**Лабораторная работа № 8**

**Применение диаграмм Пурбе для прогнозирования гидро- и электрометаллургических процессов**

**Цель занятия:** Познакомить студентов с пакетом прикладных программ HSC Chemistry, созданной учеными Финляндии, и с правилами применения этих пакетов для использования в качестве справочника и для прогнозирования протекания гидро- и электрометаллургических процессов.

**Введение.**

Для расчета термодинамических характеристик (свободной энергии Гиббса, энтальпии, энтропии, константы равновесия реакции) соединений урана и реакций их образования применяют различные методы. Одним из современных методов является использование в качестве справочника и для расчета этих характеристик пакета прикладных программ HSC Chemistry.

**Общие сведения о пакете прикладных программ HSC Chemistry.**

HSC - это один из первых программных комплексов, в котором объединены различные химические, термодинамические характеристики и свойства материалов при их переработке. Термохимические расчеты полезны, например, при разработке новых и улучшении существующих химических процессов. Данное программное обеспечение позволяет быстро и просто выполнять расчеты на стандартном компьютере, и может широко применяться в образовательных, промышленных и исследовательских целях.

В HSC также имеются модули для расчетов по переработке минералов и частиц, которые интегрированы с обширной базой данных минералов. Доступ к модулям и базам данным обеспечивается через динамичное и полностью настраиваемое меню.

Технологические процессы производства металлов из первичного и вторичного сырья по своей сути являются совокупностью химических реакций, сопровождающихся тепловыми эффектами, в ходе которых происходит образование новых фаз. В одну из таких фаз, являющуюся целевым продуктом, стремятся как можно полнее извлечь металл из исходного сырья, в другие — перевести сопутствующие ненужные компоненты.

Модули пакета прикладных программ HSC Chemistry, применяемые в рамках дисциплины «**Теория и расчеты металлургической термодинамики и кинетики**»:

*– Reaction Equations – Уравнения реакций* – расчет термодинамических функций в интервале температур для индивидуальных веществ или химических реакций;

*– Eh-pH-Diagrams – Диаграммы Пурбе – построение диаграмм Пурбэ;*

*В составе пакета HSC Chemistry* в зависимости от версии содержатся несколько баз данных, основные из них следующие:

1) справочные данные по термодинамическим свойствам неорганических и органических веществ;

2) справочник по свойствам химических элементов;

3) справочник по единицам измерений физических величин и соотношениям между этими единицами в различных системах;

4) коэффициенты теплопроводности материалов;

5) коэффициенты теплоотдачи при разных режимах конвекции;

6) коэффициенты излучения.

В наиболее продвинутых версиях имеются и другие базы данных, в частности, по составам минералов, составам руд различных месторождений, географическому расположению месторождений. Одной из наиболее важных и обширных баз данных является база справочных данных по термодинамическим свойствам неорганических и органических веществ. В зависимости от версии пакета в этой базе приведены термодинамические справочные данные по 15–28 тысячам веществ. Для металлургических расчетов важно, что в базе данных представлены характеристики оксидов, сульфидов, силикатов, галогенидов и других соединений металлов, входящих в состав первичного и вторичного сырья.

**Некоторые правила работы с модулем Reaction Equation (расчет Уравнения реакций, расчет термодинамической возможности протекания химических реакции)**

Модуль предназначен для расчета термодинамических функций (мольной теплоемкости энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) индивидуального вещества либо изменения этих термодинамических функций в ходе химической реакции. Для расчета термодинамических функций, характеризующих индивидуальное вещество, используются хранящиеся в базе данных стандартные значения энтальпии H298, энтропии S298, и коэффициентов полинома A, B, C, D, по которому рассчитывается значение мольной теплоемкости при произвольно заданной температуре T.

Энергия Гиббса для данного вещества рассчитывается по формуле

ΔGT = ΔHT – T⋅ΔST.

