

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЦЕНТРАЛЬНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра “Експлуатація та ремонт машин”



ПОВЕРХНЕВІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

**Методичні вказівки
до практичних робіт**

Затверджено на засіданні кафедри
«Експлуатація та ремонт машин»
протокол № 13 від 30.05.2018 р.

Кропивницький-2018

Поверхневі фізико-хімічні процеси. Методичні вказівки до практичних робіт/ Укл. Василенко І.Ф.– Кропивницький: ЦНТУ, 2018.– 54 с.

Рецензент — канд. техн. наук, доцент кафедри “Експлуатація та ремонт машин” Красота М.В.

© Василенко І.Ф.

ЗМІСТ

Практична робота №1. ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ	4
Практична робота №2. УТВОРЕННЯ ЗАРОДКІВ	8
Практична робота №3. РОЗТІКАННЯ. КРАЙОВИЙ КУТ ЗМОЧУВАННЯ	12
Практична робота №4. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ	18
Практична робота №5. ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ І НАПРАВЛЕНОСТІ ПРОТІКАННЯ ПРОЦЕСІВ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА	22
ЛІТЕРАТУРА	40
ДОДАТКИ	41

Практична робота №1

ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ

1.1. Теоретичний вступ

Для переміщення внутрішньої частинки твердого тіла на поверхню, потрібно виконати певну роботу, яка переходить в потенціальну енергію поверхневої частинки.

Тому поверхневі атоми і молекули матимуть більш високу енергію порівняно з тими, що знаходяться у внутрішніх областях конденсованої фази. Цей надлишок енергії поверхневого шару, віднесений до одиниці площі, носить назву *питомої поверхневої енергії* і має розмірність – ерг/см².

Поверхневу енергію можна розглядати як надлишок енергії на одиницю площі, або як силу, яку необхідно прикласти до одиниці довжини, щоб розірвати поверхневий шар. Для рідини поверхнева енергія носить назву *поверхневий натяг* і має розмірність – дин/см.

Будь який кристал має внутрішню і поверхневу енергії. Внутрішня енергія вимірюється роботою, яку необхідно витратити для розділення кристалу на частинки та віддалити їх на такі відстані одна від одної, при яких припиняється взаємодія між ними. Внутрішня енергія пропорційна об'єму кристала. Поверхнева енергія пропорційна поверхні кристала. Тому повна енергія кристала складається із внутрішньої енергії і поверхневої енергії. Якщо взяти два кристала одного об'єму але з різними поверхнями, то повна енергія буде більшою у кристала з більшою поверхнею.

Питома вільна поверхнева енергія і поверхневий натяг є головними енергетичними характеристиками поверхні твердих тіл та рідин.

Задача 1.1. Питома поверхнева енергія σ скла при 650°C складає 300 ерг/см². Яка енергія ΔE виділиться, якщо скляна нитка довжиною 10 см і діаметром 0,02 мм перетвориться в кульку (процес сфероїдизації)?

Сфероїдизація рідин і твердих тіл являє собою природне явище при однорідних границях розділу, оскільки зменшується поверхнева енергія. Тверді тіла мають малу швидкість сфероїдизації.

Відомо, що будь-яка система наближається до положення рівноваги, яке характеризується мінімумом енергії. Для того щоб змінити енергетичний стан системи, об'єм або розміри тіла необхідно провести роботу, при якій можливе виділення або поглинання енергії.

Різниця поверхневої енергії визначимо з наступного співвідношення:

$$\Delta E = E_{\text{нитки}} - E_{\text{кульки}} = \sigma S_{\text{нитки}} - \sigma S_{\text{кульки}} \quad (1.1)$$

Площу поверхні нитки знаходимо із виразу:

$$S_{\text{нитки}} = \pi r_1 l, \quad (1.2)$$

де $S_{\text{нитки}}$ – площа нитки, см²; r_1 – радіус нитки, см; l – довжина нитки, см.

Для визначення площі поверхні кулі нам необхідно визначити радіус кулі, яка утворюється з нитки. Радіус кулі визначимо з умови рівності об'ємів нитки і кулі (вважаємо, що матеріал, з якого виготовлено нитку, не випаровується).

Об'єм нитки знаходимо з наступного співвідношення:

$$V_{\text{нитки}} = \pi r_1^2 l \quad (1.3)$$

де $V_{\text{нитки}}$ – об'єм нитки, см^3 .

Об'єм кулі визначимо за формулою:

$$V_{\text{кулі}} = \frac{4}{3} \pi r_2^3 \quad (1.4)$$

де $V_{\text{кулі}}$ – об'єм кулі, см^3 ; r_2 – радіус кулі, см .

Приврівнюючи (1.1) і (1.2), знайдемо радіус кулі:

$$r_2 = \sqrt[3]{\frac{3}{4 r_1^2 l}} \quad (1.5)$$

Площа поверхні кулі визначається за формулою:

$$S_{\text{кулі}} = 4\pi r_2^2 \quad (1.6)$$

де $S_{\text{кулі}}$ – площа поверхні кулі, см^2 .

Підставляючи вихідні дані в формули (1.2), (1.5) і (1.6), визначаємо бічну площу нитки (площею торців нити зневажаємо), радіус та площу кулі:

$$S_{\text{нитки}} = \pi \cdot 0,002 \cdot 10 = 0,126 \text{ см}^2 ;$$

$$r_2 = \sqrt[3]{\frac{3}{4 \cdot (2 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 10}} \approx 0,031 \text{ см};$$

$$S_{\text{кулі}} = 4\pi \cdot 0,031^2 = 0,12 \text{ см}^2$$

Підставляючи вихідні дані у формулу (1.1), визначаємо різницю поверхневої енергії:

$$\Delta E = \sigma \cdot (0,126 - 0,12) = 34,06 \text{ ерг}$$

Таким чином, при сфероїдизації виділиться енергія $\Delta E = 34,06$ ерг.

Вихідні дані до розрахунку енергії сфероїдизації наведені в таблиці 1.1, додатку 1.

Задача 1.2. При 25°C поверхнева енергія води $\sigma = 70$ ерг/ см^2 . Якщо припустити, що вся енергія зосереджена в мономолекулярному поверхневому шарі, то чому буде дорівнювати поверхнева енергія однієї молекули?

Відомо, що $0,602 \cdot 10^{24}$ молекул води (1 моль) важать 18 грамів. Звідси визначимо масу однієї молекули води:

$$18 / 0,602 \cdot 10^{-24} = 29,9 \cdot 10^{-24} \text{ г}$$

Оскільки 1 см^3 важить 1 г і відома маса однієї молекули, можна визначити об'єм однієї молекули:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \text{ см}^3}{1 \text{ г}} 29,9 \cdot 10^{-24} \approx 30^{-24} \text{ см}^3.$$

Вважаючи, що молекула води має форму куба із стороною $S = \sqrt[3]{V}$ (при цьому отримаємо $S = \sqrt[3]{30 \cdot 10^{-24}} = 3,1 \cdot 10^{-8}$ см), можна визначити поверхневу енергію молекули:

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = \sigma \cdot S = 70 \cdot 3,1 \cdot 10^{-8} \approx 217 \cdot 10^{-8} \text{ ерг} = 0,04 \text{ еВ}$$

Оскільки теплота випаровування води складає 540 кал/г або в середньому 0,42 еВ, то молекули, які знаходяться на поверхні, вже мають певну долю енергії, необхідної для випаровування.

1.2. Поверхнева енергія на границі зерен металу

1.2.1. Границі (двомірні дефекти)

Поверхня рідини має поверхневу енергію. Тверді тіла також мають зовнішні границі або поверхні. Крім того, більшість кристалічних твердих тіл містять внутрішні границі, котрі часто в більшому ступені ніж зовнішні впливають на властивості матеріалу. Матеріали, які використовуються в техніці, як правило, відносяться до полікристалічних. Кожен окремих кристал називають зерном, а область неузгодженості – границею зерен. Атоми на границі зерен мають підвищену енергію порівняно з атомами всередині зерна і, як наслідок цього, більш схильні вступати в реакцію.

Все це вказує на важливе значення площі границь зерен, яка приходить на одиницю об'єму. Для вимірювання площі використовується проста статистична модель.

Припустимо, що довільна пряма, яка проведена на ділянці мікроструктури, перетинає ряд границь зерен, при чому, на кожен сантиметр довжини цієї прямої приходить P_l точок перетинання. Площа границь зерен, яка приходить на одиницю об'єму S_v , см^{-1} , може бути визначена із співвідношення:

$$S_v = 2P_l \quad (1.7)$$

Задача 1.3. Визначити площу границь зерен на одиницю об'єму MgO .

