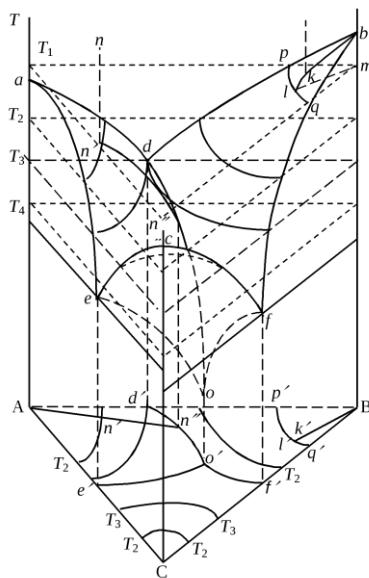


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова

Расчет фазовых равновесий в гетерогенной силикатной системе

Методические указания к выполнению курсовой работы
по дисциплинам «Физическая химия тугоплавких неметаллических
и силикатных материалов», «Физическая химия силикатов»
для студентов направления 18.03.01 – Химическая технология



Белгород
2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Белгородский государственный технологический университет им.
В.Г. Шухова
Кафедра технологии стекла и керамики

Утверждено
научно-методическим советом
университета

**Расчет фазовых равновесий
в гетерогенной силикатной системе**

Методические указания к выполнению курсовой работы
по дисциплинам «Физическая химия тугоплавких неметаллических
и силикатных материалов», «Физическая химия силикатов»
для студентов направления 18.03.01 – Химическая технология

Белгород
2017

УДК 541.123

ББК 24.5

Р50

Составитель канд. техн. наук, доц. Н. П. Бушуева

Рецензент канд. техн. наук, доц. В. М. Коновалов

Р50 Расчет фазовых равновесий в гетерогенной силикатной системе: методические указания к выполнению курсовой работы по дисциплинам «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», «Физическая химия силикатов» для студентов направления 18.03.01 – Химическая технология / сост. Н.П. Бушуева. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. – 30 с.

Методические указания содержат требования, предъявляемые к выполнению работы, образец творческой части курсовой работы, приведены необходимые формулы, применяемые при расчетах, копии диаграмм состояния трехкомпонентных систем, имеющих значение в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, которые необходимо использовать при выполнении работы.

Методические указания предназначены для студентов всех форм обучения направления 18.03.01 – Химическая технология.

Данное издание публикуется в авторской редакции.

УДК 541.1 23

ББК 24.5

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г.Шухова, 2017

Оглавление

1. Требования к выполнению курсовой работы.....	4
2. Содержание курсовой работы.....	6
2.1. Пример задания.....	6
2.2. Введение.....	7
2.3. Описание трехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	7
2.4. Определение расположения точки исходного состава расплава на диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	8
2.5. Определение последовательности фазовых превращений в изучаемой системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	8
2.6. Схема фазовых превращений при охлаждении расплава.....	10
2.7. Количественные расчеты.....	10
2.7.1. Определение температуры, при которой количество расплава будет равно 90%	10
2.7.2. Определение составов и соотношения равновесных фаз при температуре, когда появляется третья фаза нового состава.....	10
2.7.3. Определение температуры, при которой соотношение количества расплава к количеству кристаллов равно 1:2.....	11
2.7.4. Определение составов и соотношения равновесных фаз в момент достижения конечной температуры кристаллизации, но до начала процесса	11
2.7.5. Определение состава продукта полной кристаллизации.....	12
2.8. Термодинамический расчет или расчет свойств стекла.....	12
3. Некоторые темы курсовой работы	17
Приложения	
Приложение 1. Образец титульного листа.....	24
Приложение 2. Диаграммы состояния силикатных систем.....	25
Библиографический список.....	29

1. Требования к выполнению курсовой работы

Курс «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», а также «Физическая химия силикатов» является одним из самых основных теоретических основ для изучения силикатных технологий: химической технологии вяжущих материалов, химической технологии стекла и стеклокристаллических материалов, химической технологии керамики и огнеупоров. Благодаря теоретическим и экспериментальным исследованиям в области физической химии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов и физической химии силикатов, были созданы в последние годы новые материалы, обладающие особыми свойствами. Это высокопрочные, сверхогнеупорные, термостойкие, износостойкие материалы, часто работающие в экстремальных условиях.

Цель курса – познакомить студентов с теоретическими основами технологических процессов, протекающих при синтезе тугоплавких неметаллических и силикатных материалов; с закономерностями химических и физико-химических процессов в силикатных системах; подготовить студентов к изучению специальных энерго- и ресурсосберегающих технологий, а также научить их понимать механизмы физико-химических процессов, управлять ими, активно вмешиваясь в технологические режимы с целью интенсификации, использовать последние достижения науки и техники.

В объём учебной работы по этой дисциплине входит:

- лекционный курс в соответствии с рабочей программой, разработанной с учетом государственного образовательного стандарта; изучение курса осуществляется в соответствии с учебной программой по рекомендуемой литературе и с использованием научно-технической литературы по специальности, материалов обзорных лекций и консультаций преподавателя;

- выполнение лабораторных работ, их защита;

- практические занятия направлены на решение задач по определению фазовых равновесий, скорости физико-химических процессов синтеза силикатных материалов, расчета свойств стекол;

- самостоятельная работа включает решение задач с применением диаграмм состояния двух- и трехкомпонентных систем, расчетами свойств стекол, кинетических закономерностей при взаимодействии веществ в твердой фазе и при спекании материалов, а также выполнение курсовой работы;

- сдача экзамена.

Лекционные курсы по дисциплинам «Физическая химия тугоплавких

неметаллических и силикатных материалов» и «Физическая химия силикатов» включают разделы:

- кристаллическое состояние вещества, кристаллохимия силикатов: химическая связь в силикатах; энергия химической связи и кристаллической решетки вещества;
- строение и свойства силикатов и других тугоплавких соединений в различных агрегатных состояниях (кристаллическом, стеклообразном, жидком, высокодисперсном);
- физико-химические процессы, протекающие при синтезе и эксплуатации силикатных и других тугоплавких материалов;
- фазовые равновесия и диаграммы состояния гетерогенных систем.

Курсовая работа выполняется на тему «Расчет фазовых равновесий в гетерогенной силикатной системе» (используется конкретная реальная система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ или $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, или $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, или $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, детальное изучение которых предусмотрено при изложении курса). Пояснительная записка содержит разделы: введение, краткое описание системы, определение расположения точки исходного состава, описание последовательности изменений фазовых равновесий при охлаждении расплава исходного состава, количественные расчеты по диаграмме состояния, термодинамический расчет или расчет свойств стекол по химическому составу.

Курсовая работа должна быть аккуратно, четко и ясно оформлена, для замечаний рецензента нужно оставлять широкие поля с правой стороны.

