot 10^{14}.$$

З виразу для константи рівноваги цієї реакції знаходимо

$$(P_{O_2})_{CO/CO_2} = \frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot K_p} = \frac{\%CO_2^2}{\%CO^2 \cdot K_p} = \frac{15^2}{5^2 \cdot 1,14 \cdot 10^{14}} = 7,7 \cdot 10^{-14} \text{ або } 7,7 \cdot 10^{-9} \text{ Па.}$$

Оскільки тиск кисню в даній газовій фазі нижчий, ніж пружність дисоціації оксиду нікелю, можна зробити висновок за заданих умов нікель не окислюється.

Приклад 3.4. Визначити кисневий потенціал газових сумішей із CO₂ і CO для вмісту CO₂ у сумішах, %: 1,0; 5; 15; 30; 50; 80; 90; 99 і дві температури 800 і 1100 °С. Загальний тиск у суміші дорівнює 10⁵ Па.

Рішення. Для газової суміші CO-CO₂ кисневий потенціал пов'язаний з температурою й складом залежністю виду

$$\pi_{O(CO/CO_2)} = \Delta G_1^0 + 2RT \ln(P_{CO_2} / P_{CO}),$$

де ΔG_1^0 – стандартна зміна вільної енергії для реакції $2CO + O_2 = 2CO_2$.

Після підстановки чисельних значень для ΔG^0 формула для визначення кисневого потенціалу газових сумішей CO-CO₂ приймає вигляду

$$\pi_{O(CO/CO_2)} = -565390 + T [75,17 - 38,31 \cdot \lg(P_{CO} / P_{CO_2})].$$

Визначаємо значення відношень P_{CO} / P_{CO_2} для сумішей заданого складу.

Результати розрахунку зведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Кисневі потенціали газових сумішей CO₂-CO із різним вмістом CO₂

Вміст CO ₂ , %	Відношення P_{CO} / P_{CO_2}	$\pi_{O(CO/CO_2)}$, Дж, для температур	
		$T_1 = 1073$ К	$T_2 = 1373$ К
1	99	- 459466	- 429851
5	19	- 429999	- 392144
15	5,67	- 408410	- 364520
30	2,33	- 392533	- 344204
50	1,0	- 377433	- 324882
80	0,25	- 352684	- 293213
90	0,11	- 338027	- 274459
99	10 ⁻²	- 295219	- 219682

Аналіз результатів розрахунку підтверджує положення теорії про те, що окисна здатність газових сумішей CO-CO₂ обмежена. Найбільшу окисну здатність (тобто найбільш високе значення кисневого потенціалу) має CO₂. З підвищенням

температури окисна здатність CO_2 збільшується. Це пов'язане з розвитком процесів термічної дисоціації CO_2 при високих температурах.

Приклад 3.5. Визначити значення кисневих потенціалів газових сумішей із CO-CO_2 і $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$, що містять однакову кількість оксиду вуглецю й водню 10 % і 90 %, для температур 800 і 1800 К.

Рішення. Значення відношень $P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2}$ і $P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$ для двох складів газових сумішей відповідають відношенню об'ємних відсотків відповідних компонентів газової фази. Тому в розрахункові формули для визначення значень кисневих потенціалів газових сумішей замість парціальних тисків підставляємо вміст відповідних газів в об'ємних відсотках.

Так, для сумішей, що містять по 10% H_2 і CO_2 і температури 800К, одержуємо

$$\pi_{0(\text{CO}/\text{CO}_2)} = -565390 + 800 \cdot [75,17 - 38,31 \cdot \lg(10/90)] = -396008 \text{ Дж};$$

$$\pi_{0(\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})} = -492230 + 800 \cdot [08,24 - 38,31 \cdot \lg(10/90)] = -376392 \text{ Дж}.$$

Аналогічно визначаємо значення кисневих потенціалів для інших температур і складів газових сумішей. Результати розрахунку наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Кисневі потенціали газових сумішей $\text{CO}_2\text{-CO}$ і $\text{H}_2\text{O-H}_2$

Склад суміші				T, К	π_0 , Дж
CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O		
10	90	–	–	800	– 396008
–	–	10	90	800	– 376392
10	90	–	–	1800	– 184281
–	–	10	90	1800	– 231595
90	10	–	–	800	– 454500
–	–	90	10	800	– 439884
90	10	–	–	1800	– 315887
–	–	90	10	1800	– 363200

Приклад 3.6. У піч для термічної обробки, нагріту до температури 960 °С подається газова суміш наступного складу, %: 32 CO; 11 CO₂; 9 H₂; 48 N₂. Який буде рівноважний склад газової суміші, коли вона нагрівається до температури печі?

Рішення. При подачі в піч, нагріту до високої температури, газової суміші, що містить CO, CO₂ і H₂, між компонентами буде відбуватися взаємодія, що відповідає реакції водяного газу H₂O + CO = H₂ + CO₂.

Склад газової суміші буде змінюватися, поки не буде досягнутий стан рівноваги цієї реакції, що відповідає заданій температурі. Таким чином, завдання зводиться до розрахунку величини константи рівноваги для $t = 960^\circ\text{C}$ та визначенню рівноважного складу газової суміші.

Значення константи рівноваги реакції водяного газу для температури 960 °C дорівнює $\lg K_p = \frac{1910}{1233} - 1,75 = -0,201$; $K_p = 0,630$.

Таким чином, співвідношення між компонентами газової суміші в умовах рівноваги при 960 °C $P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,630$.

Реакція водяного газу не супроводжується зміною обсягу, тому таке ж співвідношення буде й між компонентами суміші, вираженими в об'ємних відсотках.

Допустимо, що для досягнення рівноваги в системі потрібне перетворення m молей CO₂ з вихідної його кількості в суміші. Тоді відповідно до рівняння реакції кількість молей H₂ також зменшиться на m молей. Число молей H₂O і CO, що утворяться в результаті реакції, збільшиться відповідно на m молей кожного. Таким чином, рівноважні концентрації реагуючих речовин будуть наступними

$$\begin{aligned} (\% \text{CO}_2) &= (\% \text{CO}_2)_{\text{вих}} - m; \quad (\% \text{H}_2) = (\% \text{H}_2)_{\text{вих}} - m; \\ (\% \text{CO}) &= (\% \text{CO})_{\text{вих}} + m; \quad (\% \text{H}_2\text{O}) = (\% \text{H}_2\text{O})_{\text{вих}} + m. \end{aligned}$$

Отримані співвідношення дозволяють установити рівноважний склад газової суміші при заданій температурі. Підставляючи ці значення у вираз для константи рівноваги, одержимо рівняння

$$K_p = \frac{[(\% \text{H}_2)_{\text{вих}} - m][(\% \text{CO}_2)_{\text{вих}} - m]}{[(\% \text{H}_2\text{O})_{\text{вих}} + m][(\% \text{CO})_{\text{вих}} + m]} = \frac{(9 - m)(11 - m)}{(0 + m)(32 + m)} = 0,630.$$

Після перетворень одержимо квадратне рівняння $m^2 - 108,5m + 267,6 = 0$, звідки $m = 2,52$.

Таким чином, склад рівноважної газової суміші при 960 °C буде, %:
CO = 32 + 2,52 = 34,52; CO₂ = 11 - 2,52 = 8,48; H₂ = 9 - 2,52 = 6,48;

$\text{H}_2\text{O} = 0 + 2,52 = 2,52$. Кількість азоту в складі суміші не зміниться, тобто $\text{N}_2 = 48\%$.

Приклад 3.7. Металеve залізо окисляється при високих температурах у випадку, якщо тиск кисню в газовій фазі перевищує величину $(P_{\text{O}_2})_{\text{FeO}}$, що залежить від температури за рівнянням $\lg(P_{\text{O}_2})_{\text{FeO}} = -\frac{27478}{T} + 6,706$. Яке повинне бути відношення CO_2/H_2 у вихідній суміші, щоб газова суміш $\text{CO}_2\text{-CO-H}_2\text{-H}_2\text{O}$, яка утворюється при температурі 1200°C , була б безокисною стосовно заліза?

Рішення. Визначаємо максимально припустимий тиск кисню в газовій суміші, при якому не буде відбуватися окислювання заліза при температурі 1200°C

$$\lg(P_{\text{O}_2})_{\text{FeO}} = -\frac{27478}{T} + 6,706 = -11,948; P_{\text{O}_2} = (1,13 \cdot 10^{-12}) \cdot 10^5 = 1,13 \cdot 10^{-7} \text{ Па.}$$

Вихідна газова суміш із CO_2 і H_2 реагує при високій температурі за реакцією водяного газу $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$.

Газова суміш $\text{CO}_2\text{-CO-H}_2\text{-H}_2\text{O}$, що утворюються, має при заданій температурі певний тиск кисню, що визначається відношенням $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ або CO/CO_2 відповідно до реакцій



Розглянемо рівновагу однієї із цих реакцій, наприклад горіння водню. Для цієї реакції

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}; \lg K_p = -\frac{\Delta G^0}{19,155T} = -\frac{(-246115 + 54,12 \cdot T)}{19,155T} = \frac{12849}{T} - 2,825;$$

$$\lg K_{p(1473)} = \frac{12849}{1473} - 2,825 = 5,298; K_{p(1473)} = 7,91 \cdot 10^5.$$

Визначаємо відношення $P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}$, що забезпечує тиск кисню $P_{\text{O}_2} = 1,13 \cdot 10^{-7}$

Па

$$P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 / K_p \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} = 1 / 7,91 \cdot 10^5 (1,13 \cdot 10^{-7} / 10^5)^{1/2} = 1,2.$$

Константа рівноваги реакції водяного газу при 1200°C дорівнює

$$\lg K_{p(1473)} = \frac{1910}{1473} - 1,75 = -0,453; K_{p(1473)} = 0,352.$$

Відповідно до реакції водяного газу при заданій температурі відношення в газовій суміші $P_{CO} / P_{CO_2} = (P_{H_2} / P_{H_2O}) / K_p = 1,2 / 0,352 = 3,4$.

