



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования  
«Гомельский государственный технический  
университет имени П.О. Сухого»

Кафедра «Машины и технология литейного производства»

# **ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАВКИ. ТЕОРИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**ПОСОБИЕ**

**по выполнению контрольных работ  
для студентов специальности 1-36 02 01  
«Машины и технология литейного производства»  
дневной и заочной форм обучения**

Гомель 2006

УДК 669.046(075.8)  
ББК 34.61я73  
Т33

*Рекомендовано научно-методическим советом  
механико-технологического факультета ГГТУ им. П. О. Сухого*

Автор-составитель: *Д. Н. Каржов*

Рецензент: д-р техн. наук, проф., зав. каф. «Обработка материалов давлением»  
ГГТУ им. П. О. Сухого *М. Н. Верещагин*

Т33 **Теория** и технология плавки. Теория металлургических процессов : пособие по выполнению контрол. работ для студентов специальности 1-36 02 01 «Машины и технология литейного производства» днев. и заоч. форм обучения / авт.-сост. Д. Н. Каржов. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2006. – 36 с. – Систем. требования: PC не ниже Intel Celeron 300 МГц ; 32 Mb RAM ; свободное место на HDD 16 Mb ; Windows 98 и выше ; Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: <http://gstu.local/lib>. – Загл. с титул. экрана.

Пособие включает примеры термодинамических расчетов металлургических реакций. Достаточно подробно представлены данные, которые дают возможность выполнить индивидуальные задания без дополнительной справочной литературы.

Для студентов специальности 1-36 02 01 «Машины и технология литейного производства».

**УДК 669.046(075.8)**  
**ББК 34.61я73**

© Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», 2006

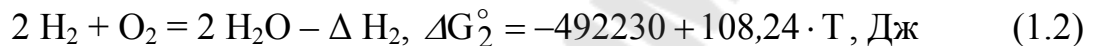
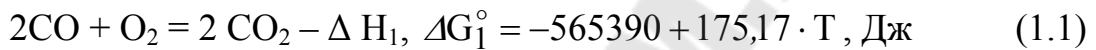
## Введение

Настоящая учебно-методическая разработка предназначена для углубления знаний по теории и технологии плавки и теории металлургических процессов.

Приведены теория, порядок выполнения, примеры и варианты заданий некоторых работ по термодинамическим расчетам восстановительных процессов и металлургических реакций. Работы сопровождаются справочным материалом. В конце помещены контрольные вопросы.

### 1. Образование и термическая диссоциация $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$ и их свойства

Реакция горения  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$



по принципу смещения равновесия протекают полнее с понижением температуры и повышением давления. По правилу фаз при  $K=2$  для однофазной газовой смеси и двух внешних факторов ( $P$  и  $T$ ):

$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 1 = 3$$

Равновесный состав газовых фаз ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) определяется тремя независимыми переменными величинами.

Константы равновесия реакций (1.1) и (1.2):

$$K_{P_1} = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}, \quad K_{P_2} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \quad (1.3)$$

связаны со стандартными изменениями энергий Гиббса соотношением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (1.4)$$

Температурные зависимости этих констант равновесия:

$$\lg K_{P_1} = \frac{29534}{T} - 9,15; \quad \lg K_{P_2} = \frac{25712}{T} - 5,65 \quad (1.5)$$

влияние давления на равновесие можно учесть, заменяя парциальные давления  $P_i$  компонентов числом молей  $n_i$  и общим давлением  $P$ :

$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P \quad (1.6)$$

К рассуждениям удобно привлечь степень диссоциации  $\alpha$  (отношение числа распавшихся молей к исходному числу молей). Возьмем 1 моль  $\text{CO}_2$  (исходное число). Тогда после диссоциации образуется  $\alpha$  молей  $\text{CO}$ ,  $0,5\alpha$  молей  $\text{O}_2$  и останется  $(1 - \alpha)$  молей  $\text{CO}_2$ . в результате образуется

$$\sum n_i = n_{\text{CO}} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}_2} = \alpha + 0,5\alpha + (1 - \alpha) = 1 + 0,5\alpha \text{ молей} \quad (1.7)$$

Используя уравнение (1.6), получим

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + 0,5\alpha} P \quad (1.8)$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + 0,5\alpha} P \quad (1.9)$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,5\alpha}{1 + 0,5\alpha} P \quad (1.10)$$

Подставим парциальные давления компонентов (1.8) – (1.10) в уравнение константы равновесия (1.3):

$$K_{p_1} = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{(1 - \alpha)^2 (1 + 0,5\alpha)}{0,5\alpha^3 P} = \frac{(1 - \alpha)^2 (2 + \alpha)}{\alpha^3 P} \quad (1.11)$$

При  $t \leq 2000^\circ\text{C}$   $\alpha \ll 1$ , тогда

$$K_p \approx \frac{2}{\alpha^3 P} \quad (1.12)$$

Для оценки окислительно-восстановительных свойств газовой фазы используют разность химических потенциалов кислорода при давлении  $P_{\text{O}_2} = 1$  атм, которая получила название кислородного потенциала:

$$\Pi_{\text{O}(z.\text{ф.})} = \Delta\mu = RT \ln P_{\text{O}_2} \quad (1.13)$$

из уравнений (1.3) получим выражения кислородного потенциала через давление кислорода и через отношения  $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$  и  $\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$  в газовой фазе:

$$\pi_{\text{O}(\text{CO}, \text{CO}_2)} = RT \ln P_{\text{O}_2} = -RT \ln K_{p_1} + 2RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \Delta G_1^0 + 2RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (1.14)$$

$$\pi_{o(H_2, H_2O)} = RT \ln P_{O_2} = -RT \ln Kp_2 + 2RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \Delta G_2^0 + 2RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (1.15)$$

Если исходный состав газовой фазы отличается от равновесного, то

$$\frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO}^2 \cdot P_{O_2}} \neq \frac{P_{CO_2(U)}^2}{P_{CO(U)}^2 \cdot P_{O_2(U)}}$$

или  $K_p \neq D$

Направление превращений определяют с помощью уравнения изотермы реакции:

$$\Delta G = RT(\ln D - \ln K_p) = RT \ln D + \Delta G^0 \quad (1.16)$$

Если  $\Delta G < 0$ , то должны происходить превращения в направлении слева направо.

Если  $\Delta G > 0$ , то должны происходить превращения в противоположном направлении.

Если  $\Delta G = 0$ , то реакция находится в равновесии.

**Задача 1.** Определить направление реакции взаимодействия CO с O<sub>2</sub> при 2000°C, если известен исходный состав газовой фазы: 70% CO<sub>2</sub>, 20% CO и 10% O<sub>2</sub> и общее давление P=1 атм.

Найти константу равновесия реакции.

**Решение.** По уравнению (1.16) изотермы реакции 2CO+O<sub>2</sub>=2CO<sub>2</sub> получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= \Delta G_1^0 + RT \ln \frac{P_{CO_2(U)}^2}{P_{CO(U)}^2 \cdot P_{O_2(U)}} = -565390 + 175,17 \cdot 2273 + \\ &+ 8,314 \cdot 2273 \ln \frac{0,7^2}{0,2^2 \cdot 0,1} = -76410 \text{ Дж} \end{aligned}$$

$\Delta G_1 < 0$ , следовательно, реакция должна протекать в направлении образования CO<sub>2</sub>, то есть происходит горение CO.

Рассчитаем константу равновесия реакции. Из уравнений (1.4) и (1.1) следует:

$$K_{p1} = \exp\left(-\frac{\Delta G_1^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-565390 + 175,17 \cdot 2273}{8,314 \cdot 2273}\right) = 7000$$

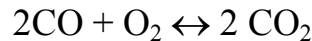
или по уравнению (1.5):

$$\lg K_{p_1} = \frac{29534}{2273} - 9,15 = 3,847; \quad K_{p_1} = 7000$$

Задача 2. Рассчитать равновесный состав газовой фазы, образующейся в результате диссоциации  $\text{CO}_2$  при  $t = 2000^\circ\text{C}$  и  $P = 1$  атм.

Определить кислородный потенциал газовой фазы.

Решение. Запишем реакцию:



По правилу фаз

$$C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 1 = 3$$

т.е.

$$P_{\text{O}_2} = f(T, P, P_{\text{CO}})$$

Равновесный состав можно рассчитать, если заданы три переменные.

При  $P=1$  остаются две переменные и нужны два уравнения:

$$\begin{cases} K_p = f(T) \\ \alpha = \varphi(T, P) \end{cases}$$

При  $t = 2000^\circ\text{C}$   $K_p = 7000$  (см. предыдущую задачу)

Воспользуемся уравнением (1.12):

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{2}{K_p \cdot P}} = \sqrt[3]{\frac{2}{7000 \cdot 1}} = 0,066$$

Тогда по уравнениям (1.8) – (1.10) рассчитаем равновесные парциальные давления компонентов

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1 - \alpha}{1 + 0,5\alpha} \cdot P = \frac{1 - 0,066}{1 + 0,033} \cdot 1 = 0,904$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{1 + 0,5\alpha} \cdot P = \frac{0,066}{1 + 0,033} \cdot 1 = 0,064$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,5\alpha}{1 + 0,5\alpha} \cdot P = \frac{0,033}{1 + 0,033} \cdot 1 = 0,032$$

Проверка:  $P = \sum P_i = 1$ ;  $\sum P_i = 0,904 + 0,064 + 0,032 = 1,000$

Кислородный потенциал газовой фазы рассчитываем по уравнению (1.14):

$$\pi_{\text{O}_2(\text{зф})} = RT \ln P_{\text{O}_2} = 8,314 \cdot 2273 \ln 0,032 = -65000 \text{ Дж}$$

или

$$\begin{aligned}\pi_o(z\phi) &= \Delta G_1^0 + 2RT \ln \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = -565390 + 175,17 \cdot 2273 + \\ &+ 2 \cdot 8,314 \cdot 2273 \ln \frac{0,904}{0,064} = -67000 \text{ Дж}\end{aligned}$$

### Расчетное задание

Рассчитать равновесные составы газовых фаз, образующихся в результате диссоциации  $CO_2$  и  $H_2O$  при  $P = 1$  атм для заданной температуры. Определить кислородные потенциалы газовых фаз. Какая газовая фаза имеет более высокую окислительную способность?