К выполнению курсовой работы следует приступить после того, как будет обстоятельно изучены основы учения фазовых равновесий в гетерогенных системах, элементы строения диаграмм состояния и правила работы с ними, а также конкретно рассматриваемая реальная диаграмма состояния силикатной системы. При описании конкретной реальной системы нужно использовать рекомендуемую литературу [1-7], при этом описать подробно все соединения, присутствующие в системе, с указанием состава, температуры и характера плавления, строения кристаллической решетки, наличие полиморфизма, изоморфизма. В конце этого раздела указывают практическое значение изучаемой системы, приводят области составов, на основе которых могут быть получены силикатные материалы. Переписывание текста с учебников не допускается.

Диаграмма состояния изучаемой системы выполняется в увеличенном виде формата А4, на которой должны быть представлены все построения с указанием и обозначением конкретных точек.

Последовательность фазовых изменений, наблюдаемых при охлаждении расплава, описывается последовательно и подробно, с использованием правил работы с трехкомпонентными диаграммами

состояния [8]. В конце описания представить схему фазовых превращений с указанием конкретных температур.

Количественные расчеты выполняются с подробным объяснением, применяя правило рычага [8, 9].

Термодинамический расчет выполняется по традиционной методике, либо рассчитывается тепловой эффект реакции, либо вероятность образования соединений, либо оценивается устойчивость соединений в заданных условиях [9,10]. Расчет свойств стекол по химическому составу осуществляется по методу А.А. Аппена [11].

В конце работы необходимо представить список используемой литературы в соответствии с требованиями ГОСТ.

Номер варианта или тема курсовой работы дается преподавателем. После выполнения и рецензирования работы осуществляется ее защита.

Курсовая работа, выполненная не по своему варианту (не по своей теме), не рецензируется и не засчитывается.

2. Содержание курсовой работы

Вначале пояснительной записки дается задание с указанием всех пунктов. Приведем пример задания и образец его выполнения.

2.1. Пример задания

Точка исходного состава расплава находится на изотерме 2200 °С в поле первичной кристаллизации оксида кальция (CaO) в фазовом элементарном треугольнике Δ CaO-3CaO·SiO₂-3CaO·Al₂O₃.

Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ состав исходного расплава.

Выполнить работу по диаграмме состояния:

1. Описать трехкомпонентную систему;
2. Определить расположение точки исходного состава расплава на диаграмме состояния трехкомпонентной системы CaO-Al₂O₃-SiO₂;
3. Определить последовательность фазовых превращений в изучаемой системе CaO-Al₂O₃-SiO₂;
4. Дать схему изменений фазовых равновесий.
5. Выполнить количественные расчеты:
 - 5.1. Определить температуру, при которой количество расплава будет равно 90%. Указать его состав и состав равновесной твердой фазы.
 - 5.2. Определить составы и соотношение равновесных фаз при

температуре, когда по пути кристаллизации появляется третья фаза нового состава.

5.3. Определить температуру, при которой количество расплава будет относиться к количеству кристаллов как 1:2 (33,3:66,7).

5.4. Определить составы и соотношение равновесных фаз в момент достижения конечной температуры кристаллизации, но до начала процесса.

5.5. Определить состав продукта полной кристаллизации (когда количество расплава равно 0%).

6. Термодинамический расчет.

Определить и сравнить вероятность образования $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при температуре $t=1600\text{K}$, используя термодинамический расчет.

(Выделенным шрифтом указано индивидуальное задание, невыделенным – пункты задания для всех вариантов).

2.2. Введение

В введении предлагается указать значение любой диаграммы состояния: объяснить, что с ее помощью можно определить, какие проблемы, связанные с получением разнообразных веществ с различным сочетанием свойств, можно решить.

2.3. Описание трехкомпонентной системы $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$

При описании конкретной реальной системы нужно использовать рекомендуемую литературу [1-7], при этом описать подробно все соединения, присутствующие в системе, с указанием температуры и характера плавления, строения кристаллической решетки, наличие полиморфизма, изоморфизма. Описание соединений начинать следует с компонентов, слагающих систему, затем подробно описать бинарные и тройные соединения. В конце этого раздела указывают практическое значение изучаемой системы, приводят области составов, на основе которых могут быть получены силикатные материалы.

Следующей страницей приводится увеличенная диаграмма состояния системы $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$ (или диаграмма состояния другой системы, в соответствии с заданием), на которой выполняются все построения с обозначением конкретных точек составов расплавов и стрелочками обозначается путь изменения состава жидкой фазы при охлаждении расплава (или при нагревании смеси).

2.4. Определение расположения точки исходного состава расплава на диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Поскольку точка исходного состава расплава находится на изотерме 2200 °C в поле первичной кристаллизации оксида кальция (CaO) в фазовом элементарном треугольнике $\Delta \text{CaO}-3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, находим этот фазовый элементарный треугольник $\Delta \text{CaO}-3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, в нем поле первичной кристаллизации CaO и на изотерме 2200°C ставим точку *I* – точку исходного состава расплава.

Состав исходного расплава в точке *I* следующий:

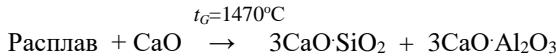
75% CaO , 16% Al_2O_3 , 9% SiO_2 .

2.5. Определение последовательности фазовых превращений в изучаемой системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Так как точка исходного расплава находится в поле кристаллизации CaO на изотерме 2200 °C, это означает, что температура начала кристаллизации равна 2200 °C и при этой температуре появляются кристаллы оксида кальция CaO (следы).

Так как точка исходного расплава находится в элементарном фазовом треугольнике $\Delta 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-\text{CaO}-3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, это означает, что конечными продуктами кристаллизации будут эти три соединения $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, CaO, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, а конечной точкой кристаллизации будет та тройная точка, где сходятся поля кристаллизации этих трех соединений. В данном случае этой точкой будет точка *G*. Температура в этой точке равна $t_G=1470^\circ\text{C}$, то есть температура конца кристаллизации равна $t_G=1470^\circ\text{C}$. Эта точка *G* будет точкой двойного подъема, поскольку к ней падают температуры по двум пограничным кривым, сходящимся в этой точке (кривые $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-\text{CaO}$; $\text{CaO}-3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), а по пограничной кривой $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ от нее (направление падения температуры по пограничной кривой определяет точку ее пересечения с соответствующей соединительной линией; а если они не пересекаются, то нужно продолжить либо пограничную кривую, либо соединительную линию, определить точку пересечения, от которой будет падать температура). В этой точке *G* при охлаждении системы или отнятии теплоты протекает химическая реакция взаимодействия расплава с кристаллами того соединения, от поля которого отходит единственная пограничная кривая с падающей от точки *G* температурой (взаимодействует CaO), а образуются кристаллы тех двух соединений, поля которых разделяет эта пограничная

кривая – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.



Равновесие в этой точке G изменяется следующим образом: расплав полностью расходуется, исчезает и кристаллизация заканчивается.