Позначимо вміст водню у вихідній суміші CO_2-H_2 через x : $(\%H_2)_{вих} = x$. Тоді $(\%CO_2)_{вих} = 100 - x$.

Становимо рівняння, що зв'язують рівноважні концентрації газової суміші $CO_2-CO-H_2-H_2O$ при $1200^\circ C$:

$$(\%CO_2) = (\%CO_2)_{вих} - m = 100 - x - m;$$

$$(\%H_2) = (\%H_2)_{вих} - m = x - m;$$

$$(\%CO) = (\%CO)_{вих} + m = m;$$

$$(\%H_2O) = (\%H_2O)_{вих} + m = m;$$

$$(\%H_2) = 1,2(\%H_2O);$$

$$(\%CO) = 3,4(\%CO_2).$$

Вирішуючи отриману систему рівнянь, знаходимо $x = 63$; $m = 28,62$.

Таким чином, для одержання безокисної стосовно заліза газової суміші $CO_2-CO-H_2-H_2O$, вихідна суміш повинна містити, %: 63 $(H_2)_{вих}$; 37 $(CO_2)_{вих}$. Відношення газів у суміші $CO_2/H_2 = 37/63 = 0,587$.

Приклад 3.8. Визначити рівноважний склад газової суміші для реакції $C + CO_2 = 2CO$ для наступних умов: тиск в газовій фазі рівний 10^4 Па, температура $750^\circ C$.

Рішення. Визначимо значення константи рівноваги реакції газифікації вуглецю для заданої температури, використовуючи наступне рівняння залежності константи рівноваги реакції $C + CO_2 = 2CO$ від температури $\lg K_p = -\frac{9001}{T} + 9,28$.

Для температури $750^\circ C$ (1023 К) $\lg K_p = 0,4814$; $K_p = 3,029$.

Якщо в газовій фазі немає інших газів, крім CO і CO_2 , то їхня сума дорівнює 100%. Позначимо $(\%CO) = x$; $(\%CO_2) = 100 - x$. Підставляючи ці позначення у вираз для константи рівноваги, одержимо $K_p = \frac{x^2}{(100 - x)} \frac{P}{100}$.

Вміст CO в рівноважній газовій суміші $CO-CO_2$ при температурі $750^\circ C$ і для тиску $P = 10^4$ Па знаходимо:

$$(\%CO) = x = 50 \frac{K_p}{P} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{P}{K_p}} - 1 \right] = 50 \frac{3,029 \cdot 10^5}{10^4} \left[\sqrt{1 + 4 \frac{10^4}{10^5 \cdot 3,029}} - 1 \right] = 96,90\% .$$

Приклад 3.9. Визначити склад рівноважної газової суміші, отриманої при взаємодії збагаченого киснем повітря з твердим вуглецем для заданих умов і розрахувати рівноважний тиск кисню в газовій суміші.

Умови завдання: а) склад збагаченого повітря: $N_2 = 76\%$, $O_2 = 24\%$; б) загальний тиск в системі $P' = 0,5 \cdot 10^5$ Па; в) розрахунок виробити для температур в інтервалі 700-950 °С.

Рішення. Взаємодія газової суміші з кисню й азоту із твердим вуглецем приводить при надлишку твердого вуглецю в системі до утворення суміші із СО і CO_2 з певним вмістом у ній азоту. Для визначення рівноважного складу газової фази реакції $C + CO_2 = 2CO$ у цьому випадку вводимо позначення: $(\%CO) = x$; $(\%CO_2) = y$; $(\%N_2) = z$.

$$\text{Рівняння, що зв'язують змінні величини } x, y: K_p = \frac{x^2 \cdot P}{y \cdot 100}.$$

На утворення 1 моля CO_2 витрачається 1 моль O_2 , а на утворення 1 моля СО – 0,5 моля O_2 . Для збагаченого киснем повітря вводимо позначення $\gamma = n_{N_2} / n_{O_2} = (\%N_2) / (\%O_2)$, тобто кожний моль O_2 вносить у суміш γ молей N_2 .

Тому рівняння має вигляд $z = \frac{\gamma}{2}x + \gamma \cdot y$.

Вирішуючи систему рівнянь, знаходимо значення x , тобто вміст СО у рівноважній газовій суміші

$$x = \frac{25(\gamma + 2)}{(\gamma + 1)} \frac{K_p}{P} \left[\sqrt{1 + \frac{16(\gamma + 1)}{(\gamma + 2)^2} \frac{P}{K_p}} - 1 \right].$$

Для визначення рівноважного складу газової суміші, знаходимо співвідношення між азотом і киснем в збагаченому повітрі $\gamma = 76/24 = 3,1667$. Для реакції $C + CO_2 = 2CO$, користуючись рівнянням значення $\lg K_p = -\frac{9001}{T} + 9,28$, знаходимо значення K_p для заданих температур

T, K	973	1023	1073	1123	1173	1223
K_p	1,07	3,03	7,79	18,40	40,41	83,22

Отримаємо розрахункове рівняння для визначення значень x при заданих температурах

$$x = \frac{25(3,1667 + 2) \cdot K_p}{(3,1667 + 1) \cdot 0,5} \left[\sqrt{1 + \frac{16(3,1667 + 1) \cdot 0,5}{(3,1667 + 2)^2 \cdot K_p}} - 1 \right] = 62K_p \left[\sqrt{1 + \frac{1,2487}{K_p}} - 1 \right].$$

Підставляючи в отримане рівняння знайдені значення K_p , знаходимо значення x для заданих температур.

Для визначення величин y отримаємо розрахункове рівняння при заданих температурах $y = \frac{x^2}{K_p} \cdot \frac{0,5}{100} = 0,005 \frac{x^2}{K_p}$.

Знаходимо значення y для знайдених величин x , потім знаходимо $z = 100 - (x + y)$.

Для знаходження відносного вмісту CO і CO₂ у складі суміші користуємося співвідношенням $(\%CO)_{від} = \frac{\%CO}{\%CO + \%CO_2} \cdot 100$; $(\%CO_2)_{від} = 100 - (\%CO)_{від}$.

Результати розрахунку зводимо в таблицю 3.3.

Таблиця 3.3 – Результати розрахунку рівноважних характеристик газової фази для реакції газифікації вуглецю

№, з/п	$t, ^\circ C$	T, K	Склад рівноважної газової суміші, %			Відносний вміст, %		P'_{O_2}, Pa	$\lg P'_{O_2}$
			CO	CO ₂	N ₂	CO	CO ₂		
1	700	973	31,32	4,58	64,10	87,2	12,8	$1,28 \cdot 10^{-18}$	- 17,89
2	750	1023	35,39	2,78	62,54	94,5	5,5	$6,19 \cdot 10^{-18}$	- 17,21
3	800	1073	37,27	0,89	61,84	97,7	2,3	$2,31 \cdot 10^{-17}$	- 16,69
4	850	1123	38,07	0,39	61,54	99,0	1,0	$7,27 \cdot 10^{-17}$	- 16,14
5	900	1173	38,42	0,18	61,40	99,5	0,5	$2,02 \cdot 10^{-16}$	- 15,69
6	950	1223	38,56	0,09	61,35	99,8	0,2	$5,25 \cdot 10^{-16}$	- 15,28

Значення рівноважного тиску кисню в газовій суміші знаходимо з умов рівноваги реакції $2CO + O_2 = 2CO_2$ для заданої температури й тиску, константа

$$K_p = \frac{(\%CO_2)^2 100}{(\%CO)^2 (\%O_2) P}$$

Рівноважний тиск кисню в газовій суміші

$$P_{O_2} = (\%O_2)P / 100 = (\%CO_2 / \%CO)^2 / K_p = (y/x)^2 / K_p$$

Розрахунок значень K_p вироблюваний за рівнянням $\lg K_p = \frac{29566}{T} - 9,16$.

Значення кисневого потенціалу для рівноважної газової суміші CO-CO₂ у присутності твердого вуглецю визначаємо за рівнянням $\pi_0 = 19,155 \cdot T \cdot \lg P_{O_2}$.

Результати розрахунку наведені в таблиці 3.3. Використовуючи розрахункові дані, будуюмо графіки залежності складу рівноважної газової суміші для реакції газифікації вуглецю від температури (рис. 3.8) і залежності рівноважного тиску кисню в газовій суміші (CO + CO₂) для реакції газифікації вуглецю від температури (рис. 3.9).