### Варианты задания

Вариант	t °C	Вариант	t °C	Вариант	t °C
1	600	16	1080	31	1540
2	630	17	1110	32	1570
3	690	18	1140	33	1600
4	720	19	1190	34	1630
5	750	20	1210	35	1660
6	780	21	1240	36	1690
7	810	22	1270	37	1710
8	840	23	1300	38	1740
9	870	24	1330	39	1770
10	900	25	1360	40	1800
11	930	26	1390	41	1830
12	960	27	1420	42	1860
13	990	28	1450	43	1890
14	1020	29	1480	44	1920
15	1050	30	1510	45	1950

Изменение энергии Гиббса в реакциях образования оксидов из компонентов в стандартных, Дж/моль  $O_2$  при ведены в таблице 1.

Контрольные вопросы:

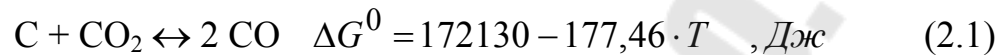
1. Связь между химическим и кислородным потенциалами.
2. Определение химического и кислородного потенциалов.
3. Связь направления реакции и энергий Гиббса.
4. Константа равновесия реакции и способы его определения.
5. Правило Ле-Шателье и его определение.
6. связь между кислородным потенциалом и энергией Гиббса.

## 2. Состав и свойства газовой фазы в присутствии углерода

### Теория

Равновесный состав газовой фазы и ее кислородный потенциал

В газовой фазе, состоящей из CO и CO<sub>2</sub>, может развиваться процесс превращения углерода в газообразную окись углерода или распада CO с выделением сажистых отложений:



По правилу фаз  $C = K + 2 - \Phi = 2 + 2 - 2 = 2$

т.е. два внешних фактора (температура и давление) оказываются независимыми переменными, определяющими состав равновесной газовой фазы.

Константа равновесия этой реакции

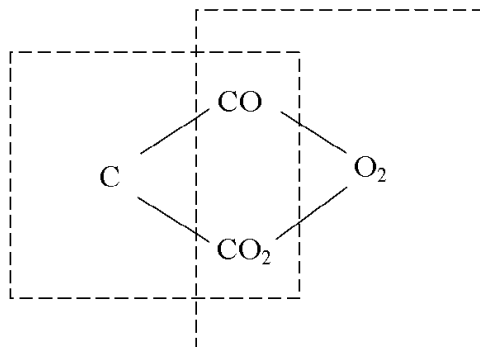
$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot a_c}; \quad \lg K_p = -\frac{9001}{T} + 9,28 \quad (2.2)$$

Для устойчивой формы углерода (графита) приняли  $a_c = 1$ .

Для расчета состава равновесной газовой фазы реакции (2.1) при заданных T и P составим систему уравнений:

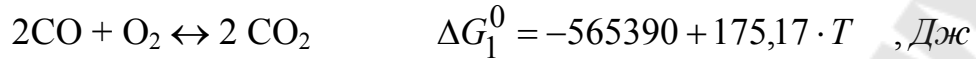
$$\begin{cases} \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = K_p = f(T) \\ P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = P \end{cases} \quad (2.3)$$

в сложной системе C-CO-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> сочетание превращений и равновесие реакций выражается схемой





Углерод однозначно задает в газовой фазе отношение  $P_{CO_2}/P_{CO}$  по реакции газификации (2.1). Это отношение устанавливает парциальное давление свободного кислорода по реакции



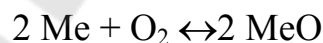
Кислородный потенциал такой газовой фазы можно рассчитать по уравнению:

$$\pi_{O_2}(z\phi) = RT \ln \left( P_{O_2} \right)_c = \Delta G_1^0 + 2RT \ln \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)_c \quad (2.4)$$

где  $\left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)_c$  - отношение равновесных парциальных давлений  $CO_2$  и  $CO$  в присутствии углерода, которое устанавливается по реакции газификации углерода;  $\Delta G_1^0$  - стандартное изменение энергии Гиббса реакции.

Окислительно-восстановительные свойства газовой фазы по отношению к металлам и их оксидам

Для термодинамического анализа металлургических процессов удобно сравнивать кислородные потенциалы газовых атмосфер и других кислородосодержащих систем. В реакциях образования оксидов с участием одного моля кислорода



стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G_{MeO}^0$

$$\Delta G_{MeO}^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}(MeO)} = RT \ln P_{O_2}(MeO) = \pi_{O_2}(MeO)$$

равно кислородному потенциалу оксида ( $\pi_{O_2}(MeO)$ ), если металл и  $MeO$  на образуют растворов, т.е.  $a_{Me}=1$ ;  $a_{MeO}=1$ .

Поэтому кислородные потенциалы газовых фаз можно сравнивать с кислородными потенциалами оксидов.

Если  $\pi_{O_2}(z\phi) = \pi_{O_2}(MeO)$ , то газовая фаза, металл и оксид находятся в равновесии.

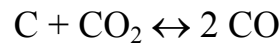
Если  $\pi_{O_2}(z\phi) > \pi_{O_2}(MeO)$ , то должно происходить окисление металла и образование оксида.

Если  $\pi_{O_2}(z\phi) < \pi_{O_2}(MeO)$ , то в этой системе должно происходить восстановление оксида и выделение металла.

В приложении к разделу 2 приведены температурные функции стандартных изменений энергии Гиббса образования оксидов некоторых металлов.

Задача 1. рассчитать равновесный состав газовой фазы (CO и CO<sub>2</sub>) в присутствии углерода и кислородный потенциал этой газовой фазы при T = 1000 К, P = 1 атм.

Решение. Для реакции газификации углерода (2.1)



при T = 1000 К

$$\Delta G^0 = 172130 - 177,46 \cdot T = 172130 - 177,46 \cdot 1000 = -5330 \quad , Дж$$

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-5330}{8,314 \cdot 1000}\right) = 1,90$$

Из системы уравнений (2.3)

$$\begin{cases} \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = K_p \\ P = P_{CO} + P_{CO_2} \end{cases}$$

после несложных преобразований получим квадратное уравнение относительно P<sub>CO</sub>

$$P_{CO}^2 + K_p \cdot P_{CO} - K_p \cdot P = 0$$

тогда

$$P_{CO} = -\frac{K_p P}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K_p P}{2}\right)^2 + K_p \cdot P}$$

и

$$P_{CO} = -\frac{1,90}{2} \pm \sqrt{0,95^2 + 1,90} = 0,724$$

$$P_{CO_2} = 1 - P_{CO} = 1 - 0,724 = 0,276$$

Равновесный состав газовой фазы:

$$P_{CO} = 0,724;$$

$$P_{CO_2} = 0,276 \text{ атм}$$

Кислородный потенциал газовой фазы в присутствии углерода рассчитываем по уравнению (2.4):

$$\begin{aligned} \pi_{o(зф)} &= \Delta G_1^0 + 2RT \ln \left( \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)_c = -565390 + 175,17 \cdot 1000 + \\ &+ 2 \cdot 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln \frac{0,276}{0,724} = -406260 \text{ Дж} \end{aligned}$$

Задача 2. Какими свойствами (окислительными или восстановительными) обладает газовая фаза из CO и CO<sub>2</sub> в присутствии углерода при T = 1000 К по отношению к железу и его оксидам?

Решение. Для ответа на вопрос нужно сравнить кислородные потенциалы газовой фазы и оксидов железа.

Из предыдущей задачи

$$\pi_{o(зф)} = -406260 \text{ Дж}$$

При T > 843 К самым прочным оксидом железа является закись железа. Сравним его кислородный потенциал с кислородным потенциалом газовой фазы.

Из приложения:

$$\begin{aligned} 2 \cdot 0,943 Fe_\alpha + O_2 &\leftrightarrow 2 Fe_{0,943} O \\ \Delta G^0 = \pi_{0(FeO)} &= -524420 + 127,03T; \quad 298 - 1184 \text{ К} \\ \pi_{0(FeO)} &= -524420 + 127,03 \cdot 1000 = -397390 \text{ Дж} \end{aligned}$$

Сравнение показывает, что

$$\pi_{o(зф)} < \pi_{o(FeO)}$$

Следовательно, газовая фаза является восстановительной по отношению к закиси железа. В этих условиях должно происходить восстановление FeO до железа.

Наглядным является сравнение парциального давления кислорода в газовой фазе с упругостью диссоциации оксида. По определению

$$\begin{aligned} \pi_0 &= PT \ln P_{O_2} \\ P_{O_2} &= 10^{\frac{\pi_0}{2,3RT}} \end{aligned}$$

или  
Тогда

$$P_{O_2(зф)} = 10^{\frac{-406260}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000}} = 0,62 \cdot 10^{-21} \text{ атм}$$

$$P_{O_2(FeO)} = 10^{\frac{-397390}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000}} = 0,82 \cdot 10^{-21} \text{ атм}$$

т.е.  $P_{O_2(зф)} < P_{O_2(FeO)}$  и кислород из оксида должен переходить в газовую фазу.

### Расчетное задание

Рассчитать равновесный состав газовой фазы (CO и CO<sub>2</sub>) в присутствии углерода и кислородный потенциал этой газовой фазы при P=1 атм для заданной температуры.

Какими свойствами обладает эта газовая фаза по отношению к металлам: Mg, Ca, Ti, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Si и их оксидам.

