

Laboratorní a výpočetní technika

MERANIE ROVNOVÁŽNYCH PARCIÁLNYCH TLAKOV KYSLÍKA
OXIDOREDUKČNÝCH REAKCIÍ PRI VYSOKÝCH TEPLOTÁCH

JAROMÍR HAVLICA, ZDENĚK PÁNEK

Ústav anorganickéj chémie SAV, Dúbravská cesta 5, 809 34 Bratislava

Došlo 31. 7. 1979

Opísaná experimentálna technika umožňuje stanovenie rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka oxidoredukčných reakcií, prebiehajúcich v tuhej fáze pri vysokých teplotách. Študovaná vzorka sa redukuje resp. oxiduje v atmosfére, v ktorej sa definovane mení tenzia kyslíka. Rovnovážny parciálny tlak kyslíka sa vyhodnocuje z izotermických časových závislostí napätia na kyslíkovej sonde. Meranie tenzie kyslíka a jeho čerpanie z hermeticky uzatvoreného priestoru pece sa realizuje pomocou keramických sond s vodivosťou O^{2-} .

ÚVOD

V poslednej dobe rastie záujem o vysokoteplotné štúdium fázových rovnováh v atmosférach s definovaným obsahom kyslíka. Na základe vykonaných experimentov sa určujú rovnovážne parciálne tlaky kyslíka oxidoredukčných reakcií a hodnoty štandardných Gibbsových energií študovaných reakcií. V prípade reakcie



sa štandardná Gibbsova energia reakcie ΔG_r° vypočíta pomocou vzťahu

$$\Delta G_r^\circ = RT \ln a_{\text{O}_2}. \quad (2)$$

Za štandardný stav sa volí stav čistých látok pri jednotkovej fugacite a teploty sústavy a predpokladaného ideálneho chovania kyslíka.

Z hodnôt ΔG_r° a známych hodnôt zlučovacích Gibbsových energií $\Delta G_{j,i}^\circ$ ostatných komponent zúčastnených na reakcii sa dá vypočítať neznáma hodnota zlučovacej Gibbsovej energie n -tej zlučeneiny $\Delta G_{j,n}^\circ$.

$$\Delta G_{j,n}^\circ = \Delta G_r^\circ + \sum_{\text{vých}} \Delta G_{j,i}^\circ - \sum_{\text{kon}} \Delta G_{j,i}^\circ, \quad (3)$$

$\Delta G_{j,n}^\circ$ študovanej zlučeneiny. Teplotná závislosť štandardnej Gibbsovej energie reakcie poskytuje informáciu o zmene entropie reakcie ΔS_r° ,

$$\Delta S_r^\circ = - \left(\frac{\partial \Delta G_r^\circ}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

resp. o zmene entalpie reakcie ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = \Delta G_r^\circ + T \Delta S_r^\circ. \quad (5)$$

Metódy stanovenia rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka sa v podstate delia do dvoch skupín. Prvú skupinu tvoria postupy, pri ktorých sa vzorky temperujú pri vysokých teplotách v atmosférach so známym obsahom kyslíka. Po dostatočne dlhej

globe potrebnej k ustaveniu rovnováhy sa vzorky prudko ochladzujú a analyzujú. Atmosféry sa pripravujú miešaním plynných látok, z ktorých jedna podlieha pri vysokých teplotách termickej disociácii na kyslík a iné plynné látky. Takto se v zmesi udržuje rovnovážny parciálny tlak kyslíka, ktorý se dá vypočítať [1], [2], [3], [4]. Pri výpočte sa zohľadňuje zmiešavací pomer plynov a štandardné Gibbsove energie reakcií prebiehajúcich v plynnej fáze pri danej teplote. K meraniam sa používajú zmesi plynov: H_2-H_2O , CO_2-CO , CO_2-H_2 . Vzhľadom na pomalé procesy v tuhej fáze trvajú výpaly často niekoľko hodín a pre jedno rovnovážne stanovenie je treba vykonať sériu experimentov.

