

Міністерство освіти і науки України
Центральноукраїнський національний технічний університет
Кафедра “Матеріалознавство та ливарне виробництво”

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт з курсу
«Фізико-хімічні основи ливарного виробництва»
для студентів-ливарників спеціальностей
131 “Прикладна механіка”, 133 “Галузеве машинобудування”

Затверджено на засіданні кафедри
“Матеріалознавство та ливарне виробництво”
протокол № 6 від 18. 03. 2019 р.

Конончук С.В. **Фізико-хімічні дослідження металургійних процесів:** Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу «Фізико-хімічні основи ливарного виробництва» для студентів-ливарників спеціальностей 131 “Прикладна механіка”, 133 “Галузеве машинобудування” / С.В. Конончук, О. В. Скрипник. – Кропивницький: ЦНТУ, 2019. – 76 с.

В методичних вказівках викладені методики фізико-хімічних досліджень металургійних процесів окислення, відновлення, розчинності, розподілу, дисоціації елементів, шлакоутворення, а також кінетика та рівновага процесів на основі хімічної термодинаміки, теорії розчинів, теорії металургійних розплавів згідно з учбовою програмою дисципліни “Фізико-хімічні основи ливарного виробництва”.

Методичні вказівки призначені для студентів спеціальності 131 “Прикладна механіка” спеціалізації «Обладнання та технології ливарного виробництва», спеціальності 133 “Галузеве машинобудування” спеціалізації «Обслуговування обладнання ливарного виробництва».

Рис. 9, табл. 7, бібліогр. 15 найм.

Рецензент: В. М. Кропівний – канд. техн. наук, професор

© Конончук С.В.

© Тиражування РВЛ ЦНТУ

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	4
Лабораторна робота № 1. ВИВЧЕННЯ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ.....	5
Лабораторна робота № 2. ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ РОЗПОДІЛУ	15
Лабораторна робота № 3. ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ	
ГОМОГЕННИХ РЕАКЦІЙ	26
Лабораторна робота № 4. РІВНОВАГА РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ	
ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ З ТВЕРДИМ ВУГЛЕЦЕМ	34
Лабораторна робота № 5. ТЕРМОДИНАМІКА РЕАКЦІЇ ДИСОЦІАЦІЇ	
КАРБОНАТА КАЛЬЦІЮ	44
Лабораторна робота № 6. КІНЕТИКА ІЗОТЕРМІЧНОГО	
РОЗКЛАДАННЯ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ.....	53
Лабораторна робота № 7. ГАЗИ В МЕТАЛАХ	59
ЛІТЕРАТУРА.....	69
ДОДАТОК 1. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ	
ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І СПОЛУК.....	71

ВСТУП

Основними напрямками розвитку ливарного виробництва є удосконалення відомих та створення нових технологічних процесів, які дозволяють зменшити витрати матеріальних, трудових та енергетичних ресурсів, підвищити продуктивність, усунути шкідливий вплив на навколишнє середовище і, як результат, підвищити якість та ефективність виробництва.

Закономірності термодинаміки і фізико-хімічних основ, а також численні сліdstва, що впливають з них, мають велике значення для удосконалення існуючих і створення принципово нових технологічних процесів і нової техніки у ливарному виробництві, а також в інших галузях народного господарства.

При вивченні студентами окремих дисциплін велике значення для якості освіти мають лабораторні роботи, на яких закріплюються знання, які отримують студенти на лекціях.

В методичні вказівки включені лабораторні роботи з фізико-хімічних досліджень металургійних процесів. Роботи мають однакову структуру і містять відомості про мету; теоретичні основи та зміст роботи; опис лабораторних установок, інструменту, матеріалів, що використовуються; порядок проведення дослідів; контрольні запитання; вимоги техніки безпеки; вимоги щодо змісту звіту.

До виконання лабораторної роботи студент повинен ретельно підготуватись, вивчити конструкцію і принцип роботи лабораторного обладнання, методику випробувань, техніку безпеки при виконанні лабораторної роботи.

Лабораторна робота №1

ВИВЧЕННЯ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

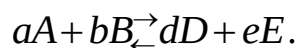
Мета роботи – привести задану систему до рівноважного стану і визначити термодинамічні характеристики рівноваги досліджуваної хімічної реакції.

1.1. Теоретичні відомості

У будь-якій нерівноважній системі в відповідності з другим законом термодинаміки виникають зміни, що йдуть в напрямку встановлення рівноваги.

Якщо нерівноважна система містить речовини, що здатні хімічно взаємодіяти між собою, то в такій системі виникає хімічна реакція. Але не всі хімічні реакції протікають «до кінця», тобто до повного зникнення початкових речовин: В більшості випадків реакції протікають до настання рівноваги. При рівновазі процес взаємодії не зупиняється, але швидкості прямої і зворотної реакцій вирівнюються, тому в системі не спостерігається ніяких помітних змін. Під прямою реакцією розуміють утворення продуктів реакції з вихідних речовин, а під зворотною реакцією – навпаки, утворення початкових речовин із продуктів реакції.

Якщо система складається зі здатних взаємодіяти речовин або сполук A і B , то в ній виникають реакції типу:



Швидкість прямої реакції при цьому:

$$v_1 = K_1 [C]_A^a \cdot [C]_B^b, \quad (1.1)$$

де a, b, d, e – стехіометричні коефіцієнти рівняння хімічної реакції;

$[C]_A, [C]_B$ – концентрації речовин А і В;

K_1 – константа швидкості прямої реакції, що залежить від природи реагуючих речовин і температури.

Швидкість зворотної реакції, аналогічно:

$$v_2 = K_2 [C]_D^d \cdot [C]_E^e. \quad (1.2)$$

При рівновазі швидкості прямої і зворотної реакцій однакові:

$$v_1 = v_2,$$

звідки

$$K_1 [C]_A^a \cdot [C]_B^b = K_2 [C]_D^d \cdot [C]_E^e, \quad (1.3)$$

з чого слідує, що

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[C]_D^d \cdot [C]_E^e}{[C]_A^a \cdot [C]_B^b}. \quad (1.4)$$

Відповідно, при постійній температурі відношення добутків концентрацій речовин що утворюються до концентрацій вихідних речовин (взятих у відповідних числу молей степенях) є величина постійна. Ця постійна називається константою рівноваги реакції. Постійність цієї речовини зберігається тільки при незмінній температурі. Зі зміною температури змінюється і числове значення K .

Константа рівноваги може бути виражена через концентрації, представлені в молярних долях або у відсотках за масою (K_c), а також через

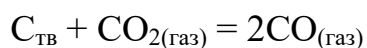
активності (K_a) – для реакцій, що протікають в розчинах; або вона може виражатися через парціальний тиск (K_p) – для систем, в яких взаємодіють газоподібні речовини.

У найбільш загальному випадку у виразі константи рівноваги повинні фігурувати активності – для твердих і рідких реагентів і фугітивності – для газоподібних.

Константа рівноваги є кількісною характеристикою рівноваги хімічних реакцій. Для стандартних умов (активності твердих і рідких реагентів, а також фугітивності газоподібних реагентів дорівнюють одиниці) при рівновазі значення константи рівноваги $K=1$. Якщо K виражається числом, що близьке до одиниці – це означає, що система близька до стану рівноваги. Якщо K виражене дуже великим числом, тоді це означає, що концентрації продуктів реакції при рівновазі у багато разів перевищують остаточні концентрації вихідних речовин. Це говорить про те, що реакція йде практично до кінця в прямому напрямку. Така реакція протікає необоротно. І навпаки, якщо константа рівноваги K має дуже малі значення – це означає, що взаємодія речовин практично не відбулася і протікання реакції в заданих умовах неможливе.

Необхідно ще раз відзначити, що значення константи рівноваги залежить лише від температури. Ні від загального тиску в системі, ні від початкових концентрацій реагентів константа рівноваги не залежить.

Якщо в реакції одночасно з газами (або рідинами) беруть участь тверді речовини, то у зв'язку з тим, що при заданій температурі їх парціальні тиски чи активності постійні, останні переносяться в ліву частину рівняння. Так, наприклад, для гетерогенної реакції:



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

Таким чином, для розрахунку константи рівноваги гетерогенних реакцій необхідно враховувати парціальний тиск лише газоподібних речовин – учасників реакції.

Числове значення константи рівноваги реакції можна визначити експериментально і теоретично.

Експерименти по визначенню K , складні і трудомісткі.

Розвиток хімічної термодинаміки дозволяє здійснювати теоретичні розрахунки величини K без проведення експериментів. Константа рівноваги може бути знайдена або із значень зміни ентальпії і ентропії системи при протіканні реакції за рівнянням [1, 2]:

$$\lg K = \frac{\Delta M}{T} + \Delta N, \quad (1.5)$$

де $\Delta M, \Delta N$ – алгебраїчна сума чисельних функцій від зміни ентальпії і ентропії реакцій утворення всіх реагентів реакції, причому при зміні енергії в калоріях:

$$\Delta M = -0,21858 \cdot \Delta H_{298}^0, \quad (1.6)$$

$$\Delta N = +0,21858 \cdot \Delta S_{298}^0, \quad (1.7)$$

або за значеннями зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції ΔG_T^0 за рівнянням:

$$\lg K = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575 \cdot T}. \quad (1.8)$$

Для визначення K першим способом необхідно знайти сумарні значення $\Delta M, \Delta N$ реакції що досліджується. Для цього з допоміжної таблиці [1, 2] виписуються значення M і N для всіх реагентів реакції і алгебраїчно додаються.

Обов'язково необхідно дотримуватися правила знаків: значення M і N для зникаючих за реакцією (початкових) речовин беруться зі знаком, протилежним тому, який вказаний в таблиці, а для тих речовин що утворюються в результаті протікання реакції (продуктів реакції) – зі знаком який вказаний в таблиці. Якщо в реакції бере участь по дві, три і більше молекул реагуючих речовин, то значення M і N , відповідно, подвоюються, потроюються і т.д.

Сума значення ΔM , поділеного на абсолютну температуру і значення ΔN , дорівнює логарифму константи рівноваги досліджуваної реакції.

Для визначення K іншим способом [3] необхідно заздалегідь знайти значення вільної енергії Гібса ΔG_T^0 реакції.

Величина ΔG_T^0 визначається з рівняння:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (1.9)$$

де ΔH_T^0 і ΔS_T^0 – стандартна зміна, відповідно, ентальпії і ентропії системи при протіканні хімічної реакції при деякій температурі T .

Величина ΔH_T^0 згідно з законом Кірхгофа, визначається за рівнянням:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT, \quad (1.10)$$

де ΔH_{298}^0 – стандартна зміна ентальпії хімічної реакції при температурі $298^\circ K$;

ΔC_P – зміна теплоємності (при постійному тиску) системи в результаті хімічного перетворення.

Величина ΔH_{298}^0 визначається за табличними даними [1, 4] в відповідності з рівнянням:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum (\Delta H_{утв298}^0)_{кін} = \sum (\Delta H_{утв298}^0)_{поч}, \quad (1.11)$$

де $\sum(\Delta H^0_{утв298})_{кін}$ – сума ентальпій утворення продуктів реакції (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів);

$\sum(\Delta H^0_{утв298})_{поч}$ – те ж саме, для ентальпій утворення початкових речовин.

Величина ΔC_p визначається за рівнянням:

$$\Delta C_p = \sum \Delta C_{p,кін} - \sum \Delta C_{p,поч}, \quad (1.12)$$

де $\sum \Delta C_{p,кін}$ – сума теплоємностей продуктів реакції (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів);

$\sum \Delta C_{p,поч}$ – те ж саме для початкових речовин.

Дані щодо теплоємностей речовин приведені в таблицях [1, 2, 4].

Величина ΔS^0_T визначається аналогічно за формулою:

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \quad (1.13)$$

де ΔS^0_{298} – стандартне зміна ентропії хімічної реакції при температурі 298 °K;

Рівняння для визначення ΔS^0_{298} має вигляд:

$$\Delta S^0_{298} = \sum \Delta S^0_{298кін} - \sum \Delta S^0_{298поч}, \quad (1.14)$$

де $\sum \Delta S^0_{298кін}$ і $\sum \Delta S^0_{298поч}$ – відповідно, суми стандартних значень ентропії продуктів реакцій і вихідних речовин (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів) при температурі 298 °K,

Стандартні значення ентропій речовин приведені в таблицях [1, 2, 4].

Таким чином, за значеннями ΔH_{298}^0 і ΔC_p знаходять ΔH_T^0 , за значеннями ΔS_{298}^0 і ΔC_p знаходять ΔS_T^0 , за значеннями ΔH_T^0 і ΔS_T^0 знаходять ΔG_T^0 і за значеннями ΔG_T^0 , у відповідності з формулою (1.8), визначають $\lg K$.

Залежність константи рівноваги K від температури можна також визначити з рівняння ізобари хімічної реакції:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (1.15)$$

Після інтегрування даного рівняння отримаємо:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + const. \quad (1.16)$$

З рівняння (1.16) слідує, що випадку екзотермічної реакції ($\Delta H^0 < 0$) знак перед першим доданком правої частини рівняння змінюється на протилежний, і підвищення температури буде призводити до зменшення константи рівноваги (рівновага реакції зміщується вліво). І навпаки, при протіканні ендотермічної реакції ($\Delta H^0 > 0$) підвищення температури буде призводити до збільшення K , з чого можна зробити висновок про зміщення рівноваги у бік отримання більших концентрацій продуктів реакцій (рівновага реакції зміщується вправо).

Температура, при якій реакція в стандартних умовах приходить до стану рівноваги, може бути знайдена за рівнянням Л.П. Владімірова [2]:

$$T_{рівн} = \frac{\Delta M}{\Delta N}. \quad (1.17)$$

Величина $T_{рівн}$ може бути визначена також графічним шляхом.

Для цього будують графік залежності ΔG_T^0 від температури і знаходять значення $T_{рівн}$ у точці перетину кривої з віссю температур, коли $\Delta G_T^0 = 0$.

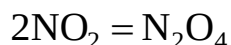
Величину $T_{рівн}$ можна визначити також, прирівнявши вираз (1.9) до нуля:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = 0, \quad (1.18)$$

$$\text{звідки } T_{рівн} = \frac{\Delta H_T^0}{\Delta S_T^0}. \quad (1.19)$$

1.2. Зміст роботи

1. Розрахувати константу рівноваги хімічної реакції:



для температурного інтервалу 200...500 К.

2. Визначити розрахунковим і графічним шляхом температуру рівноваги реакції при стандартних умовах.

3. Проаналізувати вплив зміни температури на зміщення рівноваги, користуючись рівнянням ізобари хімічної реакції і принципом Потилицина–Ле-Шательє–Брауна. Порівняти результату аналізу.

4. Перевірити експериментально вплив температури на зміщення рівноваги реакції.

1.3. Опис установки

Установка складається з двох однакових скляних пробірок, що закриваються гумовими пробками. Для проведення досліду використовують мідну стружку, азотну кислоту, електроплитку і посудина для кип'ятіння води. Дослід проводять під витяжним куполом поблизу водопровідного крану.

1.4. Порядок проведення дослідів

Включити електроплитку, поставити на неї посудину з водою, довести воду до кипіння.

Помістити в кожну з двох пробірок однакову кількість мідної стружки (1...2г) і налити приблизно однакову кількість азотної кислоти (2...3 см³). Після завершення реакції:



одну пробірку охолодити в струмені води, а іншу нагрівати в киплячій воді до 80...90 °С.

Порівняти колір газу в обох пробірках (N₂O₄ – безбарвний; NO₂ має буре забарвлення).