### Варианты заданий

T=1000 K			T=1100 K			T=1200 K		
Вариант	Металл	Оксид	Вариант	Металл	Оксид	Вариант	Металл	Оксид
1	Mg	MgO	16	Mg	MgO	31	Mg	MgO
2	Ca	CaO	17	Ca	CaO	32	Ca	CaO
3	Ti	TiO <sub>2</sub>	18	Ti	TiO <sub>2</sub>	33	Ti	TiO <sub>2</sub>
4	V	VO	19	V	VO	34	V	VO
5	Nb	NbO	20	Nb	NbO	35	Nb	NbO
6	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	Mo	MoO <sub>2</sub>	22	Mo	MoO <sub>2</sub>	37	Mo	MoO <sub>2</sub>
8	W	WO <sub>2</sub>	23	W	WO <sub>2</sub>	38	W	WO <sub>2</sub>
9	Mn	MnO	24	Mn	MnO	39	Mn	MnO
10	Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25	Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40	Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
11	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12	Fe	FeO	27	Fe	FeO	42	Fe	FeO
13	Co	CoO	28	Co	CoO	43	Co	CoO
14	Ni	NiO	29	Ni	NiO	44	Ni	NiO
15	Si	SiO <sub>2</sub>	30	Si	SiO <sub>2</sub>	45	Si	SiO <sub>2</sub>

### Контрольные вопросы:

1. Особенности горения с кислородом в присутствии избытка кислорода.
2. Условия, при которых происходит восстановление оксидов в газовой среде.
3. Условия, при которых происходит окисление в газовой среде (C, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>).
4. Связь энергии Гиббса с парциальным давлением кислорода.

Приложение к разделу 2

Изменение энергии Гиббса в реакциях образования оксидов из компонентов в стандартных состояниях, Дж/(моль O<sub>2</sub>)

Реакция	Т, К	$\Delta G^0 = A + B \cdot T, \frac{\text{Дж}}{\text{моль O}_2}$	
		A	B
2 Mg+ O <sub>2</sub> =2 MgO	298 – 923	-1201900	214,64
2 Mg <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 MgO	923 – 1376	-1217880	231,96
2 Mg <sub>г</sub> + O <sub>2</sub> =2 MgO	1376 – 3098	-1455200	404,43
2 Ca+ O <sub>2</sub> =2 CaO	298 – 1123	-1266100	205,35
2 Ca <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 CaO	1123 – 1765	-1282800	220,25
2 Ca <sub>г</sub> + O <sub>2</sub> =2 CaO	1765 – 2860	-1561970	378,40
2 Ti+ O <sub>2</sub> =2 TiO	1000 – 1950	-1021700	161,08
2 Ti <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 TiO	1950 – 2010	-1031200	166,02
2 Ti <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 TiO <sub>ж</sub>	2010 – 2550	-894450	102,09
Ti+ O <sub>2</sub> = TiO <sub>2</sub>	1000 – 1050	-938900	175,64
Ti <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> = TiO <sub>2</sub>	1950 – 2143	-951780	182,25
Ti <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> = TiO <sub>2ж</sub>	2143 – 3000	-884670	151,13
2 V+ O <sub>2</sub> =2 VO	298 – 2000	-830775	166,25
2 V+ O <sub>2</sub> =2 VO <sub>ж</sub>	2000 – 2185	-841000	167,00
2 V <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 VO <sub>ж</sub>	2185 – 3000	-829600	162,17
2 Nb+ O <sub>2</sub> =2 NbO	1000 – 2218	-803600	162,09
2 Nb+ O <sub>2</sub> =2 NbO <sub>ж</sub>	2218 – 2741	-674770	104,01
2 Nb <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 NbO <sub>ж</sub>	2741 – 4000	-712300	117,90
4/3 Cr+ O <sub>2</sub> =2/3 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	298 – 1000	-758220	174,84
	1000 – 2171	-754540	171,15
4/3 Cr <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2/3 Cr	2171 – 2938	-783520	184,37
Mo+ O <sub>2</sub> = MoO <sub>2</sub>	298 – 2500	-584040	170,50
Mo+ O <sub>2</sub> = MoO <sub>2ж</sub>	2500 – 2880	-545070	142,05
W+ O <sub>2</sub> = WO <sub>2</sub>	298 – 3000	-563500	165,59
2 Mn+ O <sub>2</sub> =2 MnO	298 – 1517	-769860	147,36
2 Mn <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 MnO	1517 – 2058	-813200	87,99
2 Mn <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 MnO	2058 – 2319	-704840	123,34
2 Mn <sub>г</sub> + O <sub>2</sub> =2 MnO	2319 – 3000	-1155450	318,49
2·0,94 Fe <sub>α</sub> + O <sub>2</sub> =2 Fe <sub>0,947</sub> O	298 – 1184	-524420	127,03
2·0,947 Fe <sub>γ</sub> + O <sub>2</sub> =2 Fe <sub>0,947</sub> O	1184 – 1650	-526010	128,37
2·0,947 Fe <sub>γ,δ</sub> + O <sub>2</sub> =2 Fe <sub>0,947</sub> O <sub>ж</sub>	1650 – 1809	-457560	86,86
2·0,947 Fe <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 Fe <sub>0,947</sub> O <sub>ж</sub>	1809 – 3000	-479650	99,08
3/2 Fe+ O <sub>2</sub> =1/2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	298 – 1809	-552430	153,55
3/2 Fe <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =1/2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1809 – 1870	-566260	161,19
3/2 Fe+ O <sub>2</sub> =1/2 Fe <sub>3</sub> O <sub>4ж</sub>	1870 – 3000	-499210	125,33
4/3 Fe+ O <sub>2</sub> =2/3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	298 – 1809	-542550	165,77
2 Co+ O <sub>2</sub> =2 CoO	298 – 1766	-474300	145,35
2 Co <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 CoO	1766 – 2100	-523420	171,54
2 Co <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 CoO <sub>ж</sub>	2100 – 3000	-506680	163,59
2 Ni+ O <sub>2</sub> =2 NiO	298 – 1726	-474130	171,13
2 Ni <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 NiO	1726 – 2263	-507520	190,46
2 Ni <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> =2 NiO <sub>ж</sub>	2263 – 3000	-420660	151,54
Si <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> = SiO <sub>2</sub>	1690 – 1996	-949070	198,74
Si <sub>ж</sub> + O <sub>2</sub> = SiO <sub>2ж</sub>	1996 – 2500	-93410	190,87

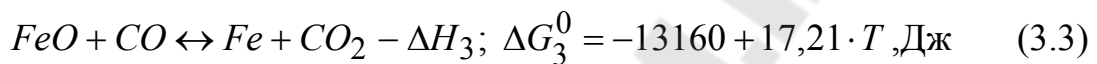
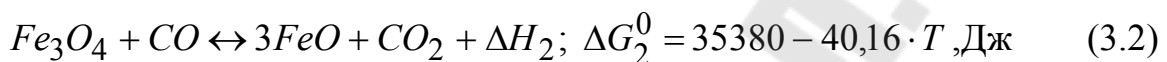
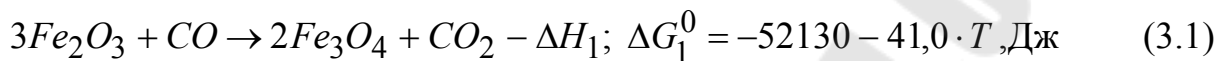
### 3. Термодинамические расчеты восстановительных процессов

#### Теория

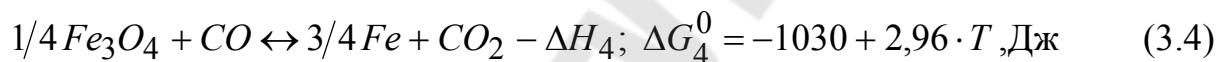
Восстановление оксидов железа окисью углерода и водородом.

По схеме Байкова А.А. осуществляется последовательное восстановление оксидов железа от высшего к низшему металлу. При температуре выше 570°C (843 К) в превращениях участвуют все оксиды железа.

Восстановление окисью углерода:



При температуре ниже 570°C происходит непосредственное восстановление  $Fe_3O_4$  до железа по реакции:



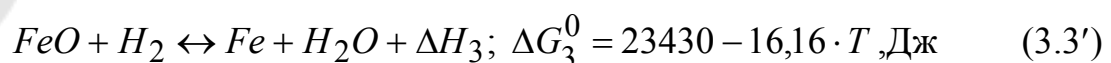
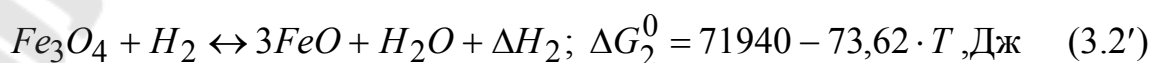
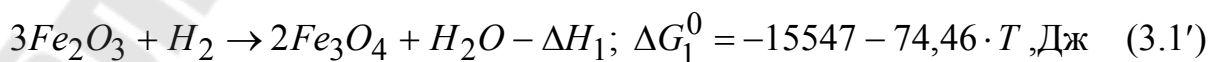
константы равновесия этих реакций выражают отношением равновесных парциальных давлений  $CO_2$  и  $CO$ :

$$K_{pi} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \quad (3.5)$$

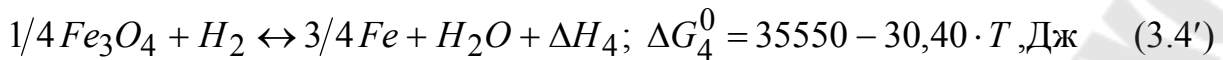
и вычисляют по уравнениям:

$$K_{pi} = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) \quad (3.6)$$

Реакции восстановления оксидов железа водородом и их термодинамические функции приведены ниже:



При температуре ниже 570°C не образуется закиси железа и протекает реакция:



Константы равновесия  $K_{p_i} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$  вычисляются по уравнениям

$$K_{p_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) \quad (3.7)$$

По правилу фаз (две твердые + газовая фаза):

$$C = K + 2 - \Phi = 3 + 2 - 3 = 2$$

то есть нужно задавать температуру и давление для определения равновесного состава газовой фазы. Общее давление равно сумме равновесных давлений газовых компонентов. Напишем систему уравнений

$$\begin{cases} K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = f(T) \\ P = P_{CO_2} + P_{CO} \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = f(T) \\ P = P_{H_2O} + P_{H_2} \end{cases} \quad (3.8)$$

Отсюда

$$P_{CO} = \frac{P}{1 + K_p} \quad \text{или} \quad P_{H_2} = \frac{P}{1 + K_p} \quad (3.9)$$

Соответственно

$$\{\%CO\} = \frac{P_{CO}}{P} \cdot 100\% \quad \{\%H_2\} = \frac{P_{H_2}}{P} \cdot 100\% \quad (3.10)$$

$$\{\%CO_2\} = 100 - \{\%CO\} \quad \{\%H_2O\} = 100 - \{\%H_2\} \quad (3.11)$$

Задача. Рассчитать равновесные составы газовой фазы в реакциях восстановления оксидов железа водородом при температуре 1200°C, P=1атм.