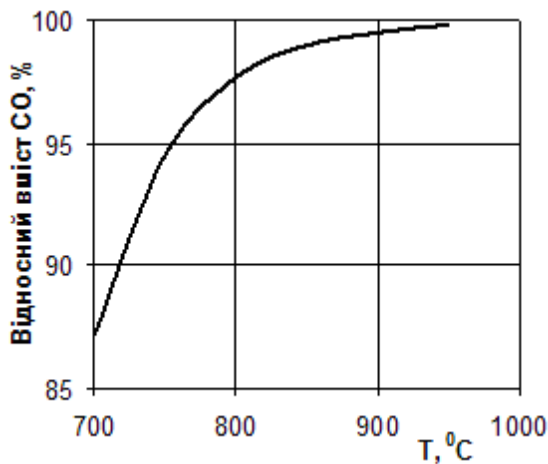


Рисунок 3.8 – Залежність відносного вмісту CO в газовій суміші для реакції газифікації вуглецю від температури

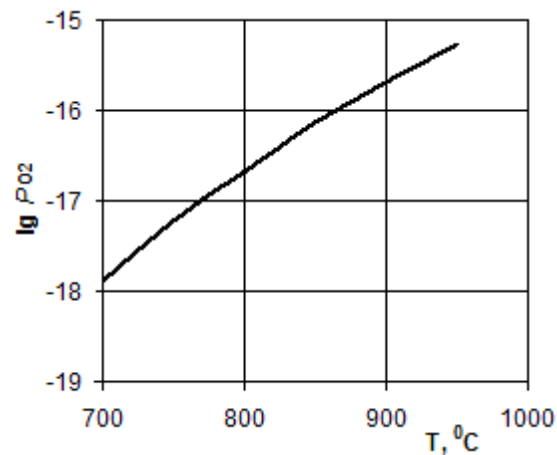


Рисунок 3.9 – Залежність рівноважного тиску кисню в газовій суміші CO-CO₂ для реакції газифікації вуглецю від температури

Задачі для самостійної роботи

1. Для реакції утворення карбонату барію залежність ΔG^0 від температури має вигляд $\Delta G^0 = -250915 + 147,17 \cdot T$ (Дж/моль). Визначити залежність рівноважного тиску дисоціації карбонату барію від температури, розрахувати та побудувати графік залежності p_{CO_2} від температури для інтервалу температур 700-1200 °С.

2. Карбонат магнію нагрівають в трубчастій електричній печі і пропускають через шар карбонату повітря при тиску $P = 10^5$ Па, в якому міститься 0,040 % (об'ємн.) CO_2 . Визначити теоретичну температуру початку дисоціації $MgCO_3$ в цих умовах. Для реакції утворення карбонату магнію $MgO + CO_2 = MgCO_3$ залежність ΔG^0 від температури має вигляд $\Delta G^0 = -116393 + 173,54 \cdot T$. Яке значення матиме теоретична температура початку дисоціації $MgCO_3$, якщо нагрів карбонату магнію проводитиметься пічними газами, в яких вміст CO_2 складає 17%.

3. Розрахувати значення $\lg p_{O_2}$ і побудувати графік залежності $\lg p_{O_2} = f(T)$ для заданого оксиду у вказаному інтервалі температур (табл. 1): а) користуючись наближеним ентропійним методом; б) з використанням емпіричних формул. При рішенні задачі врахувати фазові або поліморфні перетворення, які зазнають речовини, що беруть участь в реакції.

Таблиця 1 – Інтервали температур для розрахунку значень p_{O_2} оксидів

№ варіанту	Оксид	Інтервал температур, К	№ варіанту	Оксид	Інтервал температур, К
1	Al_2O_3	1500-2200	7	FeO	1200-1600
2	BaO	1000-1800	8	MnO	800-1500
3	BeO	1600-2400	9	NbO	1200-2000
4	CaO	1200-1700	10	NiO	800-1600
5	CoO	800-1600	11	VO	800-1600
6	CuO	600-1200	12	WO ₂	800-1600

4. Використовуючи табличні дані для залежності ΔG^0 від температури, визначити рівноважний тиск кисню при $T = 1300 \text{ K}$ і $T = 1750 \text{ K}$ для реакції $2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$.

5. Для очищення від невеликих кількостей залишкового кисню аргон пропускають через трубку, заповнену мідною стружкою і нагрітої до температури $600 \text{ }^\circ\text{C}$. При цьому кисень реагує з міддю і утворює оксид Cu_2O за реакцією $2\text{Cu} + 1/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$. Вважаючи, що в системі досягається рівновага, визначити концентрацію кисню, присутнього в обчищеному аргоні. Який вміст кисню буде в обчищеному аргоні, якщо температуру нагріву мідної стружки збільшити до $800 \text{ }^\circ\text{C}$?

6. За даними Додатку 1 побудувати графік залежності від температури величин ΔG^0 для реакцій утворення оксидів міді. Визначити значення температури дисоціації цих оксидів на повітрі і при залишковому тиску кисню $0,1 \text{ Па}$.

7. Визначте, при якій температурі реакція $4/3\text{Cr} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Cr}_2\text{O}_3$ знаходитиметься в рівновазі з кисневмісною газовою фазою, в якій тиск кисню дорівнює 10^{-5} та 10^{-11} Па ?

8. Чистий хром витримують у вологому водні при температурі 1500 K і загальному тиску 10^5 Па . Якою може бути максимальний тиск водяної пари в газовій фазі, щоб не відбувалося окислення хрому при вказаній температурі?

9. Чистий нікель нагрівають до температури 1000 K в газовій фазі складу, %: 15 CO_2 , 5 CO і 80 N_2 . Чи газова фаза вказаного складу окислятиме чистий нікель при даній температурі?

10. Через піч, в якій знаходиться чистий нікель при температурі 1500 K , пропускають суміш газів $\text{CO}-\text{CO}_2$ при загальному тиску 1 атм . Який найбільший вміст CO_2 може бути в суміші $\text{CO}-\text{CO}_2$, щоб не відбувалося окислення нікелю при вказаній температурі?

11. Яке значення повинне мати рівноважне відношення $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ для безокисного нагріву чистого марганцю в газовій фазі $\text{CO}-\text{CO}_2$ при загальному тиску $P = 5 \cdot 10^4 \text{ Па}$ і температурах 900 і $1100 \text{ }^\circ\text{C}$?

12. Розрахуйте, яке повинне бути відношення CO_2/H_2 в початковій суміші, щоб при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$ газова суміш $\text{CO}_2\text{-CO-H}_2\text{-H}_2\text{O}$, що утворюється, була б безокисною по відношенню до чистого марганцю.

13. Визначити для температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$ склад безокисної по відношенню до заліза газової суміші $\text{CO}_2\text{-CO-H}_2\text{-H}_2\text{O}$, якщо відомо, що відношення $P_{\text{CO}}/P_{\text{H}_2}=2/1$, а загальний тиск $P = 10^5$ Па.

14. Користуючись спрощеним ентропійним методом, розрахуйте залежність ΔG^0 від температури для реакції утворення ZnO з твердого, рідкого і пароподібного цинку. Побудуйте графік залежності ΔG^0-T для інтервалу температур $600\text{-}1500\text{ K}$.

Температурам фазових перетворень цинку $T_{\text{пл}} = 693\text{ K}$ і $T_{\text{вип}} = 1180\text{ K}$ відповідають значення: $\Delta H_{\text{пл}} = 7285\text{ Дж/моль}$; $\Delta H_{\text{вип}} = 114300\text{ Дж/моль}$.

15. Стандартна зміна енергії Гіббса для реакції $2\text{Zn}_r + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}_r$ $\Delta G^0 = -987330 + 408 \cdot T$. Побудуйте графік залежності ΔG^0-T для інтервалу температур $1200\text{-}1800\text{ K}$ при значеннях загального тиску в системі, Па: 10^4 ; 10^5 ; 10^6 .

16. Для реакції утворення MgO з рідкого і газоподібного магнію побудуйте графік залежності $\Delta G^0 - T$ для інтервалу температур $800\text{-}1700\text{ K}$ при значеннях загального тиску в системі, Па: 10^5 ; 10^4 ; 10^3 .

17. Розрахуйте ентропійним методом рівноважний тиск сірки в системі Me-MeS для варіанту умов, вказаних в табл. 2.2.

Таблиця 2 – Варіанти умов до задач 17 і 18

Варіант	Me	MeS	Температура, K			
			800	850	900	950
1	Cu	Cu_2S	1000	1050	1100	1150
2	Zn	ZnS	1200	1250	1300	1350
3	Mn	MnS	950	1000	1050	1100
4	Na	Na_2S	900	950	1000	1050
5	Ca	CaS	1300	1350	1400	1450
6	Ba	BaS	1400	1450	1500	1550

18. Користуючись табличними даними, розрахуйте рівноважне відношення P_{H_2S} / P_{H_2} при температурі для реакції $Me + H_2S = MeS + H_2$. Варіанти умов задачі ті ж, що в прикладі 17.

19. Розрахуйте рівноважний тиск сірки при 1500 К над чистим сульфідом Cu_2S і над розчином Cu_2S в міді при значенні активності $a_{Cu_2S} = 0,01$. Значення активності міді прийняти рівним одиниці. Для процесу плавлення Cu_2S : $\Delta H_{пл} = 10890$ Дж/моль, $T_{пл} = 1403$ К.

20. Яке повинне бути відношення H_2O/H_2 в газовій суміші з водню і водяної пари, щоб при температурі 1600 °С рівноважний тиск кисню в ній складав $5 \cdot 10^{-5}$ Па.

21. Для створення газових сумішей з водню і водяної пари із заданим відношенням H_2O/H_2 , водень насичають водяною парою, пропускаючи його через пристрій, в якому вода нагріта до точно фіксованої температури. Парціальний тиск водяної пари в суміші приймають рівним тиску насиченої водяної пари при цій температурі. Визначити, при якій температурі потрібно насичати водень водяною парою, щоб одержати рівноважний тиск кисню в газовій суміші H_2O-H_2 при 1650°С, що дорівнює $2,5 \cdot 10^{-4}$ Па. Величину тиску насиченої водяної пари визначити за рівнянням: $\lg P_{H_2O} (Па) = -\frac{2231}{T} + 10,987$, де T – температура термостата (К).