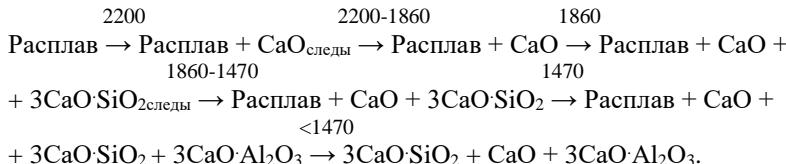
Возвращаемся к точке исходного состава расплава, точке I . При температуре $t_H=2200$ °C начинается кристаллизация расплава и первыми выделяются кристаллы оксида кальция CaO (следы). После появления единичных кристаллов CaO начинает изменяться состав жидкой фазы. Первичный путь его изменения определяется продолжением соединительной линии, соединяющей точку исходного состава расплава I с точкой состава кристаллизующейся фазы – CaO до пересечения с первой пограничной кривой $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ –CaO. Получаем точку A , температура в этой точке равна $t_A=1860$ °C. Следовательно состав расплава будет изменяться от точки I до точки A , а температурном интервале от $t_H=2200$ до $t_A=1860$ °C кристаллизуются кристаллы CaO. При температуре $t_A=1860$ °C появляются кристаллы трехкальциевого силиката $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (следы) – третья фаза нового состава.

Попав на пограничную кривую CaO– $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ определяем ее характер. К данной пограничной кривой относится соединительная линия, соединяющая составы соединений $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и CaO. Теперь проводим к этой пограничной кривой касательные, которые до точки L не пересекают, а от точки L до точки G пересекают рассматриваемую соединительную линию. Значит, она до точки L носит инконгруэнтный, а от точки L до точки G конгруэнтный характер. Поскольку точка A лежит на конгруэнтном участке пограничной кривой, то и дальнейший путь кристаллизации пойдет в сторону понижения температуры по этой кривой в тройную точку двойного подъема G . Следовательно, от температуры $t_A=1860$ °C до $t_G=1470$ °C на конгруэнтном участке пограничной кривой будет протекать физический процесс совместной кристаллизации трехкальциевого силиката и оксида кальция ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и CaO), а состав расплава будет изменяться от точки A до точки G .

Как только температура достигнет $t_G=1470$ °C (точка G) расплав полностью расходуется на химическую реакцию (описанную в начале) и кристаллизация закончится.

При дальнейшем понижении температуры будет происходить охлаждение образовавшихся кристаллов $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, CaO и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

2.6. Схема фазовых превращений при охлаждении расплава



2.7. Количественные расчеты

2.7.1. Определение температуры, при которой количество расплава будет равно 90%

При температуре $t_H=2200$ °С, соответствующей точке исходного состава расплава, количество расплава равно 100%. Содержание расплава уменьшается по пути кристаллизации в сторону понижения температуры сначала до точки $t_A=1860$ °С. В этом температурном интервале кристаллизуется оксид кальция CaO. Предполагаем, что количество расплава равное 90% будет от $t_H=2200$ до $t_A=1860$ °С, где в равновесии две фазы: расплав и кристаллы CaO. Поэтому, применяя правило рычага, измеряем отрезок от точки CaO до точки H (именно он отвечает за количество расплава в этом температурном интервале), он равен 56 мм, составляем пропорцию:

$$56 \cdot 100/x = 90, \text{ отсюда находим } x.$$

$$x = 56 \cdot 100 / 90 = 62 \text{ MM.}$$

Откладываем 62 мм от точки CaO через точку I по пути кристаллизации, получаем точку $Ч$.

Температура $t_q \approx 2165^{\circ}\text{C}$, при которой количество расплава равно 90%.

Состав кристаллической фазы – это кристаллы оксида кальция CaO .
Состав расплава: 72% CaO ; 18% Al_2O_3 ; 10% SiO_2 .

2.7.2. Определение составов и соотношения равновесных фаз при температуре, когда появляется третья фаза нового состава

Третья фаза нового состава появится при температуре точки A $t_A=1860$ °C. В равновесии находятся расплав, кристаллы CaO и следы $3\text{CaO}\text{SiO}_2$, количество которого равно 0.

Состав расплава: 63% CaO; 23% Al₂O₃; 14% SiO₂.

Количество расплава и кристаллов CaO определяется по правилу рычага следующим образом:

$$\text{для расплава} - \text{CaO-}I / \text{CaO-}A \times 100 = 56 \times 100 / 91 = 61,4\%;$$

для кристаллов – $IA \times 100 / \text{CaO-}A = 100 - 41,57 = 38,6\%$.

2.7.3. Определение температуры, при которой соотношение количества расплава к количеству кристаллов равно 1:2

При температуре $t_A=1860$ °C количество расплава равно 61,4 % (определенено в п. 2.7.2), что больше чем 33,3%. Следовательно соотношение ж.ф.:тв.ф.=1:2 будет при более низкой температуре. Определим количество расплава при температуре $t_G=1470$ °C, соответствующей точке G , в момент достижения, до начала химической реакции. В равновесии находятся расплав состава этой точки G , кристаллы CaO и 3CaO·SiO₂. Чтобы определить их количество, нужно сделать построение: соединить точку исходного расплава (т. I) с точкой состава равновесной жидкой фазы при этой температуре (т. G) и продолжить до пересечения с соединительной линией, соединяющей составы равновесных кристаллических фаз (3CaO·SiO₂–CaO), получим точку O .

Рассчитываем:

$$\text{количество расплава} = OI/OG \cdot 100 = 45/92 \cdot 100 = 48,9\%.$$

Это больше, чем 33,3 %. При этой температуре $t_G=1470$ °C расплав полностью расходуется на химическую реакцию и исчезает. Следовательно, соотношение расплава к количеству выделившихся кристаллов равного 1:2 будет при температуре $t_G=1470$ °C, но не на начало химической реакции и не на момент ее завершения, когда расплав полностью расходуется и исчезает, а в течение некоторого времени ее протекания.

2.7.4. Определение составов и соотношения равновесных фаз в момент достижения конечной температуры кристаллизации, но до начала процесса

Это при температуре соответствующей точке двойного подъема, равной $t_G=1470$ °C.

В момент достижения, до начала химической реакции равновесии находятся расплав состава этой точки G , кристаллы CaO и 3CaO·SiO₂.

Количество расплава определено в пункте 2.7.3 ($OI/OG \cdot 100 = 45/92 \cdot 100 = 48,9\%$), следовательно, суммарное количество кристаллов 3CaO·SiO₂ и CaO определить можно следующим образом:

Количество кристаллов = 100% – количество расплава = 100 – 48,9 = = 51,1% или $\Sigma(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaO}) = GI/OG \cdot 100 = 47/92 \cdot 100 = 51,1\%$

количество CaO = $O - 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 / 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \Sigma(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{CaO}) = 58/74 \cdot 51,1 = 40,05\%$;

количество 3CaO·SiO₂ = $\text{CaO} - O / 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \Sigma(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{CaO}) = 116/74 \cdot 51,1 = 11,05$.

Состав расплава: 56% CaO; 34% Al₂O₃; 10% SiO₂.

2.7.5. Определение состава продукта полной кристаллизации

Продукт кристаллизации содержит кристаллы $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, CaO , $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Расположение точки исходного расплава (точки I) в элементарном фазовом треугольнике $\Delta 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{--CaO--}3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ определяет состав продукта полной кристаллизации и количественное соотношение кристаллов. Для этого на одну из сторон этого треугольника (в данном случае выбираем сторону $\text{CaO--}3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) проводим через точку I прямые, параллельные двум другим сторонам этого треугольника ($\text{CaO--}3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), получаем точки M и H .