Решение. При t=1200°C по реакциям (3.1'-3.3') восстановления оксидов железа водородом:

$$\Delta G_1^0 = -15547 - 74,46 \cdot 1473 = -125227 \text{ Дж};$$

$$K_{p1} = \exp\left(-\frac{-125227}{8,31 \cdot 1473}\right) = 27735$$

$$\Delta G_2^0 = 71940 - 73,62 \cdot 1473 = -36502 \text{ Дж};$$

$$K_{p2} = \exp\left(-\frac{-36502}{8,31 \cdot 1473}\right) = 19,73$$

$$\Delta G_3^0 = 23430 - 16,16 \cdot 1473 = -373,68 \text{ Дж};$$

$$K_{p3} = \exp\left(-\frac{-373,68}{8,31 \cdot 1473}\right) = 1,03$$

По уравнениям (3.9-3.11):

для реакции (3.1'):  $P_{H_2} = \frac{P}{(1 + 27775)} = 0,000036 \cdot P$

$$\{\%H_2\} = 0,0036\%; \quad \{\%H_2O\} = 99,9964\%$$

для реакции (3.2'):  $P_{H_2} = \frac{P}{(1 + 19,73)} = 0,048 \cdot P$

$$\{\%H_2\} = 4,8\%; \quad \{\%H_2O\} = 95,2\%$$

для реакции (3.3'):  $P_{H_2} = \frac{P}{(1 + 1,03)} = 0,493 \cdot P$

$$\{\%H_2\} = 49,3\%; \quad \{\%H_2O\} = 50,7\%$$



### Расчетное задание

Определить равновесные составы газовых фаз реакций восстановления оксидов железа окисью углерода и водородом при заданной температуре. Результаты расчетов сравнить с точками на равновесных кривых оксидов железа с газовыми фазами CO-CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (рис. 1, 2).

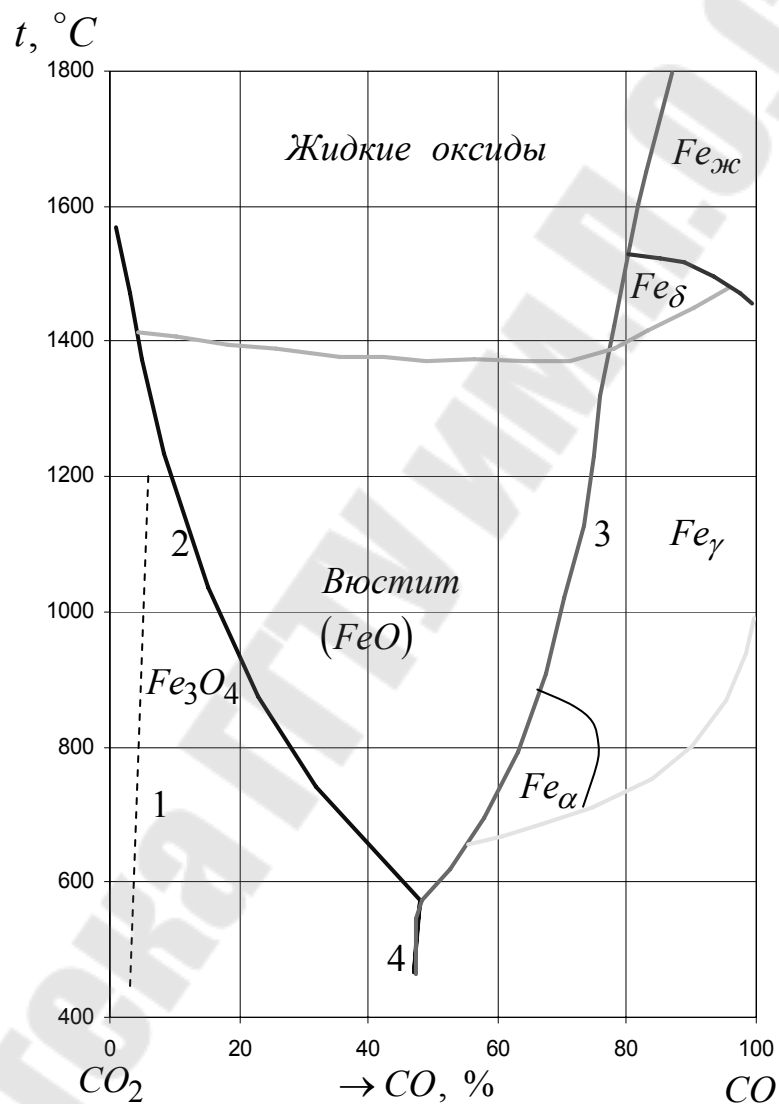


Рис. 1. Равновесие оксидов железа с газовой фазой CO – CO<sub>2</sub>

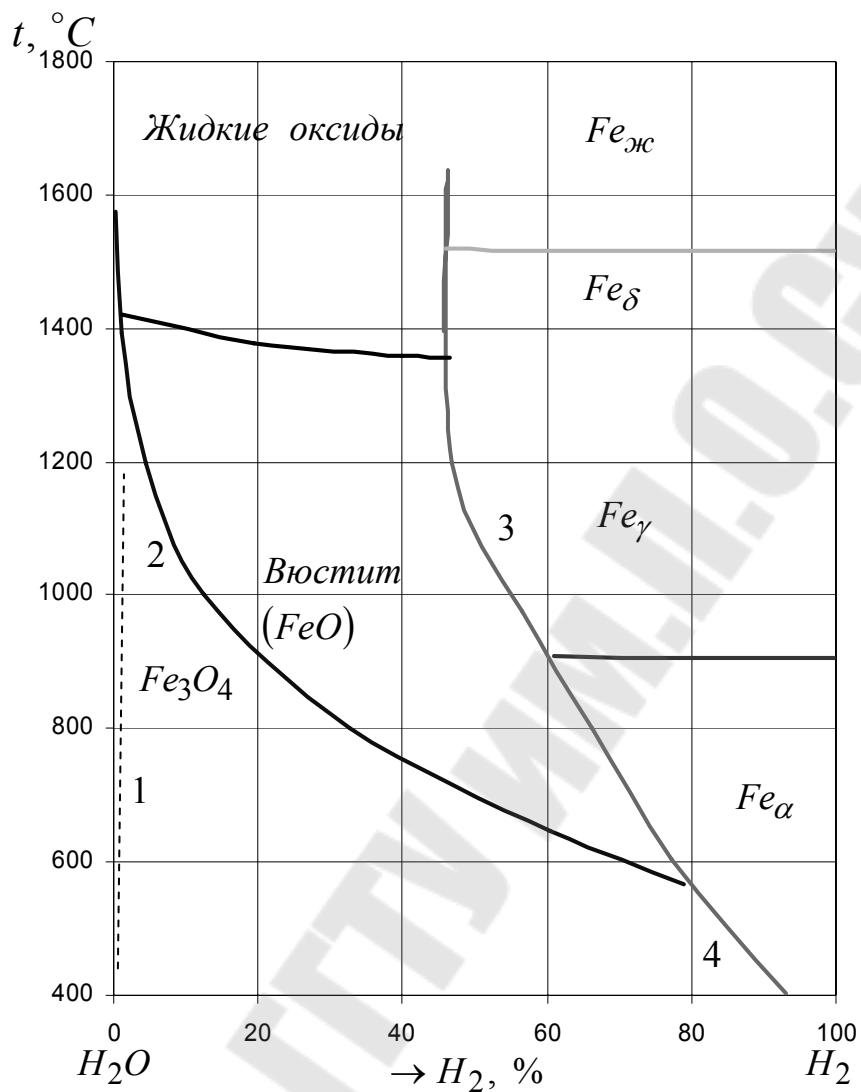


Рис. 2. Равновесие оксидов железа с газовой фазой  $H_2 - H_2O$

Варианты задания

№ варианта	$t^{\circ}C$	№ варианта	$t^{\circ}C$	№ варианта	$t^{\circ}C$
1	570	14	840	27	1100
2	600	15	860	28	1120
3	620	16	880	29	1140
4	640	17	900	30	1160
5	660	18	920	31	1180
6	680	19	940	32	1200
7	700	20	960	33	1220
8	720	21	980	34	1240
9	740	22	1000	35	1260
10	760	23	1020	36	1280
11	780	24	1040	37	1300
12	800	25	1060	38	1320
13	820	26	1080	39	1340

## 4. Термодинамические расчеты металлургических реакций

### 4.1. Основы теории

Главные и весьма важные задачи, которые решаются с помощью химической термодинамики, это – предсказание возможности и направления протекания тех или иных процессов или реакций, а также расчеты пределов их протекания.

В основе предсказания и расчетов лежат первый и второй законы термодинамики. Для закрытой системы уравнения законов имеют вид

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdv \quad (4.1)$$

$$dS \geq \delta Q/T \quad (4.2)$$

Смысл приведенных выражений следующий: (4.1) – тепло, подводимое к системе  $\delta Q$  расходуется на увеличение внутренней энергии системы  $dU$  и совершение некоторой работы  $\delta W$ , равной при действии сил только внешнего давления  $pdv$ ; (4.2) – в самопроизвольных процессах изменение энтропии системы  $dS$  больше отношения  $\delta Q/T$ , при равновесии равно  $\delta Q/T$ .

Из (4.1) и (4.2) получается объединённая формула первого и второго законов

$$dU - TdS + pdv \leq 0 \quad (4.3)$$

При  $T=\text{const}$ ,  $p=\text{const}$  знак дифференциала можно вынести за скобку

$$d(U - TS + pv)_{T,P} \leq 0 \quad (4.4)$$

Далее введено обозначение

$$G = U - TS + pv \equiv H - TS \quad (4.5)$$

$G$  – функция, экстенсивное свойство системы, имеющее размерность энергии, называется энергия Гиббса. Из (4.4) следует

$$dG_{T,P} \leq 0,$$

или для конечных самопроизвольных изменений системы

$$\Delta G_{T,P} \leq 0 \quad (4.6)$$

По физическому смыслу  $\Delta G_{T,p}$  - мера наибольшей полезной работы  $W$ , которую система способна совершить при равновесном процессе в условиях постоянства  $T$  и  $p$ .