Druhá skupina metód merania rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka vychádza z použitia pevných elektrolytov [5], [6], [7], [8] a [9]. Jedná sa o „bezprúdové“ meranie elektromotorickej sily článkov zostavených z neznámej a referenčnej sústavy. Príkladom môže byť článok



kde Me, MeO, $O_2(p_1)$ predstavuje zmes kov — jeho kysličník v neznámej sústave s rovnovážnym parciálnym tlakom kyslíka p_1 a nikel-kysličník nikelnatý v referenčnej sústave s parciálnym tlakom kyslíka p_2 . Z hodnôt elektromotorickej sily článku sa na základe Nernstovho vzťahu

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (7)$$

vypočíta neznámy rovnovážny parciálny tlak kyslíka študovanej sústavy. Pracovný teplotný interval je obmedzený teplotami, pri ktorých sa predpokladá nevýznamný podiel elektrónovej vodivosti, čo u pevných elektrolytov na báze kysličníka zirkoničitého je 750 až 1200 °C [8] a u menej dostupnejších elektrolytov na báze kysličníka thoričitého až 1600 °C [7].

Princíp merania rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka novou experimentálnou technikou spočíva v tom, že sa študovaná vzorka nachádzajúca sa v hermeticky uzatvorenom pracovnom priestore pece redukuje resp. oxiduje v atmosfére, v ktorej sa definovane mení obsah kyslíka. V prítomnosti redukovateľnej resp. oxidovateľnej vzorky v pracovnom priestore pece, dochádza pri prekročení rovnovážneho parciálneho tlaku kyslíka k uvoľneniu resp. spotrebe kyslíka. Reakciou uvoľnený alebo spotrebovaný kyslík sa na časových závislostiach napätia (\sim parciálneho tlaku kyslíka v peci) prejavuje vznikom prúdu. Odozva v zmene obsahu kyslíka v pracovnej atmosfére sa sleduje pomocou kyslíkovej sondy. Znižovanie parciálneho tlaku kyslíka sa dá realizovať jeho čerpaním elektrickým prúdom pomocou ionovodivej keramiky: konštantným prúdom, konštantným napätím a konštantným prírastkom napätia. Pri čerpaní konštantným prúdom je úbytok kyslíka z pracovného priestoru pece za čas t vyjadrený vzťahom

$$-\frac{dV_{st}}{dt} = \frac{i T_{st} V_{gm}}{n F T_0} \quad (8)$$

kde V_{O_2} je objem kyslíka, i čerpací prúd, T_{st} stredná teplota plynnej zmesi v pracovnom priestore pece, V_{gm} objem grammolekuly kyslíka pri teplote T_0 , n počet vymeňených elektrónov a F Faradayov náboj. Vyjadrením konštánt sa získa výraz pre rýchlosť úbytku kyslíka v l/h.

$$-\frac{dV_{O_2}}{dt} = 7,65 \cdot 10^{-4} i T_{st} \quad [l/h]. \quad (9)$$

Po integrácii od t_0 do t , vyjadrení integračnej konštanty $V_{O_2,0}$ reprezentujúcej objem kyslíka v pracovnom priestore v čase $t = 0$ a dosadení do obecného výrazu

$$p_{O_2} = p_{\text{celk}} \frac{V_{O_2}}{V_{\text{celk}}} \quad (10)$$

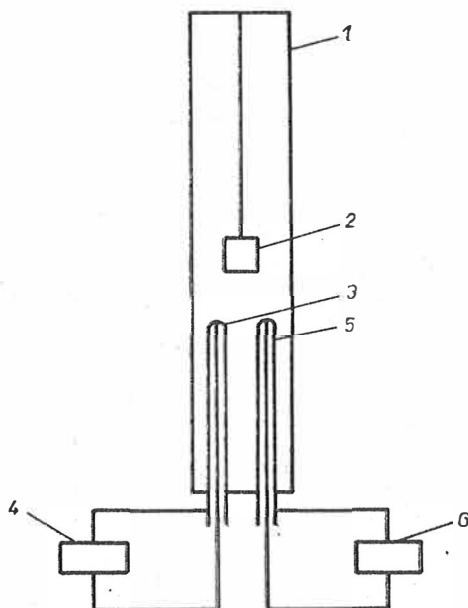
sa použitím vzťahu (7) získá výraz

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \left\{ \frac{p_{\text{inert}} \left(\frac{p_{O_2,0}}{p_0} V_{\text{celk}} - 7,65 \cdot 10^{-4} i t T_{\text{st}} \right)}{p_{O_2,\text{ref}} \left[\left(1 - \frac{p_{O_2,0}}{P_0} \right) V_{\text{celk}} - 7,65 \cdot 10^{-4} i t T_{\text{st}} \right]} \right\} \quad (11)$$