Расчет:

$$\text{количество CaO} = H - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 100 = \\ = 37/105 \cdot 100 = 35,24\%;$$

$$\text{количество } 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 = M - \text{CaO} / 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot 100 = \\ = 43/105 \cdot 100 = 40,95\%;$$

$$\text{количество } 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 = 100\% - \Sigma(\% \text{ CaO} + \% 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3) = \\ = 100 - 35,24 - 40,95 = 23,81\%.$$

Продукт кристаллизации содержит 23,81% трехкальциевого силиката $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 40,95% трехкальциевого алюмината $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и 35,24% оксида кальция CaO .

2.8. Термодинамический расчет (или расчет свойств стекла)

Определить и сравнить вероятность образования $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при температуре $t=1600\text{K}$, используя термодинамический расчет.

Запишем уравнения реакций образования $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$:



Таблица 1
Термодинамические константы, необходимые для расчета

Формула простых веществ и соединений	Теплота образования $-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	Свободная энергия Гиббса $-\Delta G_{298}^\circ$, кДж/моль	$C_p=f(T)$, Дж/моль·К		
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$
CaO	635,85	604,46	48,85	4,53	6,53
SiO ₂ (α-кварц)	911,58	857,08	46,96	31,32	11,3
Al ₂ O ₃ (корунд)	1670,63	1577,28	114,82	12,81	35,4
$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	2969,76	2785,65	208,67	36,08	42,49
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	3558,10	3441,82	260,70	19,17	50,11

Для реакции: $3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$:

1. Определим энталпию реакции при 298К:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{конечн. prod.} - \sum \Delta H_{298}^{\circ} \text{исходн.} = \Delta H_{298}^{\circ} \text{CaO SiO}_2 - \Delta H_{298}^{\circ} \text{SiO}_2 - 3\Delta H_{298}^{\circ} \text{CaO} = -2969,76 + 911,58 + 3 \cdot 635,85 = -150,62 \text{ кДж/моль} = -150620 \text{ Дж/моль}$$

2. Определим изменение свободной энергии Гиббса реакции при 298К:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum \Delta G_{298}^{\circ} \text{конечн. prod.} - \sum \Delta G_{298}^{\circ} \text{исходн.} = \Delta G_{298}^{\circ} \text{CaO SiO}_2 - \Delta G^{\circ} \text{SiO}_2 - 3 \cdot \Delta G_{298}^{\circ} \text{CaO} = -2785,65 + 857,08 + 3 \cdot 604,46 = -115,19 \text{ кДж/моль} = -115190 \text{ Дж/моль}$$

3. Вычислим коэффициенты Δa , Δb , Δc реакции и составим уравнение для ΔC_p :

$$\Delta a = \sum a_{\text{конечн. prod.}} - \sum a_{\text{исходн.}} = a_{\text{CaO SiO}_2} - a_{\text{SiO}_2} - 3a_{\text{CaO}} = 208,67 - 46,96 - 3 \cdot 48,85 = 15,16;$$

$$\Delta b = \sum b_{\text{конечн. prod.}} - \sum b_{\text{исходн.}} = b_{\text{CaO SiO}_2} - b_{\text{SiO}_2} - 3b_{\text{CaO}} = 36,08 - 31,32 - 3 \cdot 4,53 = -8,83;$$

$$\Delta c = \sum c_{\text{конечн. prod.}} - \sum c_{\text{исходн.}} = c_{\text{CaO SiO}_2} - c_{\text{SiO}_2} - 3 \cdot c_{\text{CaO}} = -42,49 + 11,3 + 3 \cdot 6,53 = -11,6.$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2} = 15,16 - 8,83 \cdot 10^{-3} T - 11,6 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

4. Определим постоянную интегрирования ΔH° :

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta a \cdot 298 - 0,5 \Delta b \cdot 298^2 - \Delta c \cdot 298^{-1} = -150620 - 15,16 \cdot 298 + 0,5 \cdot 8,83 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 + 11,6 \cdot 10^{-5} \cdot 298^{-1} = -150853,43 \text{ Дж/моль.}$$

5. Найдем постоянную интегрирования у:

$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^{\circ} &= \Delta H^{\circ} - \Delta a \cdot 298 \ln 298 - 0,5 \Delta b \cdot 298^2 - 0,5 \Delta c \cdot 298^{-1} + y \cdot 298 \\ -115190 &= -150853,43 - 15,16 \cdot 298 \ln 298 + 0,5 \cdot 8,83 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 + 11,6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5 \cdot 298^{-1} + y \cdot 298 \\ y &= 198,2. \end{aligned}$$

6. Рассчитаем значение ΔG_T° реакции для температуры 1600К.

$$\begin{aligned} \Delta G_{1600}^{\circ} &= \Delta H^{\circ} - \Delta a \cdot T \ln T - 0,5 \Delta b \cdot T^2 - 0,5 \Delta c \cdot T^{-1} + y \cdot T = -150853,43 - 15,16 \cdot 1500 \ln 1600 + 0,5 \cdot 8,83 \cdot 10^{-3} \cdot 1600^2 + 0,5 \cdot 11,6 \cdot 10^{-5} \cdot 1600^{-1} + 198,2 \cdot 1600 = -1036,25 \text{ Дж/моль} = -1,04 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Для реакции $3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$:

1. Определим энталпию реакции при 298К:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} \text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3 - \Delta H_{298}^{\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\Delta H_{298}^{\circ} \text{CaO} = -3558,10 + +1670,63 + 3635,85 = 20,08 \text{ кДж/моль} = 20080 \text{ Дж/моль}$$

2. Определим изменение свободной энергии Гиббса реакции при 298К:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta G_{298}^{\circ} \text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3 - \Delta G_{298}^{\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\Delta G_{298}^{\circ} \text{CaO} = -3441,82 + +1577,28 + 3604,46 = -51,16 \text{ кДж/моль} = -51160 \text{ Дж/моль}$$

3. Вычислим коэффициенты Δa , Δb , Δc реакции и составим уравнение для ΔC_p :

$$\Delta a = \Delta a_{\text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3} - \Delta a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3\Delta a_{\text{CaO}} = 260,70 - 114,82 - 3 \cdot 48,85 = -0,67;$$

$$\Delta b \cdot 10^3 = \Delta b_{\text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3} - \Delta b_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3\Delta b_{\text{CaO}} = 19,17 - 12,81 - 3 \cdot 4,53 = -7,23;$$

$$\Delta c \cdot 10^{-5} = \Delta c_{\text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3} - \Delta c_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3\Delta c_{\text{CaO}} = -50,11 + 35,4 + 3 \cdot 6,53 = 4,88.$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2} = -0,67 - 7,23 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,88 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}.$$

4. Определим постоянную интегрирования ΔH° :