22. Газова суміш складу, %: 50 CO ; 25 CO_2 і 25 H_2 подається в піч, нагріту до 900°С. Визначте склад рівноважної газової суміші $CO-CO_2-H_2O-H_2$ при температурі 900 °С, якщо загальний тиск в печі дорівнює 10^5 Па.

23. Газова суміш $CO_2-CO-H_2-H_2O$, що знаходиться при загальному тиску 10^5 Па і температурі 1600°С має парціальний тиск кисню $P_{O_2} = 10^{-2}$ Па. В якому співвідношенні потрібно змішати CO_2 і H_2 , щоб набути таке значення P_{O_2} ? Яке значення P_{O_2} матиме газова суміш при тих же значеннях тиску і температурі, якщо рівноважна газова суміш одержана при змішенні CO_2 і H_2 відносно 3:1?

24. Який тиск кисню буде в рівноважній газовій фазі, що утворюється з суміші CO_2 і H_2 відносно 3:1 при температурі 1000 °С?

25. У якому відношенні потрібно змішати CO_2 і H_2 , щоб в газовій суміші, що утворюється, при температурі 1100°C рівноважний тиск кисню склав 10^4 Па?

26. Газова суміш, що містить, % (об'ємн.): 40 CO , 30 CO_2 і 30 H_2 нагрівається до температури 1000°C . Визначити склад рівноважної газової суміші $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O-H}_2$ при загальному тиску 10^5 Па і рівноважний парціальний тиск кисню в такій газовій суміші.

27. Визначте склад рівноважної газової суміші із CO і CO_2 , що знаходиться в рівновазі з твердим вуглецем при температурі 900 K для загального тиску в системі: $P_1 = 10^4$ Па; $P_2 = 0,5 \cdot 10^5$ Па; $P_3 = 10^5$ Па; $P_4 = 5 \cdot 10^5$ Па. Результати розрахунків навести у вигляді графіка.

28. Для заданого варіанту умов задачі (табл. 3) розрахуйте значення рівноважного тиску кисню і кисневих потенціалів в рівноважній газовій суміші, що утворюється при взаємодії повітря ($\text{N}_2\text{-O}_2$), що збагачений киснем, з твердим вуглецем для шести заданих температур. Результати розрахунку привести у вигляді табл. 4.

Таблиця 3 – Варіанти умови задачі 28

Варіант	Склад повітря,		Температура, $^\circ\text{C}$						Тиск, Па· 10^{-5}
	N_2	O_2	1	2	3	4	5	6	
1	74	26	710	760	810	860	910	960	0,5
2	72	28	720	770	820	870	920	970	0,5
3	70	30	730	780	830	880	930	980	0,9
4	68	32	740	790	840	890	940	990	0,9
5	66	34	750	800	850	900	950	1000	1,3

Таблиця 4 – Результати розрахунку окислювальних властивостей газової суміші

№№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	Склад рівноважної газової суміші, %			Відносний склад, %	$p_{\text{O}_2}, \text{Па}$	$\lg p_{\text{O}_2}$	$\pi_{\text{O}_2}, \text{Дж}$

За даними табл. 3 побудувати графіки залежності:

1. Склад суміші (CO-CO_2) у відсотках від температури.
2. $\lg P_{\text{O}_2} - T$.

ЛІТЕРАТУРА, ЩО РЕКОМЕНДУЄТЬСЯ

1. Теорія металургійних процесів: Підручник/В.Б. Охотський, О. Л. Костьолов, В. К. Симонов та ін. – К.: ІЗМН, 1997. – 512 с.
2. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов/Д. И. Рыжонков, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев и др. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.
3. Попель С. И. Теория металлургических процессов: Учебное пособие для вузов / С. И. Попель, А. И. Сотников, В. Н. Бороненков. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.
4. Гольдштейн Н. Л. Краткий курс теории металлургических процессов / Н. Л. Гольдштейн. – Свердловськ: Металлургиздат, 1961. – 334 с.
5. Лещинская Е. И. Термодинамика и основы кинетики металлургических процессов: Учебное пособие / Е. И. Лещинская. – Днепропетровск: ДМетИ, 1981. – 108 с.
6. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с.
7. Казачков Е. А. Расчеты по теории металлургических процессов / Е.А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
8. Григорян В.А. Расчеты по термодинамике растворов/ В.А. Григорян. – М.: МИСиС, 1972. – 40 с.
9. Падерин С.Н. Теория металлургических процессов. Раздел: Термодинамические и кинетические расчеты металлургических процессов / С.Н. Падерин, Г.В. Серов, М.Г. Крашенинников. – М.: МИСиС, 1978. – 56 с.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Зміна енергій Гіббса для реакцій утворення сполук з компонентів в стандартних умовах

<i>Реакція</i>	$\Delta G^\circ = M + NT$		<i>Інтервал температури, К</i>
	<i>M, Дж</i>	<i>N, Дж/К</i>	
<i>Оксиди</i>			
$2Al_p + 3/2 O_2 = Al_2O_3$	-1687909	325,15	932—2303
$2Al_p + 1/2 O_2 = Al_2O$	-170821	-49,40	933—2273
$2Al_p + O_2 = Al_2O_2$	-47102	28,88	933—2273
$2B_T + 3/2 O_2 = B_2O_3$	-1246410	221,36	723—2300
$B_T + 1/2 O_2 = BO$	-3806	-88,84	298—2303
$Ba_p + 1/2 O_2 = BaO_T$	-557933	94,83	983—1910
$Be_T + 1/2 O_2 = BeO_T$	-598796	96,88	298—1556
$Be_p + 1/2 O_2 = BeO_T$	-606249	101,70	1556—2768
$2Bi_p + 3/2 O_2 = Bi_2O_3p$	-592348	295,71	544—1090
$C_T + 1/2 O_2 = CO$	-110560	-89,875	773—2273
$C_T + O_2 = CO_2$	-393260	-2,29	773—2273
$CO + 1/2 O_2 = CO_2$	-282695	87,585	773—2273
$C_T + CO_2 = 2CO$	172130	-177,46	773—2273
$Ca_p + 1/2 O_2 = CaO_T$	-641836	110,20	1123—1765
$Cd_p + 1/2 O_2 = CdO_T$	-278841	114,72	594—1040
$2Ge_T + 3/2 O_2 = Ge_2O_3T$	-1789229	286,80	298—1071
$Ce_T + O_2 = CeO_{2T}$	-1084381	211,98	298—1071
$Ce_p + O_2 = CeO_{2T}$	-1078101	217,71	1077—2000
$Co_T + 1/2 O_2 = CoO_T$	-237308	72,72	298—1766
$Co_p + 1/2 O_2 = CoO_T$	-261884	85,83	1766—2100
$3Co_T + 2O_2 = Co_3O_{4T}$	-957940	457,24	298—973
$2Cr_T + 3/2 O_2 = Cr_2O_3T$	-1110884	247,48	1173—1923
$3Cr_T + 2O_2 = Cr_3O_{4T}$	-1356104	264,82	1923—1938
$Cr_T + 1/2 O_2 = CrO_p$	-334442	63,85	1938—2023
$2Cu_T + 1/2 O_2 = Cu_2O_T$	-168519	71,30	298—1356
$2Cu_p + 1/2 O_2 = Cu_2O_p$	-146605	50,41	1502—2820
$Cu_T + 1/2 O_2 = CuO_T$	-159852	91,02	298—1356
$Fe_\alpha + 1/2 O_2 = FeO_T$	-262387	63,56	843—1184
$Fe_\gamma + 1/2 O_2 = FeO_T$	-263182	64,22	1184—1650
$Fe_{\gamma,\delta} + 1/2 O_2 = FeO_p$	-228934	43,46	1650—1809
$Fe_p + 1/2 O_2 = FeO_p$	-239987	49,57	1809—3000
$3Fe_T + 2O_2 = Fe_3O_{4T}$	-1105608	307,31	843—1809
$3FeO_T + 1/2 O_2 = Fe_3O_{4T}$	-318065	127,84	298—1184
$2Fe_T + 3/2 O_2 = Fe_2O_3T$	-814374	248,82	298—1809
$2/3 Fe_3O_{4T} + 1/6 O_2 = Fe_2O_3T$	-97795	56,7	298—1809