1.5. Зміст звіту

1. Визначення константи рівноваги хімічної реакції K_p двома способами.
2. Визначення рівноважної температури $T_{\text{рівн}}$ розрахунковим і графічним способами.
3. Графічне зображення залежностей ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , ΔG_T^0 і K_p від температури.
4. Аналіз результатів термодинамічного розрахунку.
5. Опис досліду і пояснення результатів спостереження.
6. Висновки.

1.6. Контрольні запитання

1. Що називається хімічною рівновагою?
2. Що таке константа рівноваги і якими способами вона визначається?

3. Як розраховується зміна ентальпії в результаті протікання хімічної реакції?
4. Як розраховується зміна ентропії при протіканні хімічної реакції?
5. Як розраховується зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу в результаті протікання хімічної реакції?
6. Які існують способи визначення температури термодинамічної рівноваги?
7. Як впливає температура на зміщення рівноваги хімічної реакції?
8. Чим характеризується стандартний стан системи, в якій можливе хімічне перетворення речовин?

1.7. Правила техніки безпеки

1. Оксиди азоту отруйні, тому досліди необхідно проводити лише у витяжній шафі або під витяжкою при ввімкненій вентиляції.
2. В процесі роботи не торкатися до нагрівальних елементів електроплитки. При виявленні несправності електроприладу (оголені дроти, надмірний нагрів спіралі, запах горілої ізоляції та ін.) негайно повідомити викладачу або черговому лаборанту.
3. З азотною кислотою поводитися дуже обережно. При потраплянні кислоти на відкриті ділянки шкіри негайно змити кислоту великою кількістю води і накласти компрес з 2 %-го содового розчину.

Лабораторна робота №2

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ РОЗПОДІЛУ

Мета роботи – експериментально визначити при різних температурах коефіцієнт розподілу оцтової кислоти між водою та ізоаміловим спиртом, а також йоду між бензолом і водою; на основі одержаних даних знайти тепловий ефект і зміну ентропії процесу переходу розчиненої речовини з однієї рідини в іншу.

1.1. Теоретичні відомості

В металургійних агрегатах масообмінні процеси часто здійснюються між двома незмішуваними рідинами, наприклад, між металом і шлаком – в доменному, сталеплавильному і ливарному виробництві, шлаком і штейном – при виробництві кольорових металів. Деякі компоненти здатні розчинятися в обох рідинах, що не змішуються, одночасно, розподіляючись певним чином між ними. Наприклад, при виробництві чорних металів між рідким шлаком і металом розподіляються кисень, сірка та інші елементи. Знання законів розподілу елементів між двома рідинами, що не змішуються має велике практичне значення, оскільки дозволяє раціонально управляти рафінуванням металу, його розкислюванням та іншими металургійними процесами.

Якщо між двома рідинами, що не змішуються розподіляється третя речовина, то умовою термодинамічної рівноваги такої системи є рівність парціально-молярних ізобарно-ізотермічних потенціалів розчиненої речовини в обох фазах:

$$\mu^I = \mu^{II}. \quad (2.1)$$

Згідно з правилом фаз Гібса для трикомпонентної системи з двома фазами число ступенів свободи дорівнює трьом:

$$C = K + 2 + f = 3 + 2 - 2 = 3.$$

Це означає, що при постійних температурі і тиску для повного визначення характеристик системи необхідно вказати ще один який-небудь параметр, наприклад, активну концентрацію розчиненої речовини в одній із фаз. Активна концентрація речовини в іншій фазі повинна бути при цьому визначеною функціонально величиною. Інакше кажучи, при $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ активності розчиненої речовини в обох рідинах, що не змішуються повинні бути пов'язані між собою функціональною залежністю.

Хімічні потенціали розчиненої речовини в обох фазах виражаються рівняннями:

$$\mu^I = \mu_0^I + RT \ln a^I; \quad (2.2)$$

$$\mu^{II} = \mu_0^{II} + RT \ln a^{II}, \quad (2.3)$$

де μ^I і μ^{II} – стандартні значення хімічних потенціалів розчиненої речовини в першій і в другій фазах;

a^I і a^{II} – активності розчиненої речовини в першій і другій фазах.

Після підстановки рівнянь (2.2), (2.3) в (2.1) і перетворень, отримуємо:

$$\ln \frac{a^I}{a^{II}} = \frac{\mu_0^{II} - \mu_0^I}{RT}. \quad (2.4)$$

Величини μ_0^I і μ_0^{II} від концентрацій не залежать, тому при $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ права частина рівняння (2.4) є величина постійна, тобто:

$$\frac{a^I}{a^{II}} = K = \text{const.} \quad (2.5)$$

Рівняння (2.5) представляє собою шукану залежність між a^I і a^{II} та є математичним відображенням закону розподілу. З цього рівняння витікає, що рівновага настає тоді, коли при заданих p і T відношення активностей буде дорівнювати постійній величині, яку називають коефіцієнтом розподілу. Якщо p і T підтримуються незмінними, то коефіцієнт розподілу залишається величиною постійною, які б концентрації розчиненої речовини в одній із її фаз не спостерігалися.

У випадку ідеальних розчинів коефіцієнт розподілу може бути виражений через відношення мольних часток розподіленої речовини в двох фазах:

$$\frac{N^I}{N^{II}} = K, \quad (2.6)$$

а для нескінченно розбавлених розчинів – через відношення масових концентрацій:

$$\frac{C^I}{C^{II}} = K. \quad (2.7)$$

З рівняння (2.7) витікає, що для зниження концентрації розчиненої речовини в одній фазі при постійних температурі і тиску необхідно знизити його концентрацію в іншій фазі. Цього можна досягти, наприклад, розбавлянням.

Так, при виробництві сталі для очищення металу від шкідливих домішок (сірки, фосфору) або збільшують кількість шлаку, закидаючи у ванну додаткову кількість шлакоутворюючих матеріалів, або видаляють шлак, що містить шкідливу домішку, і наводять новий. Оскільки при постійних p і T коефіцієнт

розподілу повинен залишатися величиною незмінною, частина домішок переходить з металу в новий шлак, і концентрація домішки в металі зменшується.

На основі закону розподілу засновано також дифузійне розкислення, принцип дії якого полягає в тому, що кисень, розчинений в шлаку, зв'язується в міцні оксиди (SiO_2 , Al_2O_3 , CO та ін.) шляхом взаємодії з молотим феросиліцієм, коксиком та іншими розкислювачами, що завантажують на поверхню шлаку разом з шлакоутворюючими матеріалами. В результаті активність кисню в шлаку різко зменшується до нуля, що відповідно до закону розподілу сприяє інтенсивному переходу кисню з металу в шлак. При цьому метал очищається від розчиненого в ньому кисню, не забруднюючись продуктами розкислювання, які залишаються в шлаку або переходять в газову фазу (CO).

Згідно з рівнянням ізобари:

$$\frac{d \cdot \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R \cdot T^2}, \quad (2.8)$$

де K – константа рівноваги процесу переходу речовини E з однієї фази в іншу (E)= $[E]$, яка математично дорівнює коефіцієнту розподілу;

ΔH^0 – стандартна зміна ентальпії вказаного процесу.

Після інтегрування рівняння (2.8) одержуємо:

$$\ln K = \frac{\Delta H^0}{R \cdot T} + C, \quad (2.9)$$

де C – стала інтегрування, що дорівнює, відповідно до рівнянь (1.8) і (1.9), $\Delta S^0/R$.

З рівняння (2.9) слідує, що величини $\ln K$ і $1/T$ повинні бути пов'язані між собою прямо пропорційною залежністю, причому коефіцієнтом пропорційності служить $-\Delta H^0/R$.

Таким чином, визначивши значення коефіцієнта розподілу при різних температурах та представивши одержані дані в координатах $\ln K$ і $1/T$, за тангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис можемо визначити величину ΔH^0 , що характеризує тепловий ефект процесу $(E)=[E]$. За допомогою відрізка, що відкладається на осі ординат, визначається ΔS^0 .

2.2. Зміст роботи

В даній лабораторній роботі визначається коефіцієнт розподілу оцтової кислоти між ізоаміловим спиртом і водою, а також йоду між бензолом і водою. Досліди проводяться для чотирьох-п'яти значень температури, щоб одержати дані для визначення теплових ефектів переходу розчиненої речовини із однієї фази, в іншу.

2.3. Прилади, реактиви і посуд

Для вивчення розподілу оцтової кислоти між ізоаміловим спиртом і водою необхідні ділильна воронка 1 (рис. 2.1), мензурка на 50 мл 2 і три колби 3 по 100 мл. Реактиви – ізоаміловий спирт з розчиненою в ньому оцтовою кислотою, дистильована вода, 0,1 N розчин їдкого лугу у воді і фенолфталеїн.

При вивченні розподілу йоду між бензолом і водою для кожного досліду необхідні чотири склянки з пробками ємністю по 100 мл, градуйовану піпетку, колбу для титрування ємністю 200...400 мл. Реактиви – бензол, кристалічний йод, дистильована вода, 0,005 N розчин гіпосульфіту у воді.

Для вимірювання температури необхідний рідинний термометр на 100 °C, а для зважування реактивів – технічні і аналітичні ваги.

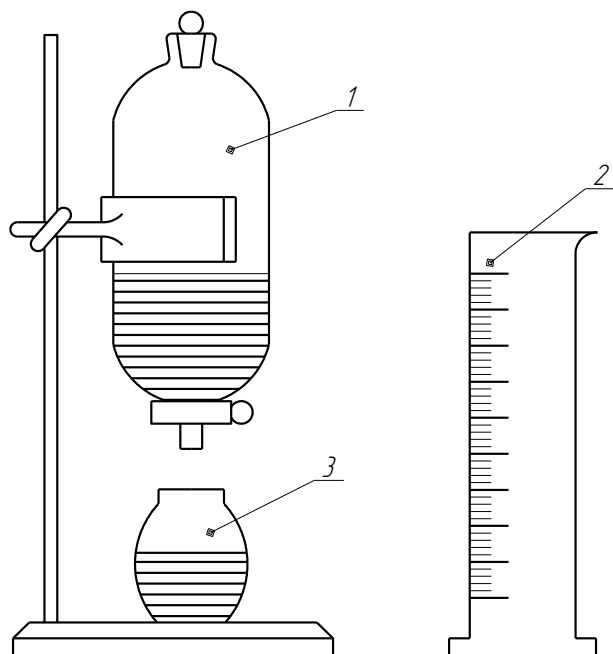


Рисунок 2.1 – Прилади для виконання роботи № 2

2.4. Порядок проведення дослідів

Розподіл оцтової кислоти між ізоаміловим спиртом і водою

Ізоаміловий спирт у кількості 50 мл з розчиненою в ньому оцтовою кислотою залити в ділильну воронку і додати 50 мл води, насиченої ізоаміловим спиртом.

Суміш злегка струшувати приблизно протягом хвилини і потім дати їй відстоятися. Після встановлення двох шарів нижній (воду) злити в колбу, а верхній (ізоаміловий спирт) залишити в ділильній воронці. Потім до ізоамілового спирту, що залишився, додати свіжу порцію насиченої ізоаміловим спиртом води об'ємом 50 мл, провести аналогічне струшування і дати рідинам відстоятися. Подібні операції виконати чотири - п'ять разів.

З тієї води, що зливається, необхідно взяти по дві проби розчину об'ємом 20 мл для титрування, яке проводиться їдким лугом (0,1 N) у присутності фенолфталеїну. Титрування слід здійснювати до тих пір, поки безбарвний розчин не почне змінювати свій колір на малиновий.

Коефіцієнт розподілу представляє собою відношення концентрації розчиненої речовини в двох розчинниках, тому для його розрахунку немає необхідності виражати концентрацію кислоти в якихось визначених одиницях. У формулу для розрахунку коефіцієнта розподілу можна підставити прямо кількість лугу, що пішов на титрування, оскільки ця кількість пропорційна концентрації оцтової кислоти.

Нехай a_1 , a_2 , a_3 і a_4 – кількість мл лугу, що пішла на титрування проби водного розчину оцтової кислоти після, відповідно, першого, другого, третього і четвертого дослідів, а b_1 , b_2 , b_3 , b_4 – кількість лугу, що відповідає концентрації оцтової кислоти в ізоаміловому спирті для цих же дослідів.

За законом розподілу маємо:

$$\frac{b_1}{a_1} = \frac{b_2}{a_2} = K. \quad (2.10)$$

Кількість кислоти, що розподілена між двома рідинами в другому досліді, розраховуємо, виходячи з перерозподілу кислоти, що залишилася після першого дослідів в шарі ізоамілового спирту. Тому:

$$a_1 + b_2 = b_1. \quad (2.11)$$

У рівняннях (2.10) і (2.11) b_1 і b_2 невідомі. Розв'язавши ці рівняння почергово відносно b_1 і b_2 , знайдемо:

$$b_1 = \frac{a_1 \cdot a_2}{a_1 - a_2}; \quad b_2 = \frac{a_2^2}{a_1 - a_2}. \quad (2.12)$$

Підставивши (2.12) в (2.10) знайдемо:

$$K_1 = \frac{a_2}{a_1 - a_2}. \quad (2.13)$$

Аналогічно, за даними наступних дослідів визначають:

$$K_2 = \frac{a_3}{a_2 - a_3}; K_3 = \frac{a_4}{a_3 - a_4}. \quad (2.14)$$

Результати дослідів для чотирьох-п'яти температур зводять в табл. 2.1:

Таблиця 2.1 – Протокол випробувань і розрахунків

Номер дослідів	$t, ^\circ\text{C}$	Кількість луку, що пішов на титрування, мл	Різниця $a_i - a_{i+1}$	Коефіцієнт розподілу, К	Середнє значення,
----------------	---------------------	--	-------------------------	-------------------------	-------------------

Потім вищезгаданим способом визначають ΔH^0 і ΔS^0 і роблять висновки.

Розподіл йоду між бензолом і водою

У чотири склянки з пробками наливаємо по 100 мл дистильованої води і додають піпеткою по 10 мл в кожну склянку 2, 4, 6 і 8 – відсоткового розчину йоду в бензолі. Склянки закривають пробками і енергійно збовтують їх вміст через кожні 10...15 хв на протязі 1,5 год. Потім склянки з розчинами залишають на півгодини в повному спокої для того, щоб бензоловий шар добре відокремився від води.

Після цього з кожної склянки беруть для аналізу 25 мл водного шару. Щоб в піпетку не потрапляв бензоловий шар, верхній кінець піпетки закривають пальцем і обережно занурюють її всередину склянки. Коли нижній кінець піпетки майже торкнеться розчину, охоплюють однією рукою її

розширену частину, і не відкриваючи верхнього кінця, вводять піпетку у водний шар до дна склянки, чекають декілька секунд, доки з кінчика піпетки не вийде бульбашка повітря, і лише після цього відкривають верхній кінець піпетки і набирають в неї 25 мл водного шару.

З піпетки розчин переносять в колбу і титрують 0,005 % розчином гіпосульфиту в присутності крохмалю, що дає розчину темно-синього забарвлення у присутності вільного йоду. Знаючи титр розчину гіпосульфиту і прийнявши щільність розчину йоду рівним одиниці, визначають концентрацію C_1 йоду у водному шарі у відсотках і розраховують коефіцієнт розподілу за формулою:

$$K = \frac{C}{C_1}, \quad (2.15)$$

де C – концентрація йоду в бензолі;

$C_1 = 4 \cdot V \cdot T$ – концентрація йоду у водному шарі;

V – об'єм гіпосульфиту, витраченого на титрування;

T – титр гіпосульфиту за йодом.

Результати дослідів, проведених для декількох температур, зводять в табл. 2.2:

Таблиця 2.2 – Протокол випробувань і розрахунків

Номер дослідів	$t, ^\circ\text{C}$	$V, \text{мл}$	C_1	C	K	Середнє значення K
----------------	---------------------	----------------	-------	-----	-----	----------------------

На основі отриманих даних визначають ΔH^0 і ΔS^0 процесу переходу йоду з бензолу у воду і роблять висновки.