С учетом физического смысла и уравнения состояния идеального газа  $pV = RT$  изобарный потенциал при изменении давления или концентрации газа от  $P_1$  до  $P_2$  можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta G = W = \int v dp = \int RT/p dp = RT \ln p_2/p_1 \quad (4.7)$$

Для нормального, стандартного давления  $p_1 = 1$  атм

$$\Delta G^0 = RT \ln p \quad \text{Дж/моль} \quad (4.8)$$

Из (4.8) вытекает связь между изобарным потенциалом и константой равновесия реакции  $K$ , которая в простейшем случае равна обратной равновесной концентрации или обратному парциальному давлению  $1/p$ :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -1914T \ln K \quad \text{Дж/моль} \quad (4.9)$$

Для реакции  $\alpha A + bB = cC + dD$  при реагировании чистых веществ, например газов, константа равновесия определяется выражением

$$K_p = p_C^c \cdot p_D^d / p_A^a \cdot p_B^b \quad (4.10)$$

При реагировании веществ связанных в растворе, концентрации в выражении константы заменяются активностями, учитывающими изменение способности веществ к реагированию в растворе по сравнению с чистыми веществами:

$$K_a = a_C^c \cdot a_D^d / a_A^a \cdot a_B^b \quad (4.11)$$

Приведенные теоретические положения позволяют сформулировать основные правила термодинамического анализа.

1. Для анализируемого процесса нужно рассчитать величину  $\Delta G$ .
2. Если  $\Delta G > 0$ , прямой процесс не возможен; если  $\Delta G = 0$ , процесс находится в равновесии; если  $\Delta G < 0$ , процесс может протекать в прямом направлении.
3. Величина  $\Delta G$  характеризует отклонения от равновесия, когда процесс прекращается и, следовательно, определяет пределы протекания процесса.

Для вычисления изобарного потенциала реакций с участием чистых веществ из (4.5) получается энтропийная формула

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (4.12)$$

$\Delta H_T^0, \Delta S_T^0$  вычисляются как соответствующие разности суммы для продуктов и реагентов реакции.

В качестве первого приближения в расчетах  $\Delta G_T^0$  пренебрегают зависимостью  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  от температуры:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0; \\ \Delta H_{298}^0 &= \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{\text{реаг}}^0; \\ \Delta S_{298}^0 &= \sum \Delta S_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta S_{\text{реаг}}^0 \end{aligned} \quad (4.13)$$

В точных расчетах величины энтальпии и энтропии реакций вычисляются на основе выражений

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \sum L_{\text{прод}} - \sum L_{\text{реаг}} + \sum \Delta H; \\ \Delta S_T^0 &= \Delta S_{298}^0 + \sum L/T_{\text{прод}} - \sum L/T_{\text{реаг}} + \sum \Delta S, \end{aligned} \quad (4.14)$$

где  $L$  тепловые эффекты превращений участников реакции;  $\Delta H, \Delta S$  - изменения энтальпии и энтропии реакции в связи с изменением температуры.

Так как при превращении любого участника реакции функции зависимости  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от температуры изменяются, то расчеты  $\Delta G_T^0$  приходится выполнять последовательно для интервалов температур  $298 \div T_2; T_2 \div T_3$ ; и т.д., где 298 – исходная нормальная температура,  $T_2$  - температура первого превращения какого-либо участника реакции;  $T_3$  - температура второго превращения и т.д.

Расчеты  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для каждого температурного интервала выполняются на основе формулы Кирхгофа

$$\Delta H = \int \Delta c_p dT; \quad \Delta S = \int (\Delta c_p / T) dT, \quad (4.15)$$

Температурные функции теплоемкости  $\Delta c_p$ , имеют вид

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b \cdot 10^{-3} T + \Delta c' \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (4.16)$$

где  $\Delta a = \sum a_{\text{прод}} - \sum a_{\text{реаг}}$ ,  $\Delta b$  и  $\Delta c'$  рассчитываются также.

Интегрирование (4.15) с учетом (4.16) дает расчетные формулы для  $\Delta H$  и  $\Delta S$ :

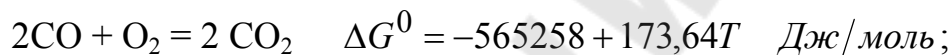
$$\Delta H = \Delta a(T_2 - T_1) + \Delta b \cdot 10^{-3} \cdot (T_2^2 - T_1^2)/2 + \Delta c' \cdot 10^5 (T_2 - T_1)/(T_1 \cdot T_2); \quad (4.17)$$

$$\Delta S = \Delta a(\ln T_2 - \ln T_1) + \Delta b \cdot 10^{-3} \cdot (T_2 - T_1) + \Delta c' \cdot 10^5 (T_2^2 - T_1^2)/(2T_1^2 \cdot T_2^2) \quad (4.18)$$

## 4.2. Задание

Рассчитать для реакции  $\text{MeO} + \text{CO} = \text{Me} + \text{CO}_2$ :

- 1) расход газа на 1 кг металла, м<sup>3</sup>, кг;
- 2) энтальпии, энтропии, изобарные потенциалы для интервалов, температур из справочных таблиц 4.6 и 4.7;
- 3) константы равновесия и равновесные составы для крайних температур каждого температурного интервала;
- 4) с помощью закона Гесса и известных реакций



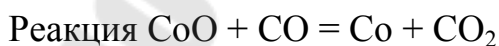
потенциалов реакции окисления  $2\text{Me} + \text{O}_2 = 2\text{MeO}$  и прямого восстановления  $\text{MeO} + \text{C} = \text{Me} + \text{CO}$ ;

- 5) кислородный потенциал реакции для крайних значений каждого температурного интервала.

Построить график зависимости изобарных потенциалов реакции от температуры.

## 4.3. Пример расчетов

### 4.3.1. Данные для расчета



Молекулярные массы Co – 59, O – 16, C – 12.

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}, \quad \Delta G^0 = -19,14 \text{ тгК} \quad \text{Дж/моль}.$$

Таблица 4.1

Энтальпии, энтропии и тепловые эффекты фазовых переходов веществ

Вещество	Агрегатное состояние	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , кДж/моль	$T_{пр}$ , К	$L_{пр}$ , кДж/моль	$T_{пл}$ , К	$L_{пл}$ , кДж/моль
Со	К	0	30,1±0,4	713, 1393	0,06 0,07	1765	16,3±0,4
СоО	К	239,2±2,0	53,0±0,4	1258	-	2078	50,3
СО	Г	110,7±0,2	197,8±0,9	-	-	-	-
СО <sub>2</sub>	Г	394,1±0,1	214,0±0,04	-	-	-	-

Примечание: в справочнике характеристики даны в калориях, в таблице они пересчитаны в джоули.

Таблица 4.2

Коэффициенты зависимости от температуры [2]

Вещество	Агрегатное состояние	$c_p = a + b \cdot 10^3 T + c' \cdot 10^5 T^{-2}$			Температурный интервал
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c'</i>	
α - Со	К	19,86	16,76	-	298-713 ф
β - Со	К	13,83	24,55	-	713-1393 ф
γ - Со	К	40,22	-	-	1393-1765 п
Со	Ж	40,56	-	-	> 1765
СоС	К	48,35	8,55	1,7	298-1865
СО <sub>2</sub>	Г	44,20	9,05	-0,55	298-3500
СО	Г	28,45	4,11	-0,47	298-2500

Примечание: коэффициенты уравнений теплоемкостей пересчитаны из калорий в джоули.

#### 4.3.2. Расчет расхода газа

Расход газа при нормальной температуре  $T=298$  К определяется из уравнения реакции. На 1 моль восстановленного металла расходуется 1 моль газа.

59кгСо – 28кгСО или 22,4 м<sup>3</sup> СО;

1кгСо – 28/59СО = 0,47кгСО = 0,38 м<sup>3</sup>СО.

При повышении температуры до 1865 К газ расширяется и его расход в м<sup>3</sup> увеличивается. Для расчета расхода используется уравнение состояния идеального газа. Для одного моля газа

$$pV = RT, p = 1 \text{ атм}, R = 0,082 \text{ м}^3 \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

$$V = RT/p = 0,082 \cdot 1865 = 153,2 \text{ м}^3.$$

На 1 кг металла расходуется  $153,2/59 = 2,61 \text{ м}^3$ .

#### 4.3.3. Расчет энтальпий, энтропий и изобарных потенциалов

В соответствии с уравнениями (4.13)

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{Co}^0 + \Delta H_{CO_2}^0 - \Delta H_{CoO}^0 - \Delta H_{CO}^0 =$$

$$= 0 - 394,1 + 239,2 + 110,7 = -44,2 \text{ кДж/моль} = -44200 \text{ Дж/моль}$$

Такое количество тепла выделится при восстановлении 1 моля кобальта. При восстановлении 1 кг кобальта выделится

$$\Delta H_{298}^0 / M_{Co} = -44200 / 59 = -749 \text{ Дж/кг} \text{ тепла.}$$

Соответственно для энтропии реакции

$$\Delta S_{298}^0 = 30,1 + 214,0 - 53,0 - 197,8 = -6,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$$

Расчеты  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  для характерных температур выполнены на основе уравнений (14÷18) с учетом параметров при каждом фазовом превращении каждого компонента системы.