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta a \cdot 298 - 0,5 \Delta b \cdot 298^2 - \Delta c \cdot 298^{-1} = 20080 + 0,67 \cdot 298 + 0,5 \cdot 7,23 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - 4,88 \cdot 10^5 \cdot 298^{-1} = 18962,66$$

5. Найдем постоянную интегрирования y :

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta a \cdot 298 \ln 298 - 0,5 \Delta b \cdot 298^2 - 0,5 \Delta c \cdot 298^{-1} + y \cdot 298$$

$$-51160 = 18962,66 + 0,67 \cdot 298 \ln 298 + 0,5 \cdot 7,23 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 -$$

$$-4,88 \cdot 10^5 \cdot 0,5 \cdot 298^{-1} + y \cdot 298$$

$$y = -234,46.$$

6. Рассчитаем значение ΔG_t° реакции для температуры 1600К.

$$\Delta G_{1600}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta a \cdot T \ln T - 0,5 \Delta b \cdot T^2 - 0,5 \Delta c \cdot T^{-1} + y \cdot T = 18962,66 + +0,67 \cdot 1500 \ln 1600 + 0,5 \cdot 7,23 \cdot 10^{-3} \cdot 1600^2 - 0,5 \cdot 9,46 \cdot 10^5 \cdot 1600^{-1} - 234,46 \cdot 1600 = = -339175,28 \text{ Дж/моль} = -338,18 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 2
Значение ΔG_t° при температуре 1600К для реакций

Реакция	ΔG_{1600}° , кДж/моль
$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-1,04
$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-338,18

На основании полученных расчетов можно сделать вывод: образование $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ при температуре $t=1600\text{K}$ возможно, так как $\Delta G_{1600}^{\circ} < 0$, но образование $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ более вероятно, так как его ΔG_{1600}° значительно меньше чем у $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

При расчете теплового эффекта реакции при изменении температуры необходимо использовать уравнение Кирхгоффа [10]:

$$\Delta H^o_T = \Delta H^o_{298} + \int_{298}^T c_p dT,$$

$$\text{где } \Delta H^o_{298} = \sum \Delta H^o_{\text{конечн. прод.}} - \sum \Delta H^o_{\text{исходн.}},$$

$$c_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2};$$

$$\Delta a = \sum a_{\text{конечн. прод.}} - \sum a_{\text{исходн.}};$$

$$\Delta b = \sum b_{\text{конечн. прод.}} - \sum b_{\text{исходн.}};$$

$$\Delta c = \sum c_{\text{конечн. прод.}} - \sum c_{\text{исходн.}}.$$

Расчет свойств стекол по химическому составу (плотность ρ , показатель преломления n_D , среднюю дисперсию Δn , термический коэффициент линейного расширения ТКЛР α , модуль упругости E , модуль сдвига G , диэлектрическую проницаемость ϵ) следует проводить по методике Аппена [9, 11].

При расчете состав стекла необходимо выразить в мольных долях (m_i) или в молекулярных процентах (M_i).

Плотность стекла рассчитывается по уравнению:

$$\rho = \sum P_i / \sum (m_i V_i),$$

где $\sum P_i$ – сумма содержания в стекле оксидов, мас. %; m_i – содержание в стекле каждого оксида в мольных долях; V_i – усредненный парциальный коэффициент молекулярного объема соответствующего оксида.

Для расчета остальных свойств используется уравнение:

$$g = \sum (m_i g_i) / \sum m_i,$$

где g – расчетная величина свойства, g_i – усредненный парциальный коэффициент этого свойства для каждого оксида.

Значение парциальных коэффициентов и пределы применимости метода представлены в табл. 3.

**Усредненные парциальные коэффициенты свойств оксидов
в силикатных щелочесодержащих стеклах**

Оксид	V _i , см ³ / моль	n _{Di}	Δn _i 10 ⁵	E 10 ⁻³ , кг/мм ²	G 10 ⁻³ , кг/мм ²	α 10 ⁷ , К ⁻¹	ε _i	Пре- дели, мол.%
Li ₂ O	11,0	1,695	1380	8,00	3,00	270	14,0	0...30
Na ₂ O	20,20	1,590	1420	5,95	1,75	395	17,6	0...25
K ₂ O	34,10	1,575	1300	410	1,10	465	16,0	0...20
MgO	12,50	1,610	1110	9,20	3,80	60	15,4	0...25
CaO	14,40	1,730	1480	11,15	4,95	130	17,4	0...25
SrO	17,50	1,775	1630	9,65	4,50	160	18,0	0...30
BaO	22,00	1,880	1890	6,25	1,75	200	20,5	0...40
ZnO	14,50	1,710	1650	6,00	2,90	50	14,4	0...20
CdO	17,00..	1,805..	2270..	5,70	2,75	115	17,2	0...20
	18,20	1,925	2930					
PbO	21,00..	2,150..	5280..	4,30	1,45	130..	22,0	0...50
	23,50	2,350	7440			190		
MnO	17,20	-	-	6,10	2,60	105	13,8	0...25
FeO	16,50	-	-	5,20	1,90	55	16,0	0...20
B ₂ O ₃	18,50..	1,46..	640..	1,00..	0..	-50..	3,0..	0...30
	38,00	1,71	900	18,0	7,5	0,00	8,0	
Al ₂ O ₃	40,40	1,520	850	11,4	4,95	-35	9,2	0...20
SiO ₂	27,25..	1,4585..	675	7,15..	3,00..	5..	3,8	100..45
	26,10	1,4750		6,50	2,70	38		
TiO ₂	19,00..	2,000..	5200..	17,10	6,95	-20..	25,5	0...25
	22,50	2,250	6400			30		
ZrO ₂	23,00	2,200	2250	18,70	8,00	-60	-	0...12
P ₂ O ₅	-	1,310	-	16,50	7,10	-30	-	0...10

Парциальные коэффициенты для оксидов SiO₂, TiO₂, B₂O₃, PbO, CdO являются переменными величинами.

Парциальные коэффициенты для SiO₂ связаны со структурой стекла и определяются по следующим уравнениям:

молекулярный объем

$$V_{\text{SiO}_2} = 26,1 + 0,035(M_{\text{SiO}_2} - 67);$$

показатель преломления

$$n_{D \text{ SiO}_2} = 1,475 - 0,0005(M_{\text{SiO}_2} - 67);$$

термический коэффициент линейного расширения

$$\alpha 10^7 \text{ SiO}_2 = 38 - (M_{\text{SiO}_2} - 67);$$

модуль упругости

$$E 10^{-3} \text{ SiO}_2 = 6,5 + 0,02(M_{\text{SiO}_2} - 67);$$

модуль сдвига

$$G 10^{-3} \text{ SiO}_2 = 2,7 + 0,01(M_{\text{SiO}_2} - 67),$$

где M_{SiO₂} – содержание в стекле SiO₂ в молекулярных процентах.

В том случае, если содержание кремнезема в стекле меньше 67 мол. %, значения V_{SiO_2} , $n_{\text{в SiO}_2}$, $\alpha \cdot 10^7$, $E \cdot 10^{-3}$, $G \cdot 10^{-3}$ принимаются постоянными и равными соответственно: 26,1; 1,475; 38,0; 6,5 и 2,7.