2.5. Зміст звіту

1. Мета, теоретичні відомості і порядок виконання роботи.
2. Схема приладів для визначення коефіцієнта розподілу.
3. Таблиці результатів випробувань і розрахунків.
4. Графіки залежності $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ і розрахунок величин ΔH^0 і ΔS^0 .
5. Висновки.

2.6. Контрольні запитання

1. Що навивається коефіцієнтом розподілу?
2. Від чого залежить значення коефіцієнта розподілу?
3. Як записується рівняння закону розподілу?
4. Охарактеризуйте роль закону розподілу в процесах рафінування і розкислення металу?
5. Як можна визначити тепловий ефект і ентропію переходу розчиненої речовини з однієї незмішуємої рідини в іншу?
6. Яка послідовність роботи для визначення коефіцієнта розподілу оцтової кислоти між ізоаміловим спиртом і водою, а також йоду між бензолом і водою?
7. Як буде виглядати закон розподілу, якщо розподілювана речовина асоційована (дисоційована) в одній з фаз?
8. Нехай, за умовою задачі потрібно очистити ізоаміловий спирт від оцтової кислоти за допомогою одного літра води. Як вигідніше використати воду: чи залити нею ділительну воронку одразу чи окремими порціями?
9. Чи зміниться коефіцієнт розподілу, якщо між двома рідинами, що змішуються, розмістити третю фазу?

2.7. Правила техніки безпеки

Ізоаміловий спирт $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – основний компонент сивушного масла, з якого його і одержують. Він отруйний. Його пари подразнюють дихальні шляхи викликаючи задуху і кашель. Отруйним є також бензол і його пари. Тому роботу з цими речовинами дозволяється проводити лише в витяжній шафі або під витяжним вентилятором.

Необхідно бути дуже обережним при роботі з скляним посудом, оскільки уламки скла – серйозне джерело небезпеки.

Лабораторна робота №3

ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ГОМОГЕННИХ РЕАКЦІЙ

Мета роботи – експериментально визначити порядок і енергію активації хімічної реакції в розчині. Вивчити вплив концентрації реагуючих речовин і температури на швидкість гомогенної реакції, що протікає у розчині.

3.1. Теоретичні відомості

Хімічні реакції протікають з різними швидкостями. Знання цих швидкостей має велике наукове і практичне значення. Так, в металургії і хімічній промисловості при виробництві тієї або іншої речовини від швидкості реакцій залежать розміри і продуктивність обладнання, вихід продукції, що виробляється.

Розділ теорії металургійних процесів, в якому розглядається швидкість хімічних реакцій і досліджується її залежність від різних факторів називається кінетикою металургійних процесів.

Розрізняють гомогенні та гетерогенні реакції і процеси. Гомогенними називаються реакції, що протікають в гомогенних (тобто однорідних) системах. Такими є реакції, що протікають в газах і рідких розчинах. Гетерогенні реакції і процеси протікають в гетерогенних (неоднорідних) системах. У таких реакціях реагуючі речовини перебувають в різних агрегатних станах. Приклади таких реакцій – горіння твердого палива, розкладання карбонату і багато інших.

Металургійні системи і процеси, що розвиваються в них, в основному є в переважній більшості гетерогенними. Вивчення як гетерогенних, так і гомогенних реакцій має велике значення для металургійних процесів, оскільки дозволяє виявляти фактори, що впливають на швидкість акту хімічного перетворення, який є невід'ємною частиною будь-якої гетерогенної реакції.

Якщо в кожному елементарному акті гомогенної реакції бере участь лише одна молекула, наприклад, у випадку реакції розкладання типу $AB = A + B$, то реакція називається мономолекулярною.

Швидкість v такої реакції, що характеризує зменшення концентрації C початкової речовини за одиницю часу τ можна виразити за допомогою наступного кінетичного рівняння:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = KC_{AB}.$$

Якщо елементарний акт реакції вимагає зустрічі двох молекул, наприклад, у випадку утворення двохатомної сполуки типу $A + D = AD$, то реакція називається бімолекулярною. Якщо при цьому швидкість реакції залежить від концентрації обох реагуючих речовин в першому степені, то кінетичне рівняння реакції можна записати:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = KC_A C_D.$$

Якщо реакція вимагає зустрічі трьох молекул ($A + B + D = ABD$), а швидкість її залежить від концентрації кожної з реагуючих речовин у першому степені, то кінетичне рівняння реакції має вигляд:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = KC_A C_B C_D. \quad (3.1)$$

Таким чином, кожному з приведених типів реакцій відповідає своє кінетичне рівняння для швидкості реакції. Сума показників степенів концентрацій, що входять в кінетичне рівняння, називається порядком реакції.

Коефіцієнт K в кінетичних рівняннях називається константою швидкості реакції. Її значення чисельно дорівнює швидкості хімічної реакції при концентраціях початкових речовин, рівних одиниці.

В приведених прикладах порядок кожної реакції співпадає з її молекулярністю. Перша з вказаних реакцій є реакцією першого порядку, друга – другого, третя – третього.

Більшість реакцій протікають складніше, ніж це витікає із стехіометричного рівняння. Реакції часто протікають через ряд послідовних стадій, що мають різну швидкість. Швидкість сумарної реакції визначається швидкістю найповільнішої ланки і може залежати від концентрації тієї або іншої вихідної речовини. Це є причиною відмінності порядку реакції від її молекулярності. У зв'язку з тим, що швидкість реакції і її кінетичне рівняння визначаються тими стадіями, які протікають значно повільніше за інші, вивчення порядку реакції крім технічного значення (відповідь на питання, в якій мірі швидкість процесу залежить від концентрації тої або іншої речовини) має і теоретичне значення, оскільки дає можливість розкрити механізм реакції.

Час, протягом якого концентрація реагуючої речовини зменшується наполовину, називається періодом напіврозпаду і позначається $\tau_{1/2}$. Його значення залежить від порядку реакції і початкової концентрації реагентів. Його можна визначити з відповідного кінетичного рівняння. Для реакції першого порядку:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{K}, \quad (3.2)$$

для реакції другого порядку:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{KC_0}, \quad (3.3)$$

для реакції третього порядку:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{C_K \cdot C_0^2}, \quad (3.4)$$

де C_0 – початкові концентрації реагуючих речовин (якщо ці концентрації однакові);

K – константа швидкості реакції.

У загальному вигляді ці рівняння можна представити:

$$\tau_{1/2} = \frac{A}{K \cdot C_0^{n-1}}, \quad (3.5)$$

де A – постійний коефіцієнт, що має певне значення для реакції кожного порядку;

n – порядок реакції.

Відповідно до рівняння (3.5), визначивши періоди напіврозпаду $\tau_{1/2}'$ і $\tau_{1/2}''$ в двох дослідах при різних початкових концентраціях C_1 і C_2 реагуючих речовин, знаходять порядок реакції:

$$n = \frac{\ln(\tau_{1/2}' / \tau_{1/2}'')}{\ln(C_1 / C_2)} + 1. \quad (3.6)$$

Теорія активних співзіткнень дає наступну залежність константи швидкості реакції від температури:

$$K = B e^{\frac{E}{RT}}, \quad (3.7)$$

де B – постійний коефіцієнт;

E – енергія активації реакції;

T – абсолютна температура.

Логарифмуючи дане рівняння, отримуємо:

$$\lg K = \lg B - \frac{E}{2,3RT}. \quad (3.8)$$

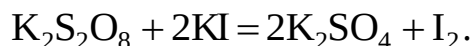
Якщо з кінетичного рівняння реакції визначити константу швидкості при двох різних температурах, то можна знайти енергію активації реакції за допомогою рівняння:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.9)$$

яке виходить із попереднього шляхом підстановки в нього констант швидкості K_1 і K_2 , відповідних температурам T_1 і T_2 .

3.2. Зміст роботи

У даній роботі за значеннями періоду напіврозпаду визначають порядок і енергію активації реакції персульфату калію з йодистим калієм:

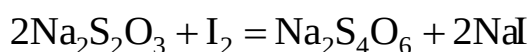


Отримані дані використовують для вивчення впливу концентрації початкових речовин і температури на швидкість вказаної хімічної реакції.

3.3. Обладнання і матеріали

Реакція проводиться в пробірці.

Для дослідів використовують водні розчини $K_2S_2O_8$ різної початкової концентрації. До них додають декілька крапель розчину крохмалю і водні розчини гіпосульфиту в такій кількості, щоб повністю зв'язати йод, що утворюється при взаємодії рівно половини взятої кількості персульфату калію за реакцією:



Окремо готують розчин KI.

Реактиви готують за рецептурою, вказаною в табл. 3.1:

Таблиця 3.1 – Хімічний склад розчинів для дослідження кінетики реакцій

Номер розчину	Вихідна концентрація $K_2S_2O_8$, $\frac{\text{моль}}{\text{літр}}$	Кількість крапель розчину крохмалю	Кількість 0,15M розчину $K_2S_2O_8$, мл	Кількість 0,15M розчину $Na_2S_2O_3$, мл	Кількість дистильованої води, мл	Кількість 0,15M розчину KI, мл	Загальна кількість вихідних розчинів, мл
1	0,0375	7...10	5	5	-	10	20
2	0,03		4	4	4	8	
3	0,0225		3	3	8	6	
4	0,015		2	2	12	4	

Для проведення дослідів при підвищених температурах використовують термостат, температура в якому вимірюється рідинним термометром.

3.4. Порядок проведення дослідів

Для визначення періоду напіврозпаду реакції в пробірку наливають один з вказаних в таблиці розчинів $K_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_3$ і крохмалю. Останній служить індикатором, що дозволяє встановити присутність в розчині вільного йоду, в присутності якого крохмаль синіє. Потім в пробірку наливають розчин KI.

Проміжок часу від початку вливання розчину KI, до моменту коли розчин посиніє і буде періодом напіврозпаду $\tau_{1/2}$. Його значення слід визначити для всіх чотирьох початкових концентрацій реагентів.

Визначення періоду напіврозпаду проводиться при двох різних початкових концентраціях реагуючих речовин.

Потім за формулою (3.6) розраховують порядок реакції.

Для визначення енергії активації реакції необхідно знайти період напіврозпаду для розчину однієї і тієї ж концентрації, але при двох різних температурах. Один дослід проводять при кімнатній температурі, а інший – при підвищеній.

Результати дослідів зводять в табл. 3.2:

Таблиця 3.2 – Протокол випробувань і розрахунків

№ п/п	$C_{\text{поч}}$, моль/л	Час початку реакції, хв	Час закінчення реакції, хв	$\tau_{1/2}$, с	Порядок реакції n	$n_{\text{сер}}$	Константа швидкості K
----------	------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	------------------	---------------------------	------------------	-------------------------------

Потім розраховують енергію активації за формулою (3.9) і роблять висновки про вплив концентрації речовин і температури на швидкість реакції.

3.5. Зміст звіту

1. Опис методики досліджень, порядку приготування розчинів і проведення дослідів.
2. Таблиця початкових, експериментальних і розрахункових даних.
3. Розрахунки.
4. Висновки.

3.6. Контрольні запитання

1. Що таке швидкість хімічної реакції і як вона визначається?
2. Особливості гомогенних і гетерогенних реакцій?
3. Що називається молекулярністю і порядком реакції?
4. Причини відмінності порядку реакції від молекулярності.
5. Що називається періодом напіврозпаду?
6. Як впливають концентрації початкових речовин і температура на швидкість хімічної реакції?
7. Як можна визначити період напіврозпаду, порядок реакції, константу швидкості, енергію активації і температурний коефіцієнт швидкості реакції?
8. Яка роль в даній лабораторній роботі $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$?

3.7. Правила безпеки

Дана лабораторна робота пов'язана з особливою небезпекою, тому при її виконанні необхідно суворо дотримуватися всіх правил техніки безпеки, встановлених для робітників фізико-хімічних лабораторій [3].

Лабораторна робота № 4

РІВНОВАГА РЕАКЦІЇ ВЗАЄМОДІЇ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ З ТВЕРДИМ ВУГЛЕЦЕМ

Мета роботи – визначити константи хімічної рівноваги в даній системі при температурах 600...800 °С і знайти тепловий ефект реакції у вказаному інтервалі температур.

4.1. Теоретичні відомості

Реакція газифікації твердого вуглецю протікає у всіх випадках горіння палива в шарі, а також при отриманні генераторного газу.

Перетворення твердого вуглецю в газоподібний окис вуглецю або зворотний процес розкладання з виділенням вуглецю здійснюється за оборотною реакцією (реакцією Будуара): $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} - Q$, константа рівноваги якої:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} \cdot p_{\text{CO}_2}}, \quad (4.1)$$

де p_{CO} , p_{CO_2} – рівноважні парціальні тиски CO і CO₂ в газовій суміші;

a_{C} – активність розчиненого вуглецю при рівновазі.

Якщо вуглець знаходиться не у вигляді розчину, а у вигляді чистого твердого компоненту, то його активність $a_{\text{C}} = 1$ і константу рівноваги виражають лише через рівноважні парціальні тиски CO і CO₂:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}, \quad (4.2)$$

Склад газу зазвичай виражають у об'ємних відсотках. Тоді, замінюючи парціальні тиски p_{CO} і p_{CO_2} їх об'ємними концентраціями, отримаємо:

$$K_p = \frac{(\% \text{CO})^2 \cdot P_{\text{заг}}}{(\% \text{CO}_2) \cdot 100}. \quad (4.3)$$

Дана система є двокомпонентною і складається з двох фаз: твердої (вуглець) і газоподібної (суміш CO і CO₂). Відповідно до правила фаз Гібса, стан рівноваги реакції газифікації вуглецю визначається двома ступенями свободи:

$$C = K + 2 - f = 2 + 2 - 2, \quad (4.4)$$

тобто незалежні параметри – тиск, температура – однозначно визначають залежну величину – рівноважну концентрацію окису вуглецю в газовій фазі.

Реакція утворення окису вуглецю протікає з поглинанням тепла та із збільшенням кількості молів газоподібних продуктів. Ця обставина обумовлює вплив зовнішніх факторів на рівновагу.

Відповідно до принципу зміщення рівноваги Потилицина-Ле-Шательє-Брауна, підвищення температури викликає збільшення концентрації окису вуглецю і сприяє зміщенню реакції газифікації вправо, в прямому напрямку; зниження температури зміщує рівновагу в протилежному напрямку, сприяючи розкладанню окислу вуглецю CO з утворенням сажистого вуглецю C і вуглекислого газу CO₂. При порівняно низьких температурах (400...600 °C) реакція розпаду окислу вуглецю CO з виділенням сажистого вуглецю C сповільнюється, і рівноважний стан досягається через достатньо тривалий час. Процес прискорюється каталізаторами, якими можуть служити залізо, нікель, кобальт. Оксиди лужних і лужноземельних металів, заліза, марганцю і нікелю, навпаки, прискорюють процес газифікації вуглецю.

Реакція газифікації вуглецю протікає із збільшенням кількості газоподібних молекул. Виходячи з другого слідства з принципу Потиліцина-Ле-Шательє-Брауна, зниження тиску реагуючих газів призводить до зміщення рівноваги у бік збільшення кількості газоподібних молекул, тобто збільшення концентрації окису вуглецю CO ; підвищення тиску в системі, навпаки, приводить до зменшення кількості газоподібних молекул, тобто зменшення вмісту окису вуглецю в газовій фазі (рис. 4.1). Таким чином, інтенсифікації процесу газифікації вуглецю (пряма реакція) сприяє підвищення температури і зниження тиску.