ktorý vyjadruje závislosť elektromotorickej sily na objeme pracovného priestoru V_{celk} , počiatocnom parciálnom tlaku kyslíka $p_{O_2,0}$, parciálnom tlaku kyslíka v referenčnom plyne $p_{O_2,\text{ref}}$, celkovom tlaku na začiatku čerpania P_0 , čase t , čerpanom prúde i a strednej teplote plynu v peci T_{st} . Parciálny tlak inertného plynu sa vyjadruje v rovnici (11) symbolom p_{inert} .

POPIS EXPERIMENTÁLNEHO ZARIADENIA

Vlastný prístroj pozostáva z hermeticky uzatvoreného pracovného priestoru pece 1 (viď obr. 1), v ktorom sa nachádza vzorka skúmaného materiálu 2. V tej istej peci v oblasti nižších teplôt sa nachádzajú dve kvyety zhotovené z ionovodivej

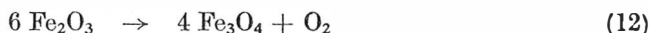


Obr. 1. Schéma aparatury pre meranie rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka;
1 — pracovný priestor pece, 2 — vzorka skúmaného materiálu, 3 — meracia sonda, 4 — registračné zariadenie, 5 — čerpacia kvjeta, 6 — zdroj konštantného prúdu.

keramiky (ZrO_2 stabilizovaného cca 15-mi hmot. % CaO), ktoré sú pokryté poréznu vrstvou platiny. Prvá kyveta 3 meria obsah kyslíka v pracovnom priestore pece pomocou registračného zariadenia 4. Druhá kyveta 5 umožňuje čerpanie kyslíka z pracovného priestoru pece zdrojom konštantného prúdu 6. Teplota meracej sondy, ktorá je dôležitá pre výpočet parciálneho tlaku kyslíka v okolí skúmanej vzorky sa sleduje pomocou termočlánku vo vnútri meracej kyvety. Reprodukcia referenčnej elektródy je zabezpečená nastaveným prietokom vzduchu. Vytvorením vonkajšieho plynového obvodu so zariadeným plynovým čerpadlom sa zaručuje premiešavanie pracovnej atmosféry.

TESTOVACIE EXPERIMENTY

Pre skúšanie aparatury sa využila sústava $Fe-O$, ktorej termodynamické údaje boli niekoľkokrát overené [2], [3], [10], [11] a [12]. Hodnoty rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka, ktoré sa získali opísaným postupom boli v dobrej zhode s hodnotami vypočítanými na základe tabelárnych údajov [10]. Náزرnejšie to ukazujú tabuľka I, kde sú uvedené hodnoty štandardnej Gibbsovej energie reakcie



Príklad spôsobu vyhodnotenia rovnovážneho parciálneho tlaku kyslíka reakcie (12) je uvedený na obr. 2, kde sa nachádza časová závislosť napätia na meracej sonde. V prvej časti experimentu sa do pracovného priestoru pece napustilo určité množstvo argónu, v ktorom bol parciálny tlak kyslíka cca 1 Pa. Po polhodine, kedy sa pomery v uzavretom priestore ustálili (vyrovnali sa koncentrácie a ustálila sa teplota) začalo sa čerpať pomocou iónovodivého čerpadla ($t = 0$). Čerpanie kyslíka prúdom 25 mA sa realizovalo pomocou zdroja konštantného prúdu. Ako ukazuje záznam na obr. 2 prejavili sa prvé známky redukcie hematitu cca po 4 hodinách čerpania pri parciálnom tlaku kyslíka, ktorý zodpovedá v uvedenom prípade cca 164 mV. Po tomto experimente nasledovalo „statické“ meranie tzn., že vzorky sa temperovali v blízkosti rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka pri uvedenej teplote a na prudko ochladených vzorkách sa RTG difrakčnou analýzou potvrdil priebeh reakcie (12).