Точность расчета свойств стекла по методу А.А.Аппена зависит от их состава. Для стекол, не содержащих PbO , B_2O_3 , TiO_2 или содержащих их в небольших количествах, средние отклонения расчетных значений свойств от экспериментальных составляют, %:

по плотности	$\pm 0,4$;
по показателю преломления	$\pm 0,13$;
по средней дисперсности	$\pm 0,9$;
по ТКЛР	$\pm 2 \cdot 10^{-7}$ ед.

Для стекол, содержащих указанные оксиды в значительных количествах (10...20 мас. %), точность расчета примерно в 2 раза ниже.

3. Некоторые темы курсовой работы

1. Расплав начинает кристаллизоваться при температуре 1260 °C с выделением $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (псевдоволластонита), а при температуре 1200 °C появляется $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить и сравнить вероятность образования девитрита $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ в температурном интервале их кристаллизации, учитывая соотношение исходных компонентов.

2. Точка исходного состава расплава находится на изотерме 1200 °C в поле первичной кристаллизации $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (псевдоволластонита) и содержание Na_2O равно 11,5%. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

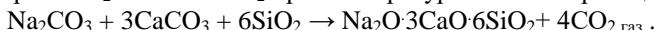
Термодинамический расчет. Определить устойчивость девитрита $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ в температурном интервале его кристаллизации.

3. Расплав, содержащий 8% CaO , в количестве 80% находится в равновесии с $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ и $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$, соотношение которых 3:2. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить и сравнить вероятность образования $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ при соотношении оксидов $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2=2:1:3$ и $1:1:3$ при температурном интервале 1000-1600К (через 100 °).

4. Расплав, содержащий 20% Na_2O , при температуре 1000 °C находится в равновесии с $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ в количестве 60 и 40%. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить вероятность образования девитрита $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ при температуре 1300К по реакции:



5. Расплав, содержащий 30% CaO , при температуре 1500 °C находится в равновесии с α -кристобалитом в количестве 45 и 55%. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить вероятность образования волластонита ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) в температурном интервале его кристаллизации, учитывая соотношение исходных компонентов.

6. Химический состав листового стекла следующий, мас.-%: SiO_2 71,8; Al_2O_3 1,8; Fe_2O_3 0,1; CaO 6,4; MgO 3,8; Na_2O 14,5; K_2O 0,6; SO_3 0,5. Используя метод эквимольной замены, привести состав стекла к трехкомпонентному (система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$). Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Рассчитать свойства стекол по химическому составу (плотность ρ , показатель преломления n_D , среднюю дисперсию Δn , термический коэффициент линейного расширения ТКЛР α , модуль упругости E , модуль сдвига G , диэлектрическую проницаемость ϵ , поверхностное натяжение σ) по методу Аппена.

7. Химический состав полированного стекла следующий, мас. %: SiO_2 73,0; Al_2O_3 1,0; Fe_2O_3 0,08; CaO 8,6; MgO 3,6; Na_2O 13,4; SO_3 0,32. Используя метод эквимольной замены, привести состав стекла к трехкомпонентному (система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$). Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Рассчитать свойства стекол по химическому составу (плотность ρ , показатель преломления n_D , среднюю дисперсию Δn , термический коэффициент линейного расширения ТКЛР α , модуль упругости E ,

модуль сдвига G , диэлектрическую проницаемость ϵ , поверхностное натяжение σ) по методу Аппена.

8. Химический состав стеклоблоков (архитектурно-строительное стекло) следующий, мас. %: SiO_2 72,1; Al_2O_3 1,3; Fe_2O_3 0,08; CaO 7,0; MgO 3,0; Na_2O 15,0. Используя метод эквимольной замены, привести состав стекла к трехкомпонентному (система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$). Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Рассчитать свойства стекол по химическому составу (плотность ρ , показатель преломления n_D , среднюю дисперсию Δn , термический коэффициент линейного расширения ТКЛР α , модуль упругости E , модуль сдвига G , диэлектрическую проницаемость ϵ , поверхностное натяжение σ) по методу Аппена.

9. Точка исходного состава расплава находится в фазовом элементарном треугольнике $\Delta \text{3CaO}\cdot\text{SiO}_2 - 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в поле первичной кристаллизации CaO и содержание Al_2O_3 равно 4 %. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить и сравнить вероятность образования $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре конца кристаллизации, учитывая соотношение исходных компонентов.

10. Расплав, содержащий 20% SiO_2 , в количестве 65% находится в равновесии с $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $\alpha\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, соотношение которых 1:3. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить и сравнить устойчивость $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при температуре 1600К.

11. Дан химический состав портландцементного клинкера:

Содержание оксидов, мас. %			
CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
62	11	4	23

Пересчитать данный состав портландцементного клинкера к трехкомпонентному, используя метод эквимольной замены оксидов. Выполнить работу по диаграмме состояния (система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить вероятность образования $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при температуре конца кристаллизации, учитывая соотношение

исходных компонентов.

12. В момент достижения температуры $t=1350$ $^{\circ}\text{C}$ в равновесии с расплавом находятся кристаллы $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и следы $\alpha'\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в количественном соотношении 1:4. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить и сравнить вероятность образования $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 1400К, учитывая соотношение исходных компонентов.

13. Расплав при температуре $t=1500$ $^{\circ}\text{C}$ находится в равновесии с кристаллами $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (геленита), соотношение которых 1:1:5. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить вероятность образования $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (геленита) при температурах 1200–1800К (через 100 $^{\circ}$), учитывая соотношение исходных компонентов.

14. Точка исходного состава расплава находится в фазовом элементарном треугольнике Δ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2 - \text{CaO}\cdot6\text{Al}_2\text{O}_3$ и содержание Al_2O_3 равно 80%. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить устойчивость $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$ в температурном интервале 1000–2000К (через 200 $^{\circ}$).

15. Расплав начинает кристаллизоваться при температуре 1700 $^{\circ}\text{C}$ с выделением кристаллов муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$, а при температуре 1400 $^{\circ}\text{C}$ появляется α -тридимит (SiO_2). Определить состав исходного расплава (система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$). Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить и сравнить вероятность образования муллита в температурном интервале его кристаллизации, учитывая соотношение исходных компонентов.

16. Расплав, содержащий 5% SiO_2 , при температуре 1900 $^{\circ}\text{C}$ в

количестве 55 % находится в равновесии с кристаллами CaO. Определить состав исходного расплава (система CaO–Al₂O₃–SiO₂). Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить и сравнить вероятность образования 3CaO·SiO₂ в температурном интервале его кристаллизации, учитывая соотношение исходных компонентов.

17. Расплав, содержащий 10% CaO, при температуре 1500 °C начинает кристаллизоваться с выделением α -кристобалита (SiO₂). Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы CaO–Al₂O₃–SiO₂ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить и сравнить устойчивость CaO·SiO₂, CaO·Al₂O₃·2SiO₂ при температуре конца кристаллизации.