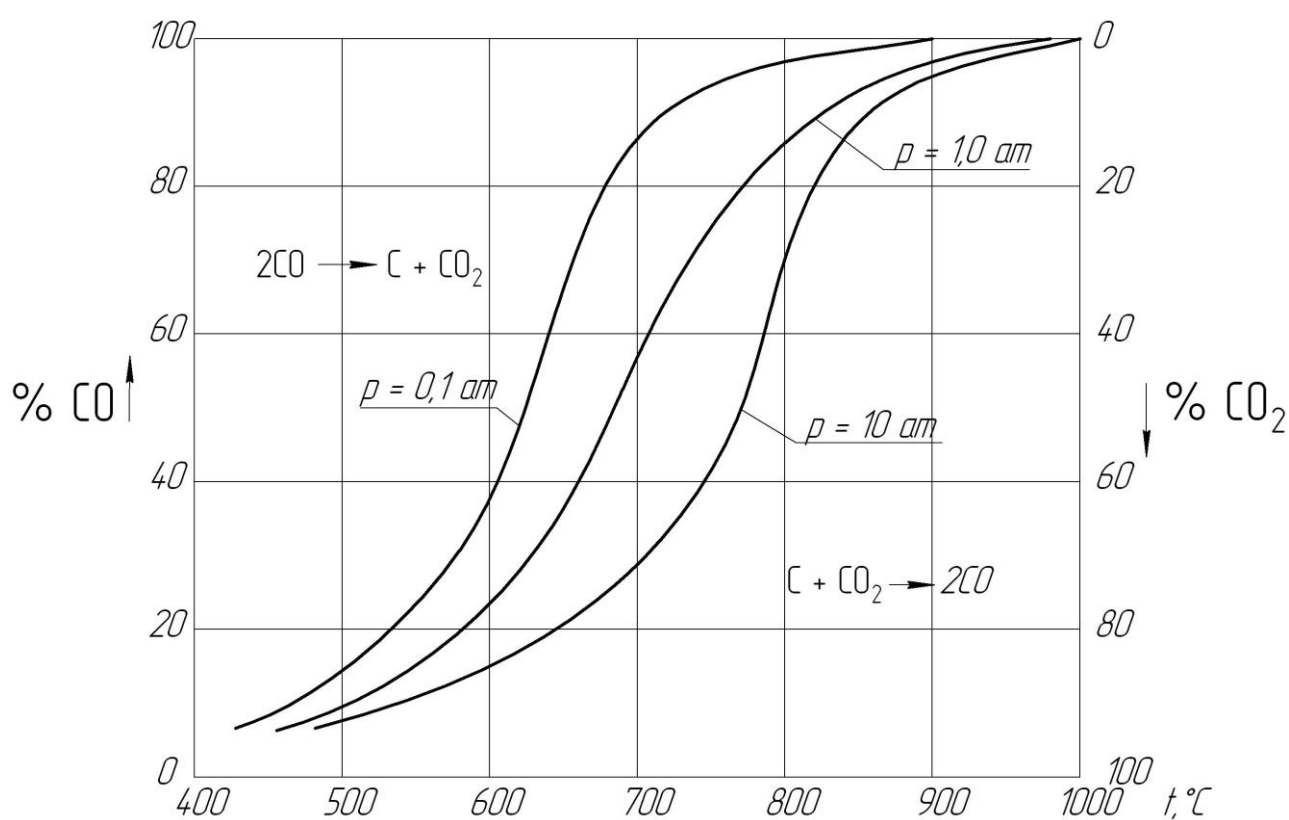


Рисунок 4.1 – Рівновага реакції газифікації вуглецю при різних тисках і температурах

Закономірності реакції газифікації вуглецю виявляються і в тому випадку, коли вуглець знаходиться в зв'язаному стані у вигляді карбідів, або входить до складу розчинів. Причому на стан рівноваги також буде впливати характер зв'язку вуглецю в розчині.

Найповніша графічна картина рівноваги даної реакції може бути представлена в просторі в виді поверхні, будь-яка точка якої дає залежність складу газової фази від температури і тиску:

$$\%CO = f(t, p). \quad (4.5)$$

Зазвичай, використовують графічне відображення функції (4.5), приймаючи один із незалежних параметрів за постійну величину і одержують ізобару або ізотерму рівноваги реакції газифікації вуглецю (див. рис. 4.1).

4.2. Зміст роботи

Рівновага реакції вивчається в потоці газу CO_2 , який з малою швидкістю при заданій температурі і постійному тиску багаторазово пропускається через реакційну зону, заповнену активованим вугіллям з невеликою домішкою залізної руди або просоченим розчином вуглекислого калію. Вуглекислий калій і дрібне залізо (після відновлення) прискорюють реакцію і забезпечують стан, близький до рівноважного. У газі, зібраному після пропускання через вугілля, визначають вміст CO_2 і за різницею CO .

4.3. Опис установки

Установка для проведення досліду (рис. 4.2) складається з газометра 1, вимірювальних бюреток 2 і 12 з напірними склянками 3 і 13. Реакційна кварцева трубка 8 є складовою частиною електричної печі опору 7. Для вимірювання температури хімічного перетворення служить термопара, гарячий спай якої поміщується в заглиблення реакційної трубки, а холодні кінці за допомогою компенсаційних проводів підключені до гальванометра 9, що реєструє температуру в $^{\circ}C$. З огляду на те, що газова фаза складається практично лише з двох газів CO і CO_2 , для визначення хімічного складу газової

фази достатньо визначити вміст CO_2 . Вміст окису вуглецю знаходимо як різницю: $\% \text{CO} = 100 - \% \text{CO}_2$. Отриманий об'єм суміші газів, відібраний в бюретку 12, переносять в поглинач 15, який заповнений розчином лугу (NaOH або KOH).

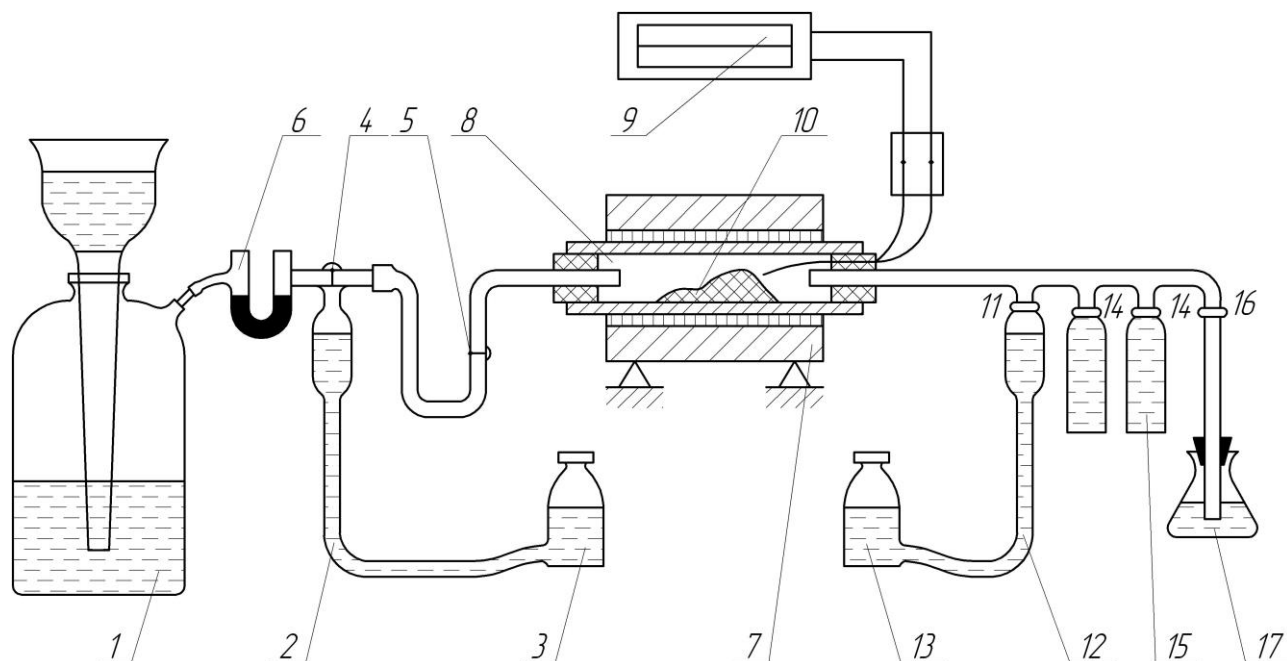


Рисунок 4.2 – Схема установки для вивчення реакції газифікації вуглецю

Двоокис вуглецю в деякій мірі розчиняється у воді. Тому, в якості рідини в вирівнювальних посудинах використовують слабкий розчин сірчаної кислоти або розчин хлористого натрію, в яких розчинність газів значно нижче.

4.4. Порядок проведення дослідів

1. Перевірити установку на герметичність. Перевірку проводять наступним чином. Витісняють повітря (газ) із бюрето 2 і 12: за допомогою кранів 4 і 11 з'єднують бюретки з піччю і склянкою 17, кран 16 також відкритий. Піднімаючи напірні склянки 3 і 13 витісняють повітря через склянку 17 у атмосферу. Закривають кран 16 і опускають склянки 3 і 13 на стіл. Якщо установка герметична, рідина у вимірювальних бюретках повинна залишатися на одному рівні.

2. Включити піч і нагріти її 600 °C.

3. Набрати у вимірювальну бюретку CO_2 , для чого за допомогою триходового крана 4 з'єднати бюретку 2 з газометром, крани на газометрі закрити, а бюретку 2 з'єднати з піччю краном 4.

4. Встановити потік газу через піч. Гвинтовий зажим 5 повністю закрити. Краном 11 з'єднати бюретку 12 з піччю. Напірну склянку 3 підняти у верхнє положення і закріпити за допомогою штативу. Поступово відкриваючи зажим 5, встановити таку швидкість руху газу через піч, щоб весь газ із бюретки 2 витіснявся приблизно за три хвилини. Після перетікання газу з бюретки 2 в бюретку 12, склянку 3 опустити, а склянку 13 встановити у верхньому положенні. Газ почне рухатися в зворотному напрямку. При проходженні вуглекислого газу через піч відбувається взаємодія CO_2 з вуглецем активованого вугілля і утворюється CO. Для досягнення рівноваги при заданій температурі необхідне багаторазове і повільне пропускання суміші газів через піч. При температурі 600 °C газ потрібно пропускати через вугілля 5...7 разів. Ознакою проходження реакції зліва направо є збільшення об'єму газу. Після закінчення досліду газ збирається в бюретку 12, а піч нагрівають до наступної досліджуваної температури (700 °C).

5. Провести хімічний аналіз складу газу. Для аналізу в бюретку 12 набирають рівно 100 см³ газової суміші. Відлік об'єму газу потрібно проводити при однаковому рівні рідини в бюретці 12 і напірній склянці 13, щоб газ знаходився при атмосферному тиску. Набравши 100 см³ газу, бюретку 12 сполучають з "гребінкою", до якої приєднані поглиначі 15. Крани 14 і 16 при цьому повинні бути закриті, а піч від'єднана від бюретки. Перед аналізом верхній рівень лугу повинен знаходитися на позначці у вузькій трубці (нижче кранів 14).

Відкривши один з кранів 14, газ витісняють з бюретки 12 за допомогою напірної склянки 13 в поглинач 15, де вуглекислий газ поглинається лугом. Для повного поглинання CO_2 , суміш газів необхідно кілька разів перегнати в поглинач 15 і назад в бюретку 12. Маніпулюючи напірною склянкою 13

необхідно стежити, щоб луг з поглинача не потрапив у вимірювальну бюретку, тобто щоб не піднімався вище за кран 14. Зібравши залишок газу в бюретку 12 (рівень лугу при цьому доводять до позначки, розташованої нижче за кран 14), закривають кран 14 і визначають об'єм газу, що залишився в бюретці. Вимірювання проводять при однакових рівнях рідини у вимірювальній бюретці 12 і напірній склянці 13. Кількість газу, що поглинувся, відповідає вмісту CO_2 , а газ, що залишився в бюретці, відповідає вмісту CO . Дані по рівноважному хімічному складу газу при цій температурі заносять в таблицю.

6. Визначають рівноважний склад газу при наступній температурі ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Залишок газу CO з бюретки 12 переміщують в бюретку 2 і доводять до об'єму 100 см^3 , додаючи необхідну кількість вуглекислого газу із газометру. За допомогою зажиму 5 встановлюють необхідну швидкість потоку газу і багаторазово пропускають газ через піч, як вказано в п.4. Оскільки швидкість реакції за даної температури дещо вище, ніж при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ і дослід розпочато з газовою сумішшю, що містить CO , то газ через вугілля можна пропускати меншу кількість разів до настання рівноваги, а саме 4...5 разів. Якщо в результаті реакції об'єм газу значно зростатиме, то надмірну його кількість (понад 100 см^3) можна випустити в атмосферу через склянку 17, відкривши відповідно крани 11 і 16. При останньому пропусканні газу через реакційну трубку набирають в бюретку 12 рівно 100 см^3 газу і приступають до аналізу, як описано в п.5. Піч тим часом нагрівають до наступної температури ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$).

7. Зібравши рештки газу в бюретку 2 і додавши (при необхідності) вуглекислого газу з газометра до 100 см^3 , приступають до проведення дослідів при наступній температурі, як описано в пунктах 4, 5 і 6. При зростанні об'єму надлишок газу (понад 100 см^3) випускають в атмосферу. Зважаючи на велику швидкості реакції при даній температурі, кількість пропускань газу через реакційну трубку можна зменшити до трьох. Дані по хімічному складу газу для всіх температур заносять в таблицю. Досліди не обов'язково вести точно при 600 , 700 і $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Можна підтримувати температури, близькі до вказаних, але важливо, щоб температура залишалася постійною протягом кожного дослідів.

4.5. Зміст звіту

1. Навести короткі теоретичні відомості про процес газифікації вуглецю.
2. Зобразити схему установки для вивчення реакції Будуара та описати принцип її роботи.
3. Результати вимірювань хімічного складу газу занести в табл.4.1:

Таблиця 4.1 – Протокол випробувань

Номер вимірювання	Температура, °C	Результати аналізу газу				
		Об'єм відібраний для аналізу, мл	Залишилось CO, мл	Поглинуто CO ₂ , мл	Склад газу в результаті реакції, %	
					CO	CO ₂

4. Побудувати графік залежності рівноважного складу газової фази реакції газифікації вуглецю від температури: $\%CO = f(t)$, де t – температура °C,

5. На підставі одержаних співвідношень CO і CO₂ підрахувати значення константи рівноваги реакції K_p для кожної з досліджених температур і порівняти їх числові значення з літературними даними.

6. Графічно узагальнити експериментальні і теоретичні значення K_p в напівлогарифмічних координатах:

$$\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right), \quad (4.6)$$

де T – температура, К.

7. У відповідності з рівняннями (1.8) і (1.9) визначити тепловий ефект ΔH^0 і ентропію ΔS^0 реакції, що досліджується.