Как видно из табл. 4.2, фазовые превращения имеют место при 713, 1393, 1765 К. Соответственно определены расчетные интервалы температур:

$$T_2 - T_1 = 713 - 298;$$

$$\Delta a = 19,86 + 44,20 - 48,35 - 28,45 = -12,74;$$

$$\Delta b = (16,76 + 9,05 - 8,55 - 4,11) \cdot 10^{-3} = 13,15 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = (0 - 8,55 + 047 - 1,7) \cdot 10^5 = -9,78 \cdot 10^5;$$

$$\Delta H = -12,74(713 - 298) + 13,5(713^2 - 298^2) \cdot 10^{-3} / 2 -$$

$$- 9,78 \cdot 10^5 (713 - 298) / (298 \cdot 713) = -5287 + 2759 - 1910 = -4439 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S = -12,74(\ln 713 - \ln 298) + 13,5 \cdot 10^{-3} (713 - 298) -$$

$$- 9,78 \cdot 10^5 (713^2 - 298^2) / (2 \cdot 713^2 \cdot 298^2) =$$

$$= -11,1 + 5,6 - 0,5 = -6,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$$



$$\begin{aligned}
T_2 - T_1 &= 1393 - 713; \\
\Delta a &= 13,83 + 44,20 - 48,35 - 28,45 = -18,77; \\
\Delta b &= (24,55 + 9,05 - 8,55 - 4,11) \cdot 10^{-3} = 20,94 \cdot 10^{-3}; \\
\Delta c &= -9,78 \cdot 10^5; \\
\Delta H &= -18,77(1393 - 713) + 20,94(1393^2 - 713^2) \cdot 10^{-3} / 2 - \\
&- 9,78 \cdot 10^5(1393 - 713) / (713 \cdot 1393) = -12764 + 14994 - 670 = 1560 \text{ Дж / моль}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S &= -18,77(\ln 1393 - \ln 713) + 20,94 \cdot 10^{-3}(1393 - 713) - \\
&- 9,78 \cdot 10^5(1393^2 - 713^2) / (2 \cdot 713^2 \cdot 1393^2) = \\
&= -12,6 + 14,2 - 0,1 = 1,5 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{град)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_2 - T_1 &= 1765 - 1393; \\
\Delta a &= 40,22 + 44,20 - 48,35 - 28,45 = 7,62; \\
\Delta b &= (0 + 9,05 - 8,55 - 4,11) \cdot 10^{-3} = -3,61 \cdot 10^{-3}; \\
\Delta c &= -9,78 \cdot 10^5; \\
\Delta H &= 7,62(1765 - 1393) - 3,61(1765^2 - 1393^2) \cdot 10^{-3} / 2 - \\
&- 9,78 \cdot 10^5(1765 - 1393) / (1393 \cdot 1765) = 2835 - 2120 - 148 = 567 \text{ Дж / моль}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S &= 7,62(\ln 1765 - \ln 1393) - 3,61 \cdot 10^{-3}(1765 - 1393) - \\
&- 9,78 \cdot 10^5(1765^2 - 1393^2) / (2 \cdot 1765^2 \cdot 1393^2) = \\
&= -1,8 - 1,3 - 0,1 = 0,4 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{град)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_2 - T_1 &= 1865 - 1765; \\
\Delta a &= 40,56 + 44,20 - 48,35 - 28,45 = 7,96; \\
\Delta b &= -3,61 \cdot 10^{-3}; \\
\Delta c &= -9,78 \cdot 10^5; \\
\Delta H &= 7,96(1865 - 1765) - 3,61(1865^2 - 1765^2) \cdot 10^{-3} / 2 - \\
&- 9,78 \cdot 10^5(1865 - 1765) / (1765 \cdot 1865) = 796 - 655 - 30 = 111 \text{ Дж / моль} \\
\Delta S &= 7,96(\ln 1865 - \ln 1765) - 3,61 \cdot 10^{-3}(1865 - 1765) - \\
&- 9,78 \cdot 10^5(1865^2 - 1765^2) / (2 \cdot 1865^2 \cdot 1765^2) = \\
&= 0,5 - 0,4 - 0,2 = 0,1 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{град)}
\end{aligned}$$

Окончательные расчеты выполнены в табл. 4.3

Таблица 4.3

Расчет энтальпии, энтропии и изобарных потенциалов реакции  
для различных температур

Температура, К	Модификация реагентов	$\Delta H, L$ Дж/моль	$\Delta H_T^0$ , Дж/моль	$\Delta S \cdot L/T$ , Дж моль · град	$\Delta S_T^0$ , Дж моль · град	$\Delta G_T^0$ , Дж/моль
298	$\alpha\text{Co}$	-	- 44200	-	- 6,7	- 42203
713	$\alpha\text{Co}$	- 4439	- 48639	- 6,0	- 12,7	- 39584
713	$\beta\text{Co}$	60	- 48579	0,1	- 12,6	- 39595
1393	$\beta\text{Co}$	1560	- 4719	1,5	- 11,1	- 31557
1393	$\gamma\text{Co}$	70	- 46949	0,1	- 11,0	- 31626
1765	$\gamma\text{Co}$	567	- 46382	0,4	- 10,6	- 27673
1765	$\text{Co}_{\text{ж}}$	16300	- 30082	9,2	- 1,4	- 27611
1865	$\text{Co}_{\text{ж}}$	111	- 29981	0,1	- 1,3	- 27556

На основе данных таблицы 4.3 по значениям нижних температур соответствующих интервалов составлена таблица 4.4 уравнений изобарных потенциалов реакций.

Таблица 4.4

Температурный интервал	Уравнения реакции	Уравнения изобарных потенциалов, Дж/моль
298 - 713	$\text{CoO} + \text{CO} = \text{Co} + \text{CO}_2$	- 44200 + 6,7 T
713 - 1393	$\text{CoO} + \text{CO} = \text{Co} + \text{CO}_2$	- 48579 + 12,6 T
1393 - 1765	$\text{CoO} + \text{CO} = \text{Co} + \text{CO}_2$	- 46949 + 11 T
1765 - 1865	$\text{CoO} + \text{CO} = \text{Co}_{\text{ж}} + \text{CO}_2$	- 30082 + 1,4 T

Из табл. 4.3 и 4.4 видно, что окись углерода может восстанавливать кобальт из окислов, причем восстановительная способность окиси углерода с ростом температуры падает.

$$\Delta G = -RT \lg K = -19,14T \lg K$$

#### 4.3.4. Расчет констант равновесия и равновесных составов газовой фазы

Большая величина  $K_p$  свидетельствует о большой полноте протекания реакции. Полнота протекания реакции быстро уменьшается с ростом температуры и при 1765 К равновесная газовая фаза уже состоит из 13 % CO и 87 % CO<sub>2</sub>.

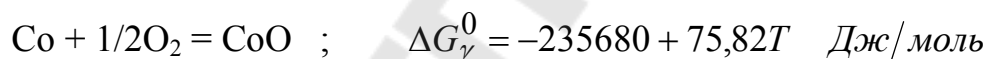
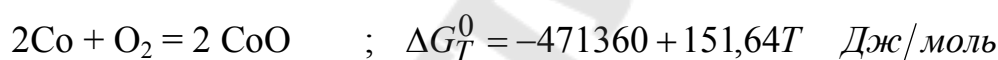
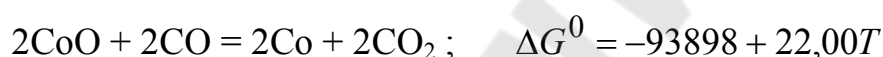
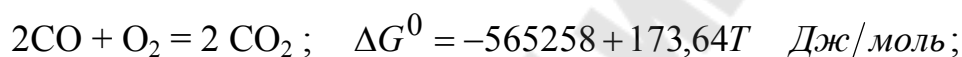
Таблица 4.5

Константы равновесия реакции и равновесные составы газовой фазы

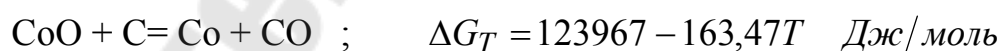
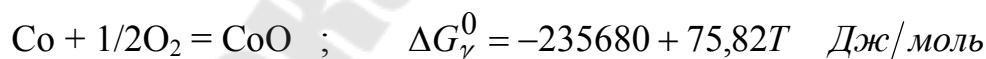
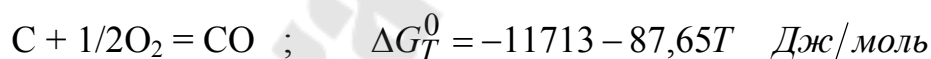
Температурный интервал	Уравнение, $\lg K_p$	$\lg K_p$	$K_p$	$P_{CO}$ , атм	$P_{CO_2}$ , атм
298 - 713	$2309/T - 0,35$	7,40	$2,51 \cdot 10^7$	$0,40 \cdot 10^{-7}$	1,0
713 - 1393	$2538/T - 0,66$	2,90	$7,91 \cdot 10^2$	$0,13 \cdot 10^{-2}$	1,0
1393 - 1765	$2453/T - 0,57$	1,19	$1,55 \cdot 10$	$0,61 \cdot 10^{-1}$	0,94
1765 - 1865	$1572/T - 0,07$	0,82	6,61	0,13	0,87

#### 4.3.5. Расчет изобарных потенциалов окисления и прямого восстановления кобальта

Расчёт уравнения изобарного потенциала реакции  $2Co + O_2 = 2CoO$  выполнен на основе закона Гесса



Аналогичным образом выполнен расчет изобарного потенциала реакции прямого восстановления кобальта

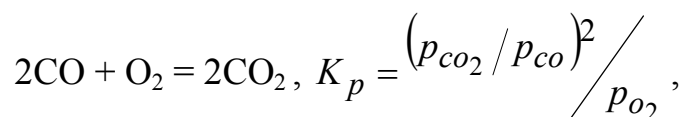


Температура равновесия или начала прямого восстановления найдена из условия  $\Delta G_T^0 = 0$

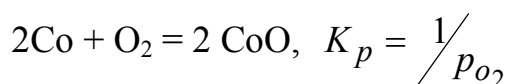
$$123967 - 163,47T = 0; \quad T = 758 \text{ K}$$

#### 4.3.6. Расчет кислородного потенциала

Кислородный потенциал определяется равновесной концентрацией кислорода,  $\pi_0 = RT \ln p_{O_2}$  в рассчитываемой реакции определенная, одна и та же концентрация кислорода соответствует определённому отношению  $p_{CO_2}/p_{CO}$  и  $\Delta G^0$  в соответствии с реакциями



$$p_{O_2} = \frac{(p_{CO_2}/p_{CO})^2}{K_p}, \pi_0 = RT \ln p_{O_2} = 2RT \ln(p_{CO_2}/p_{CO}) + \Delta G_{CO_2}^0,$$



$$p_{O_2} = \frac{1}{K_p}, \pi_0 = RT \ln p_{O_2} = -RT \ln K_p + \Delta G_{CoO}^0.$$

В таблице 4.6 с помощью закона Гесса рассчитаны изобарные и кислородные потенциалы.

