

Приложение 4

Термодинамические расчеты

Термодинамический расчет энергий Гиббса взаимодействия оксидов железа, кальция и воды

Энергии Гиббса вычислены методом расчета по составам с использованием справочных данных (Бабушкин..., 1972; Карапетьянц...) Выбор метода расчета по составам в данном случае обусловлен тем, что, в соответствии с работами (Механизм..., 1982; Нурмагамбеков...), продуктами взаимодействия в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — оксиды железа являются чистые двух- и однокальциевые ферриты. Результаты расчетов приведены в таблице П.4.1.

Из данных таблицы П.4.1 следует, что оксиды железа и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ могут образовывать с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ одно- и двухкальциевые ферриты. Наиболее предпочтительны реакции с участием магнетита, в результате которых, наряду с ферритами кальция, образуется $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (реакции П.4.1.3 и П.4.1.5). При этом в отсутствие воды предпочтительнее образование CF , а во влажной среде — C_2F . Кроме того, во влажной среде вюстит и магнетит могут гидратировать с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (реакции П.4.1.13 и П.4.1.14), причем термодинамически предпочтительнее гидратация вюстита.

Отсутствие термодинамических данных не позволяет рассчитать реакции гидратации C_2F . Однако можно полагать (Специальные...; The study...), что C_2F гидратирует до C_3FH_6 с образованием промежуточного продукта $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Появление геля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ расширяет объем связи, что приводит к развитию внутренних напряжений, а иногда к разрушению образцов. В последующем, к 28 сут, FH_3 постепенно связывается с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что находится в соответствии с термодинамически вероятными реакциями (реакции П.4.1.11 и П.4.1.12).

Таблица П.4.1

Энергии Гиббса взаимодействия оксидов железа, кальция и воды

№№ реакций	Реакции	ΔG_{298} , кДж/моль
П.4.1.1	$\text{FeO} + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,5\text{Ca(OH)}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O}$	-37,0
П.4.1.2	$\text{FeO} + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2$	-39,0
П.4.1.3	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe(OH)}_2$	-179,0
П.4.1.4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe(OH)}_3 + 0,5\text{H}_2$	6,0
П.4.1.5	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $= 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 2\text{Fe(OH)}_2 + 0,25\text{O}_2$	-436,0
П.4.1.6	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} = 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ $+ 2/3\text{Fe(OH)}_3 + 11/3\text{FeO} + 1/12\text{O}_2$	306,0
П.4.1.7	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ca(OH)}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-49
П.4.1.8	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-26,5
П.4.1.9	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,5\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} +$ $0,5\text{H}_2$	140,5
П.4.1.10	$\text{Fe(OH)}_2 + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 1,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2$	138,5
П.4.1.11	$\text{Fe(OH)}_3 + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,5\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-44,5
П.4.1.12	$\text{Fe(OH)}_3 + \text{Ca(OH)}_2 =$ $= 0,5(2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + 2,5\text{H}_2\text{O}$	-46,5
П.4.1.13	$\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2$	-177,5
П.4.1.14	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	-130,0
П.4.1.15	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{Fe(OH)}_2 + 0,5\text{O}_2$	76,5
П.4.1.16	$\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} =$ $= 1/3\text{Fe(OH)}_3 + 2/3\text{FeO} + 0,5\text{H}_2 + 1/6\text{O}_2$	73,5
П.4.1.17	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} =$ $= 0,5\text{Fe(OH)}_3 + 0,25\text{H}_2 + 2,5\text{FeO} + 0,5\text{O}_2$	304,75
П.4.1.18	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2/3\text{Fe(OH)}_3 + 11/3\text{FeO} +$ $1/3\text{O}_2$	183,0

Энергии Гиббса реакций взаимодействия в системе $\text{Ca(OH)}_2 - \text{MeS} - \text{MeSO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2$

Расчеты выполнены с использованием справочных данных (Карпетянц...; Справочник..., 1963, 416 с.; Термодинамические...; Лисенко...) для случая взаимодействия чистых конденсированных веществ при парциальном давлении кислорода, равном 0,2 атм. Данные расчетов представлены в табл. П.4.2.

Таблица П.4.2

№№ реакций	Реакции	ΔG , кДж/моль
П.4.2.1	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} =$ $= \text{Cu(OH)}_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-115,9
П.4.2.2	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Fe(OH)}_3 + 2\text{FeSO}_4 =$ $= \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Fe(OH)}_3 + \text{Ca(OH)}_2$	-217,6
П.4.2.3	$\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$	-958,2
П.4.2.4	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{FeS}_2 + 3,5\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} =$ $= \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-1314,9
П.4.2.5	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{CuFeS}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 7,5\text{O}_2 =$ $= \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-2532
П.4.2.6	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 =$ $= \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$	-712,3