Основной сложностью в расчете термодинамических характеристик вещества при произвольной температуре является вычисление температурных поправок

Поскольку алгоритм вычисления термодинамических функций известен и одинаков для любых веществ, на его базе создан программный модуль **Reaction Equations (Уравнения реакций).**

Определим термодинамические характеристики вещества, например фаялита 2FeO·SiO2. Для этого войдем в главное меню пакета и щелкнем по имеющейся там кнопке Reaction Equations (Уравнения реакций). Откроется окно, содержащее поле для ввода формулы вещества или уравнения химической реакции, озаглавленное **Reaction Equation or Chemical Formula (Уравнение реакции или химическая формула)** (рисунок 1).



Рисунок 1 – Окно ввода для расчета термодинамических характеристик веществ

В поле данного окна укажем химическую формулу фаялита в соответствии с правилами написания формул, принятыми в пакете HSC Chemistry. В частности:

1. при написании формул в пакете нельзя использовать подстрочные и надстрочные символы, все символы необходимо писать в строке;
2. формула не может начинаться с цифры, в этом случае она должна начинаться символом «звездочка» (\*). Заряд ионов обозначается как (+2а) – двухзарядный катион, или (–2а) – двухзарядный анион.
3. общее число символов при написании формулы вещества не должно превышать 24;
4. если рассматриваемое вещество – газ, то при написании формулы следует это указать, поставив после формулы символ (g).

Варианты написания формул различных веществ приведены ниже.

Обычная химическая запись и соответствующее ей написание формулы в строке ввода следующие:

2FeO · SiO2........ \*2FeO\*SiO2

2CaO · SiO2 ....... Ca2SiO4

SO2 .................... SO2(g)

Cu2+ .................. Cu(+2a)

SO4 2– ................. SO4(-2a)

Al(OH)3............. Al(OH)3

Далее следует указать диапазон температур, для которого будут рассчитываться термодинамические характеристики вещества и шаг изменения температуры в этом диапазоне. Температура может быть указана как в Кельвинах, так и в градусах Цельсия. Для выбора единицы измерения температуры следует поставить переключатель (точку) в соответствующем месте панели **Temperature Units (Единицы температуры).**

Для получения результата расчета термодинамических функций в единицах системы СИ – в джоулях на моль поставим значок в следующей панели **Energy Units (Единицы энергии) против Joules – Джоули**.

Если (по умолчанию) переключатель находится в положении Normal, пакет будет рассчитывать термодинамические функции для веществ с учетом образования их из простых веществ, в противном случае (Delta) – из элементов.

На правой панели установка галочки приводит к следующим действиям: Colltect to Sheet – результаты расчетов, проведенных последовательно для нескольких веществ, будут объединены в общую таблицу и могут быть распечатаны;

***Show Transitions (Показать превращения***) – при наличии полиморфных превращений и изменений агрегатного состояния (плавление, кипение) табуляция термодинамических функций, выполненная с указанным шагом, будет автоматически дополнена вычислениями при соответствующих температурах превращений, в таблицу результатов будут включены дополнительные строки;

***Criss-Cobble (Экстраполяция по Criss-Cobble)*** – если верхний предел температуры в расчете превышает предельную температуру, для которой в базе данных по интересующему нас веществу имеются эмпирические данные по коэффициентам, используемым для расчета мольной теплоемкости, включается экстраполяция по методу CrissCobble, пакет выдает соответствующее сообщение в таблице результатов. Например, для CuFeS2 в базе данных отсутствуют сведения для температур свыше 1200 K, а требуется провести расчет для условий плавки сырья на штейн в печи, где температура может достигать 1673–1723 К. Расчет будет выполнен, в таблице результатов появится строка Extrapolated from 1200 K (Экстраполировано начиная с температуры 1200 K).

Для вычисления термодинамических функций щелкните по кнопке Calculate (Вычислить). Результат расчета выводится в окно ***Result (Результат)*** в виде таблицы, в колонках которой приведены значения температуры, мольной теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Для сохранения результатов расчета служит кнопка Save (Сохранить), щелкнув по которой, можно полученные результаты записать в файл, предварительно указав его имя. С помощью кнопки ***Copy (Копировать)*** предварительно выделенную таблицу или ее часть можно копировать в буфер обмена, с помощью которого данные могут быть переданы в другие приложения Windows, например в Microsoft Excel, для последующей обработки, построения графиков и т.п.