Припустимо, що довільна пряма на довжині 6,2 см (збільшеного в 250 разів зображення) перетинає двадцять одну границю. Тоді, для реальної мікроструктури величина P_l складає 21-ну границю на 6,2/250 см (тобто 21 границя на 0,025 см) або 840 границь на 1 см. Тоді із рівняння (1.7) витікає наступне:

$$S_v = 2 \cdot 840 \text{ см}^{-1} = 1680 \text{ см}^{-1}$$

Варіанти завдань для оцінки енергії на границі зерен наведені в таблиці 1.2, додатку 1.

1.2.2. Енергія границь зерен

Оскільки границі зерен мають певну енергію, то вони схильні зменшувати поверхню, яку займають. Рушійною силою такого зменшення енергії поверхні зерен є поверхневий натяг, який вимірюють в ергах на см^2 у випадку, коли треба виділити, що мова йде про енергію, яка приходить на одиницю площі поверхні.

Розглянемо довільну рівноважну границю між двома кристалітами однієї фази і границю між кристалітами двох різних фаз. Позначимо коефіцієнт поверхневого натягу між кристалітами всередині фази σ_α , а між кристалітами двох різних фаз – $\sigma_{\alpha\beta}$. Умова рівноваги полягає в тому, що векторна сума поверхневих натягів, які відкладено в площині нормаллю до спільного ребра трьох призматичних зерен, повинна дорівнювати нулю:

$$\sigma_\alpha = 2 \sigma_{\alpha\beta} \cos\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (1.8)$$

Таким чином, лінійний кут Θ характеризує співвідношення між поверхневим натягом на границях зерен, які відносяться до однієї фази і зерен, які відносяться до двох різних фаз:

$$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\sigma_\alpha} = \frac{1}{\cos(\Theta/2)} \quad (1.9)$$

При $\Theta=0$, $\sigma_\alpha=2\sigma_{\alpha\beta}$; при $\Theta<120^\circ$, $0.5<\sigma_{\alpha\beta}<1$; ; при $\Theta=120^\circ$, $\sigma_{\alpha\beta}=\sigma_\alpha$; при $\Theta>120^\circ$, $\sigma_{\alpha\beta}>\sigma_\alpha$.

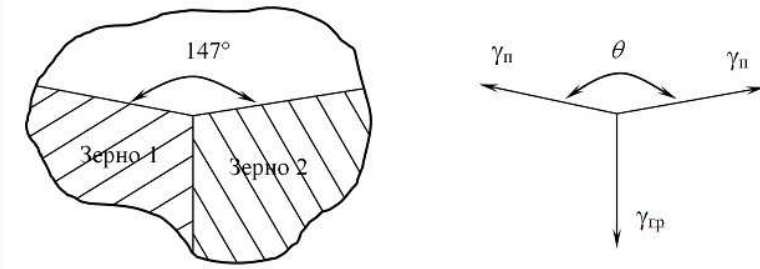


Рис. 1.1. Двогранный кут

Задача 1.4. В процесі відпалу на ділянці перетину границі зерна з поверхнею заліза утворилась канавка. Якщо двогранный кут цієї канавки складає, наприклад, $\Theta=147^\circ$, а енергія границі γ_{gp} дорівнює $850 \text{ ерг}/\text{см}^2$, чому буде дорівнювати поверхнева енергія γ_n заліза?

Енергія границі зерна проявляє себе як розтягуюче зусилля, тобто вона еквівалентна дії поверхневого натягу (рис. 1.1).

Розглянемо систему векторів сил:

$$\gamma_{gp}=2\gamma_n \cos(\Theta/2) \quad (1.10)$$

Тоді

$$W_{\pi} = \frac{850}{2 \cos 73.5} = 1490 \text{ ерг/см}^2.$$

Варіанти завдань для розрахунку поверхневої енергії наведені в таблиці А3, додатку А.

Практична робота №2

УТВОРЕННЯ ЗАРОДКІВ

2.1 Утворення зародків нової фази на поверхні

Основною перешкодою на шляху фазових перетворень є необхідність утворення зародку, що спряжено з виникненням фазових границь. Оскільки атоми, які знаходяться вздовж фазової границі, мають більш високу енергію, ніж атоми в об'ємі самої фази, нові фази не можуть утворюватися автоматично при досягненні рівноважної температури або граничної розчинності.

Гомогенне зародження. Розглянемо переохолоджену фазу, що повинна перетворитися в нову фазу, яка має приблизно таку ж густину, але меншу вільну енергію на одиницю об'єму, тобто ΔF_V від'ємна величина. Якщо ця нова фаза являє собою сферу радіусом r , тоді зміна "хімічної" вільної енергії складатиме:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta F_V \quad (2.1)$$

Однак, зародок нової фази має поверхню $4\pi r^2$. Його поверхнева енергія дорівнюватиме $4\pi r^2 \gamma$, де γ – енергія, яка приходиться на одиницю площі поверхні. Таким чином, повна зміна вільної енергії ΔF_r , виражена як функція радіусу, описується виразом:

$$\Delta F_r = 4 \pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta F_V \quad (2.2)$$

Незважаючи на те, що для довільної спонтанної реакції величина ΔF_V від'ємна, енергія γ завжди додатна, тому графік рівняння (2.2) має вигляд, зображений на рис. 2.1.

Якщо радіус зародка нової фази менше критичного $r_{кр}$, то такий зародок буде не зростати, а розчинятися в навколишній матриці. Охолодження до температури, меншої температури рівноваги, тобто переохолодження, робить величину ΔF_V більш від'ємною, і, тим самим, значно зменшує як критичний радіус, так і енергетичний бар'єр, пов'язаний з утворенням зародку нової фази (рис. 2.1). При цьому зростає вірогідність набуття необхідною кількістю атомів потрібної енергії за рахунок будь-

яких локальних флуктуацій. Як наслідок виникає реакція, котра не могла б початися при рівноважній температурі, причому ця реакція протікає тим легше, чим більше ступінь переохолодження.

Звичайно, занадто низька температура настільки ускладнює рух атомів, що швидкість утворення зародків нової фази знову зменшується. Тому, крива залежності швидкості утворення зародків нової фази від температури переохолодження повинна мати максимум.

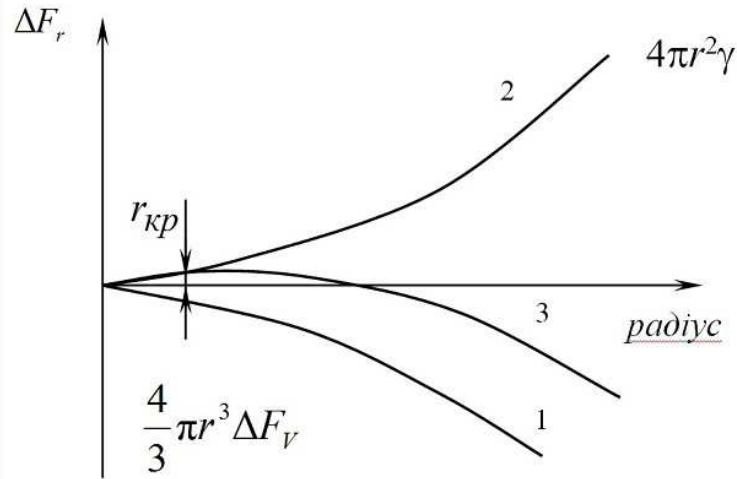


Рисунок 2.1 – Критичний радіус зародка нової фази (гомогенне зародження)

Гетерогенне утворення зародків. Недоліки кристалічної структури, такі як точкові дефекти і дислокації, обумовлюють енергію деформації решітки. Наявність таких недосконалостей полегшує зародження нової фази, якщо перетворення призводить до зменшення енергії деформації, що і спостерігається у всіх випадках. Тому енергія деформації, яка виділяється, може зменшувати величину потрібної енергії ΔF_r , що входить до виразу (2.2). В результаті зародження нової фази проходить при меншому критичному радіусі. Подібне гетерогенне утворення виділень в матеріалах являє собою широко розповсюджене явище. Збільшення зародку нової фази до критичного радіуса $r_{кр}$ потребує підведення енергії.

Критичний радіус $r_{кр}$ при температурі рівноваги $T_{рівн}$ повинен бути нескінченно великим. Із зростанням ступеню переохолодження збільшується ймовірність утворення зародків нової фази, оскільки зменшується критичний радіус.