Прирівнявши праві частини рівнянь, отримаємо:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (4.7)$$

Підставляючи значення R і замінюючи натуральний логарифм десятковим, знаходимо:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0}{4,575 \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{4,575}. \quad (4.8)$$

При точному знаходженні K_p необхідно користуватися значеннями ΔH^0 і ΔS^0 , обчисленими для даної температури. Проте достатня точність може бути одержана, якщо скористатися табличними даними ΔH_{298}^0 і ΔS_{298}^0 , тобто нехтувати зміною з температурою теплоємності речовин, що беруть участь в реакції. Для розрахунків можна також скористатись комп'ютерною програмою Reagent [12, 13]. В цьому випадку:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0}{4,575 \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,575}, \text{ де} \quad (4.9)$$

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot \Delta H_{\text{CO}} - \Delta H_{\text{CO}_2} - \Delta H_{\text{C}}; \quad \Delta S_{298}^0 = 2 \cdot S_{\text{CO}}^0 - S_{\text{CO}_2}^0 - S_{\text{C}}^0.$$

4.6. Контрольні запитання

1. Дати визначення K_p . Назвати методи її аналітичного вираження.
2. Як впливає зміна зовнішніх факторів (температури і тиску) на зміщення рівноваги реакції Будуара?
3. Чим досягається збільшення швидкості газифікації вуглецю?
4. Як визначити числові значення теплового ефекту ΔH^0 і ентропії ΔS^0 досліджуваної реакції, використовуючи графік залежності $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$?

4.7. Правила техніки безпеки

1. У лабораторії ФХОЛВ забороняється включати прилади без дозволу викладача.
2. До самостійного виконання дослідів на даній установці приступати тільки за вказівкою викладача (після попередньої перевірки знань техніки безпеки і самої роботи).
3. Перед початком роботи обов'язково оглянути установку і про всі несправності повідомити викладачу, що веде заняття. Усунення будь-яких неполадок категорично забороняється проводити власноруч.
4. На робочому місці повинне знаходитися тільки те устаткування, яке необхідне для роботи.
5. Щоб уникнути розтріскування і виходу з ладу скляних приладів і посуду не допускати ударів їх об інші тіла, а також переміщень самої установки.
6. Сипкі і кускові матеріали, що використовуються в роботі (активоване вугілля, залізна руда, тощо) не брати руками, а використовувати для цього спеціальне оснащення (ложки, шпателі).
7. Залишки реактивів (CaCO_3 , H_2SO_4 , Fe_2O_3 , CaCl_2 , активоване вугілля) складати у спеціальній шафі в колбах або банках з відповідними написами.
8. Не допускати попадання окислу вуглецю (CO) в приміщення лабораторії. Робота повинна проводитися тільки під витяжною вентиляцією і зі всіма засобами безпеки.
9. Після закінчення вимірювань необхідно перш за все вимкнути джерело струму, перекрити кран на газометрі і лише потім включити витяжну вентиляцію.
10. Привести установку в стан готовності для наступного дослідів.

[1, 3, 5, 6, 12, 13]

Лабораторна робота № 5

ТЕРМОДИНАМІКА РЕАКЦІЇ ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТА КАЛЬЦІЮ

Мета роботи – експериментально дослідити процес дисоціації карбонату кальцію і знайти термодинамічні характеристики процесу.

5.1. Теоретичні відомості

Процеси дисоціації карбонатів мають велике розповсюдження в металургії (відпал вапняку, доломіту, сидеритових руд, розкладання вапняку в доменних і сталеплавильних печах, у вагранках, тощо). Тому вивчення термодинамічних і кінетичних закономірностей цих процесів має велике значення.

Карбонат кальцію CaCO_3 , що є основною складової частини крейди, мармуру, вапняку, дисоціює за реакцією:



Ця реакція оборотна і її константа рівноваги в загальному випадку визначається за формулою:

$$K_p = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}}, \quad (5.2)$$

де a_{CaO} , a_{CaCO_3} – рівноважні активності оксиду і карбонату;

p_{CO_2} – рівноважний парціальний тиск CO_2 (пружність дисоціації карбонату кальцію).

Якщо карбонат і оксид – хімічно чисті речовини, що знаходяться в розчині, то їх активності рівні одиниці. Тоді константа рівноваги цієї реакції

визначається тільки пружністю дисоціації CaCO_3 :

$$K_p = p_{\text{CO}_2}. \quad (5.3)$$

Взаємозв'язок між числом термодинамічних ступенів свободи рівноважної системи C , числом незалежних компонентів K і кількістю фаз f встановлюється за допомогою рівняння правила фаз Гібса:

$$C = K + 2 - f. \quad (5.4)$$

У даному випадку система складається з двох незалежних компонентів ($K = 2$) за наявності трьох фаз ($f = 3$) (двох конденсованих – CaO і CaCO_3 і однієї газової – CO_2) має один ступінь свободи:

$$C = K + 2 - f = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Це означає, що значення рівноважного парціального тиску p_{CO_2} буде залежати тільки від температури:

$$p_{\text{CO}_2} = f(T) = K_p. \quad (5.5)$$

Характер цієї залежності встановлюється рівнянням ізобари реакції:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (5.6)$$

Оскільки для даної реакції ΔH^0 має додатне значення, то функція $p_{\text{CO}_2} = f(T) = K_p$ повинна бути зростаючою функцією температури (рис. 5.1).

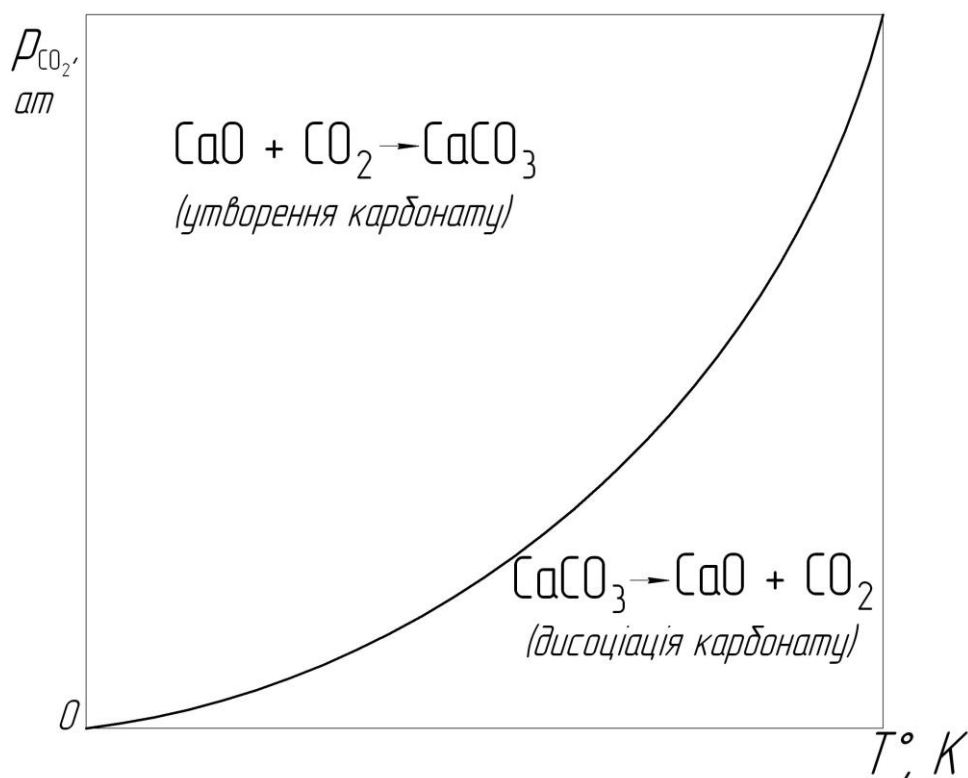


Рисунок 5.1 – Залежність пружності дисоціації карбонату кальцію від температури

Крива ділить площину діаграми на дві частини: у області, що лежить вище рівноважної кривої, стійкий карбонат; у нижній області карбонат нестійкий і розкладається на CaO і CO_2 ; точки, що лежать на кривій, відповідають рівноважним станам.

За наявності твердих розчинів CaO і CaCO_3 число ступенів свободи зростає до двох, тобто пружність дисоціації залежить не тільки від температури, але також і від складу твердого розчину.

Залежність $p_{\text{CO}_2} = f(T) = K_p$ в явному вигляді може бути представлена наступним чином. Стандартна зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG^0 для будь-якої хімічної реакції пов'язана із стандартною зміною ентальпії ΔH^0 і ентропії ΔS^0 рівнянням:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \quad (5.7)$$

Величина ΔG^0 пов'язана з константою рівноваги рівнянням:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (5.8)$$

Підставляючи в рівняння (5.8) рівняння (5.3) і (5.7) одержуємо:

$$\ln p_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (5.9)$$

або, переходячи до десяткових логарифмів і підставляючи $R = 1,987$ кал/град · моль, маємо:

$$\ln p_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H^0}{4,575 \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{4,575}. \quad (5.10)$$

Значення ΔH^0 і ΔS^0 реакції дисоціації карбонату кальцію для будь-яких значень температур можуть бути визначені за табличними даними [14, 15].

Визначення ΔH^0 і ΔS^0 на підставі результатів лабораторних вимірювань p_{CO_2} при різних температурах проводиться наступним чином.

Рівняння (5.10) можна представити у вигляді:

$$\lg p_{\text{CO}_2} = -\frac{A}{T} + B, \quad (5.11)$$

$$\text{де } A = \frac{\Delta H^0}{4,575}; \quad B = \frac{\Delta S^0}{4,575}. \quad (5.12)$$

У координатах $y = \lg p_{\text{CO}_2}$, $x = \frac{1}{T}$ рівняння (5.11) зображується прямою лінією (рис. 5.2).

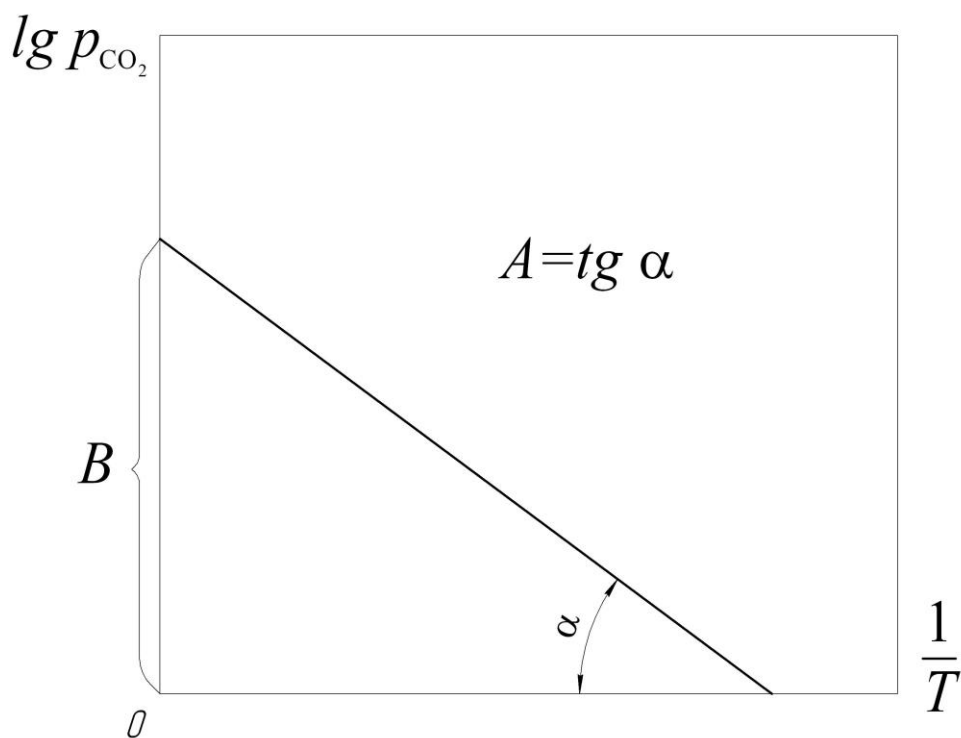


Рисунок 5.2 – Залежність логарифму пружності дисоціації від оберненої температури

При цьому коефіцієнт A може бути знайдений як тангенс кута нахилу прямої до горизонтальної осі, а величина B – як відрізок, що відсікається прямою на осі координат. Знаючи A і B , з рівняння (5.12) знаходимо ΔH^0 і ΔS^0 .

5.2. Зміст роботи

В даній лабораторній роботі необхідно експериментально встановити кількісну залежність пружності дисоціації карбонату кальцію від температури у виді емпіричного рівняння, а також визначити тепловий ефект і зміну ентропії для реакції дисоціації карбонату кальцію в інтервалі температур 400...900 °С.

З усіх ізобарних методів вимірювання пружності дисоціації оксидів і карбонатів в даній роботі вибраний найбільш точний – статичний метод. Він полягає в безпосередньому вимірюванні тиску CO_2 в установці, з якої попередньо відкачано повітря до граничного розрідження після завантаження в піч навіски карбонату кальцію.

5.3. Опис установки

Установка (рис. 5.3) представляє собою замкнуту систему, що складається з трубчатої електричної печі 6, реакційної трубки 7 з навіскою карбонату 5, триходового крану 3, вакуумметра 4, поглинальних ємностей 2 і 1, вакуумного насосу ВН-461М, термопари 8 і мілівольтметра 9.

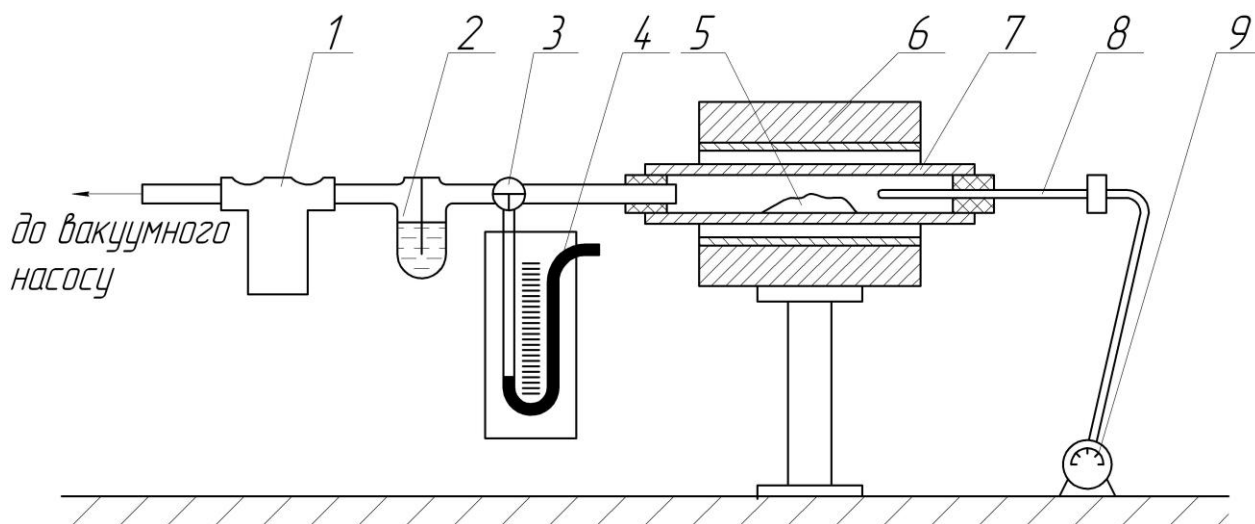


Рисунок 5.3 – Схема установки для дослідження термодинаміки реакції дисоціації CaCO_3

5.4. Порядок проведення дослідів

Перед початком дослідів необхідно добре вивчити порядок закривання і відкриття кранів. Роботу необхідно виконувати в такій послідовності:

1. Перевірити установку на герметичність. Для цього з'єднують трубку 2 з вакуумним насосом за допомогою триходового крана і вмикають насос. Після досягнення граничного розрідження насос вимикають. При нормальній герметичності під час витримки системи під вакуумом показники вакуумметра повинні бути незмінними.

2. Завантажити в реакційну трубку навіску CaCO_3 , закрити пробкою правий отвір реакційної трубки, відкачати повітря з системи, ввімкнути піч і поворотом триходового крану сполучити реакційну трубку з вакуумметром.

Температуру в печі довести до 400 °С.

3. Витримати карбонат при цій температурі до встановлення постійного тиску, що характеризує пружність дисоціації при заданій температурі.