18. Точка исходного состава расплава находится в поле шпинели MgO·Al₂O₃ на изотерме 1850°C в фазовом элементарном треугольнике Δ MgO·Al₂O₃–4MgO·5Al₂O₃·2SiO₂–3Al₂O₃·2SiO₂. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы MgO–Al₂O₃–SiO₂ состав этого расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить вероятность образования муллита (3Al₂O₃·2SiO₂) при соотношении оксидов Al₂O₃: SiO₂ = 3:2 в температурном интервале его кристаллизации.

19. Расплав при температуре $t=1700$ °C в количестве 80% находится в равновесии с кристаллами корунда α -Al₂O₃ и муллита 3Al₂O₃·2SiO₂, соотношение которых 1:1,5. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы MgO–Al₂O₃–SiO₂ состав этого расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить вероятность образования муллита (3Al₂O₃·2SiO₂) при температурах 1500, 1700K по реакции:



20. Точка исходного состава расплава находится в поле шпинели MgO·Al₂O₃ на изотерме 1800 °C в фазовом элементарном треугольнике Δ 2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂–4MgO·5Al₂O₃·2SiO₂–3Al₂O₃·2SiO₂. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы MgO–Al₂O₃–SiO₂ состав этого расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить вероятность образования муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$) в температурном интервале 1000-2000К (через 200 °), учитывая соотношение исходных компонентов.

21. Расплав, содержащий 34% Al_2O_3 , в количестве 5% находится в равновесии с кристаллами шпинели $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и сапфира $4\text{MgO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$, соотношение которых 1,5:1,0. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить и сравнить вероятность образования шпинели ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) в температурном интервале ее кристаллизации с учетом и без учета соотношения исходных компонентов.

22. Расплав, содержащий 40% Al_2O_3 , при температуре $t=1900^\circ\text{C}$ находится в равновесии с кристаллами шпинели $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в соотношении 65:35. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить и сравнить вероятность образования шпинели ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) и форстерита ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) в температурном интервале их кристаллизации.

23. Расплав, содержащий 15% CaO , при температуре 2000 °C находится в равновесии с кристаллами периклаза MgO в количестве 43 и 57 % соответственно. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить вероятность образования форстерита ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) в температурном интервале его кристаллизации с учетом соотношения исходных компонентов.

24. Точка исходного состава расплава находится в поле CaO в фазовом элементарном треугольнике $\Delta \text{MgO}-3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ состав этого расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить и сравнить устойчивость

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в температурном интервале 1200-1800К (через 100°).

25. Расплав, содержащий 40% CaO, находится в равновесии с кристаллами периклаза MgO и мервинита $\text{MgO}\cdot 3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ в соотношении 1:1:8. Определить по диаграмме состояния трехкомпонентной системы MgO–CaO–SiO₂ состав исходного расплава. Выполнить работу по диаграмме состояния (пункты заданий даны в примере).

Термодинамический расчет. Определить устойчивость $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в температурном интервале его кристаллизации.

Приложение 1

*Приложение 1***Образец титульного листа****МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ****РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образованияБелгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова

Кафедра технологии стекла и керамики

Направление подготовки «Химическая технология»

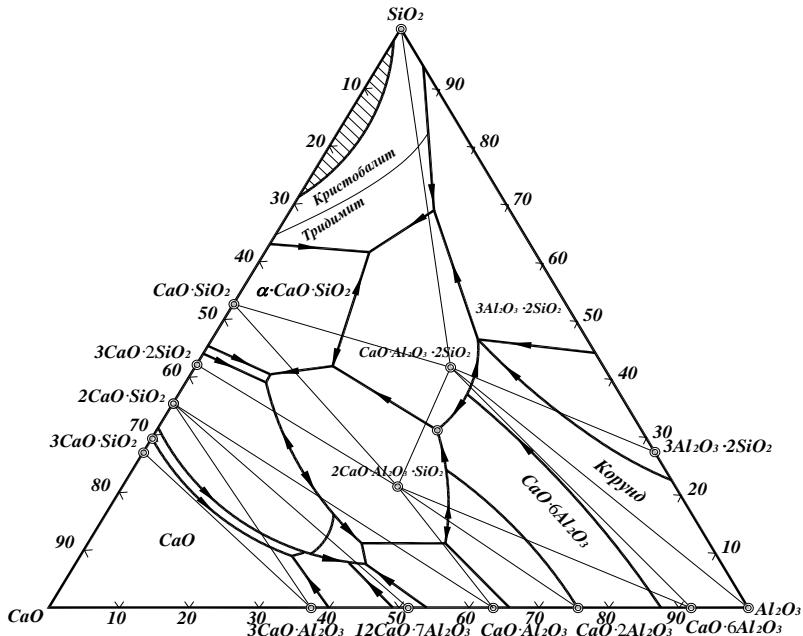
КУРСОВАЯ РАБОТАпо дисциплине «Физическая химия тугоплавких неметаллических и
силикатных материалов»

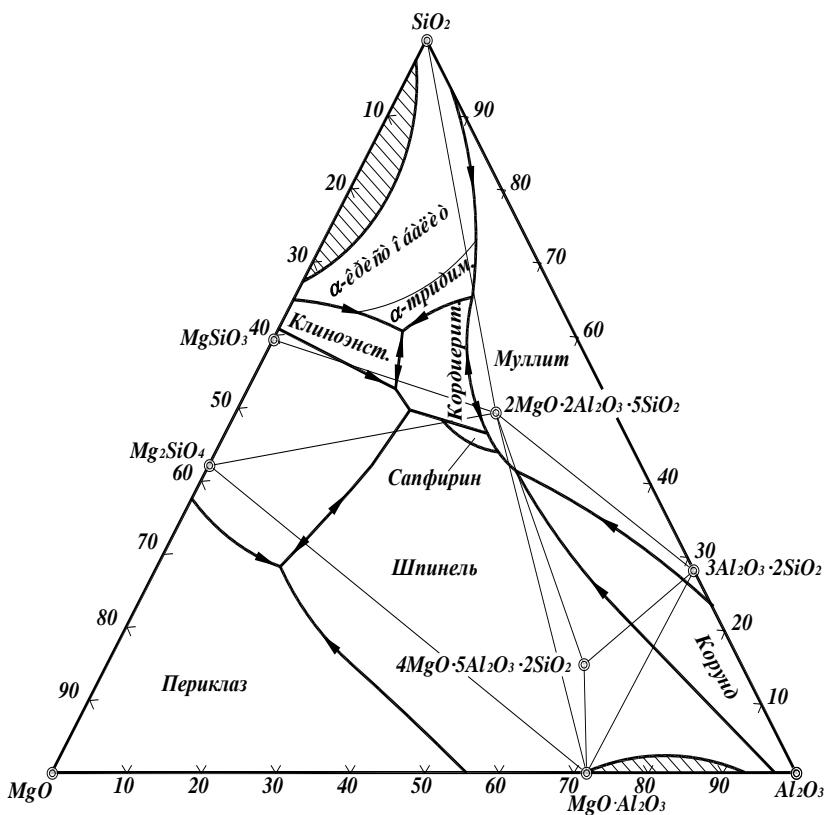
или «Физическая химия силикатов»

на тему «Расчет фазовых равновесий в гетерогенной
силикатной системе **CaO – Al₂O₃ – SiO₂**»Выполнил: студент гр. ХТ – 31
Иванов А.Н.Проверил: к.т.н., доцент
Бушуева Н.П.