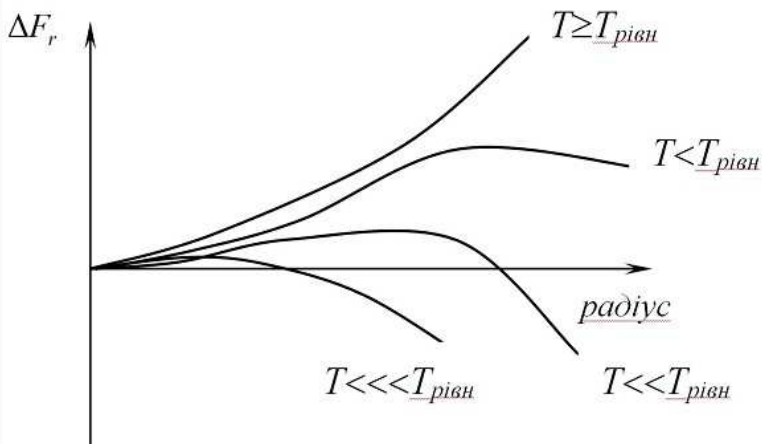


Рисунок 2.2 – Вплив переохолодження на величину критичного радіуса

Задача. Розглянемо поліморфне перетворення $\alpha \leftrightarrow \beta$ при температурі 1025°C . Енергія поверхні розділу фаз α - β складає $500 \text{ ерг}/\text{см}^2$, а величина ΔF_V для перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ дорівнює $100 \text{ кал}/\text{см}^2$ при 1000°C і $500 \text{ кал}/\text{см}^2$ при 900°C .

1) Визначити критичний радіус $r_{кр}$ утворення зародку β -фази з α -фази при 1000 і 900°C .

2) Розрахувати критичну енергію утворення зародка $\Delta F_{кр}$, яка повинна бути надана матеріалу для початку реакції при заданих значеннях температури.

Радіус r дорівнюватиме критичному $r_{кр}$ при

$$\frac{d(\Delta F_r)}{dr} = 0 \quad (2.3)$$

Із (2.2) отримаємо:

$$\frac{d(\Delta F_r)}{dr} = 8 \pi r \gamma + 4 \pi r^2 \Delta F_V = 0 \quad (2.4)$$

Тоді $r_{кр}$ дорівнює:

$$r_{кр} = -2 \frac{\gamma}{\Delta F_V} \quad (2.5)$$

Підставляючи вихідні дані отримаємо:

– при 1000°C :

$$r_{кр} = \frac{-2 \cdot 500}{-4,185 \cdot 10^9} = 24 \text{ \AA}$$

– при 900°C:

$$r_{кр} = \frac{-2 \cdot 500}{-20,95 \cdot 10^9} = 4,8 \text{ \AA}$$

При $r = r_{кр}$ маємо $\Delta F_r = \Delta F_v$, звідки:

$$\Delta F_{кр} = \frac{16 \pi \gamma^3}{3 \Delta F_v^2} \quad (2.6)$$

– при 1000°C:

$$\Delta F_{кр} = \frac{16 \pi}{3} \frac{500}{(-4,185 \cdot 10^9)^2} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ ерг.}$$

– при 900°C:

$$\Delta F_{кр} = \frac{16 \pi}{3} \frac{500}{(-20,95 \cdot 10^9)^2} = 0,048 \cdot 10^{-10} \text{ ерг.}$$

Примітка:

$$1 \text{ кал/см}^3 = 4,185 \cdot 10^7 \text{ ерг/см}^3$$

2.2 Зародження нової фази на поверхнях

Найбільш значною недосконалістю структури є поверхня розділу. Це відноситься, як до зовнішніх поверхонь, так і до границь зерен, або границь між фазами. Подібні поверхні розділу сприяють гетерогенному утворенню зародків нової фази.

Розглянемо зовнішню поверхню на рис. 2.3 із зародком нової фази, який вже утворився. При рівновазі величина контактного кута Θ залежить від відносної енергії трьох границь розділу $\sigma_{\alpha/\text{газ}}$, $\sigma_{\beta/\text{газ}}$ та $\sigma_{\alpha/\beta}$.

$$\sigma_{\alpha/\text{газ}} = \sigma_{\alpha/\beta} + \sigma_{\beta/\text{газ}} \cos \theta \quad (2.7)$$

При таких умовах величина критичного радіуса $r_{кр}$, який входить до рівняння (2.7) зменшується пропорційно $\sin \Theta$ і приймає значення

$$r_{кр} = \frac{-2\gamma}{\Delta F_v \sin \theta} \quad (2.8)$$

Це знижує критичний об'єм, внаслідок чого ймовірність росту зародка нової фази виявляється більше ймовірності зворотного розчинення. Якщо ж , кут Θ прямує до нуля, енергія активації, необхідна для утворення зародка, стає нескінченно малою і перетворення не залежить від енергії фазової границі.

Якщо зародження відбувається на існуючій границі α -газ, то радіус зародка β -фази може стати більше критичного і при дуже малому об'ємі.

Зменшенню критичного об'єму сприяє умова $\gamma_{\alpha/\text{газ}} > \gamma_{\alpha/\beta} + \gamma_{\beta/\text{газ}}$, при якій контактний кут Θ прямує до нуля.

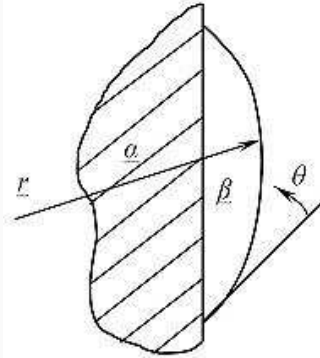


Рисунок 2.3 – Гетерогенне утворення зародків нової фази

Практична робота №3

РОЗТІКАННЯ. КРАЙОВИЙ КУТ ЗМОЧУВАННЯ

3.1 Крайовий кут змочування

На межі рідини з твердим тілом може мати місце змочування твердого тіла рідиною. Рідина легше змочує тверде тіло у випадку, коли поверхневий натяг на межі рідини з твердим тілом менше поверхневого натягу твердого тіла на межі із власним насичуючим паром. Проте, загальна умова змочування твердого тіла рідиною залежить і від поверхневого натягу самої рідини, оскільки розглядуване явище відбувається на межі розділу трьох фаз.

Змочування являє собою вид взаємодії рідини з твердим тілом. Воно відбувається раніше, ніж розчинення і дифузія. На практиці змочування проявляється або у вигляді розтікання крапель рідини по твердому тілу, або, навпаки, у вигляді відтікання (згорткування).

Для отримання якісного з'єднання металів при зварюванні плавленням і при наплавленні без розплавлення основного металу необхідно забезпечити змочування поверхні твердого металу рідким по всій площині їх контакту. Це відноситься до металів, як з близькими, так і з сильно відмінними властивостями.

Нехай краплю рідини поміщено на ідеально гладку однорідну тверду поверхню (рис. 3.1); крапля має форму тіла обертання **A** – точка дотикання тіла обертання. Дотична **AB** до поверхні рідини утворює з поверхнею кут Θ , який має назву *крайовий кут*. Крайовий кут завжди відраховується від дотичної в сторону рідини. Вершина крайового кута знаходиться на лінії

змочування – лінії, вздовж якої торкаються всі фази, що беруть участь в змочуванні (тверде тіло – рідина – газ).

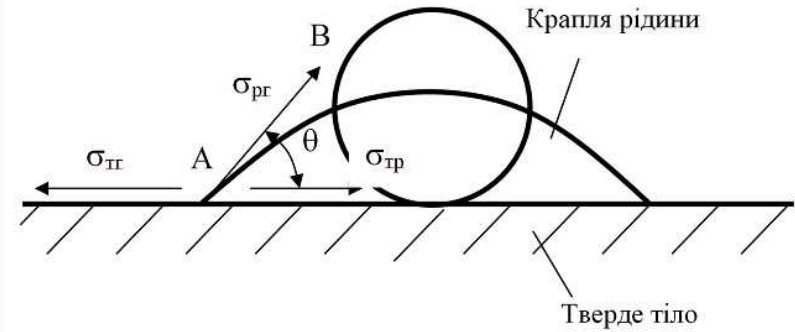


Рисунок 3.1 – Розтікання краплі по поверхні твердого тіла

Необхідно розрізнити рівноважні і не рівноважні крайові кути. Рівноважний крайовий кут залежить тільки від термодинамічних властивостей системи, а саме від поверхневого натягу на границях розділу фаз, які беруть участь у змочуванні. Крайові кути, які виміряно при відхиленні системи від стану термодинамічної рівноваги зветься нерівноважними.

Величина рівноважного крайового кута визначається співвідношенням сил притягання рідин до твердого тіла і сил взаємного притягання між частинками самої рідини. Рівноважний крайовий кут являє собою одну із важливіших характеристик змочування; він є мірою змочування твердого тіла рідиною.

3.2 Рівняння Юнга

Для здійснення змочування необхідно витратити енергію. В загальному випадку ця енергія являє собою витрати вільної поверхневої енергії системи на границях розділу між твердим тілом і газом, рідиною і газом, твердим тілом і рідиною.