Реакція	$\Delta G^\circ = M + NT$		Інтервал температури, К
	М, Дж	Н, Дж/К	
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$	-246115	54,12	400—3000
$Hf_\alpha + O_2 = HfO_{2T}$	-1102259	174,25	1000—1973
$Hf_\beta + O_2 = HfO_{2T}$	-1083921	164,96	1973—2495
$2K_p + \frac{1}{2} O_2 = K_2O_T$	-367224	157,88	336—1030
$2La_T + \frac{3}{2} O_2 = La_2O_{3T}$	-1789522	304,00	298—1153
$2Li_p + \frac{1}{2} O_2 = Li_2O_T$	-578825	135,86	500—1500
$Mg_T + \frac{1}{2} O_2 = MgO_T$	-601350	107,39	298—923
$Mg_p + \frac{1}{2} O_2 = MgO_T$	-609350	116,06	923—1376
$Mg + \frac{1}{2} O_2 = MgO_T$	-728085	202,35	1376—3098
$Mn_T + \frac{1}{2} O_2 = MnO_T$	-385186	73,73	298—1517
$3Mn_T + 2O_2 = Mn_3O_{4T}$	-1385412	350,60	298—1516
$3MnO_T + \frac{1}{2} O_2 = Mn_3O_{4T}$	-232267	117,06	1198—1813
$2Mn_T + \frac{3}{2} O_2 = Mn_2O_{3T}$	-959070	259,54	298—1516
$\frac{2}{3} Mn_3O_{4T} + \frac{1}{6} O_2 = Mn_2O_{3T}$	-35085	28,09	1073—1273
$Mn_T + O_2 = MnO_{2T}$	-518954	177,19	298—1516
$Mo_T + O_2 = MoO_{2T}$	-584435	170,61	298—2500
$Mo_T + O_2 = MoO_{2ж}$	-545435	142,14	2500—2880
$Mo_T + \frac{3}{2} O_2 = MoO_{3T}$	-742194	247,10	298—1070
$Mo_T + \frac{3}{2} O_2 = MoO_3$	-664948	182,96	1070—1500
$\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 = NO$	90477	12,69	298—2273
$\frac{1}{2} N_2 + O_2 = NO_2$	32322	63,30	298—2273
$2Na_p + \frac{1}{2} O_2 = Na_2O_T$	-421401	147,12	371—1405
$2Na + \frac{1}{2} O_2 = Na_2O_p$	-519163	243,88	1405—2223
$Nb_T + \frac{1}{2} O_2 = NbO_T$	-402067	81,10	1000—2218
$2Nb_T + \frac{5}{2} O_2 = Nb_2O_{5T}$	-1874539	410,89	1000—1785
$Nb_T + O_2 = NbO_{2T}$	-773302	160,15	1000—2270
$Ni_T + \frac{1}{2} O_2 = NiO_T$	-234503	85,28	298—1725
$Ni_p + \frac{1}{2} O_2 = NiO_T$	-262303	108,77	1725—2200
$\frac{1}{2} P_2 + \frac{1}{2} O_2 = PO$	-77860	-11,60	298—1973
$\frac{1}{2} P_2 + O_2 = PO_2$	-386023	16,29	298—1973
$4P_{чep} + 5O_2 = P_4O_{10}$	-2858915	699,61	631—704
$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$	-3163965	975,94	1000—2000
$Pb_p + \frac{1}{2} O_2 = PbO_T$	-218676	97,8	600—1159
$Pb_p + \frac{1}{2} O_2 = PbO_p$	-184931	69,08	1159—1765
$3Pb_p + 2O_2 = Pb_3O_{4T}$	-702964	369,19	601—1473
$Pb_p + O_2 = PbO_{2T}$	-27256	193,81	601—1173
$2Rb_p + \frac{1}{2} O_2 = Rb_2O_T$	-336116	145,07	312—910
$\frac{1}{2} S_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO$	-64351	-5,02	800—3000
$\frac{1}{2} S_2 + O_2 = SO_2$	-357134	72,52	800—3000
$\frac{1}{2} S_2 + \frac{3}{2} O_2 = SO_3$	-458203	163,45	718—2273
$2Sb_p + \frac{3}{2} O_2 = Sb_2O_{3p}$	-653559	216,96	928—1698
$Si_T + \frac{1}{2} O_2 = SiO$	-104251	-82,56	298—1685
$Si_T + O_2 = SiO_2 \alpha\text{-кварц}$	-912237	180,74	298—848

Реакція	$\Delta G^\circ = M + NT$		Інтервал температури, К
	М, Дж	N, Дж/К	
$\text{Si}_T + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ β -кварц	-906555	174,05	848—1298
	-902536	170,95	1298—1690
$\text{Si}_T + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ T — кристобаліт	-906442	175,64	298—1685
$\text{Sn}_P + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$ r	-581756	204,82	505—1898
$\text{Sr}_P + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SrO}$ T	-596347	103,46	1045—1640
$\text{Ta}_T + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{TaO}$	188406	-86,67	298—2273
$\text{Ta}_T + \text{O}_2 = \text{TaO}_2$	-209340	-20,52	298—2273
$\text{Ta}_T + \frac{5}{2} \text{O}_2 = \text{Ta}_2\text{O}_5$ T	-2007152	401,56	1000—2150
$\text{Th}_T + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{ThO}$	-66989	-52,75	1873—2273
$\text{Th}_T + \text{O}_2 = \text{ThO}_2$ T	-1226732	180,03	1000—2028
$\text{Ti}_T + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{TiO}$ β T	-511208	80,60	1000—1950
$\text{Ti}_T + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$ T — рутил	-939535	175,76	1000—1950
$2\text{Ti}_T + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \text{Ti}_2\text{O}_3$ T	-1495106	251,21	1000—1950
$3\text{Ti}_T + \frac{5}{2} \text{O}_2 = \text{Ti}_3\text{O}_5$ T	-2417004	414,41	1000—1950
$\text{U}_P + \text{O}_2 = \text{UO}_2$ T	-1089866	174,21	1406—3000
$4\text{U}_T + \frac{9}{2} \text{O}_2 = \text{U}_4\text{O}_9$ T	-4494948	740,69	298—873
$3\text{U}_T + 4\text{O}_2 = \text{U}_3\text{O}_8$ T	-3562966	652,97	298—873
$\text{U}_T + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \text{UO}_3$ T	-1227569	250,71	298—873
$\text{V}_T + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{VO}$ T	-415666	81,18	298—2000
$2\text{V}_T + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_3$ T	-1231129	239,61	298—2185
$\text{V}_T + \text{O}_2 = \text{VO}_2$ T	-706732	155,41	298—1633
$2\text{V} + \frac{5}{2} \text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_5$ P	-1464417	325,31	943—2185
$\text{W}_T + \text{O}_2 = \text{WO}_2$ T	-585440	171,95	298—2000
$\text{W}_T + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \text{WO}_3$ T	-837821	245,68	298—1745
$2\text{Y}_T + \frac{3}{2} \text{O}_2 = \text{Y}_2\text{O}_3$ T	1897709	298,35	298—1803
	1903236	324,64	1803—2000
$\text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{ZnO}$ T	-493666	203,98	1180—2248
$\text{Zr}_T + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{ZrO}$	54596	-67,16	1573—2123
$\text{Zr}_T + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2$ T	-1092754	183,80	298—2123
Карбонати			
$\text{BaO}(T) + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3(T)$	-250915	147,17	1073—1333
$\text{CaO}(T) + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3(T)$	-170577	144,19	973—1473
$\text{Li}_2\text{O}(T) + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3(P)$	-147962	78,80	993—1843
$\text{MgO}(T) + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3(T)$	-110825	120,16	298—1000
$\text{Na}_2\text{O}(T) + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3(T)$	-297263	118,28	298—1123
$\text{Na}_2\text{O}(P) + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3(P)$	-316564	130,92	1405—2273
$\text{Rb}_2\text{O}(T) + \text{CO}_2 = \text{Rb}_2\text{CO}_3(T)$	-401933	145,70	298—873
$\text{SrO}(T) + \text{CO}_2 = \text{SrCO}_3(T)$	-214783	141,68	973—1516

Реакція	$\Delta G^\circ = M + NT$		Інтервал температури, К
	М, Дж	Н, Дж/К	
	<i>Карбіди</i>		
$4Al_{(л)} + 3C_{(г)} = Al_4C_{3(г)}$	-265150	95,12	933—2473
$4B_{(г)} + C_{(г)} = B_4C_{(г)}$	-41533	5,57	298—2303
$Ba_{(р)} + 2C_{(г)} = BaC_{2(г)}$	-89597	2,09	402—1473
$2Be_{(г)} + C_{(г)} = Be_2C_{(г)}$	-93366	13,82	298—1560
$2Be_{(л)} + C_{(г)} = Be_2C_{(г)}$	-115137	28,47	1560—2373
$Ca_{(р)} + 2C_{(г)} = CaC_{2(г)}$	-60289	-26,29	1112—1757
$Ca + 2C_{(г)} = CaC_{2(г)}$	-210094	58,45	1760—2500
$2Ce_{(р)} + 3C = Ce_2C_{3(г)}$	-188406	-14,65	1071—1473
$Ce_{(р)} + 2C_{(г)} = CeC_{2(г)}$	-85285	-27,00	1071—2523
$2Co_{(г)} + C_{(г)} = Co_2C_{(г)}$	16538	-8,71	298—1200
$4Cr_{(г)} + C_{(г)} = Cr_4C_{(г)}$	-96296	-11,72	298—1793
$23Cr_{(г)} + 6C_{(г)} = Cr_{23}C_{6(г)}$	-309823	-77,46	298—1773
$7Cr_{(г)} + 3C = Cr_7C_{3(г)}$	-153656	-37,26	298—2130
$3Cr_{(г)} + 2C_{(г)} = Cr_3C_{2(г)}$	-79130	-17,67	298—2130
$3Fe_{(г)} + C_{(г)} = Fe_3C_{(г)}$	29056	-28,05	298—1000
$3Fe_{(г)} + C_{(г)} = Fe_3C_{(г)}$	11242	-11,01	1000—1410
$2H_2 + C_{(г)} = CH_4$	-90225	109,53	500—2273
$Hf_{(г)} + C_{(г)} = HfC_{(г)}$	-230274	7,54	258—2273
$3Mn_{(р)} + C_{(г)} = Mn_3C_{(г)}$	-13942	-1,09	298—1310
$7Mn_{(г)} + 3C_{(г)} = Mn_7C_{3(г)}$	-127697	21,1	298—1473
$2Mo_{(г)} + C_{(г)} = Mo_2C_{(г)}$	-45636	-4,19	298—1373
$Mo_{(г)} + C_{(г)} = MoC_{(г)}$	-7536	-5,44	298—973
$2Nb_{(г)} + C_{(г)} = Nb_2C_{(г)}$	-193849	11,72	298—1773
$Nb_{(г)} + C_{(г)} = NbC_{(г)}$	-136992	2,43	298—1773
$3Ni_{(г)} + C_{(г)} = Ni_3C_{(г)}$	39775	-17,17	298—773
$Si_{(г)} + C_{(г)} = SiC_{(г) \beta}$	-73102	7,66	298—1693
$Si_{(р)} + C_{(г)} = SiC_{(г) \beta}$	-122673	37,05	1685—2273
$2Ta_{(г)} + C_{(г)} = Ta_2C_{(г)}$	-200966	2,09	298—1973
$Ta_{(г)} + C_{(г)} = TaC_{(г)}$	-142351	1,2	298—1973
$Th_{(г)} + 2C_{(г)} = ThC_{2(г)}$	-125604	-8,37	298—2028
$Ti_{(г)} + C_{(г)} = TiC_{(г)}$	-184889	12,56	298—1943
$U_{(р)} + C_{(г)} = UC_{(г)}$	-109694	1,84	1405—1973
$2U_{(р)} + 3C_{(г)} = U_2C_{3(г)}$	-221900	2,5	1405—1973
$U_{(р)} + 1,93C_{(г)} = UC_{1.93(г)}$	-90435	9,2	1405—1973
$2V_{(г)} + C_{(г)} = V_2C_{(г)}$	-146538	3,35	298—1973
$V_{(г)} + C_{(г)} = VC_{(г)}$	-102158	9,59	298—2273
$2W_{(г)} + C_{(г)} = W_2C_{(г)}$	-30564	-2,34	1575—1673
$W_{(г)} + C_{(г)} = WC_{(г)}$	-42287	4,98	1173—1575
$Zr_{(г)} + C_{(г)} = ZrC_{(г)}$	-196780	9,21	298—2123