Tabuľka I

Hodnoty ΔG_r° reakcie (12) získané opísaným postupom a hodnoty ΔG_r° tejto reakcie získané interpoláciou tabelárnych hodnôt [10]

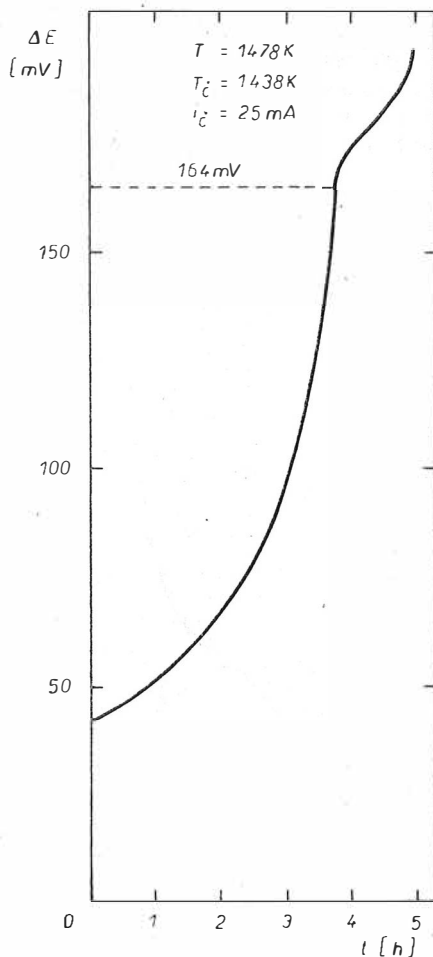
T [K]	ΔG_r° namerané [kJ mol ⁻¹]	ΔG_r° tabelárne [kJ mol ⁻¹]	$\Delta(\Delta G_r^\circ)$ [kJ mol ⁻¹]
1373	111,000	110,590	0,410
1478	84,670	83,107	1,563
1573	56,401	68,412	2,011

DISKUSIA

Ako ukazuje tabuľka I, sú výsledky meraní novou experimentálnou technikou v dobrej zhode s výsledkami uvedenými v literatúre [10]. „Statické“ experimenty,

ktoré majú potvrdiť priebeh študovanej reakcie overujú či sa koncentračný gradient kyslíka v plynnej fáze významne neprejavil na dosiahnutých výsledkoch. Vznik tohto koncentračného gradientu v atmosfére pece sa dá očakávať pri vysokých čerpacích prúdoch, pri termodifúzii alebo nedostatočnom premiešavaní plynnej fázy. Z týchto dôvodov sa pozitívne prejavilo použitie plynového inertu s molekulovou hmotou blízko molekulovej hmoty kyslíka (argón) a ďalej miešanie systému pomocou vonkajšieho plynového obvodu.

Opísané meranie rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka umožňuje aj u zložitejších kysličníkových sústav s viacerými redukovateľnými resp. oxidovateľnými prvkami alebo u sústav, kde sa vyskytujú prvky s viacej než dvomi možnými oxidačnými stupňami, stanovenie prislúchajúcich rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka.



Obr. 2. Časová závislosť napätia na meracej sonde a spôsob vyhodnotenia ΔE , pri ktorom dochádza k redukcii Fe_2O_3 podľa rovnice (1).

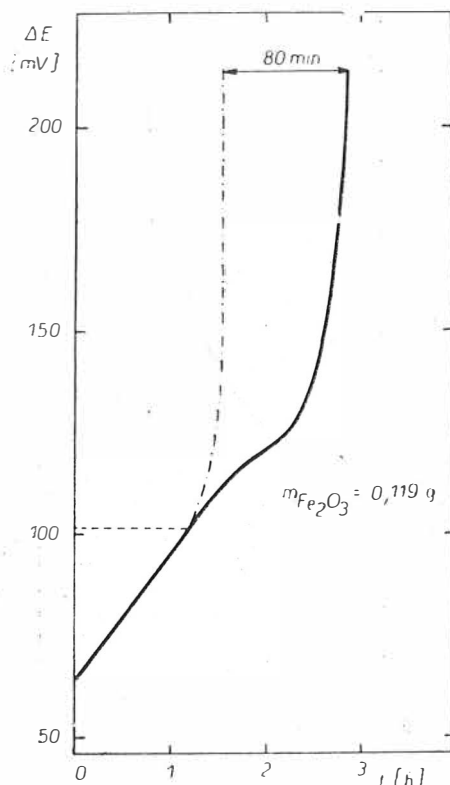
Prednosťou metódy je podstatné zníženie doby potrebnej pre získanie rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka. Pri čerpaní kyslíka konštantným prúdom sa dá zo získaných záznamov napätie-čas usúdiť na množstvo reakciou uvoľneného kyslíka. Názornejšie to ilustruje obr. 3, kde bodkočiarkovaná čiara predstavuje priebeh závislosti napätia pri čerpaní kyslíka z prázdnej pece; rovnica (11). Nad rovnovážnym parciálnym tlakom kyslíka reakcie (12), tj. v bode, kde sa prejavuje prvá odchylka od tejto krivky (v uvedenom obr. 3 cca 105 mV) dochádza k vzniku prodlevy a posuvu plnej čiary o 80 min, čo predstavuje vzhľadom k vzťahu