Умова рівноваги після розтікання краплі по поверхні твердого тіла визначається рівнянням Юнга (Дюпре):

$$\cos\theta_0 = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тр}}{\sigma_{рг}} \quad (3.1)$$

де $\sigma_{тг} = \gamma_{тг} + \sigma_{рг} \cos\theta$, $\sigma_{тр} = \gamma_{тр}$.

Залежно від значення крайового кута розрізняють три випадки рівноваги:

1) відсутність змочування ($180^\circ > \theta_0 > 90^\circ$);

- 2) погане змочування ($90^\circ > \Theta_0 > 0^\circ$);
- 3) повне змочування, крапля розтікається ($\Theta_0 < 90^\circ$).

3.3 Графічне визначення кута змочування

Умова рівноваги згідно рис. 3.1 полягає в тому, що:

$$\sigma_{\text{тр}} = \sigma_{\text{тр}} + \sigma_{\text{пр}} \cdot \cos\theta$$

де кут Θ – утворюється дотичною до межі розділу “рідина – газ” і межею розділу “тверде тіло – рідина”. Кут Θ , який відраховується в сторону рідкої фази, називається *крайовим кутом змочування*.

3.3.1 Метод пластинки

Якщо дослідний зразок може бути виготовлений у вигляді достатньо плоскої пластинки довжиною в декілька сантиметрів, то найпростішим способом вимірювання крайових кутів є метод пластинки. Пластина закріплюється в затискач, кут нахилу котрого може регулюватися. Установка повинна бути оснащена пристосуванням для плавного підняття і опускання пластини відносно рівня рідини для вимірювання кутів в умовах натікання і відтікання. Кут нахилу пластинки регулюється до тих пір, доки не виявлено положення, при котрому поверхня рідини залишається не деформованою до периметру змочування.

Для вимірювання крайового кута при натіканні, пластинка трохи опускається і кут вимірюється через одну хвилину. При вимірюваннях необхідно уникати появи хвиль на поверхні рідини, тому регулювання кута нахилу повинно проводитись до її підняття або опускання. Потрібний кут, як правило, вдається підібрати після двох або трьох пробних установок. Оскільки постійність крайового кута в різних точках поверхні зберігається лише з точністю до 2...3°, вимірювання кута Θ між пластинкою і поверхнею можна в більшості випадків виконувати просто занурюванням в рідину транспортира. Рідина міститься в кюветі, яка наповнюється до країв.

Для зняття з поверхні випадкові забруднення, кювета повинна бути оснащена парафінованими бар'єрами. Це необхідно для підтримання нормального поверхневого натягу на таких рідинах, як вода, поверхневий натяг котрих легко знижується в присутності слідів жиру.

3.3.2 Метод циліндра та інші методи

Метод ґрунтуються на аналогічному принципі. Віточений з досліджуваного зразка циліндр частково занурюється в рідину в горизонтальному положенні. Установка повинна бути оснащена пристосуванням для обертання циліндра навколо його горизонтальної осі з будь-якою заданою швидкістю. Рівень рідини регулюється з урахуванням

того, щоб при заданій швидкості обертання, як відповідно і натікання або відтікання рідини, її поверхня залишалась строго горизонтальною до периметру змочування. Крайовий кут легко розрахувати, маючи висоту вісі циліндра відносно рівня рідини. При більших крайових кутах точність цього метода вище, ніж при малих. Установка повинна бути оснащена застосуванням для очищення або часткового оновлення поверхні рідини.

Принципово аналогічний метод застосовується до тонких дротів або окремих волокон тканини за умови, що спостереження поверхні ведеться за допомогою мікроскопа (бажано рухомого). Досліджуючи крайові кути при торканні однієї або двох рідин з твердими волокнами, було визначено, що точність цього метода не менше точності метода пластинки.

При великих крайових кутах достатньо візуального спостереження, щоб перевірити установку циліндра, яка забезпечує горизонтальність поверхні рідини з точністю до $2...3^\circ$ до лінії змочування.

При менших кутах чутливим методом перевірки горизонтальності поверхні є спостереження відбитого нею зображення освітленої щілини, яка розташована під косим кутом до лінії змочування: якщо поверхня рідини не горизонтальна біля лінії змочування, тоді відбите зображення щілини викривлюється. Можна також розглядати крізь поверхню прямі лінії, проведені на дні кювети під косим кутом до вісі циліндра. При наявності меніска вони також викривлюються.

В одному з дуже чутливих методів для виявлення кінцевих крайових кутів близьких до нуля, фотографують зображення освітленої щілини, відбите від рідкої і твердої поверхонь: злам зображення в точці його перетинання з лінією змочування доказує наявність кінцевого крайового кута.

В іншому методі наповнюють мілку скляну кювету досліджуваною рідиною і нахилиють її так, щоб рідина утворила призму з досить малим переломним кутом. При спостереженні спочатку через скляне дно а потім через рідину (або навпаки) прямої лінії, проведеної на папері паралельно лінії змочування, спостерігач в деякій області не бачить цієї лінії, якщо крайовий кут має кінцеву величину.

Різноманітні оптичні методи визначення напрямлення світлових променів, відбитих від рідини і твердого тіла поблизу лінії змочування також дозволяють визначати крайовий кут.

В скляних, кварцових та інших прозорих капілярах крайові кути можуть визначатися спостереженням в мікроскоп. Спотворення через кривизну стінок можна усувати зануренням капіляру в плоско-паралельну кювету, наповнену рідиною з таким же показником переломлення, як і у матеріалу, з якого виготовлено капіляр.

Для поверхонь малих розмірів (але достатньої площі, щоб при спостереженні в мікроскоп з невеликим збільшенням вони здавалися плоскими) досить точні результати дає метод пузирів.

Пузир повітря, утворений на кінці вертикальної трубки, торкається до твердої поверхні, після чого трубка повільно піднімається. Якщо крайовий кут не дуже малий, пузир на деякий час прилипає до поверхні, і в горизонтальний мікроскоп, розташований на її рівні, можна спостерігати крайовий кут між поверхнею пузира і твердого тіла. Цей метод отримав широке застосування при дослідженні поверхонь мінералів. Для визначення крайового кута можна використовувати його залежність від об'єму пузира і площі його торкання з твердою поверхнею.

Крайовий кут можна також визначити по висоті капілярного підняття або опускання рідини з відомим поверхневим натягом. Для вузьких капілярів висота підймання або глибина опускання дорівнює:

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{gDr} \quad (3.3)$$

де r – радіус капіляра, D – густина рідини.

Порівняння результатів вимірювань після піднімання і опускання стовпа однієї і тієї ж рідини дозволяє визначити гістерезис.

Інший метод полягає у вимірюванні товщини краплі рідини, яка знаходиться на горизонтальній пластинці, або пузира під пластинкою. При великих розмірах краплі або пузира, коли кривизною біля вершини можна знехтувати і якщо розглядати цю частину поверхні як площину, крайовий кут визначається із рівняння:

$$1 \pm \cos\theta = \frac{gDh^2}{2\gamma} \quad (3.4)$$

де D – густина; h – максимальна товщина пузира або краплі.

В цьому методі важко забезпечити умови натікання або відтікання рідини; можливо, вимірюваний кут є проміжним, причому для крапель він близький до максимального кута натікання, а для пузирів – до мінімального кута відтікання. В рівнянні, знак “+” відноситься до пузирів, а знак “–” до крапель.

3.4 Адгезія і змочування

Адгезія і змочування – це два боки одного явища, яке виникає при контакті рідини з твердою поверхнею. Адгезія обумовлюється взаємодією твердого тіла і рідиною, яка знаходиться з ним в контакті, а змочування – це явище, котре має місто в результаті цієї взаємодії

Адгезія визначається взаємодією на межі розділу фаз. Ця взаємодія залежить від величини, котра обумовлює властивості поверхонь. Робота адгезії характеризує взаємодію двох концентрованих фаз з розрахунком на одиницю площі контакту. Робота адгезії рідини на межі з твердою фазою визначається з рівняння Дюпре:

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{пр}} + \sigma_{\text{тр}} - \gamma_{\text{тр}} \quad (3.5)$$

Робота адгезії тим більше, чим сильніше взаємодія контактуючих фаз. Згідно до рівняння Юнга:

$$A_{\text{адг}} = \sigma_{\text{пр}} (1 + \cos \theta) \quad (3.6)$$

При контакті рідини з твердою поверхнею, вільна поверхнева енергія дорівнює $\gamma_{\text{тр}}$, а після роз'єднання тіл вона дорівнює $\sigma_{\text{пр}} + \sigma_{\text{тр}}$, а різниця між цими величинами є $A_{\text{адг}}$.