Реакція	$\Delta G^\circ = M + NT$		Інтервал температури, К
	М, Дж	Н, Дж/К	
<i>Нітриди</i>			
$\text{Al}_{(p)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{AlN}_{(T)}$	-327282	111,41	933—2273
$\text{B}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{BN}_{(T)}$	-250789	87,67	298—2303
$3\text{Ba}_{(p)} + \text{N}_2 = \text{Ba}_3\text{N}_2_{(T)}$	-376058	274,70	1002—1273
$3\text{Be}_{(T)} + \text{N}_2 = \text{Be}_3\text{N}_2_{(T)}$	-586152	185,52	298—1560
$3\text{Be}_{(p)} + \text{N}_2 = \text{Be}_3\text{N}_2_{(T)}$	-616716	203,35	1560—2473
$\text{C}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{CN}$	433752	-99,69	298—2273
$3\text{Ca}_{(T)} + \text{N}_2 = \text{Ca}_3\text{N}_2_{(T)}$	-435427	198,87	298—1112
$\text{Ce}_{(p)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{CeN}_{(T)}$	-488600	177,23	2273—2848
$2\text{Cr}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{Cr}_2\text{N}_{(T)}$	-99269	47,02	1273—1673
$\text{Cr}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{CrN}_{(T)}$	-113462	73,27	298—773
$4\text{Fe}_{(T)\gamma} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{Fe}_4\text{N}_{(T)}$	-33494	69,84	673—953
$\text{La}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{LaN}_{(T)}$	-297263	105,93	298—1193
$3\text{Li}_{(p)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{Li}_3\text{N}_{(T)}$	-200966	-159,52	454—1273
$3\text{Mg}_{(T)} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2_{(T)}$	-460548	203,06	298—922
$2\text{Mo}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{Mo}_2\text{N}_{(T)}$	-60709	14,65	298—773
$2\text{Nb} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{Nb}_2\text{N}_{(T)}$	-251208	83,32	298—2673
$\text{Nb}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{NbN}_{(T)}$	-230274	77,87	298—2323
$3\text{Si}_{(T)} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4_{(T)\alpha}$	-724316	315,27	298—1685
$3\text{Si}_{(p)} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4_{(T)\alpha}$	-875041	405,28	1685—1973
$\text{Th}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{ThN}_{(T)}$	-376812	86,25	298—2028
$3\text{Th}_{(T)} + 2\text{N}_2 = \text{Th}_3\text{N}_4_{(T)}$	-1314655	351,69	298—2028
$2\text{Th}_{(T)} + \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 =$ $= \text{Th}_2\text{N}_2\text{O}_{(T)}$	-1281161	261,26	298—2028
$\text{Ti}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{TiN}_{(T)}$	-336535	93,32	298—1943
$\text{U}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{UN}_{(T)}$	-293076	80,81	298—1405
$\text{V}_{(T)} + 0,23 \text{N}_2 = \text{VN}_{0,46(T)}$	-129791	44,38	298—1973
$\text{V}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{VN}_{(T)}$	-214783	82,48	298—1619
$\text{Y}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{YN}_{(T)}$	-297263	99,65	298—1799
$\text{Zr}_{(T)} + \frac{1}{2} \text{N}_2 = \text{ZrN}_{(T)}$	-363833	92,11	298—2123

Термодинамічні властивості простих речовин у стандартному стані

Речовина	Стан	S_{298}° Дж/(моль·К)	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + bT + dT^{-2}$ Дж/(моль·К)			Температурний інтервал, К
			a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
1	2	3	4	5	6	7
Ag	к	42,58	21,31	8,54	1,51	298—1234
Al	к	28,36	20,68	12,39	—	298—932
As	к, сірий (α)	35,63	21,90	9,29	—	298—1100
Au	к	47,44	23,70	5,116	0,142	298—1336
B	к	5,86	19,824	5,78	-9,215	298—1700
Ba	к (α)	62,8	22,743	13,193	-0,285	298—643
Bi	к	56,9	22,948	10,13	—	298—545
C	к (графіт)	5,744	17,17	4,27	-8,79	298—2300
Ca	к (α)	41,45	22,23	13,94	—	273—713
Co	к (α)	30,06	19,85	16,75	—	298—700
Cr	к	23,66	19,804	12,85	-0,260	298—2176
Cu	к	33,17	22,65	6,28	—	298—1357
F ₂	г	202,85	34,71	1,84	-3,35	298—2000
Fe	к (α)	27,17	17,50	24,79	—	273—1033
Ge	к	31,15	25,04	3,43	-2,34	298—1213
H ₂	г	130,66	27,30	3,27	0,50	298—3000
I ₂	к	116,23	40,15	49,82	—	298—386,75
K	к	64,73	25,29	13,06	—	298—336,5
Mg	к	32,70	22,32	10,26	-0,431	298—923
Mn	к (α)	32,03	21,60	15,95	—	298—1000
N ₂	г	191,63	27,88	4,27	—	298—2500
Na	к	51,33	20,93	22,44	—	298—371
Ni	к	29,89	32,66	-1,80	-5,589	298—(630)
O ₂	г	205,17	29,98	4,2	-1,7	298—3000
P	к (білий)	41,11	19,13	15,83	—	298—317
Pb	к	64,85	23,57	9,76	—	273—600
Pd	к	35,68	24,28	5,78	—	298—1828
Pt	к	41,57	24,267	5,380	—	298—2042
S	к	31,94	14,99	26,13	—	298—386,6
Sb	к	45,72	23,07	7,29	—	298—903
Si	к	18,84	23,95	2,47	-4,14	298—1685
Sn	к (біле)	51,58	18,51	26,38	—	298—505
Ti	к (α)	30,65	22,11	10,0	—	298—1155
U	к (α)	50,33	10,93	37,47	4,90	298—941
V	к	28,93	20,52	10,80	0,8	298—2190
Zn	к	41,66	22,40	10,05	—	298—693

Термодинамічні властивості хімічних сполук

Речовина	Стан	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	C_{p298}° Дж/(моль·К)	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + bT + dT^{-2}$, Дж/моль			Температурний інтервал К
					a	b·10 ³	d·10 ⁻⁵	
Ag ₂ O	к	31,150	121,04	65,90	59,37	40,82	-4,2	198—500
Ag ₂ CO ₃	к	506,452	167,5±4,2	112,54	79,42	108,23	—	298—450
AlF ₃	к	1511,4	66,53	75,15	72,31	45,89	-9,63	298—727
AlN	к	318,6	20,18	30,14	22,90	32,66	—	298—900
Al ₂ O ₃	к (α, корунд)	1676,8	50,95	79,09	114,84	12,81	-35,46	298—1800
	к (γ)	1662,0	52,544	83,037	106,68	17,79	-28,55	298—1800
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	к (кіаніт)	2596,2	83,82	121,84±2,1	171,87	29,22	-52,17	298—1500
	к (андалузит)	2594,1	93,28	122,84	172,58	26,13	-51,16	298—1600
	к (силліманіт)	2590,8	96,17	122,7	164,54	33,67	-46,14	298—1500
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	к (мулліт)	6824,5	254,47	326,47	485,2	47,0	-155	298—2000
BN	к (α)	252,80	14,82±0,17	19,72±0,21	7,62	15,16	—	298—1200
B ₂ O ₃	к	1273,75	54,01	62,80	57,07	73,06	-14,07	293—723
	аморф.	1254,83	80,8±1,3	62,8±0,8	—	—	—	—
B ₄ C	к	38,920	27,143	52,84	96,619	21,94	-45,01	298—1800
BaCO ₃	к (α)	1217,1	112,2	85,41	86,96	48,99	-11,97	298—1079
BaF ₂	к	1207,9	96,42	71,26	75	10,5	—	298—1563
BaO	к	553,9	70,46	47,81	49,36	7,87	-3,68	298—2000
BaO ₂	к	634,7	(77,5)	—	56,9	8,37	—	—
BaS	к	460,5	78,3	49,40	—	—	—	—
C	к (алмаз)	-1,830± ±0,08	2,370±0,021	6,121±0,04	9,13	13,23	-6,20	298—1200
	аморф.	16,54	2,3714	6,121	—	—	—	—
CO	г	110,599	197,676	29,132	28,43	4,10	-0,46	298—2500
CO ₂		393,777	213,82	37,14	44,17	9,04	-8,54	298—2500
CaO·Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂	к (α, анортит)	4225,3	202,6	211,27	267,71	57,36	-70,71	298—1700
	к (β, анортит)	4204,8	191,8	208,34	—	—	—	—
CaC ₂	к (α)	59,9	70,00	62,76	68,66	11,89	-8,67	298—720
CaCO ₃	к (арагоніт)	1207,92	88,8	81,31	83,28	42,87	-13,98	298—600
	к (кальцит)	1207,72	92,9	81,94	104,59	21,94	-25,96	298—1200
CaF ₂	к (α)	1220,5	68,91	67,07	—	—	—	—
	к (α)	1226,732	68,617	68,634	59,87	30,48	1,97	298—1424