$$m_{O_2} = \frac{8it}{F} \quad (13)$$

39,6 mg kyslíka prečerpaného prúdom 10 mA.

Získané záznamy môžu slúžiť k rozborom kinetiky študovaných reakcií, pretože inflexný bod na získaných závislostiach poskytuje informáciu o maximálnej reakčnej rýchlosti študovanej reakcie. Na základe získaných údajov je možné stanoviť aktivačné energie oxidoredukčných procesov z izotermických meraní.

Výstupné informácie majú charakter elektrického signálu a umožňujú automatizáciu experimentov a využitie počítača jednak pre reguláciu a kontrolu meracieho procesu a jednak pre priame spracovávanie nameraných dát.



Obr. 3. Časová závislosť napätia na meracej sofide pri redukcii známeho množstva Fe_2O_3 .

ZÁVER

Opísaná nová experimentálna technika umožňuje stanovenie rovnovážnych parciálnych tlakov kyslíka v kondenzovaných sústavách pri vysokých teplotách. Meranie týmto postupom značne skracaie dobu potrebnú k získaniu správnych výsledkov. Túto techniku možno využiť ako pre stanovenia rovnovážnych údajov — p_{O_2} , tak aj pri štúdiu kinetiky oxidoredukčných procesov.

Literatura

- [1] Muan A., Osborn E. F.: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*, str. 24—38. Addison Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts 1965.
- [2] Darken L. S., Gurry R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1398 (1945).
- [3] Darken L. S., Gurry R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 98, 798 (1946).
- [4] Nafziger R. H., Ulmer G. C., Woermann E.: Gaseous Buffering for the Control of Oxygen fugacity at One Atmosphere," v knihe "Research Techniques for High Pressure and High Temperature" Ed. Ulmer G. C. str. 9. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N. Y. 1971.
- [5] Koller A.: *Silikáty* 21, 1, 77—96 (1977).
- [6] Koller A.: *Silikáty* 21, 2, 161—181 (1977).
- [7] Jakeš D.: *Chem. listy*, 63, 1073—1091 (1969).
- [8] Taylor R. W., Schmalzried H.: *J. Phys. Chem.* 98, 9, 24449— (1964).
- [9] Baukal W.: *Chemie-Ing.-Techn.* 41, 791 (1969).
- [10] Barin I., Knaack O.: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer-Verlag Berlin—Heidelberg-N. Y. 1973.
- [11] Coughlin J. P.: *Contribution to the Data on Theoretical Metallurgy*, XII Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Oxides, U.S. Bureau of Mines Bull., No 542 1954.
- [12] Stull D R., Prophet H.: *JANAF Thermochemical Tables*, Second Edition NSDRS — NBS 37. Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. U.S. 37 1971.

ИЗМЕРЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ
КИСЛОРОДА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ
РЕАКЦИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Яромир Гавлица, Зденек Панек