Часто роботу адгезії порівнюють з роботою когезії $A_{\text{к}}$. Робота когезії характеризує взаємодію частинок однієї фази і дорівнює $A_{\text{к}} = 2\sigma_{\text{пр}}$. Тоді:

$$\cos \theta = \frac{2A_{\text{адг}} - A_{\text{к}}}{A_{\text{к}}} \quad (3.7)$$

Звідси можна виділити такі умови:

- 1) змочування відсутнє ($A_{\text{адг}} < 0,5A_{\text{к}}$);
- 2) змочування ($A_{\text{адг}} > 0,5A_{\text{к}}$);
- 3) повне змочування ($A_{\text{адг}} > A_{\text{к}}$).

Таким чином, розтікання однієї рідини по поверхні іншої або по поверхні твердого тіла може бути виражено через роботу адгезії і роботу когезії рідини, яка розтікається. Умова розтікання полягає в тому, що робота адгезії повинна дорівнювати або бути більше роботи когезії рідини, яка розтікається.

Для того, щоб рідина 1 розтікалась по поверхні рідини або твердого тіла 2 необхідно щоб:

$$\sigma_2 \geq \sigma_1 + \sigma_{1.2} \quad ; \quad A_{\text{адг}} \geq 2\sigma_1 \quad (3.8)$$

Оскільки тільки в цьому випадку не буде довільно збільшуватися вільна енергія системи.

Розтікання буде відбуватися тим інтенсивніше, чим більше різниця $A_{\text{адг}} - 2\sigma_1$. Ця величина іноді називається коефіцієнтом розтікання $K_{1.2.\text{розт}}$ рідини 1 по рідині 2:

$$K_{1.2.\text{розт}} = A_{\text{адг}} - 2\sigma_1 = \sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_{1.2} \quad (3.9)$$

У випадку розтікання рідини по поверхні твердого тіла на основі рівнянь (3.6) і (3.9) коефіцієнт розтікання дорівнює:

$$K_{\text{пр.розт}} = \sigma_{\text{пр}} (\cos \theta - 1) \quad (3.10)$$

Це рівняння може бути використано, зокрема, при виконанні точного лиття, коли метал повинен заповнювати ливарну форму тонкого перерізу і досить складної конфігурації.

Рівняння (3.10) можна застосовувати лише при одночасній зміні поверхневого натягу і крайового кута змочування. При розтіканні рідини крайові кути змочування відрізняються від рівноважного значення.

Розрізняють крайовий кут відтікання і крайовий кут натікання, причому перший, як правило, менше останнього. На величину крайових кутів великий вплив має шорсткість. У випадку змочування матеріалу по якому відбувається розтікання, крайовий кут відтікання зменшується, оскільки рідина рухається вздовж пір, вже заповнених рідиною

Згідно рівнянню (3.1) $\cos \Theta$ є функцією від σ_{pr} :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тр}}{\sigma_{пр}}$$

Звідки витікає, що збільшення σ_{pr} призводить до зменшення $\cos \Theta$. Як для границі “рідина – рідина”, так і для границі “тверде тіло – рідина” робота адгезії тим більше, чим менше міжфазний натяг. Для того, щоб рідини були взаєморозчинними, необхідно, щоб їх міжфазний натяг був рівним нулю або навіть менше нуля.

Від’ємне значення міжфазного натягу відповідає тому випадку, при якому притягання поверхневих молекул всередину іншої рідини більше їх притягання всередину власної фази.

Практична робота №4

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

4.1 Основні поняття і співвідношення

Будь яка хімічна реакція супроводжується виділенням або поглинанням тепла, зміною ентропії, інших термодинамічних характеристик системи. Кількість тепла, яка виділяється або поглинається при протіканні хімічної реакції при заданій температурі вихідних речовин і продуктів реакції, називається тепловим ефектом. Тепловий ефект хімічної реакції, яка протікає при постійному об’ємі, дорівнює зміні внутрішньої енергії системи $Q_V = \Delta U$. Якщо хімічна реакція протікає при постійному тиску, її тепловий ефект дорівнює зміні ентальпії системи $Q_P = \Delta H$.

Важливими термодинамічними характеристиками реакції, безпосередньо пов’язаними з напрямком її протікання і величиною константи рівноваги, є: зміна енергії Гельмгольца (ізохорно-ізотермічного потенціалу) ΔF для реакцій, які протікають при постійних об’ємі і температурі і енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічного потенціалу) ΔG для реакцій при постійних тиску і температурі. Зміна енергії Гельмгольца або енергії Гіббса

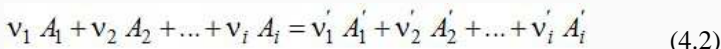
характеризує максимальну роботу процесу і дорівнює різниці між відповідним тепловим ефектом і зв'язаною енергією системи:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S, \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (4.1)$$

де ΔS – зміна ентропії при протіканні хімічної реакції.

Величину ΔG часто називають енергією Гіббса хімічної реакції, а ΔS – ентропією хімічної реакції.

Стехіометричне рівняння реакції в загальному вигляді можна записати наступним чином:



де A_i – хімічний символ учасників реакції; ν_i – відповідний стехіометричний коефіцієнт.

Тоді зміна будь якої термодинамічної характеристики реакції ΔY можна розрахувати за допомогою наступного узагальненого рівняння:

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^i \nu'_i Y'_i - \sum_{i=1}^i \nu_i Y_i \quad (4.3)$$

де Y'_i – мольне значення термодинамічної функції речовини, яке відноситься до продуктів реакції, а Y_i – відповідне значення для речовини, яке відноситься до реагентів.

Тепловий ефект реакції при постійному тиску або об'ємі залежить тільки від природи та стану реагентів і продуктів реакції, але не залежить від шляху переходу. Він дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення реагентів з їх стехіометричними коефіцієнтами, згідно з цим виводом для рівняння (4.3) можна записати:

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \sum (n \Delta H_{\text{обр}})_{\text{кін}} - \sum (n \Delta H_{\text{обр}})_{\text{поч}} \quad (4.4)$$

де індекси «кін» і «поч» характеризують продукти реакції і реагенти.

За довідковими даними про термодинамічні властивості індивідуальних речовин можна визначити основні термодинамічні характеристики реакції (ΔH , ΔS , ΔG) для стандартних умов: температура 298 К (25 °С) і тиск 1 ат (101325 Па).

Перерахування вказаних величин з температури 298 К на будь-яку іншу температуру вимагає відомостей щодо теплоємності речовин, що беруть участь в реакції. Температурна залежність теплового ефекту і ентропії реакції визначаються зміною теплоємності Δc_p :

$$d\Delta H/dT = \Delta c_p, \quad d\Delta S/dT = \Delta c_p/T \quad (4.5)$$

Температурна залежність енергії Гіббса реакції має вигляд:

$$d\Delta G/dT = -\Delta S \quad (4.6)$$

4.2 Розрахунок теплового ефекту

Вихідними даними для розрахунку теплового ефекту хімічної реакції є теплоти утворення речовин, які беруть участь в реакції. В довідниках наводяться теплоти утворення хімічних сполук в стандартних умовах, які

позначаються через $\Delta H_{f,298}^0$ і використовуються для розрахунку теплового ефекту хімічної реакції при 298 К за рівнянням (4.2):

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^i \nu_i' (\Delta H_{f,298}^0)_i' - \sum_{i=1}^i \nu_i (\Delta H_{f,298}^0)_i \quad (4.7)$$

Перерахунок теплового ефекту реакції з температури 298 К на будь-яку іншу температуру здійснюється через рівняння Кірхгофа, яке в інтегральній формі має вигляд:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT,$$

де

$$\Delta c_p = \sum_{i=1}^i \nu_i' c_{pi}' - \sum_{i=1}^i \nu_i c_{pi} \quad (4.8)$$

Якщо всередині розглядуваного інтервалу температур один або декілька учасників реакції мають фазові перетворення, температурний інтервал розбивають на декілька частин:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{неп}} \Delta c_p' dT \pm \nu \Delta H_{неп} + \int_{T_{неп}}^T \Delta c_p'' dT \quad (4.9)$$

В кожен алгебраїчну суму входять теплоємності трьох фаз, котрі стійкі в даному інтервалі температур. Теплота перетворення $\Delta H_{неп}$ береться зі своїм або протилежним знаком залежно від належності до продукту реакції або вихідної речовини.

4.3 Розрахунок зміни ентропії реакції

Ентропія реакції в стандартних умовах розраховується як алгебраїчна сума абсолютних стандартних ентропій учасників реакції:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_{i=1}^i \nu_i' (S_{298}^0)_i' - \sum_{i=1}^i \nu_i (S_{298}^0)_i \quad (4.10)$$

Перерахунок її з температури 298 К на будь-яку іншу температуру здійснюється за формулою:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta c_p / T) dT \quad (4.11)$$

При наявності фазових переходів інтервал інтегрування розбивається на окремі ділянки:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{пер}}} (\Delta c_p' / T) dT \pm \nu(\Delta H_{\text{пер}} / T_{\text{пер}}) + \int_{T_{\text{пер}}}^T (\Delta c_p'' / T) dT \quad (4.12)$$

Задача. Визначити тепловий ефект реакції $4\text{BCl}_3 + 3\text{Ge} = 4\text{B} + 3\text{GeCl}_4$ при $T = 1000\text{ K}$.