CaMg(CO ₃) ₂	к (доломіт)	2316,1	155,29	157,63	156,29	80,55	-21,60	—
CaO	к	635,51	39,77	42,83	49,65	4,52	-6,52	298—2888
CaO·2Al ₂ O ₃	к	3980,4	177,9	200,97	258,41	40,11	-64,06	298—2023
Ca(OH) ₂	к	986,75	83,44	87,55	105,37	11,953	-18,979	298—1000
CaS	к	482,7	56,5	47,44	42,70	15,91	—	298—1000
3CaO·Al ₂ O ₃	к	3590,2	200,0	210,01	251,04	31,36	-49,40	298—1808
3CaO·P ₂ O ₅	к (α)	4123,6	236,1	227,97	—	—	—	—
	к (β)	4112,7	241,08	231,74	—	—	—	—
3CaO·2SiO ₂	к (ранкініт)	3963,6	210,93	214,53	267,96	37,89	-68,5	—
12CaO·7Al ₂ O ₃	к (с.- матеніт)	19443	1047,5	1086,5	1264,2	274,24	-231,53	298—1800
Co ₃ O ₄	к	888±8	103,0	122,88	129,12	71,51	-23,95	298—1000
CrO ₃	к	590,8	73,3	(74,5)	55,7	39,4	—	298—470
Cr ₂ O ₃	к	1141,3	81,2±1,3	118,9±1,3	113,04	9,21	-15,66	298—1800
CuCO ₃	к	595,4	88	—	—	—	—	—
CuO	макрокрістали	162,11	42,66	42,33	48,27	7,87	-7,87	298—1400
CuS	к	53,17	66,6±1,3	47,86	44,38	11,05	—	273—1273
Cu ₂ O	к	173,29	92,99	63,68	56,61	29,3	—	298—1509
Cu ₂ S	к (α)	79,5±2,1	121,0±2,1	76,37	—	—	—	—
FeCO ₃	к	738,644	95,5	83,3	48,962	112,17	—	298—800
FeCl ₃	г	253,301	344,335	77,757	—	—	—	—
Fe _{0,947} O	к	265,4	57,61	48,15	48,82	8,37	-2,80	298—1650
FeO	к	265,0±4,2	60,79	49,95	51,83	6,78	-1,59	298—1200
Fe(OH) ₂	к	562,057	88±8	97,1±4,2	—	—	—	—
Fe(OH) ₃	к	827,182	105±8	101,7±4,2	—	—	—	—
	к	833,173	104,670	101,739	—	—	—	—
FeS	к (α)	100,5±1,3	60,33	50,58	21,73	110,53	—	298—441
FeS ₂	к (піріт)	163,3±5,4	52,96	62,22	74,86	5,53	-12,77	298—1000
FeO·SiO ₂	к	1195,8	93,989	—	158,43	17,00	-27,2	—
Fe ₂ O ₃	к (α)	822,7	87,5±2,1	103,8	98,35	77,87	-14,86	298—953
Fe ₂ P ₄	к	161,6±8,4	—	—	—	—	—	—
Fe ₃ O ₄	к	1117,9	146,29	150,894	91,61	201,8	—	298—900
					200,97	—	—	866—1870
GeCl ₄	г	504,9	347,9	96,3±0,8	106,60	1,34	-9,67	298—1000
GeO	к	237,4	(50,2)	—	—	—	—	—
	аморф.	255±21	—	—	—	—	—	—
	г	30,702	223,95	30,81	34,25	1,93	-3,56	298—2000
GeO ₂	к	555,09	55,31	52,13	62,80	11,97	-12,64	298—1350
	аморф., скл.	539,39	—	—	65,65	9,96	-14,23	298—1800

Речовина	Стан	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	C_{p298}° Дж/(моль·К)	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + bT + dT^{-2}$, Дж/моль			Температур- ний інтервал, К
					a	b·10 ⁴	d·10 ⁻⁵	
GeS	г	-99,424	235,67	33,75	36,76	0,4	-2,85	298—2000
H ₂ O	р	286,021	70,00	75,350	52,96	47,65	7,24	273—373
	г	241,980	188,850	33,599	30,02	10,72	0,33	298—2500
HgO	к (червона)	90,937	70,34	44,09	34,88	30,86	—	298—769
Hg ₂ O	к	91,3	(130,2)	—	—	—	—	—
I ₂	р	-22,6	137,3	—	80,39	—	—	386—458
KF	к (α)	566,39	66,641	49,350	46,013	14,432	—	298—1130
K ₂ CO ₃	к	1150,951	155,623	114,513	80,34	109,11	—	630, 1171
K ₂ O	к	363,414	94,203	83,736	72,22	41,99	—	298—1154
K ₂ O ₂	к	496,136	113,044	100,23	80,072	68,584	—	298—763
K ₂ S	к	428,7	119,7	—	—	—	—	—
K ₂ O·SiO ₂	к	1559,6	138,2	—	136,586	24,480	-21,583	298—1249
K ₃ PO ₄	к	(1946,74)	(211,68)	(152,36)	129,29	119,10	—	298—538
MgO·Al ₂ O ₃	к (шпінель)	2314,9	80,68	116,27	—	—	—	—
MgCO ₃	к	1112,433	65,900	76,263	77,96	57,78	-17,42	298—750
	к	1096,5	65,7	75,57	—	—	—	—
MgF ₂	к	1124,2	57,28	61,63	70,88	10,59	-9,21	298—1536
MgO	к	602,10	26,96	37,18	42,62	7,28	-6,20	298—2100
MgO·SiO ₂	к	1550,04	67,78	81,43	102,79	20,24	-26,08	298—1600
2MgO·SiO ₂	к	2175,5	95,21	118,57	149,93	27,38	-35,67	298—1800
MnCO ₃	к	882,247	109,61	94,87	92,07	38,94	-19,64	298—700
MnO	к	385,35	61,55±2,09	44,13	46,51	8,12	-3,68	298—1800
MnO ₂	к	521,84	53,17	54,05	69,50	10,22	-16,24	298—780
Mn ₂ O ₃	к	958,4	110,5±2,1	107,6	103,54	35,08	-13,52	298—1350
Mn ₃ O ₄	к (α)	1388,55	154,9±8,4	139,4	145,03	45,30	-9,21	298—1445
NaBO ₃	к	343,02	130,6	—	43,54	16,24	-1,38	298—1270
NaF	к	574,01	51,330	46,875	42,66	150,98	—	298—400
NaHCO ₃	к	948,3	102,2	87,67	25,707	226,04	—	298—579
NaNO ₃	к (α)	467,00	116,60	93,11	11,024	244,199	24,509	298—723
Na ₂ CO ₃	к (α)	1131,525	138,889	111,076	50,116	129,163	—	723—1123
	к (β)	—	—	—	65,73	22,61	—	298—1100
Na ₂ O	к	418,261	75,090	69,149	82,94	6,87	—	298—1000
Na ₂ S	к	372,625	97,971	79,507	—	—	—	—