4. Провести вимірювання рівноважних тисків CO_2 , при температурах 500, 600, 700, 800 і 900 °С. При кожній температурі перед вимірюванням тиску необхідно здійснювати витримку протягом п'яти хвилин, для встановлення рівноваги.

6. Виконати обробку результатів в такій послідовності:

а) результати вимірювань занести у табл. 5.1:

Таблиця 5.1 – Протокол випробувань і розрахунків

№ п/п	Час	Температура		$\frac{1}{T}$	Пружність дисоціації p_{CO_2} , Па	$\lg p_{\text{CO}_2}$
		t , °С	T , К			

б) за даними стовбців 3 і 6 побудувати графік залежності пружності дисоціації від температури;

в) за даними стовбців 5 і 7 побудувати графік залежності $\lg p_{\text{CO}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ і визначити коефіцієнти A і B рівняння (5.11);

г) з допомогою коефіцієнтів A і B розрахувати тепловий ефект і зміну ентропії для реакції дисоціації карбонату кальцію;

д) розрахувати ΔH_{298}^0 і ΔS_{298}^0 для реакції дисоціації карбонату кальцію в інтервалі температур 298...1198 К за допомогою комп'ютерної програми Reagent [12, 13];

е) отримані графічним і розрахунковим способами результати теплового ефекту і зміни ентропії реакції дисоціації карбонату кальцію для різних температур порівняти між собою і зробити висновки.

5.5. Зміст звіту

1. Навести короткі теоретичні відомості про процес дисоціації карбонатів.
2. Зобразити схему установки для дослідження реакції дисоціації та описати принцип її роботи.
3. Результати вимірювань і розрахунків занести в табл. 5.1.
4. Побудувати графіки залежностей $p_{\text{CO}_2} = f(T)$ і $\lg p_{\text{CO}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ реакції розкладу карбонату кальцію.
5. Використовуючи принцип Потилицина-Ле-Шательє-Брауна, виконати аналіз впливу зміни тиску і температури на інтенсивність протікання реакції дисоціації карбонату кальцію.
6. Зробити висновки по роботі.

5.6. Контрольні запитання

1. Що називається пружністю дисоціації карбонату кальцію?
2. Від чого залежить пружність дисоціації карбонату кальцію?
3. У чому полягає статичний метод експериментального визначення пружності дисоціації?
4. Як за допомогою експериментальних даних по залежності пружності дисоціації карбонату від температури можна визначити зміну ентальпії і зміну ентропії при протіканні реакції дисоціації?
5. Як визначити, в якому напрямку протікає реакція дисоціації карбонату при заданій температурі?
6. Що дозволяє визначити застосування правила фаз Гібса до системи $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$?

5.7. Правила техніки безпеки

1. Щоб уникнути ураження електричним струмом не – торкатися до приладів і дротів за приладовим щитком.
2. Обережно поводитися з кварцовою і скляною апаратурою. Слід пам'ятати, що осколки скла кварцу можуть викликати серйозні поранення.
3. Для уникнення опіків при роботі з гарячими предметами необхідно користуватися спеціальним оснащенням (щипці, гачки та ін.) та рукавицями.

Лабораторна робота №6

КІНЕТИКА ІЗОТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ

Мета роботи – експериментально визначити швидкість реакцій дисоціації при різних температурах. Встановити величину енергії активації процесу.

6.1. Теоретичні відомості

Карбонат кальцію зустрічається в природі у вигляді мінералу кальциту з тригональною кристалічною решіткою, у вузлах якої розташовуються катіони кальцію і комплексні аніони CO_3^{2-} .

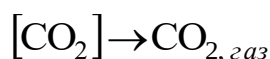
Процес дисоціації можна розділити на ряд послідовних стадій.

Першою стадією є кристало-хімічне перетворення, що починається з розпаду іона CO_3 на аніон кисню O^{2-} і молекулу CO_2 і закінчується перебудовою решітки CaCO_3 в решітку CaO , в якій вузли зайняті катіонами кальцію і аніонами O^{2-} :



Кристалохімічне перетворення в кінетичному розумінні підкоряється законам автокаталізу.

Другою стадією процесу дисоціації карбонату є десорбція молекул CO_2 з поверхні оксиду:



Третя стадія процесу – видалення газу CO_2 за допомогою дифузії (внутрішньої і зовнішньої) в навколишнє середовище.

Типовий розвиток автокаталітичного процесу зображений на рис. 6.1.

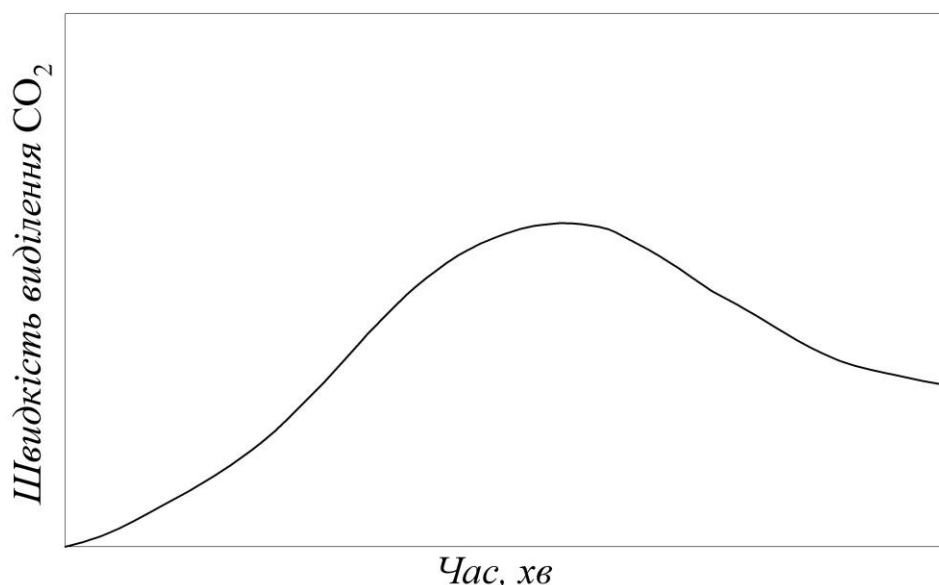


Рисунок 6.1 – Зміна швидкості реакції дисоціації карбонату в часі

У початковий період швидкість кристалохімічного перетворення невелика, оскільки відбувається зародження нової фази (CaO), в основному, в найбільш ослаблених вузлах – дефектних місцях решітки і по її краях. В подальшому процес локалізується на поверхнях поділу фаз. Із збільшенням поверхні поділу швидкість процесу в цілому визначається швидкістю стадії, що протікає найповільніше. При постійному відведенні газу CO_2 (обдування повітрям) останні дві стадії не є найповільнішими в процесі дисоціації, тобто швидкість процесу в цілому визначатиметься швидкістю кристалохімічного перетворення.

При нагріванні атмосферного повітря дисоціація може мати місце лише в тому випадку, якщо пружність дисоціації буде більше парціального тиску CO_2 , в повітрі (0,0003 атм). При кімнатній температурі карбонат на повітрі не дисоціює. Дисоціація починається при температурі близько 540°C , якій відповідає пружність дисоціації 0,0003 атм., але швидкість процесу при цій температурі невелика, і лише при високих температурах розкладання протікає зі значною швидкістю.

6.2. Зміст роботи

Робота полягає у визначенні швидкості процесу розпаду кальцію і енергії активації.

Дисоціація карбонату проводиться при постійних температурах (800, 850, 900, 950 °C) у потоці повітря з постійною швидкістю, що відповідає витраті приблизно 8 см³/с. Швидкість реакції оцінюється кількістю вуглекислого газу, що утворився за одиницю часу, і визначається різницею показників реометрів за піччю і перед нею.

6.3. Опис установки

Установка (рис. 6.2) складається з газометра 1, колони для осушування 2, реометрів 3 і 8, електричної печі 4 з реакційної трубки 5, крану 6, гальванометру 7 і крану 9.

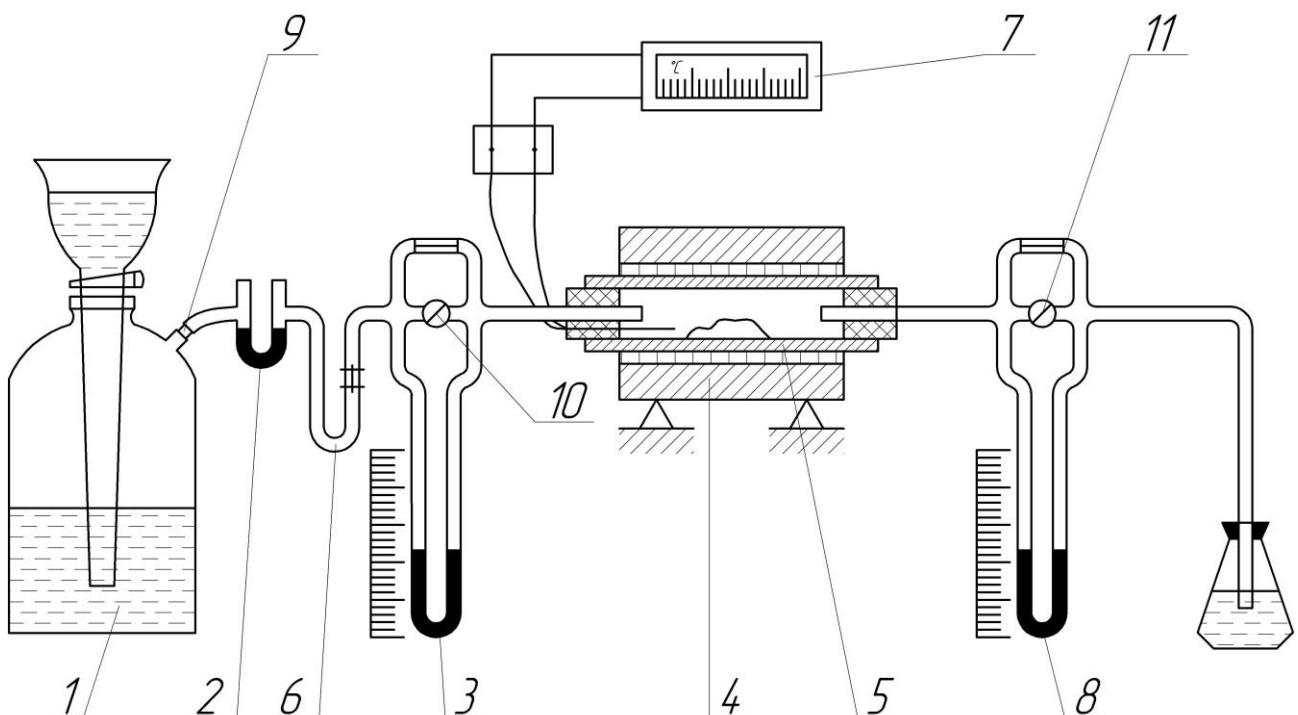


Рисунок 6.2 – Схема установки до роботи "Кінетика ізотермічного розкладання карбонату кальцію"

6.4. Порядок проведення дослідів

1. Перевіряють герметичність установки, для чого закривають повністю кран 6 і крани 10 і 11 на реометрах, потім, відкривши кран 9 на газометрі 1, за допомогою крана 6 встановлюють потік повітря так, щоб рідина в одному коліні реометра досягла позначки 20 мм. Якщо установка герметична, то показання обох реометрів (на вході в піч і на виході з неї) повинні бути однаковими. Якщо швидкість на виході менше, ніж на вході, то це є ознакою витіку повітря. Найчастіше витік повітря спостерігається між пробками і реакційною трубкою. Герметичність установки потрібно перевіряти при постійній температурі в реакційній трубці.

2. Доводять температуру печі до необхідної.

3. Зважують на технічних вагах навіски карбонату кальцію по 3 грами різних фракцій і поміщають одну з навісок у фарфоровому човнику в реакційну трубку так, щоб зразок знаходився поза піччю. Закривають пробкою реакційну трубку і за допомогою крана 6 встановлюють на вході необхідну швидкість повітря (20...30 поділок на реометрі).

4. Після досягнення необхідної температури в печі відкривають пробку і розміщують човник з карбонатом в середній частині реакційної трубки, швидко закривають пробку і приступають до зняття показань швидкості газу на вході і виході з печі.

5. Вимірювання швидкості газу проводять спочатку через кожні 15 с, а приблизно через п'ять хвилин від початку дослідів, коли швидкість розкладання карбонату знижується, вимірювання швидкості газу проводять через кожні 30 с.

Протягом дослідів швидкість повітря на вході печі необхідно підтримувати постійною. Коли швидкість газу на виході досягає максимуму і практично не змінюється, показники можна знімати через одну хв. Вимірювання швидкості газу припиняють, коли швидкість на виході з печі зменшиться в два рази у порівнянні з максимальними показниками.

6. Після закінчення дослідів човник витягують з печі за допомогою гачка.

7. Проводять аналогічні дослід за описаною вище методикою для зразків інших фракцій карбонату при тих же температурах.

8. Після закінчення дослідів установку необхідно привести в стан готовності для наступних дослідів. Піч вимкнути, кран 9 на газометрі закрити.

9. Обробка результатів проводиться в такій послідовності:

а) результати дослідів для кожної фракції заносять в табл. 6.1:

Таблиця 6.1 – Протокол випробувань і розрахунків

№ п/п	Інтервал часу, через який роблять вимір, с	Час від початку дослідів, с	Показання реометрів в поділках шкали		Кількість газу, що утворився в результаті реакції
			Перед піччю	Після печі	
Температура та номер фракції					

б) за даними стовпчиків 3 і 6 будують графіки ізотерм швидкості реакції для різних фракцій в координатах швидкість – час;

в) визначають енергію активації E процесу дисоціації карбонату. Для цього за графіками залежності ν_{CO_2} від часу для однієї і тієї ж фракції знаходять середню швидкість процесу $\bar{\nu}_{\text{CO}_2}$ для кожної температури. Потім будують графік залежності $\lg \bar{\nu}_{\text{CO}_2}$ від $\frac{1}{T}$ і у відповідності з рівнянням (3.8) за кутом нахилу прямої до осі абсцис визначають величину E .

6.5. Зміст звіту

1. Загальні теоретичні відомості про кінетику процесу дисоціації карбонатів.

2. Схеми установки для дослідження кінетики процесу дисоціації карбонату та опис принципу її роботи з позначеннями.
3. Таблиця результатів експериментальних даних та розрахунків.
4. Графіки залежності швидкості розпаду карбонату в часі для різних фракцій і температур.
5. Визначення величини енергії активації E .
6. Висновки по роботі.

6.6. Контрольні запитання

1. З яких послідовних стадій складається процес дисоціації карбонату кальцію?
2. Чим пояснюється типовий хід процесу дисоціації карбонату (рис. 6.1)?
3. Яка з трьох послідовних стадій процесу дисоціації карбонату є лімітуючою?
4. Як впливає середній розмір фракції карбонату на швидкість його розкладання?
5. Яка будова дослідної установки і який порядок виконання роботи?
6. Як визначається енергія активації процесу дисоціації карбонату?

6.7. Правила техніки безпеки

1. Зі скляними і кварцовими предметами слід поводитися обережно, щоб не розбити їх. Бите скло і кварц можуть заподіяти серйозні поранення.
2. У разі несправності електропроводки живлення печі (порушення електроізоляції дротів, наявність напруги на корпусі печі, запах горілої ізоляції, перегрів дротів, тощо) припинити роботу і повідомити викладача або чергового лаборанта.
3. Щоб уникнути опіків при роботі з гарячими предметами користуватися спеціальними інструментами та рукавицями. [3, 5, 6, 12,]

Лабораторна робота №7

ГАЗИ В МЕТАЛАХ

Мета роботи – вивчити закономірності розчинення водню в рідкому металі по ходу окислювальної плавки сталі за різних умов в системі "метал – шлак – газ"; дослідити вплив деяких домішок на поглинання металом водню в процесі окислювальної плавки.