Таблица 4.6

Кислородные потенциалы реакций

Температура	Реакция	$\Delta G_{CoO}^0$ , Дж / моль	$\pi_0$ , Дж / моль
298	$2\alpha Co + O_2 = 2CoO$	- 476858 + 160,24 T	- 429106
713	$2\beta Co + O_2 = 2CoO$	- 468100 + 149,44 T	- 361549
1393	$2\gamma Co + O_2 = 2CoO$	- 471360 + 151,64 T	- 260125
1765	$2Co_{ж} + O_2 = 2CoO$	- 505094 + 170,84 T	- 203561

Из таблицы видно, что для реакции восстановления кобальта характерны низкие величины кислородного потенциала, что и способствует протеканию реакции.

#### 4.3.7. График зависимости изобарных потенциалов от температуры

График представлен на рис. 4.1. Он характеризует полноту восстановления кобальта в зависимости от температуры. На графике также представлены изобарные потенциалы реакций окисления кобальта и углерода. Разные углы наклона соответствующих линий обуславливают прямое восстановление кобальта. Температура начала прямого восстановления соответствует на графике точке пересечения линий изобарных потенциалов кобальта и углерода. Линия изобарного потенциала окисления кобальта одновременно характеризует кислородный потенциал.

### Контрольные вопросы

1. Задачи, решаемые термодинамикой.
2. Уравнение и физический смысл I-го закона термодинамики.
3. Уравнение и физический смысл 2-го закона термодинамики.
4. Объединенная формула первого и второго законов термодинамики.
5. Понятие об изобарно-изотермическом потенциале.
6. Изменение изобарного потенциала в самопроизвольных процессах.
7. Связь между изобарным потенциалом и концентрацией вещества.
8. Связь между изобарным потенциалом и константой равновесия.
9. Анализ процессов и реакций с помощью изобарного потенциала.
10. Способы расчета изобарного потенциала.
11. Расчет энтальпии как функции температуры.
12. Расчет энтропии как функции температуры.

### Литература

1. Курс лекций по теории металлургических процессов.
2. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1975, 416 с.

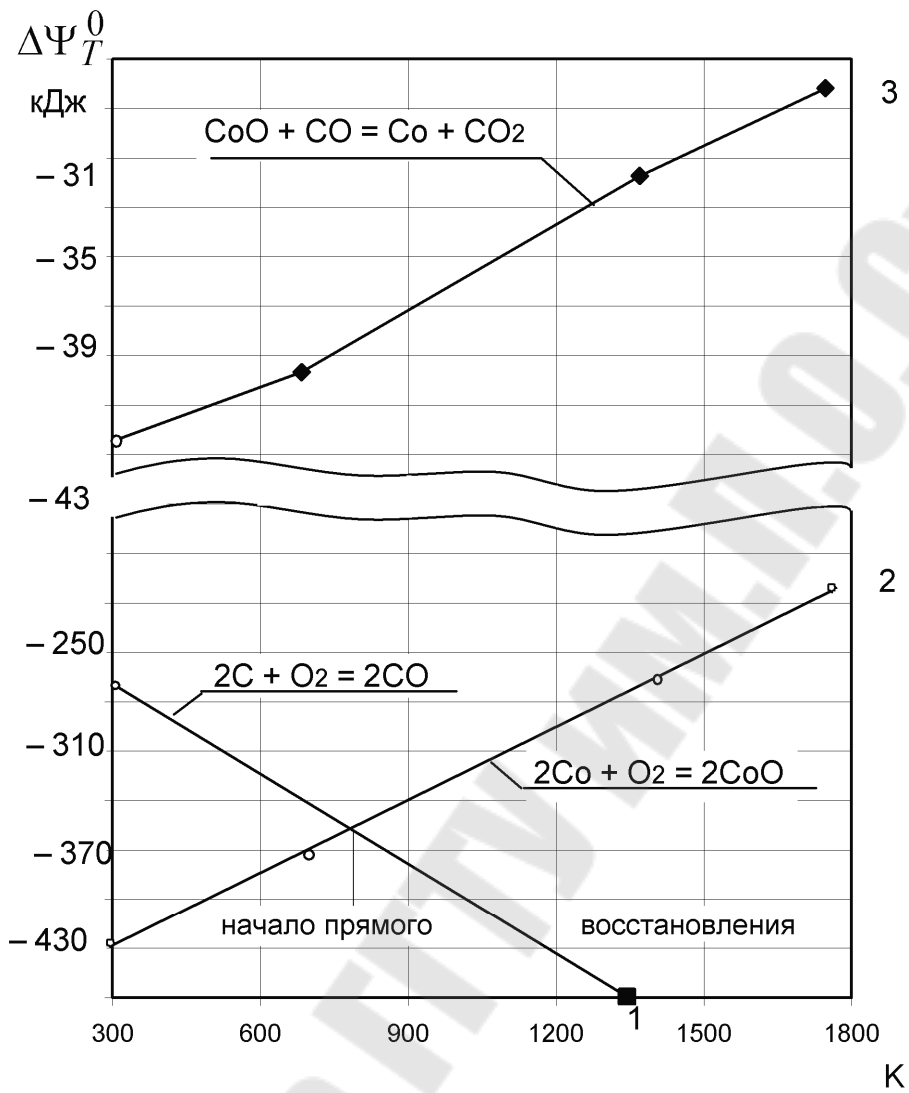


Рис. 4.1. График зависимости изобарных потенциалов реакций от температуры.

Таблица 4.7

Энтальпии, энтропии, температуры и тепловые эффекты фазовых превращений

№ п/п	Символ элемента	Название элемента	Агрегатное состояние	$\Delta H_{298}^0$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta S^0$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T_{\text{пр}},$ К	$L_{\text{пр}},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T_{\text{пл}},$ К	$L_{\text{пл}},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Ba BaO	Барий Оксид Ba	К К	0 - 556,6	64,9 70,3	648 –	0,60 –	983 2550	7,9 59,3
2	Ca CaO	Кальций Оксид Ca	К К	0 - 635,1	41,6 39,7	737 –	1,00 –	1124 2580	13,3 71,9
3	Ce Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Церий Оксид Ce	К К	0 - 1819,7	69,5 151,6	1003 –	2,90 –	1077 2415	5,2 83,7
4	Dy Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Диспрозий Оксид Dy	К К	0 - 1863,2	74,8 149,8	1657 1590	3,90 0,90	1773 2664	10,8 (20)
5	Eu Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Европий Оксид Eu	К К	0 - 1630,1	78,5 140,2	503 895	0,04 0,69	1099 2275	8,4 (20)
6	Fe FeO	Железо Оксид Fe	К К	0 - 263,7	27,2 58,8	1033 –	5,10 –	1539 1693	13,8 24,8
7	Gd Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гадолиний Оксид Gd	К К	0 - 256,1	51,8 54,8	1533 –	3,9 –	1585 2668	10,8 (20)
8	Ho Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гольмий Оксид Ho	К К	0 - 1814,2	75,3 158,2	1701 –	4,7 –	1753 2669	12,3 (20)
9	La La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Лантан Оксид La	К К	0 - 1919,2	56,7 127,7	583 1141 2313 2483	0,4 3,2	1193 2593	6,2 (20)
10	Mn MnO	Марганец Оксид Mn	К К	0 - 384,2	31,8 60,25	980 1410 –	2,2 2,4 –	1517 1785	14,9 (25,0)
11	Na Na <sub>2</sub> O	Натрий Оксид Na	К К	0 - 430,6	51,4 71,1	– 1023 1243	– 1,8 11,2	371 1450	2,6 47,7
12	Nb NbO <sub>2</sub>	Ниобий Оксид Nb	К К	0 - 799,7	36,6 44,7	– 1090	– 30,2	2773 2353	26,8 54,4
13	Nd Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ниодим Оксид Nd	К К	0 - 1814,4	73,5 156,1	1136 1395	2,9 0,6	1293 2173	7,2 92,1
14	Ni NiO	Никель Оксид Ni	К К	0 - 240,4	29,7 38,2	631 565	0,6	1726 2263	18,0 17,6
15	Pr PrO <sub>2</sub>	Празеодим Оксид Pr	К К	0 - 953,8	73,5 80,1	1071 760	3,1 1,6	1208 3456	6,9 (20)
16	Sc Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Скандий Оксид Sc	К К	0 - 1915,8	18,9 77,3	1608 –	3,8 –	1812 2743	17,6 23,0
17	Si	Кремний	К	0	18,9	–	–	1696	46,4

	SiO <sub>2</sub>	Оксид Si	К	- 911,4	42,8	515	1,3	2001	7,8
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18	Sm	Самарий	К	0	69,8	1190	2,1	1345	2,1
	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Оксид Sm	К	- 1822,4	151,7	1195	0,7	2623	(20)
19	Tb	Тербий	К	0	74,8	1560	5,0	1641	9,2
	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Оксид Tb	К	- 1871,5	157,5	–	–	2565	(20)
20	Ti	Титан	К	0	30,7	1155	4,2	1938	18,9
	TiO <sub>2</sub>	Оксид Ti	К	- 521,6	51,2	1264	3,4	2023	13,0
21	Tm	Тулий	К	0	74,7	–	–	1873	18,0
	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Оксид Tm	К	- 1895,9	144,6	1680	1,1	2665	(20)
22	U	Уран	К	0	52,9	941	2,9	1403	12,6
	U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Оксид U	К	–	–	1048	4,8	–	–
			К	1089,1	78,1	–	–	1450	25,3
23	V	Ванадий	К	0	29,4	–	–	2173	17,6
	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Оксид V	К	- 1436,4	102,9	1345	2,05	1970	27,2
24	W	Вольфрам	К	0	32,8	–	–	3683	35,0
	WO <sub>3</sub>	Оксид W	К	- 846,0	73,2	1050	0,355	1470	17,5
25	Yb	Иттербий	К	0	60,1	–	–	1097	6,8
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Оксид Yb	К	-1820,4	133,6	553	0,1	2684	(20)
						1033	1,8		
						1365	0,5		