Белгород, 2017

Диаграммы состояния силикатных систем

Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Диаграмма состояния системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

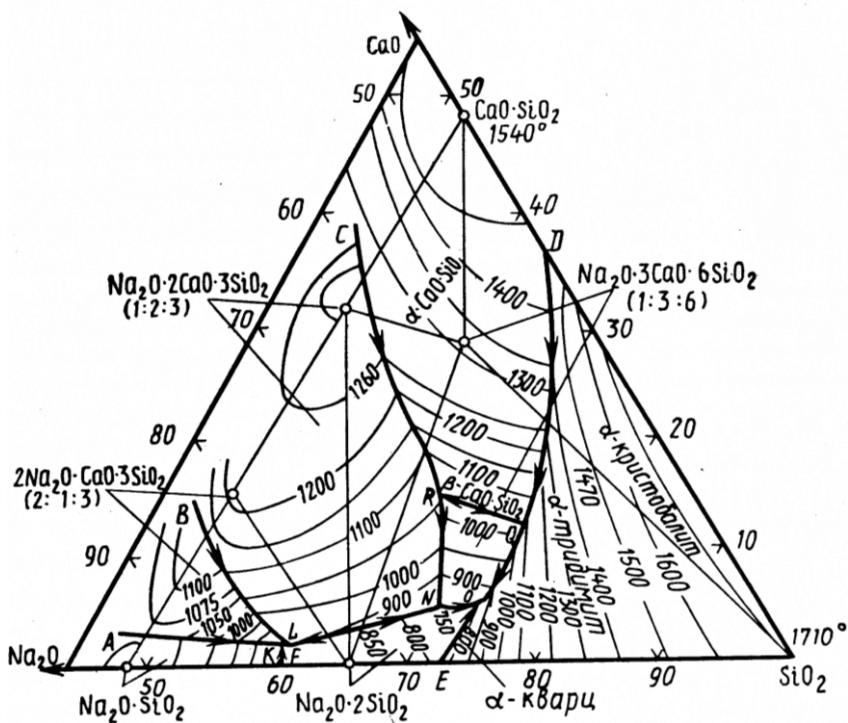
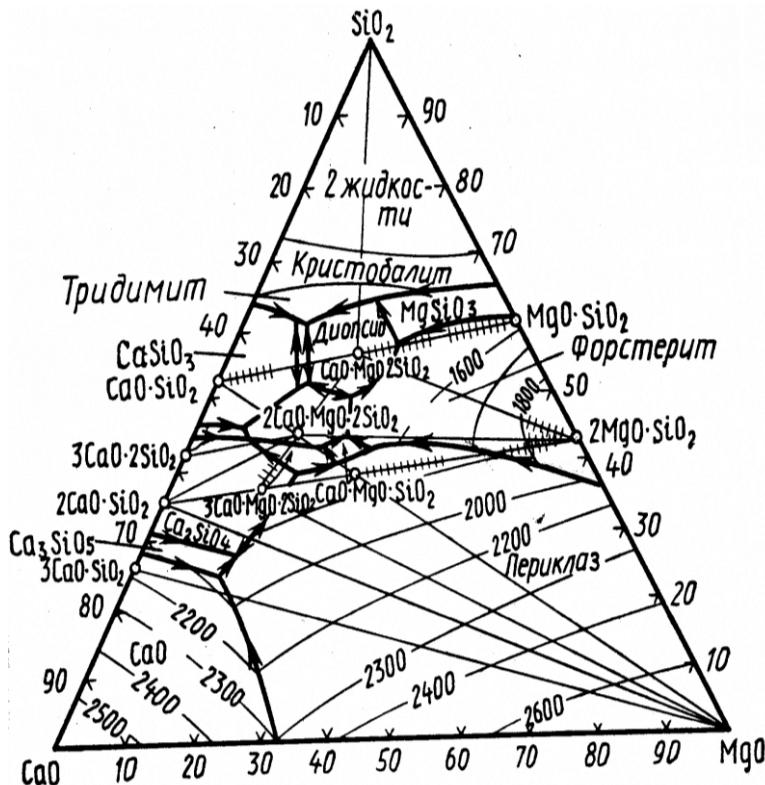


Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$

Библиографический список

1. *Бушуева Н.П.* Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Силикаты и другие тугоплавкие соединения в кристаллическом состоянии: Учебное пособие / Н.П.Бушуева, И.А.Ивлева, О.А.Панова, Е.И.Евтушенко. Белгород, Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – 216 с.
2. *Горшков, В.С.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: Учеб. для вузов /В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.В.Федоров. – М.: Высшая школа, 1988. –400 с.
3. *Куколев, Г.В.* Химия кремния и физическая химия силикатов /Г.В. Куколев. – М.: Высшая школа, 1966. –463 с.
4. *Кузнецова, Т.В.* Физическая химия вяжущих материалов: Учеб. для хим.-технол. спец. вузов /Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. –384 с.
5. *Бобкова, Н. М.* Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений: Учебник для вузов /Н.М. Бобкова. – Минск: Вышэйшая школа, 1984. –256 с.
6. *Барзаковский, В.П.* Диаграммы состояния силикатных систем /В.П. Барзаковский, В.В. Латин, Я.Я. Курцева. – Л.: Наука, 1971. –Вып. 1-4. –235 с.
7. *Торопов, Н.А.* Диаграммы состояния силикатных систем /Н.А. Торопов. –Л.: Наука, 1972. Т 1–3. –523 с.
8. *Бушуева, Н.П.* Фазовые равновесия в гетерогенных системах: Практикум/Учебне пособие /Н.П. Бушуева. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. –80 с.
9. *Бобкова, Н.М.* Сборник задач по физической химии силикатов / Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, И.М. Терещенко. – Минск: Университетское, 1990. –184 с.
10. *Бабушкин, В.И.* Термодинамика силикатов / В.И.Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов–Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. –408 с.
11. *Жерновая, Н.Ф.* Физико-химические свойства стекол и стеклокристаллических материалов. Учебное пособие / Н.Ф.Жерновая, З.В.Павленко. – Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2000. – С. 37-41.

Учебное издание

**Расчет фазовых равновесий
в гетерогенных системах**

Методические указания к выполнению курсовой работы
по дисциплине «Физическая химия тугоплавких неметаллических
и силикатных материалов», «Физическая химия силикатов»
для студентов направления 18.03.01 – Химическая технология

Составитель **Бушуева** Наталья Петровна

Подписано в печать 10.10.17. Формат 60×84/16. Усл.печ. л.1,7. Уч.из. л. 1,9.

Тираж 40 экз. Заказ № . Цена .

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете

им. В.Г. Шухова

308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46