Расчет изменения термодинамических функций в ходе *химической реакции* представляет собой актуальную и часто встречающуюся задачу, решение которой позволяет ответить на ряд практически важных вопросов. Знак изменения энергии Гиббса позволяет судить о возможности самопроизвольного осуществления реакции в определенном направлении. Величина изменения энтальпии, численно равная тепловому эффекту реакции и противоположная по знаку, информирует о том, является данная реакция экзо- или эндотермической, выделяет энергию или поглощает ее из внешней среды. Величина константы равновесия позволяет определить равновесный состав при заданном исходном составе системы, в которой происходит реакция

Для расчета изменения термодинамических функций в химической реакции в главном меню пакета щелкните по кнопке ***Reaction Equations (Уравнения реакций).*** Открывается окно (рисунок 1) с таким названием, в котором имеется поле для ввода уравнения реакции, озаглавленное ***Reaction Equation or Chemical Formula (Уравнение реакции или химическая формула).*** Используя правила записи формул, принятые в пакете HSC, следует записать уравнение химической реакции. Например, для следующей химической реакции

FeS + 3Fe3O4 + 5SiO2 = 5(2FeO · SiO2) + SO2

 следует записать

FeS+Fe3O4+SiO2=\*2FeO\*SiO2+SO2(g).

Указывать значения стехиометрических коэффициентов необязательно: для того чтобы их расставить правильно, достаточно щелкнуть по кнопке *Balance Equation (Уравнять реакцию),* коэффициенты при веществах будут вычислены автоматически. Далее в следующем поле ввода ***Temperature (Температура)*** указываем начальную, конечную температуру и шаг, предварительно указав, в каких единицах (градусах Цельсия или Кельвинах) она будет задана. Последнее требует установки значка в виде точки против Celsius или Kelvins соответственно, по умолчанию пакет предлагает градусы Цельсия. При записи уравнения реакции следует обратить внимание на состояние (***Solid, Liquid или Gas)*** исходных веществ и продуктов. Газообразные продукты реакции требуют обязательного указания, например SO2(g).

С помощью кнопки Peep Database (Просмотреть базу данных) можно предварительно убедиться, что вещества, принимающие участие в реакции, имеются в базе данных. Щелкнув далее по кнопке Calculate (Вычислить), получим в результате новое окно, в котором в виде таблицы приведены табулированные в заданном интервале температур с назначенным шагом значения ΔH, ΔS, ΔG, а также константы равновесия и ее логарифма (рисунок 2).

Как видно из рисунка 2, значение изменения энергии Гиббса положительно до температуры 1200 °C и становится отрицательным при 1300 °C. Это означает, что исследуемая реакция термодинамически возможна при температурах свыше 1300 °C.

Следует обратить внимание, что на этом же рисунке присутствуют количественные характеристики исходных веществ и продуктов реакции, соответствующие протеканию реакции.

Чтобы сохранить полученные данные можно либо сделать скриншот окна, либо воспользоваться кнопкой «Copy» и затем сохранить в Вашем документе.



Рисунок 2 – Результаты расчета термодинамических функций для реакции

**Задания для самостоятельного выполнения.**

Произвести расчет термодинамических характеристик с использованием модуля Reaction Equation для следующих химических реакций:

UO3 + H2SO4 = UO2SO4 + H2O

UO2 + 2H2SO4 → U(SO4)2 + 2H2O.

UO2 + 4HNO3 → UO2(NO3)2 + NO2 + 2H2O

UO2 + 2H2O2 + 2NaOH → Na2UO5 + 3H2O.

Прежде чем выполнить расчет, произвести запись указанных реакций в тетради согласно правилам записи в программе. Убедившись, что все записи сделаны верно, перейти к их записи в программе и дальнейшему расчету.

Полученные данные сохранить в Вашем документе и затем приложить к отчету о практическом задании.

# ***Контрольные вопросы***

1. Какие модули программы использовали Вы в данной работе?
2. Перечислите основные правила работы с программой.
3. Какие термодинамические функции позволяет рассчитывать программа?