Будемо вважати що ΔH_{298}^0 і ΔS_{298}^0 відомі. Для перерахунку термодинамічних характеристик реакції з температури 298 К на температуру 1000 К необхідно врахувати, що в цьому інтервалі температур GeCl_4 набуває фазового перетворення (при $T=357\text{ K}$): $\text{GeCl}_4^{\text{P}} \rightarrow \text{GeCl}_4^{\text{Г}}$, при цьому $\Delta H_{\text{кип}}^0 = 29,3$ кДж/моль. Згідно з формулою (4.9) матимемо:

$$\Delta H_{1000}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{357} \Delta c_p' dT + 3\Delta H_{\text{кип}}^0 + \int_{357}^{1000} \Delta c_p'' dT$$

Для визначення температурного приросту термодинамічних функцій із довідкової літератури визначаємо теплоємності учасників реакції (табл. 4.1).

Таблиця 4– Теплоємності компонентів реакції

Речовина	Фазовий стан	$c_p = a + bT + cT^{-2}$, Дж/К ² ·моль		
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
B	Тв	6,45	18,42	0
Ge	Тв	25,04	3,43	-2,34
BCl₃	Г	70,60	11,97	-10,21
GeCl₄	Р	157,0	0	0
GeCl₄	Г	106,6	1,34	-9,67

Зміна теплоємності Δc_p у всіх випадках розраховується згідно з виразом (4.8):

$$\Delta c_p = 3c_p(\text{GeCl}_4) + 4c_p(\text{B}) - 4c_p(\text{BCl}_3) - 3c_p(\text{Ge})$$

Однак, в кожному інтегралі використовується теплоємність тих фаз, котрі стійкі в даному інтервалі температур. Таким чином, для $T=298...357\text{ K}$:

$$\begin{aligned} \Delta c_p' &= 3c_p(\text{GeCl}_4^{\text{Ж}}) + 4c_p(\text{B}^{\text{Тв}}) - 4c_p(\text{BCl}_3^{\text{Г}}) - 3c_p(\text{Ge}^{\text{Тв}}) = \\ &= 3 \cdot 157 + 4(6,45 + 18,42 \cdot 10^{-3}T) - 4(70,6 + 11,97 \cdot 10^{-3}T - 10,21 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}) - \end{aligned}$$

$$-3(25,04 + 3,43 \cdot 10^{-3}T - 2,34 \cdot 10^5 T^{-2}) = 139,28 + 15,51 \cdot 10^{-3}T + 47,86 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Для $T=357...1000$ К:

$$\begin{aligned} \Delta c_p'' &= 3c_p(\text{GeCl}_4^{\Gamma}) + 4c_p(\text{B}^{\text{TB}}) - 4c_p(\text{BCl}_3^{\Gamma}) - 3c_p(\text{Ge}^{\text{TB}}) = \\ &= 3(106,6 + 1,34 \cdot 10^{-3}T - 9,67 \cdot 10^5 T^{-2}) + 4(6,45 + 18,42 \cdot 10^{-3}T) - 4(70,6 + \\ &+ 11,97 \cdot 10^{-3}T - 10,21 \cdot 10^5 T^{-2}) - 3(25,04 + 3,43 \cdot 10^{-3}T - 2,34 \cdot 10^5 T^{-2}) = \\ &= -11,92 + 19,53 \cdot 10^{-3}T + 18,85 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ (Дж/К)}. \end{aligned}$$

Підставляючи отримані значення Δc_p в інтегралі і використовуючи для ΔH_{298}^0 значення, отримані при розрахунку за формулою (4.9), матимемо:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^0 &= -7500 + \int_{298}^{357} (139,28 + 15,51 \cdot 10^{-3}T + 47,86 \cdot 10^5 T^{-2}) dT + \\ &+ 3 \cdot 29300 + \int_{357}^{1000} (-11,92 + 19,53 \cdot 10^{-3}T + 18,85 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = 95800 \end{aligned}$$

Дж.

Практична робота №5

ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ І НАПРАВЛЕНОСТІ ПРОТІКАННЯ ПРОЦЕСІВ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

5.1 Розрахунок стандартної зміни енергії Гіббса

На практиці частіше за все зустрічаються процеси при постійному тиску, тому для термодинамічного аналізу принципової можливості протікання процесу найчастіше використовується вільна енергія Гіббса.

Можливі три випадки:

1. $dG \leq 0$ ($\Delta G \leq 0$) – самовільний (без витрати роботи) процес принципово можливий. Хімічна реакція самовільно може протікати тільки в прямому напрямку.

2. $dG \geq 0$ ($\Delta G \geq 0$) – самовільний процес принципово не можливий. Хімічна реакція самовільно в прямому напрямку не протікає. Вона може проходити лише за рахунок отримання роботи ззовні (наприклад, шляхом електролізу, фотосинтезу).

3. $dG = 0$ ($\Delta G = 0$) – процес знаходиться у стані рівноваги. Цей стан – межа самовільного протікання процесів при постійних температурах і тиску.

Використовуючи довідкові дані можна розрахувати стандартну зміну енергії Гіббса ΔG^0 , яка відноситься до стану реакції, в якому парціальний тиск кожного газоподібного компонента дорівнює стандартному значенню

(101325 Па). Стандартна зміна енергії Гіббса дозволяє визначити головну термодинамічну характеристику реакції – константу хімічної рівноваги.

Остання дозволяє визначити вихід довольного продукту реакції і встановити оптимальні умови її проведення. Існує декілька методів розрахунку зміни енергії Гіббса хімічних реакцій:

- 1) метод комбінування хімічних рівноваг;
- 2) ентропійний метод розрахунку;
- 3) розрахунок за спектроскопічними даними – метод Φ^* -потенціалу (абсолютних ентропій, приведених термодинамічних потенціалів);
- 4) метод Темкіна і Шварцмана;

Сутність метода комбінування хімічних рівноваг полягає в підбиранні двох або декількох хімічних реакцій з відомими термодинамічними характеристиками, складання стехіометричних рівнянь, які могли б дати рівняння досліджуваної реакції. Оскільки енергія Гіббса є функцією стану системи, її чисельне значення для досліджуваної реакції визначають, як результат тих самих алгебраїчних дій, котрі виконувалися зі стехіометричними рівняннями вихідних реакцій.

В основі ентропійного методу розрахунку покладено відоме термодинамічне рівняння Гіббса-Гельмгольца ($\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$), за допомогою якого виконується розрахунок ΔG^0 з використанням стандартних теплот утворення і стандартних ентропій речовин, які беруть участь в реакції.

Вихідними даними для розрахунку служать стандартні теплоти утворення $\Delta H_{f,298}^0$, стандартні ентропії S_{298}^0 та теплоємності речовин, які беруть участь в реакції.

Метод розрахунку за спектроскопічними даними (метод Φ^* -потенціалу – абсолютних ентропій, приведених термодинамічних потенціалів) використовує умову, що при нулі градусів за шкалою Кельвіна $S_0^0 = 0$. Це означає, що при абсолютному нулі температури, $G_0^0 = H_0^0$.

Спектральні дані дозволяють безпосередньо визначити значення приведенного ізобарного потенціалу, за допомогою якого можна розрахувати константу рівноваги реакції.

Тепловий ефект реакції при абсолютному нулі ΔH_0^0 визначається або із спектральних даних, або із термохімічних даних для будь якої температури за допомогою рівняння Кірхгофа:

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \int_0^T \Delta c_p dT \quad (5.1)$$

5.2 Ентропійний метод розрахунку стандартної зміни енергії Гіббса

Розрахунок ΔG^0 за стандартними теплотами утворення і стандартними ентропіями речовин, які беруть участь в реакції, використовує абсолютні

значення ентропій і стандартні значення цієї величини для багатьох речовин, які отримують на основі постулату Планка.

В його основі лежить відоме термодинамічне рівняння Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (5.2)$$

Вихідними даними для розрахунку служать стандартні теплоти утворення $\Delta H_{f,298}^0$, стандартні ентропії S_{298}^0 та теплоємності речовин, які беруть участь у реакції.

На першому етапі за формулами (4.4) и (4.10) визначають тепловий ефект і зміну ентропії реакції в стандартних умовах. Далі за рівняннями (4.8) та (4.11) виконують перерахунок цих величин з температури 298 К на будь-яку іншу температуру. Якщо в досліджуваному інтервалі температур учасники реакції мають фазові перетворення, то інтервал інтегрування розбивається на окремі ділянки згідно виразів (4.9) і (4.12).