Таблица 4.8

Коэффициенты уравнений теплоемкости, Дж/моль·град

№ п/п	Вещество	Состояние	a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>-5</sup>	Температура
1	αBa	К	22,51	13,27	–	298 – 648
	βBa	К	10,92	28,81	–	648 – 998
	Ba	Ж	31,5	–	–	998 – 1125
	BaO	К	53,51	4,37	- 8,333	298 – 1270
2	αCa	К	22,30	13,99	–	273 – 737
	βCa	К	6,3	32,51	10,5	737 – 1123
	Ca	Ж	30,24	–	–	1123 – 1756
	CaO	К	49,81	4,54	6,97	298 – 1177
3	αCe	К	23,73	9,66	–	298 – 1033
	βCe	К	38,01	–	–	1033 – 1077
	Ce	Ж	39,27	–	–	1077 – 1400
	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	146,12	–	- 27,3	298 – 1500
4	αDy	К	31,5	- 15,96	–	273 – 1657
	βDy	К	28,14	–	–	1657 – 1682
	Dy	Ж	51,49	–	–	1682 – 2000
	αDy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	123,27	13,27	- 8,48	298 – 1590
	βDy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	144,52	–	–	1590 – 2000
5	αEu	К	24,641	8,61	–	298 – 503
	βEu	К	40,66	- 39,73	–	503 – 1090
	Eu	Ж	38,26	–	–	1090 – 1400
	αEu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	134,32	15,79	- 17,35	218 – 895
	βEu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	132,72	15,79	–	895 – 1800
6	α Fe	К	17,56	24,86	–	273 – 1033
	β Fe	К	37,8	–	–	1033 – 1185
	γ Fe	К	7,73	19,57	–	1185 – 1667
	δ Fe	К	44,1	–	–	1667 – 1809
	Fe	Ж	41,03	1,68	–	1809 – 3000
	FeO	К	52,0	6,8	- 1,6	298 – 1650
	FeO	Ж	68,46	–	–	1650 – 3600
7	Gd	К	17,35	13,78	13,36	273 – 1533
	β Gd	К	28,27	–	–	1533 – 1585
	Gd	Ж	37,63	–	–	1585 – 2000
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	114,87	14,53	- 10,71	298 – 1800
8	α Ho	К	21,97	22,51	–	298 – 1701
	β Ho	К	28,14	–	–	1701 – 1743
	Ho	Ж	44,18	–	–	1743 – 1800
	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	117,39	13,94	- 4,2	298 – 1800
9	α La	К	26,531	4,2	–	300 – 583
	β La	К	19,49	13,61	–	583 – 1141
	γ La	К	39,69	–	–	1141 – 1193
	La	Ж	34,48	–	–	1193 – 1600
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	К	120,96	13,78	- 14,7	300 – 1800

1	2	3	4	5	6	7
10	$\alpha$ Mn	K	23,957	14,2	- 1,575	289 – 991
	$\beta$ Mn	K	34,99	2,77	–	991 – 1373
	$\gamma$ Mn	K	44,94	–	–	1373 – 1409
	$\delta$ Mn	K	47,46	–	–	1409 – 1517
	Mn	Ж	46,2	–	–	1517 – 2282
	MnO	K	46,66	8,15	- 3,7	289 – 1800
11	Na	K	41,698	- 117,73	–	300 – 371
	Na	Ж	37,594	- 19,219	–	371 – 1100
	$\alpha$ Na <sub>2</sub> O	K	58,3	35,91	–	300 – 1023
	$\beta$ Na <sub>2</sub> O	K	148,76	- 235,24	–	1023 – 1243
	Na <sub>2</sub> O	Ж	105,0	–	–	1400
12	Nb	K	23,772	4,03	–	298 – 743
	$\alpha$ NbO <sub>2</sub>	K	49,14	40,15	- 3,02	298 – 1090
	$\beta$ NbO <sub>2</sub>	K	93,24	–	–	1090 – 1200
	$\gamma$ NbO <sub>2</sub>	K	83,37	–	–	1200 – 2270
	Nb	Ж	33,6	–	–	2743 – 3500
	NbO <sub>2</sub>	Ж	84,0	–	–	2370 – 3500
13	$\alpha$ Nd	K	25,54	2,94	–	273 – 1135
	$\beta$ Nd	K	44,77	–	–	1135 – 1297
	Nd	Ж	48,97	–	–	1297 – 1500
	$\alpha$ Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	116,34	29,74	- 12,18	298 – 1395
	$\beta$ Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	156,24	–	–	1395 – 1800
14	$\alpha$ Ni	K	32,76	1,97	- 5,607	298 – 631
	$\beta$ Ni	K	29,82	4,2	- 9,37	631 – 1728
	Ni	Ж	39,06	–	–	1728 – 2200
	$\alpha$ NiO	K	- 20,96	157,84	16,34	298 – 535
	$\beta$ NiO	K	58,3	–	–	525 – 585
	$\gamma$ NiO	K	46,96	8,48	–	585 – 1800
15	$\alpha$ Pr	K	24,19	6,97	–	298 – 1071
	$\beta$ Pr	K	38,6	–	–	1071 – 1208
	Pr	Ж	43,13	–	–	1208 – 1400
	$\alpha$ PrO <sub>2</sub>	K	57,88	40,07	- 4,28	298 – 760
	$\beta$ PrO <sub>2</sub>	K	48,13	51,58	–	760 – 1350
16	$\alpha$ Sc	K	25,49	–	–	298 – 1608
	$\beta$ Sc	K	42,88	–	–	1608 – 1812
	Sc	Ж	33,6	–	–	1812 – 3105
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	117,94	10,5	- 23,52	298 – 2000
17	Si	K	24,02	2,48	- 4,16	298 – 1688
	Si	Ж	27,3	–	–	1688 – 3552
	SiO <sub>2</sub>	K	17,98	130,45	–	298 – 515
	SiO <sub>2</sub>	K	60,48	8,57	–	515 – 2001
	SiO <sub>2</sub>	Ж	86,1	–	–	2001
18	$\alpha$ Sm	K	42,34	–	- 13,57	278 – 1190
	$\beta$ Sm	K	47,12	–	–	1190 – 1345
	Sm	Ж	58,8	–	–	1345 – 1500
	$\alpha$ Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	126,38	20,66	- 18,9	298 – 1195
	$\beta$ Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	154,98	–	–	1195 – 2000

1	2	3	4	5	6	7
19	$\alpha$ Tb	K	26,25	2,839	–	273 – 1560
	$\beta$ Tb	K	28,27	–	–	1560 – 1630
	Tb	Ж	47,17	–	–	1630 – 2000
	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	118,23	24,36	- 5,71	298 – 1800
20	$\alpha$ Ti	K	22,18	10,08	–	298 – 1155
	$\beta$ Ti	K	18,23	9,24	–	1155 – 1941
	Ti	Ж	35,7	–	–	1941 – 3558
	$\alpha$ TiO <sub>2</sub>	K	44,39	15,12	- 7,81	298 – 1264
	$\beta$ TiO <sub>2</sub>	K	49,81	12,6	–	1264 – 2023
21	Tm	K	25,62	5,552	–	298 – 1818
	Tm	Ж	41,54	–	–	1818 – 1900
	$\alpha$ Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	130,49	- 3,33	- 15,41	298 – 1680
	$\beta$ Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	134,15	–	–	1680 – 1900
22	$\alpha$ U	K	- 17,4867	113,618	14,2225	298 – 941
	$\beta$ U	K	50,65	–	–	941 – 1048
	$\gamma$ U	K	43,01	–	–	1048 – 1403
	U	Ж	48,09	–	–	1403 – 2500
	U <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	77,39	8,488	- 14,297	298 – 1500
23	V	K	20,58	10,84	0,84	298 – 2193
	V	Ж	48,93	–	–	2193 – 2700
	$\alpha$ V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	K	125,62	–	–	298 – 345
	$\beta$ V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	K	149,94	14,28	- 33,14	345 – 1818
	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ж	214,2	–	–	1818 – 2390
24	W	K	19,74	6,3	–	298 – 3653
	W	Ж	42,0	–	–	3653 – 5000
	WO <sub>3</sub>	K	89,29	14,2	- 18,56	298 – 1050
	WO <sub>3</sub>	K	87,32	11,55	–	1050 – 1746
	WO <sub>3</sub>	Ж	132,3	–	–	1746 – 4000
25	$\alpha$ Yb	K	11,59	64,68	–	273 – 553
	$\beta$ Yb	K	12,218	37,8	–	553 – 1033
	$\gamma$ Yb	K	36,25	–	–	1033 – 1098
	Yb	Ж	36,92	–	–	1098 – 1300
	$\alpha$ Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	134,36	–	- 17,35	298 – 1365
	$\beta$ Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	134,9	–	–	1365 – 1800

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
1. Образование и термическая диссоциация воды и углекислого газа.....	4
2. Состав и свойства газовой фазы в присутствии углерода .....	8
3. Термодинамические расчеты восстановительных процессов .....	14
4. Термодинамические расчеты металлургических реакций.....	19

# **ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАВКИ. ТЕОРИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**Пособие  
по выполнению контрольных работ  
для студентов специальности 1-36 02 01  
«Машины и технология литейного производства»  
дневной и заочной форм обучения**

Автор-составитель: **Каржов** Дмитрий Николаевич

Подписано в печать 25.04.06.

Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.

Цифровая печать. Усл. печ. л. 2,09. Уч.-изд. л. 2,04.

Изд. № 115.

E-mail: [ic@gstu.gomel.by](mailto:ic@gstu.gomel.by)

<http://www.gstu.gomel.by>

Отпечатано на МФУ XEROX WorkCentre 35 DADF  
с макета оригинала авторского для внутреннего использования.

Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П.О. Сухого».

246746, г. Гомель, пр. Октября, 48.