7.1. Теоретичні відомості

Гази (водень, азот, кисень та інші) мають здатність розчинятись в твердих і рідких металах, погіршуючи, як правило, їх властивості. Так, водень в сталі викликає флокени (мікротріщини) і сприяє дендритній неоднорідності металу. Азот підвищує чутливість металу до деформаційного старіння і холодноламкості. Тому вивчення закономірностей розчинення газів в металах і зворотного процесу їх дегазації має велике практичне і теоретичне значення.

В метал гази заносяться з шихтовими матеріалами, флюсами, феросплавами, легуючими добавками, а також потрапляють з газової фази робочого простору печі, з футеровки, з атмосфери при випуску і розливці металу.

Процес розчинення газів в металах складається з ряду послідовних стадій: адсорбції газу на поверхні металу, дисоціації молекул газу на атоми і розчинення їх в металі, вирівнювання концентрації розчиненого газу в об'ємі металу шляхом дифузії і конвективного масопереносу, що відіграє значну роль в рідких металах.

При вивченні даного процесу важливим є розчинність газів в метала. Розчинність газу представляє собою рівноважну концентрацією газу в металі і виражається у відсотках за масою, або в мілілітрах газу на 100 г металу.

Розчинність газів залежить від їх фізико-хімічних властивостей, а також

від температури і тиску.

Вплив різних факторів на термодинаміку процесу розчинення газу в металі можна встановити, скориставшись правилом фаз Гібса.

У найпростішому випадку утворення бінарного розчину газу в металі число ступенів свободи дорівнює:

$$C = K + 2 + f = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Система є двох варіантною, отже розчинність газу в металі є функцією двох зовнішніх факторів: тиску газу і температури.

Ізотермічне розчинення в металі двоатомних газів підкоряється "закону квадратного кореня" (закону Сівертса) [8], який можна вивести з виразу константи рівноваги процесу розчинення газу. Так, для водню:

$$\frac{1}{2} \text{H}_{2, \text{газ}} = [\text{H}]; \quad (7.1)$$

$$K = \frac{[\text{H}]}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}; \quad (7.2)$$

$$[\text{H}] = K \sqrt{p_{\text{H}_2}}. \quad (7.3)$$

У цих співвідношеннях $[\text{H}]$, % – процентний вміст водню в металі при рівновазі (розчинність водню в металі), p_{H_2} – парціальний тиск водню в газовій фазі над металом, атм; K – константа рівноваги процесу розчинення.

У загальному випадку закон квадратного кореня має вигляд:

$$S_i = K \sqrt{p_i}, \quad (7.4)$$

де S_i – розчинність i -го газу;

K – константа рівноваги;

p_i – парціальний тиск i -го газу над металом при рівновазі.

Параболічна залежність між парціальним тиском газу і його розчинністю в металі, яка встановлюється законом квадратного кореня, є результатом того, що при розчиненні двоатомних газів в металі відбувається дисоціація молекул на атоми з наступним переходом частинок газу в метал в атомарному стані.

Процес розчинення водню і азоту в рідкому залізі є ендотермічним, оскільки на розрив зв'язків між атомами в молекулах газів енергії витрачається більше, ніж її виділяється при хімічній взаємодії атомів металу і газу. Дефіцит енергії компенсується за рахунок теплоти, що надходить з оточуючого середовища.

Відповідно до принципу Потилицина-Ле-Шательє-Брауна підвищення температури сприяє протіканню ендотермічних процесів і у випадку, що розглядається, призводить до збільшення розчинності газу в металі.

Кількісно дана залежність встановлюється рівнянням ізобари, яке при застосуванні для процесів типу (7.1) має вигляд:

$$d \ln \frac{[\% \Gamma]}{p_{\Gamma}^{1/2}} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad (7.5)$$

де $[\% \Gamma]$ – розчинність газу і металі;

p_{Γ} – рівноважний парціальний тиск газу над металом;

ΔH^0 – стандартна зміна ентальпії процесу (7.1),

При $p_{\Gamma} = 1$ атм. рівняння (7.5) після інтегрування і потенціювання має вигляд:

$$[\% \Gamma] = C \cdot e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}}, \quad (7.6)$$

де C – стала, що відповідає розчинності газу в металі при $T \rightarrow \infty$;

e – основа натурального логарифму.

У системі "газ-метал" можливі більш складніші випадки, коли газ, що

розчиняється в металі, утворює з ним або з його домішками хімічні сполуки.

При утворенні хімічної сполуки газу з металом-розчинником кількість компонентів в системі $K = 2$, кількість фаз – $f = 3$ і рівновага системи характеризуватиметься вже одним ступенем свободи:

$$C = 2 + 2 - 3 = 1,$$

тобто концентрація газу в металі при заданій температурі – величина постійна, що не залежить від тиску газової фази. У цьому випадку рівноважний парціальний тиск газу над металом представлятиме пружність дисоціації хімічної сполуки газу з металом, яка цілком визначається температурою.

Виділення хімічної сполуки газу з металом-розчинником вказує на сильну хімічну взаємодію в системі. У таких випадках кількість теплоти, що виділяється внаслідок вказаного хімічного перетворення, може перевищити кількість поглинутої енергії дисоціації молекул газу. У результаті, розчинення газу в металі буде супроводжуватись виділенням теплоти, і, відповідно до принципу Потиліцина-Ле-Шательє-Брауна, з підвищенням температури розчинність газу в металі буде зменшуватись.

Таким чином, в залежності від величини сумарної зміни ентальпії системи при розчиненні, розчинність газів може підвищуватись або знижуватись із збільшенням температури металу. Так, наприклад, розчинність водню в металах, що утворюють міцні нітриди (Ti, Zr, Nb, Th, Ta, тощо), зменшується з підвищенням температури в металах; розчинність водню в металах, що не утворюють гідриди (Fe, Ni, Cr, Co, тощо) підвищується із зростанням температури. Аналогічно, розчинність азоту в металах, що утворюють міцні нітриди (Cr, Al, Ti), з підвищенням температури зменшується, і збільшується в металах, що характеризуються порівняно слабкою хімічною спорідненістю до азоту (Fe, Mn, тощо).

Вплив третього елемента R на розчинність водню у рідкому залізі визначається енергією і характером взаємодії атомів H, Fe і R між собою.

Багато d - і f - перехідних металів (Ti, Zr, V, Nb, Th, La, Nd, Pr, тощо), відрізняючись високою хімічною спорідненістю і до водню, і до заліза, підсилюють зв'язок атомів водню з розплавом, підвищуючи розчинність водню в рідкому залізі.

Інші d - перехідні метали (Mn, Ni, Co, Cr, тощо) близькі за фізико-хімічними властивостями до заліза, несуттєво впливають на розчинність водню в рідкому залізі.

Більшість p - елементів (B, C, Si, Al, P, O, Ge, тощо) сильно взаємодіють з залізом і мають невисоку хімічну спорідненість з воднем. Дана обставина сприяє послабленню зв'язку атомів водню з розплавом, як би витісняючи з нього водень. Це призводить до зменшення розчинності водню в розплаві при постійних p_{H_2} і T .

Розчинність газів зазнає суттєвих змін в точці плавлення або фазового перетворення однієї модифікації металу в іншу.

7.2. Зміст роботи

Плавка металу здійснюється в індукційній печі. Вміст водню в металі визначається на початку і в кінці плавки при звичайних умовах її проведення з метою виявлення впливу температури на розчинність водню в металі. Досліджуючи також вплив на вміст водню в металі шляхом помішування металу вологою тріскою, продувки металу аргоном, вуглекислим газом і азотом, а також додавання в метал титану, цирконію і церію.

7.3. Опис установки

Визначення вмісту водню в сталі проводять методом нагріву в вакуумі, суть якого полягає в екстракції водню з проби металу у вакуумі при температурі 450...600 °C.

Проби металу циліндричної форми завдовжки 70...80 мм і діаметром 8..10

мм одержують шляхом заливки металу масивну сталеву роз'ємну виливницю. Проби відбирають безпосередньо з тигля печі шляхом засмоктування металу в кварцову трубку.

Установка для визначення вмісту водню (рис. 7.1) складається з реакційної трубки 1, яка через шліф 2 з'єднана з закритим рідинним манометром 3. Шліф має відгалуження, що з'єднане гумовим шлангом з форвакуумним масляним насосом. У шліфі реакційної трубки є отвір. При відкачуванні системи отвір повинен співпадати з отвором відгалуження шліфа 2. Нагрівання реакційної трубки проводиться в трубчастій електропечі 4. Температура в реакційній трубці контролюється термопарою 5, що з'єднана з потенціометром 6. Для вимірювання тиску водню рідинний манометр має шкалу. З метою отримання більшої точності вимірювання тиску рекомендується застосовувати мікроскоп від преса Брінелля.

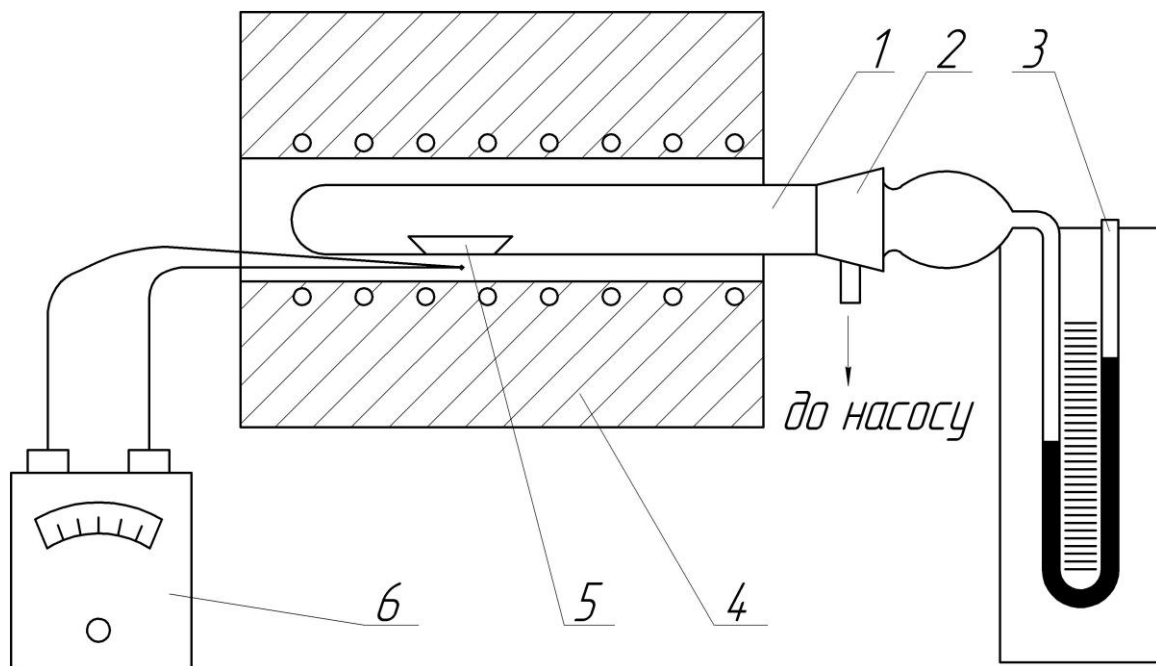


Рисунок 7.1 – Схема приладу для визначення вмісту водню в сталі.

Температуру металу в печі вимірюють термопарою ПР 6/30.

7.4. Порядок проведення дослідів

1. Завантажити в тигель індукційної печі сталеві обрізки і чавунний лом в такому співвідношенні, щоб середній вміст вуглецю в шихті складав 0,4...0,5 % за масою. Ввімкнути піч.

2. Після розплавлення металу заміряти його температуру і відібрати пробу. Для отримання щільної проби при її відборі провести розкислення металу алюмінієм. З метою запобігання втрат водню з проби швидко охолодити її у воді відразу ж після затвердіння.

3. Пробу ретельно зачистити (не допускаючи наявності слідів оксидів) і знежирити шляхом послідовної промивки етиловим спиртом, чотири хлористим вуглецем і ефіром.

4. Після зважування проби на технічних вагах з точністю до десятої частки грама помістити її в реакційну трубку, зібрати прилад, включити вакуумний насос і провести відкачування газу з системи до тих пір, поки не вирівняються рівні рідини в манометрі. Поворотом реакційної трубки від'єднати прилад від вакуумного насоса, вимкнути насос і на реакційну трубку насунути електропіч, попередньо нагріту до 450..600 °С. Після закінчення екстракції водню з проби металу, про що свідчить незмінність показників манометра протягом деякого часу, зняти піч з реакційної трубки і охолодити її до кімнатної температури. Зафіксувати показники манометра і розрахувати вміст водню в пробі металу за формулою, мл H_2 / 100 г металу:

$$[H] = \frac{V \cdot p \cdot 27315}{760 \cdot A \cdot (27315 + t)} \cdot 100, \quad (7.7)$$

де V – об'єм газу в приладі, мл;

p – тиск водню в приладі після охолодження реакційної трубки, мм. рт. ст;

A – маса зразка, г;

t – температура навколишнього середовища, °С.

5. Повторити дослід визначення водню в пробі після нагріву металу до температури близько 1600 °С, подальшого помішування його вологою тріскою, продування газами і додавання титану, цирконію і церію.

Відбір кожної проби супроводжують вимірюванням температури металу.

Результати вимірювань і розрахунків зводять в табл. 7.1:

Таблиця 7.1 – Протокол випробувань і розрахунків

№ п / п	Назва операції	Час, год	Температура металу, °С	Тиск водню в реакційній трубці, мм.рт.ст.	Маса проби, г	Температура навколишнього середовища, °С	[H], мл/100	Примітки
1	Відбір проби 1							
2	Відбір проби 2							
3	Помішування металу вологою тріскою							
4	Відбір проби 3							

7.5. Зміст звіту

1. Загальні теоретичні відомості про гази в металах.
2. Схема установки для визначення вмісту водню в металу та опис принципу її роботи з позначеннями.
3. Таблиця експериментальних і розрахункових даних.
4. Висновки по роботі.

7.6. Контрольні запитання

1. Який вплив на властивості металів здійснюють розчинені в них водень, азот, кисень і інші гази?
2. Джерела насичення газами металів.
3. З яких послідовних стадій складається процес розчинення газу в

металі?

4. Які особливості термодинаміки розчинення газів в різних металах?
5. Яка сутність закону квадратного кореня і межі його застосування?
6. Як впливає температура на розчинність газів в металах?

7.7. Правила техніки безпеки

1. Рідкий метал і рідкий шлак – серйозні джерела небезпеки. Для запобігання опіків працювати на плавильній установці дозволяється тільки в спецодязі (суконна куртка, суконні брюки навипуск, підшиті шкірою рукавиці, повстяний капелюх з темно-синіми світлозахисними окулярами або рамкою).

2. Не допускати контакту розплавленого металу і шлаку з водою щоб уникнути можливого вибуху і розплескування металу і шлаку.

3. Дивитися на розплавлений метал і шлак можна тільки через світлозахисні темно-сині окуляри або рамку.

4. Інструмент і пробниці повинні бути справними, сухими, очищеними.

5. Включення і виключення високочастотної плавильної установки, відкриття шаф лампового генератора або вхід в генераторне приміщення, обслуговування електроустаткування дозволяється лише особам, що мають спеціальний допуск.

6. При роботі з приладами для визначення вмісту водню в металу, а також при роботі з іншими скляними і кварцовими предметами проявляти максимальну обережність, щоб уникнути порізів склом.