Розрахунок енергії Гіббса можна провести в трьох наближеннях.

В першому, самому грубому, наближенні (за стандартними даними для базової температури 298 К) нехтують температурною залежністю термодинамічних функцій, тобто приймають $\Delta c_p = 0$. Тоді

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (5.3)$$

Через це рівняння оцінюють можливість самовільного протікання хімічної реакції або фазового перетворення з припущенням, що для реакції сума зміни теплоємностей Δc_p^0 близька до нуля і не залежить від температури. Таку оцінку можна зробити для інтервалу температур від 298 К до температури зміни агрегатного стану хоча б одного компоненту реакції. Зневага величиною Δc_p^0 при зміні температури від 298 К призводить до деякого відхилення від дійсних значень ΔG_T^0 . Похибка, яка при цьому виникає, залежить від співвідношення величини ΔG_{298}^0 і різниці інтегралів рівняння (5.2), (5.3), де враховується температурна залежність теплоємності.

Наступне наближення ґрунтується на тому положенні, що в широкому температурному інтервалі (298...T) враховується температурна залежність $\Delta G_T^0 = \varphi(T)$ у вигляді рівняння:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 + \int_{298}^T \Delta c_p^0 dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p^0}{T} dT \quad (5.4)$$

Для різних випадків застосовують різні наближення. У другому наближенні (за середніми теплоємностями $\Delta \bar{c}_p^0$ для інтервалу (298...T)) вважають $\Delta c_p = const = \Delta c_{p,298}$. Тоді:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta c_{p,298} \left(T - 298 - T \ln \left(\frac{T}{298} \right) \right) \quad (5.5)$$

Можливість похибки виникає у зв'язку з тим, що криволінійні залежності теплоємності від температури замінюються на прямолінійні залежності, що відповідно відображається у значенні Δc_p^0 .

Друге наближення ентропійного методу в літературі відомо під назвою наближення Уліха, який надав останній формулі вигляд:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta c_{p,298} T \left(\ln \left(\frac{T}{298} \right) + \frac{298}{T} - 1 \right) \quad (5.6)$$

$$f(T) = \ln \left(\frac{T}{298} \right) + \frac{298}{T} - 1$$

Позначивши множник $f(T) = \ln \left(\frac{T}{298} \right) + \frac{298}{T} - 1$, Уліх розрахував його чисельне значення. Добуток $T f(T)$ називають функцією Уліха (табл. 5.1).

Таким чином, розрахунок енергії Гіббса реакції за методом Уліха ведеться за формулою:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta c_{p,298} T f(T) \quad (5.7)$$

Таблиця 5.1 – Функція Уліха

T, К	T f(T)	T, К	T f(T)	T, К	T f(T)	T, К	T f(T)
298	0,00	1000	508,30	1700	1557,48	2400	2903,65
400	15,69	1100	634,16	1800	1734,45	2500	3114,27
500	56,65	1200	769,12	1900	1916,97	2600	3328,89
600	117,74	1300	912,42	2000	2104,76	2700	3547,35
700	195,58	1400	1063,43	2100	2297,55	2800	3769,52
800	287,76	1500	1221,58	2200	2495,10	2900	3995,27
900	392,46	1600	1386,40	2300	2697,20	3000	4224,46

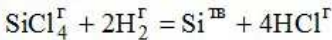
В третьому, найбільш точному наближенні – методі розкриття інтегралів, що входять до рівняння (5.4) – враховують температурну залежність термодинамічних функцій, тобто використовують Δc_p^0 як функцію температури:

$$\int_{298}^T \Delta c_p^0 dT = \int_{298}^T (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' / T^2) dT \quad (5.8)$$

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_P^0}{T} dT = \int_{298}^T \frac{\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' / T^2}{T} dT$$

Виключення інтегральних величин $\Delta c' / T^2$ або $\Delta b \cdot T + \Delta c' / T^2$ дешо спрощує розрахунки, але похибка при цьому збільшується.

Приклад. Визначити стандартну зміну енергії Гіббса при температурі 1000 K для реакції



Розрахунок будемо вести ентروпійним методом (вихідні дані наведено в табл. 5.2).

Спочатку визначаємо термодинамічні характеристики реакції в стандартних умовах. Тепловий ефект реакції при 298 K:

$$\Delta H_{298}^0 = 4\Delta H_{f,298}^0(\text{HCl}^{\Gamma}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{SiCl}_4^{\Gamma}) = 4(-92,53) - (-654,8) = 284,7 \text{ кДж}$$

Таблиця 5.2 – Термодинамічні властивості речовин, що входять до реакції

Речовина	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{f,298}^0$, кДж/моль	$c_p = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(К·моль)			$\Delta c_{p,298}$, Дж/(К·моль)
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
SiCl_4^{Γ}	-654,8±3,4	331,2±1,3	101,53	6,87	-11,51	90,64
H_2^{Γ}	0	130,67±0,04	27,72	3,39	–	29,56
Si^{TB}	0	18,84±0,08	23,70	3,06	-4,35	19,72
HCl^{Γ}	-92,5±0,1	186,81±0,04	28,05	3,52	–	29,10

Зміна ентропії реакції при 298 K:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= 4S_{298}^0(\text{HCl}^{\Gamma}) + S_{298}^0(\text{Si}^{\text{TB}}) - S_{298}^0(\text{SiCl}_4^{\Gamma}) - 2S_{298}^0(\text{H}_2^{\Gamma}) = \\ &= 4 \cdot 186,81 + 18,84 - 331,2 - 2 \cdot 130,67 = 173,6 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

З урахуванням точності вихідних даних результат округлений до десятих Дж/К.

а) *перше наближення.* Вважаємо $\Delta c_p = 0$, тоді маємо:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0, \quad \Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0, \quad \Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

$$\Delta G_{1000}^0 = 284700 - 1000 \cdot 173,6 = 111100 \text{ Дж.}$$

б) *друге наближення*. Для розрахунку за другим наближенням слід підрахувати алгебраїчну суму теплоємностей для 298 К:

$$\Delta c_p = 19,72 + 4 \cdot 29,1 - 90,64 - 2 \cdot 29,56 = -13,65 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta H_{1000}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_{p,298} (1000 - 298) = 284700 - 13,65 \cdot 702 = 275100 \text{ Дж}$$

$$\Delta S_{1000}^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta c_{p,298} \ln\left(\frac{1000}{298}\right) = 173,6 - 13,65 \ln\left(\frac{1000}{298}\right) = 157,0 \text{ Дж/К}$$

Таким чином, за другим наближенням:

$$\Delta G_{1000}^0 = 275100 - 1000 \cdot 157 = 118100 \text{ Дж}$$

До цього ж результату можна було прийти більш коротким шляхом, використовуючи формулу (5.4) і значення функції Уліха для 1000 К (508.3), визначене з табл. 5.1:

$$\Delta G_{1000}^0 = 284700 - 1000 \cdot 173,58 - (-13,65) \cdot 508,3 = 118100 \text{ Дж}$$

в) *третє наближення*. За допомогою формули (4.8) розрахуємо теплоємності Δc_p , як функції температури, використовуючи для кожної речовини відповідний температурний ряд:

$$\Delta c_p = -21,06 + 3,47 \cdot 10^{-3} T + 7,16 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ Дж/К}$$

$$\Delta H_{1000}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{1000} \Delta c_p dT =$$

$$= 284700 + \int_{298}^{1000} (-21,06 + 3,47 \cdot 10^{-3} T + 7,16 \cdot 10^5 T^{-2}) dT = 273200 \text{ Дж}$$

$$\Delta S_{1000}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{1000} (\Delta c_p dT / T) =$$

$$= 173,6 + \int_{298}^{1000} ((-21,06 + 3,47 \cdot 10^{-3} T + 7,16 \cdot 10^5 T^{-2}) / T) dT = 154,2 \text{ Дж/К}$$

Тоді:

$$\Delta G_{1000}^0 = 273190 - 1000 \cdot 154,16 = 119000 \text{ Дж}$$

Тобто по мірі уточнення чисельне значення ΔG_{1000}^0 змінюється наступним чином: за першим наближенням воно дорівнює 111100 Дж, за другим – 118100 Дж, і за третім – 119000 Дж.

Якщо в розглядуваному інтервалі температур речовини, що беруть участь в реакції, не мають фазових перетворень, розрахунок ентропійним методом значно полегшують допоміжні таблиці, складені М.І.Темкіним та Л.А. Шварцманом.