Институт неорганической химии САН, 809 31 Братислава

С помощью описываемого в предлагаемой работе экспериментального способа можно проводить определение равновесных парциальных давлений кислорода окислительно-восстановительных реакций, протекающих в системах твердых фаз при высоких температурах. Исследуемую пробу 2 (см. рис. 1), помещенную в рабочем пространстве печи 1, восстанавливают или окисляют в атмосфере, в которой определенным способом изменяется концентрация кислорода с помощью кислородного насоса 5, питаемого источником 6. Временная зависимость изменения содержания кислорода исследуется при помощи измерительной кюветки 3 и записывается регистрирующим устройством 4. Измерительная и насосная кюветки приготовлены из диэлектрической керамики ZrO_2 , стаб. приблизительно 15 % по весу CaO. В присутствии пробы, у которой проходят окислительно-восстановительные изменения, деформируются временные зависимости напряжения от измерительного зольда и присутствие выделявшегося путем реакции кислорода проявляется образованием выдержки (см. рис. 2). На основании контрольных экспериментов было доказано, что таким образом полученные величины находятся в хорошем согласии с табличными данными [10] (см. рис. 1). Подача кислорода постоянным потоком дает возможность количественного установления, так как временное смещение соотносимо с количеством подведенного кислорода согласно отношению [13] (см. рис. 3).

На основании результатов, полученных таким образом, можно существенно понижать количество экспериментов. В таком случае пробы температуруют в условиях близких усло-

виям равновесия ($T_{\text{равновес.}}$, $P_{\text{равновес.}}$) и после резкого охлаждения их подвергают анализу. Определенное изменение содержания кислорода в атмосфере можно получить при помощи пригодной добавки инертного газа и т. д.

Применение описываемого способа пригодно даже при исследовании кинетики окислительно-восстановительных реакций. Выходной электрический сигнал представляет возможность автоматизировать проведение экспериментов или использовать вычислитель для управления измерительным процессом и непосредственно оценки измеренных данных.

Рис. 1. Схема аппаратуры для измерения равновесных парциальных давлений кислорода; 1 — рабочее пространство печи, 2 — проба исследуемого материала, 3 — измерительный зонд, 4 — записывающее устройство, 5 — насосная кюветка, 6 — источник постоянного потока.

Рис. 2. Временная зависимость напряжения на измерительном зонде и способ оценки ΔE , при котором происходит восстановление Fe_2O_3 согласно уравнению (12).

Рис. 3. Временная зависимость напряжения на измерительном зонде при восстановлении известного количества Fe_2O_3 .

MEASUREMENT OF EQUILIBRIAL PARTIAL OXYGEN PRESSURES OF OXIDATION-REDUCTION REACTIONS AT HIGH TEMPERATURES

Jaromír Havlica, Zdeněk Pánek

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, 809 34 Bratislava

The new experimental technique allows to determined equilbrial partial oxygen pressure of oxidation-reduction reactions taking place in solid phase systems at high temperatures. The specimen to be studied 2 (cf. Fig. 1) placed in the working space of furnace 1 is reduced or oxidated in an atmosphere in which oxygen concentration is controlled in a defined way by means of oxygen pump 5 supplied from source 6. The time response in the change of oxygen content is determined by measuring cell 3 and registered by recording device 4. The measuring and pumping cell is made of ionically conductive ZrO_2 ceramics stabilized with about 15 % by wt. CaO . In the presence of the specimen, in which oxidation-reduction changes take place, the time dependences of voltage in the measuring probe are deformed and the presence of oxygen released by the reaction is indicated by a lag (Fig. 2). The test experiments have shown that the values measured in this way are in a satisfactory agreement with tabellar data [10] (cf. Table I). Supplying the oxygen at a constant rate of flow provides the possibility of quantitative evaluation, as the time lag is proportionalo the amount of oxygen supplied according to equation (13) (cf. Fig. 3).

On the basis of the results obtained in this way it is possible to reduce significantly the number of necessary experiments. The specimens are then tempered in the proximity of equilbrial conditions (T_{eq} , p_{eq}) and analyzed after rapid quenching. A defined change in the oxygen content in atmosphere can be attained for example by introducing suitable additions of an inert gas. The principle described can be utilized in the study of kinetics of oxidation-reduction reactions. The output electric signal permits to automate the experiments or to use a computer for controlling the measuring process and for direct evaluation of the experimental data.

Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for the measurement of equilbrial partial oxygen pressure; 1 — working space of the furnace, 2 — specimen of the material to be tested, 3 — measuring probe, 4 — recorder, 5 — pumping cell, 6 — source of constant current.

Fig. 2. Time dependence of measuring probe voltage and the method of evaluation ΔE , at which Fe_2O_3 is reduced according to equation (12).

Fig. 3. Time dependence of measuring probe voltage during reduction of a known amount of Fe_2O_3 .