Na ₂ O-SiO ₂	к	1562,472	113,923	111,955	130,38	40,19	-27,08	298-1361
Na ₂ O-2SiO ₂	к	2471,719	164,164	157,089	185,81	70,59	-44,67	298-980
Na ₃ AlF ₆	к (α)	3311,759	238,606	215,867	192,38	123,34	-11,64	298-845
Na ₃ PO ₄	к	1924,7	173,92	153,57	136,1	67,0	—	298-1613
NiCO ₃	к	695	86,2	86,2	—	—	—	—
NiO	к (α)	239,90	38,02	44,34	-20,89	157,34	16,29	298-525
PbCO ₃	к	700,0	131,0±3,3	87,5	51,87	119,74	—	298-800
PbCl ₂	к	360,06	134,367± ±2,05	77,0±2,1	—	—	—	—
PbO	к (червоний)	219,434	66,2±1,3	45,85	44,38	16,75	—	298-900
	к (жовтий)	217,760	68,75	45,80	37,89	26,79	—	298-1000
PbO ₂	к	276,75	71,97	64,81	53,2	32,66	—	298-1000
Pb ₃ O ₄	к	723,90	211,4±6,7	14,70±1,3	130,2	73,7	—	—
PdO	к	115,6±3,3	38,9±4,2	31,4	13,82	59,4	—	298-823
S ₂	г	-127,601	228,18	32,49	35,75	1,17	-3,31	298-2000
S ₃	г	-133,1±8,4	—	—	53,817	4,35	-6,506	—
SO ₂	г	297,10	248,24	39,90	178,11	10,63	-5,94	298-1800
H ₂ S	г	20,9±0,8	193,26	34,25	29,39	15,40	—	298-1800
Sb ₂ O ₄	к	908,1	127,3±8,4	114,68	94,6	67,8	—	298-1200
Sb ₂ O ₅	к	1008,2	125,2±8,4	117,69±1,3	45,84	241,03	—	298-500
Sb ₂ O ₃	к (чорна)	157,8	181,7±4,2	123,30	79,97	71,6	—	273-929
SeO	г	-54,625	234,46	31,15	34,96	1,51	-3,68	298-2000
SeO ₂	к	225,7	66,74±1,7	58,36	53,6	25,5	-0,8	—
	г	126,9±4,6	265,0	42,7±0,4	60,7	—	—	—
H ₂ Se	г	-33	218,97	34,67	31,78	14,6	-1,30	298-2000
SiC	к	62,8±4,2	16,50	26,7	41,57	8,04	-15,32	298-1800
	г	-729±21	217,7±4,2	44,4±2,1	—	—	—	—
SiCl ₂	г	160,4±6,3	278,8	49,8±0,8	—	—	—	—
SiCl ₄	р	688,3	239,9	145,37	(140,3)	—	—	298-330
	г	657,96	331,2	90,4	101,53	6,87	-11,51	298-1000
SiF ₄	г	1616,02	282,2	73,7±0,8	91,52	13,27	-19,68	298-1000
SiO ₂	к (α-кварц)	911,55	41,87±0,42	44,46	46,98	34,33	-11,30	298-848
	к (α-тридиміт)	906,0	43,5±0,8	44,63	13,69	103,83	—	298-390
	к (α-кристобаліт)	908,87	42,7±0,4	44,21	17,92	88,17	—	298-523
SnCO ₃	к	699	—	—	—	—	—	—
SnO	к	286,17	56,5±2,1	44,4±2,5	39,98	14,65	—	298-1273
	г	-20,867	232,162	31,778	35,35	1,34	-3,52	298-2000
SnO ₂	к	581,17	52,3±1,3	52,8±2,9	73,94	10,05	-21,60	298-1500
TiC	к	209±21	24,74	34,29	49,53	3,35	-14,99	298-1800
TiCl ₂	к	516,7	875±4,2	69,88	68,41	13,73	—	298-1273
	г	238,6±12,6	278,4±12,6	57,4	—	—	—	—

Речовина	Стан	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	$C_{p,298}^{\circ}$ Дж/(моль·К)	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + bT + dT^{-2}$, Дж/моль			Температур- ний інтервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	
TiCl ₃	к	721,0	139,8	97,13	96,17	10,80	-1,93	298—1000
	г	541,8±5,4	316,9±4,2	72,4	80,0	0,75	-7,1	—
TiCl ₄	р	804,70	252,59	145,28	145,28	—	—	285—410
	г	763,7	353,4±3,8	95,5+2,9	106,55	1,00	-9,88	298—2000
TiN	к	323,2	30,35	37,10	49,86	3,93	-12,39	298—1800
TiO	к (α)	526,3	34,79	39,98	44,25	15,07	-7,79	298—1264
TiO ₂	к (рутіл)	944,50	50,37	55,06	75,24	1,17	-18,21	298—1800
TiS ₂	к (α)	269,2	56,5±8,4	—	33,83	114,47	—	298—420
	к (β)	425,4	78,42	67,95	62,76	21,52	—	420—1010
TiO ₃	к (α)	1519,0	77,37	95,92	30,60	224,08	—	298—473
	к (β)	—	—	—	145,20	5,44	-42,70	473—1800
Ti ₃ O ₅	к (α)	—	—	—	148,51	123,51	—	298—450
	к (β)	2457,7	127,15	151,48	174,17	33,5	—	450—1600
UO ₂	к	1086,5	78,00	64,18	80,39	6,78	-16,58	298—1500
UO ₃	к (α)	1220,24	—	—	—	—	—	—
	к (β)	1222,5	—	—	—	—	—	—
	к (γ)	1231	98,68	84,41	92,49	10,63	-12,43	298—900
	аморф.	1223,63	—	—	—	—	—	—
U ₃ O ₇	к (α)	3429	247,82	213,90	—	—	—	—
	к (β)	3429	250,71	215,66	—	—	—	—
U ₃ O ₈	к	3577,2	282,751	238,10	282,6	36,97	-49,99	298—900
U ₄ O ₉	к	4522	336,16	293,54	356,51	35,46	-66,44	298—900
VN	к	218,1±5,0	37,30	38,02	45,80	8,79	-9,25	298—1600
VO	к	432,1±4,6	33,62±0,42	38,60±0,42	47,39	13,48	-5,27	298—1700
V ₂ O ₃	к	1219,87	98,4±1,3	103,29	122,88	19,93	-22,69	298—1800
V ₂ O ₄	к (α)	1427,7	96,7±1,3	114,7	125,23	—	—	293—345
V ₂ O ₅	к	1553,3	131,0±1,3	127,74	194,85	-16,33	-55,35	298—943
ZnCO ₃	к	818,595	82,5±0,8	80,14	38,9	138,2	—	298—500
ZnO	к	350,862	43,67	40,28	49,03	5,11	-9,13	298—1600
ZnS	к (сфалерит)	205,6±2,5	57,78	45,55	50,91	5,19	-5,69	298—1200
	к (вюрцит)	192,2±3,3	58,883	45,908	—	—	—	—

Ентальпії і температури поліморфних перетворень ($\Delta H_{пр}$), плавлення ($\Delta H_{пл}$) і випаровування ($\Delta H_{вип}$) деяких металів і сплавів

Речовина	Вид перетворення	Температура перетворення, К	Ентальпія перетворення Дж/моль (грамм-атом)	Речовина	Вид перетворення	Температура перетворення, К	Ентальпія перетворення Дж/моль (грамм-атом)
Al _{тв}	п	932	10670	Nb _{рід}	к	5273	697100
Al _{рід}	к	2773	324500	Ti α	т	1155	3350
V _{тв}	п	2300	22175	Ti _{тв}	п	1940	15500
V _{рід}	к	4200	539300	Ti _{рід}	к	3533	429150
V _{тв}	п	2185	17570	Cr _{тв}	п	2130	20930
V _{рід}	к	3823	458900	Cr _{рід}	к	2773	386000
W _{тв}	п	3650	35230	Ce α	т	998	2930
W _{рід}	к	5800	766000	Ce _{тв}	п	1077	9200
Fe α	т	1033	5108	Ce _{рід}	к	3200	314000
Fe β	т	1187	670	Zn _{тв}	п	693	7390
Fe γ	т	1664	837	Zn _{рід}	к	1181	115388
Fe δ	п	1812	15190	Zr α	т	1143	4350
Fe _{рід}	к	3343	375000	Zr _{тв}	п	2123	16750
Ca _{тв}	п	1123	8660	Zr _{рід}	к	4700	582000
Ca _{рід}	к	1765	149950	Al ₂ O ₃ _{тв}	п	2303	108860
Co _т	п	1765	15230	B ₂ O ₃ _{тв}	п	723	23030
Co _{рід}	к	3173	382700	V ₂ O ₅ _{тв}	п	943	65300
Si _{тв}	п	1686	50670	WO ₃ _{тв}	п	1746	58400
Si _{рід}	к	2873	303543	FeO _{тв}	п	1651	30980
Mg _{тв}	п	923	8950	CaO _{тв}	п	2873	79550
Mg _{рід}	к	1390	128660	SiO ₂ _{тв} (кварц)	п	1883	8540
Mn α	т	993	2220	SiO ₂ _{тв} (кристобаліт)	п	1986	12980
Mn β	т	1363	2220	SiO ₂ _{тв} (тридиміт)	п	1953	9000
Mn γ	т	1409	1800	MgO _{тв}	п	3073	77460
Mn _{тв}	п	1516	14640	MnO _{тв}	п	2058	54430
Mn _{рід}	к	2368	224831	Cu ₂ O _{тв}	п	1503	56100
Cu _{тв}	п	1356	13050	MoO ₃ _{тв}	п	1068	49860
Cu _{рід}	к	2843	332400	MoO ₃ _{рід}	к	1553	178870
Mo _{тв}	п	2880	27610	Nb ₂ O ₅ _{тв}	т	1763	125600
Ni _{тв}	п	1726	17610	TiO ₂ _{тв}	п	2143	64900
Ni _{рід}	к	3183	374300	ZrO ₂ _{тв}	п	2973	87090
Nb _{тв}	п	2741	26360				

Навчальне видання

Камкіна Людмила Володимирівна
Надточій Анжела Анатоліївна
Анкудінов Руслан Валентинович
Гришин Олександр Михайлович

ОСНОВИ ДИСОЦІАЦІЇ ТА ГОРІННЯ СПОЛУК

Навчальний посібник

Тем. план 2015, поз.12

Підписано до друку 05.11.2015. Формат 60x84 $\frac{1}{16}$. Папір друк. Друк плоский.
Облік.-вид. арк. 4,12. Умов. друк. арк. 4,06. Тираж 100 пр. Замовлення № 197.

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