7. Особливу обережність потрібно проявляти при роботі з ртутними приладами (манометри, реометри, термометри і ін.). Слід пам'ятати, що ртуть і її з'єднання є отруйними речовинами.

8. Необхідне суворо дотримуватися правил електробезпеки. Не торкатися до оголених електропроводів, не працювати на несправних електроустановках, не вмикати електроприлади без дозволу викладача або чергового лаборанта.

9. Обережно поводитися з наповненими газовими балонами. Не

дозволяється користуватися несправним балоном. Балон повинен бути захищений від нагрівання.

10. Строго дотримуватися правил пожежної безпеки. Працювати в плавильній лабораторії можна тільки за наявності засобів боротьби з пожежею (вогнегасник, ящик з піском, вода, інструмент).

[2, 3, 5].

ЛІТЕРАТУРА

1. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с.
2. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1970. – 528 с.
3. Крестовников А.Н. Химическая термодинамика / А.Н. Крестовников, В.Н Вигдорович. – М.: Металлургия, 1973. – 256 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – М.: Химия, 1965. – 159 с.
5. Леви Л.И. Основы теории металлургических процессов и технология плавки литейных сплавов / Л.И. Леви, Л.М. Мариенбах. – М.: Машиностроение, 1970. – 496 с.
6. Борнацкий И.И. Теория металлургических процессов. – Киев-Донецк: Вища школа, 1978. – 288 с.
7. Баландин Г.Ф., Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства. – М.: Машиностроение, 1971. – 216 с.
8. Т.Г. Сабірзянов, В.М. Кропівний. Теплотехніка ливарних процесів: Навчальний посібник для студентів-ливарників. – Кіровоград: КНТУ, 2005. – 402 с.
9. Сабирзянов Т.Г. Термодинамика металлургических реакций. – Киев: УМК ВО УССР, 1990. – 60 с.
10. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. ч. I. – Свердловск: Металлургиздат, 1961. – 671 с., ч. II. – М.: Металлургия, 1966. – 703 с.
11. Гольдштейн Н.Л. Краткий курс теории металлургических процессов. – Свердловск: Металлургиздат, 1961. – 334 с.
12. Програма розрахунку термодинамічних характеристик реакцій газогенераторного процесу / С.В. Конончук та ін Проблеми

енергоефективності та автоматизації в промисловості та сільському господарстві”: зб. тез доп. Міжнар. наук.-практ. конф., жовтень 2015 р. Кіровоград. С. 47-50.

13. С.В. Конончук, В.В. Пукалов. Термодинамічні характеристики безкисневого газогенераторного процесу. «Литво-2015»: матеріали XI Міжнар. наук.-практ. конф., 26 – 28 травня 2015 р. Запоріжжя. С. 135-138.
14. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
15. База даних термодинамічних властивостей неорганічних речовин: Веб-сайт. URL: <http://www.novedu.ru/sprav/term-n1.htm> (дата звернення: 26.05.2019).

ДОДАТОК 1

Термодинамічні властивості деяких хімічних елементів і сполук

Елемент або спо- лука	$-\Delta H^{\circ}_{\text{ств}},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^{\circ}_{298},$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$T_{\text{пр}}, \text{К}$	$\Delta H_{\text{пр}},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^5 T^{-2},$ $\text{Дж/моль} \cdot \text{К}$		
					a	b	c
1	2	3	4	5	6	7	8
Al _T	0	28,34	9 33	10,47	20,68	12,39	0
Al _p	-	-	2773	324,48	29,31	0	0
Al _Г	-	-	-	-	20,81	0	0
Al ₂ O ₃	1676,39	51,08	2300	108,85	114,63	12,89	-34,33
Al ₂ O _{3,p}	-	-	-	-	138,16	0	0
Al ₂ S ₃	723,89	96,26	1373	-	-	0	0
BaO _T	558,52	70,34	2196	57,78	53,34	4,35	-8,31
BaO _p	-	-	3000	-	58,19	0	0
BaS _T	443,8	92,11	2473	-	48,98	0	0
Ba _α	0	66,99	648	0,58	23,23	6,28	0
Ba _β	-	-	977	7,66	23,23	6,28	0
Ba _p	-	-	1911	149,32	30,98	0	0
C _T	0	5,70	4020	138,16	16,75	4,27	-8,37
CH _{4,Г}	74,90	186,32	-	-	23,65	47,89	-1,92
CO _T	110,61	198,03	-	-	28,43	4,10	-0,46
CO _{2,Г}	393,77	213,94	-	-	44,170	9,04	-8,54
Ca _α	0	41,66	713	1,00	22,36	13,94	0
Ca _β	-	-	1123	8,79	6,28	32,40	10,47
Ca _p	-	-	1693	180,45	30,98	0	0
Ca _Г	-	-	-	-	20,80	0	0
CaO _T	634,30	39,77	2873	79,55	49,65	4,52	-6,28
CaO _p	-	-	3773	544,28	-	0	0
CaO _Г	-	-	-	-	36,42	0,67	-3,10
CaS _T	460,55	56,52	-	-	42,70	15,91	0
CaCO ₃	1205,80	88,76	розкл.	-	104,58	21,94	-25,96

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{CaC}_{2,\alpha}$	59,03	70,34	720	5,57	68,66	11,89	-8,66
$\text{CaC}_{2,\beta}$	-	-	2573	-	64,47	8,37	0
Ce_α	0	69,50	288	4,81	23,86	58,53	0
Ce_β	-	-	1077	8,87	34,33	0	0
Ce_γ	-	-	3200	314	33,49	0	0
$\text{Ce}_2\text{O}_{3,\Gamma}$	1820,84	140,26	1960	83, 73	96,29	37,68	0
$\text{Ce}_2\text{O}_{3,p}$	-	-	3500	334,94	154,91	0	0
$\text{CeO}_{2,\Gamma}$	1089,40	74,10	3000	79,55	62,80	10,47	0
Co_α	0	30,06	713	0,25	21,39	14,32	-0,88
Co_β	-	-	1393	0,29	13,81	24,53	0
Co_γ	-	-	1765	15,70	40,19	0	0
Co_p	-	-	3173	382,67	37,68	0	0
Co_Γ	-	-	-	-	39,77	0	0
CoO_Γ	239,06	52,96	2078	-	48,31	8,54	1,67
$\text{Co}_3\text{O}_{4,\Gamma}$	905,60	106,34	-	-	129,12	71,51	-23,95
Cr_Γ	0	23,78	2123	19,26	24,45	9,88	-3,68
Cr_p	-	-	2773	386,44	39,35	0	0
Cr_Γ	-	-	-	-	20,81	0	0
$\text{Cr}_2\text{O}_{3,\Gamma}$	1130,43	81,22	2538	104,67	119,45	9,22	-15,66
Cu_Γ	0	33,37	1356	12,98	82,65	6,28	0
Cu_p	-	-	2843	306,89	31,40	0	0
Cu_Γ	-	-	-	-	20,81	0	0
$\text{Cu}_2\text{O}_\Gamma$	167,47	93,99	1720	55,68	62,38	23,86	0
Cu_2O_p	-	-	розкл.	-	56,1	0	0
CuO_Γ	155,33	42,70	1720	55,68	38,81	20,09	0
Fe_α	0	27,17	1033	1,71	14,11	29,72	1,80
Fe_β	-	-	1180	0,91	43,54	0	0
Fe_γ	-	-	1674	0,63	20,30	12,56	0
Fe_δ	-	-	1808	16,16	43,12	0	0
Fe_p	-	-	3043	354,28	41,87	0	0
FeO_Γ	269,21	56,10	1641	31,40	38,81	20,09	0

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6		8
FeO _p	-	-	2700	230,27	60,71	0	0
Fe ₃ O _{4,α}	1117,45	151,56	866	-	200,96	0	0
Fe ₃ O _{4,β}	-	-	1870	138,16	200,96	0	0
Fe ₃ O _{4,p}	-	-	-	-	200,96	0	0
Fe ₂ O _{3,α}	821,87	90,01	948	0,67	98,35	77,87	-14,86
Fe ₂ O _{3,β}	-	-	1053	0	150,72	0	0
Fe ₂ O _{3,γ}	-	-	1750	-	132,72	7,37	0
FeS _α	95,46	67,41	411	2,38	21,73	110,53	0
FeS _β	-	-	598	0,50	72,85	0	0
FeS _γ	-	-	1468	32,36	51,07	9,96	0
FeS _p	-	-	розкл.	-	71,17	0	0
Fe ₃ C _α	-22,61	101,32	463	0,75	82,23	83,73	0
Fe ₃ C _β	-	-	-	-	107,26	12,56	0
FeCO _{3,т}	748,18	92,94	розкл.	-	48,69	112,20	-
H _{2,г}	0	130,67	-	-	27,29	3,26	0,50
H ₂ O _p	285,96	70,13	373,16	40,905	75,36	0	0
H ₂ O _г	241,99	188,95	-	-	30,02	10,72	0,33
H ₂ S _г	20,09	205,57	-	-	29,39	15,41	0
Mg _т	0	32,53	923	8,79	22,31	10,26	-0,43
Mg _p	-	-	1378	140,67	32,99	0	0
Mg _г	-	-	-	-	20,85	0	0
MgO _т	601,64	26,96	3078	77,45	42,62	7,28	6,19
MgS _т	347,50	42,70	-	-	-	0	0
MgCO _{3,т}	1096,94	65,73	розкл.	-	77,96	57,78	-17,42
Mn _α	0	29,97	991	2,01	21,60	13,31	0
Mn _β	-	-	1373	2,30	35,08	2,76	0
Mn _γ	-	-	1409	1,80	44,79	0	0
Mn _δ	-	-	1517	14,7	47,31	0	0
Mn _p	-	-	2368	224,83	46,05	0	0
Mn _г	-	-	-	-	20,81	0	0
MnO _т	385,18	59,87	2058	54,43	46,51	8,12	-3,68

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6	7	8
MnO _p	-	-	розкл.	-	56,52	0	0
Mn ₃ O _{4,α}	1387,50	148,63	1445	20,93	145,03	45,30	-9,21
Mn ₃ O _{4,β}	-	-	1863	138,16	210,17	0	0
Mn ₃ O _{4,p}	-	-	2900	314,01	205,15	0	0
Mn ₂ O _{3,т}	960,45	110,53	розкл.	-	103,54	35,08	-13,52
MnS _т	205,15	78,29	1803	26,37	47,73	7,53	0
MnS _p	-	-	-	-	66,98	0	0
MnCO _{3,т}	895,55	85,83	розкл.	-	92,07	38,94	-19,63
Mo _т	0	28,59	2883	27,63	22,94	5,44	0
Mo _p	-	-	5823	506,60	-	0	0
MoO _{3,т}	754,88	78,21	1068	52,50	56,94	56,52	0
MoO _{3,p}	-	-	1530	138,16	118,90	0	0
MoO _{3,г}	-	-	-	-	75,78	0	0
N _{2,г}	0	191,63	-	-	27,88	4,27	0
NH _{3,г}	46,05	192,46	-	-	29,77	25,12	-1,55
NO _{2,г}	-33,91	240,57	-	-	42,16	9,545	-6,99
N ₂ O _{4,г}	-9,63	304,38	-	-	83,94	39,77	-14,90
Na _т	0	51,54	371	2,64	23,69	13,62	0
Na _ж	-	-	1187	97,97	37,49	-19,16	0
Na _г	-	-	-	-	20,81	0	0
Na ₂ O _т	416,2	72,9	1193	29,7	65,73	22,61	-
Na ₂ O _ж	-	-	розкл.	-	92,0	0	0
Na ₂ S _т	386,86	98,39	1223	6,7	82,94	6,87	0
Nb _т	0	36,55	2741	26,79	23,69	4,02	0
Nb _p	-	-	5273	697,10	33,49	0	0
Nb _г	-	-	-	-	30,18	0	0
Nb ₂ O _{5,т}	1902,90	137,33	1763	125,60	91,61	118,07	0
Nb ₂ O _{5,p}	-	-	розкл.	-	242,41	0	0
Ni _α	0	29,89	626	0,385	16,99	29,47	0
Ni _β	-	-	1728	17,62	28,47	7,53	0
Ni _p	-	-	3110	378,82	38,52	0	0
NiO _т	242,83	38,60	2230	50,66	57,32	3,47	-12,20

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6	7	8
NiO _p	-	-	розкл.	-	59,87	0	0
O _{2,г}	0	205,40	-	-	29,97	4,1868	-1,67
P _т	0	177,52	317,4	2,516	57,02	120,24	0
P _p	-	-	553	49,82	80,51	2,13	0
P _г	-	-	-	-	81,64	-1,67	0
P ₂ O _{5,г}	1507,25	140,26	631	36,84	35,06	22,61	0
P ₂ O _{5,г}	-	-	-	-	154,07	0	0
S _α	0	31,90	368,6	0,35	14,98	26,12	0
S _β	-	-	392	1,23	14,90	29,09	0
S _p	-	-	717,76	10,47	22,60	20,93	0
1/2S _{2,г}	0	-	-	-	17,79	0,63	-4,18
SO _{2,г}	297,09	248,69	-	-	47,51	5,92	-8,56
Si _т	0	18,84	1683	46,47	23,86	4,27	-4,44
Si _p	-	-	2750	297,26	30,98	0	0
SiO _{2,α}	880,06	42,12	850	0,62	46,97	34,33	-11,30
SiO _{2,β}	-	-	1883	8,54	60,33	8,12	0
SiO _{2,p}	-	-	2250	-	83,73	0	0
Sr _т	0	54,43	1043	9,21	23,44	5,73	0
1	2	3	4	5	6	7	8
Sr _p	-	-	1657	140,72	32,24	0	0
Sr _г	-	-	-	-	20,81	0	0
SrO _т	590,34	54,43	2703	69,9	51,66	4,69	-7,56
SrO _p	-	-	-	-	65,31	0	0
Ti _α	0	30,70	1155	3,97	21,98	10,55	0
Ti _β	-	-	2800	19,26	31,40	0	0
Ti _p	-	-	3550	422,87	32,65	0	0
Ti _г	-	-	-	-	20,80	0	0
TiO _{2,г}	944,12	50,28	2128	66,99	75,23	1,17	-18,21
TiO _{2,p}	-	-	3200	-	89,60	0	0
TiS _{2,α}	334,94	78,42	420	0	33,83	114,77	0

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6	7	8
TiS _{2,β}					62,76	21,52	0
V _T	0	29,51	2003	16,75	23,32	4,06	0
V _p	-	-	3800	-	36,01	0	0
VO _T	418,68	37,68	2350	62,80	47,39	6,74	-5,27
VO _p	-	-	3400	293,07	60,07	0	0
V ₂ O _{5,T}	1559,58	131,04	3948,15	65,14	194,85	-16,33	-53,35
V ₂ O _{5,p}	-	-	2325	263,77	1909,92	0	0
V ₂ O _{5,γ}	-	-	-		167,47	0	0
W _T	0	33,49	3650	36,25	24,03	3,19	0
WO _{2,T}	570,66	62,80	1843	48,15	73,69	17,58	-16,75
WO _{2,p}	-	-	2145	-	100,48	0	0
WO _{3,T}	840,87	83,32	1743	71,17	72,56	32,40	0
WO _{3,p}	-	-	2100	180,03	125,60	0	0
WO _{3,γ}	-	-	-	-	75,36	0	0
Zr _α	0	38,39	1135	3,43	28,59	4,69	-3,64
Zr _β	-	-	2125	20,51	30,44	0	0
Zr _p	-	-	3900	418,68	33,49	0	0
ZrO _{2,α}	1094,85	50,37	1476	5,94	69,67	7,53	-14,07
ZrO _{2,β}	-	-	2950	87,08	74,52	0	0