В основі цих таблиць покладено наступні теоретичні міркування.
В формулі для зміни енергії Гіббса хімічної реакції

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T (\Delta c_p / T) dT \quad (5.9)$$

Останні дві складові можна поєднати в одну, використовуючи формулу інтегрування по частинам. Якщо прийняти $U = \int \Delta c_p dT / T$, $V = T$ то:

$$\begin{aligned} U \cdot V &= T \int \Delta c_p dT / T, \\ \int U dV &= \iint (\Delta c_p dT / T) dT, \\ \int V dU &= \int T \Delta c_p dT / T = \int \Delta c_p dT. \end{aligned}$$

Таким чином,

$$T \int \Delta c_p dT / T = \iint \frac{\Delta c_p dT}{T} dT + \int \Delta c_p dT$$

Тоді:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT - \int_{298}^T dT/T \int_{298}^T \Delta c_p dT - \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (5.10)$$

Звідки третій і п'ятий члени правої частини рівняння скорочуються.
Розділивши всі члени на T , матимемо:

$$\Delta G_T^0 / T = \Delta H_{298}^0 / T - \Delta S_{298}^0 - \int_{298}^T dT / T^2 \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (5.11)$$

Як видно, останній член правої частини рівняння дає поправку до результатів наближеного розрахунку. Введемо позначення

$$M_n = \int_{298}^T dT / T^2 \int_{298}^T T^n dT \quad (5.12)$$

Тоді при $n = 0$: $M_0 = \ln(T/ 298) + (298/ T) - 1$,

а при $n \neq 0$: $M_n = T^n / n(n+1) + 298^{n+1} / ((n+1)T) - 298^n / n$.

Якщо теплоємність речовин, що беруть участь в реакції виражено за допомогою формул $c_p = a + bT + c'T^2$ або $c_p = a + bT + cT^{-2}$, то:

$$\Delta G_T^0 / T = \Delta H_{298}^0 / T - \Delta S_{298}^0 - (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c' + M_{-2} \Delta c) \quad (5.13)$$

де Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ – алгебраїчні суми коефіцієнтів в температурному ряді теплоємності, визначені згідно з формулою (4.8).

Величини M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} для різних температур розраховані М.І.Темкіним и Л.А.Шварцманом і зведені до таблиці 5.3.

$$M_0 = \ln(T/298,15) + 298,15/T - 1$$

$$M_n = T^n/n(n+1) + 298,15^{n+1}/(n+1)T - 298,15^n/n$$

Таблиця 5.3 – Величини M_n для розрахунку термодинамічних функцій за методом Темкіна і Шварцмана

T	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
1	2	3	4	5
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,3483
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072

Продовження таблиці 5.3

1	2	3	4	5
2100	1,094	0,7730	0,6948	0.4140
2200	1,134	0,8220	0,7662	0.4203
2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,314	1,0683	1,1738	0,4450
2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

Приклад. Розрахувати ΔG_T^0 для реакції $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ при $T = 400 \text{ K}$ и $P = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ методом Темкіна – Шварцмана.

Дані, необхідні для розрахунку ΔG_{400}^0 , наведені в ході розрахунку.

Тепловий ефект реакції при 298 K:

$$\Delta H_{298}^0 = -2 \cdot 46,19 = -92, \text{ кДж/моль}$$

Зміна ентропії:

$$\Delta S_{298}^0 = 2S_{\text{NH}_3}^0 - S_{\text{N}_2}^0 - 3S_{\text{H}_2}^0 = 2 \cdot 192,5 - 191,5 - 3 \cdot 130,6 = -198,3 \text{ Дж/К}$$

Температурні коефіцієнти рівняння (5.13) при 400 K складають:

$$M_0 = 0,0392;$$

$$M_1 \cdot 10^{-3} = 0,130;$$

$$M_2 \cdot 10^5 = 0,036.$$

Алгебраїчні суми температурних коефіцієнтів теплоємностей:

$$\Delta a = \sum \nu_i a_i = 2 \cdot 29,8 - 27,87 - 3 \cdot 27,3 = -49,0$$

$$\Delta b = \sum \nu_i b_i = 2 \cdot 25,48 \cdot 10^{-3} - 4,27 \cdot 10^{-3} - (-3 \cdot 3,26 \cdot 10^{-3}) = 36,91 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c' = \sum \nu_i c'_i = 2(-1,67 \cdot 10^5) - 3 \cdot 0,5 \cdot 10^5 = -4,84 \cdot 10^5$$

Розрахуємо за рівнянням (5.13) ΔG_{400}^0 :

$$\Delta G_{400}^0 = \Delta H_{298}^0 - 400 \Delta S_{298}^0 - 400(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c' M_2) =$$

$$= -92380 - 400(-198,3) - 400(-50,3 \cdot 0,0392 +$$

$$+ 36,9 \cdot 10^{-3} \cdot 0,13 \cdot 10^3 + (-4,84) \cdot 10^5 \cdot 0,036 \cdot 10^{-5}) = -14132 \text{ Дж}$$

Практична робота №6

ЯВИЩЕ ДИФУЗІЇ В ТВЕРДИХ ТІЛАХ

6.1 Загальні положення

Внаслідок флуктуації теплової енергії деякі атоми в твердому тілі можуть отримувати енергію більшу за середнє значення. Такі атоми здатні долати потенціальні бар'єри, що утримують їх в рівноважних положеннях в кристалі.

Таким чином, атоми в твердому тілі мають здатність переміщуватись – дифундувати, зі швидкістю, що збільшується зі збільшенням температури.

Дифузія – поширення речовини в якомусь напрямку зниження її концентрації, обумовленої тепловим рухом атомів, молекул, іонів та інших більш крупних частинок.

Дифузія можлива після змочування і розтікання рідкої фази по поверхні твердого тіла.

Дифузійні процеси класифікують кількома способами. Розрізняють *самодифузію* та *гетеродифузію*. Ефект *самодифузії* складається із флуктуаційних стрибків однорідних атомів, які відбуваються за відсутності градієнту концентрації. *Гетеродифузія* – ефект переміщення хімічно різнорідних атомів.

6.2 Закони дифузії Фіка

Перший закон Фіка. Дифузія спостерігається при нерівномірному розподіленні дифундуючих компонентів в матеріалі, внаслідок чого може бути отриманий пучок атомів через наявність градієнту концентрацій або хімічного потенціалу. Цей процес відбувається на границі 2 фаз і складається з переходу через границю фаз.

Потік через задану площину пропорційний градієнту концентрації. Якщо градієнт концентрації першого компоненту направлений по осі x , то потік цього компоненту вздовж цієї ж осі (J) рівний:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_t \quad (6.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії.

Це рівняння називають *першим законом Фіка*. Члени даного рівняння мають таку розмірність:

$$J \cdot \left(\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right) = -D \cdot \left(\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right) \cdot \frac{dC}{dx} \cdot \left(\frac{\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}}{\text{м}} \right)$$

Перший закон діє для стаціонарного стану.

Другий закон Фіка. Якщо стаціонарного стану не досягнуто, тобто концентрація в кожній точці змінюється в залежності від часу, то більш зручно застосовувати інші диференційне рівняння, яке отримується з рівняння (6.1) і балансу речовини.

В деякій точці в даний момент часу швидкість зміни концентрації в часі $\partial C/\partial t$ пов'язана з другою похідною градієнту концентрації через коефіцієнт дифузії:

$$\partial C/\partial t = D(\partial^2 C/\partial x^2) \quad (6.2)$$

Це рівняння носить назву *другого закону Фіка*. Дане рівняння відноситься тільки до одномірної дифузії, а коефіцієнт дифузії не залежить від концентрації і приймає одне і те ж значення в усіх напрямках.

Другий закон Фіка, представлений виразом (6.2), можна вивести наступним чином. Розглянемо елемент об'єму товщиною dx з одиничною площею, який знаходиться в точці x дифузійної зони, рис.6.1. Швидкість накопичення речовини в цій зоні рівна швидкості збільшення концентрації в часі $\partial N/\partial t$, помноженої на елементарний об'єм.

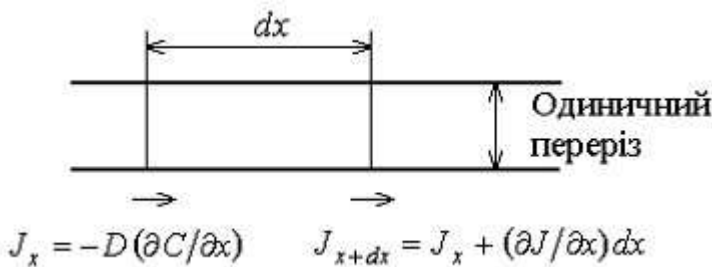


Рисунок 6.1 — Другий закон Фіка

Швидкість накопичення речовини — $(\partial N/\partial t)dx$. Ця швидкість накопичення також рівна різниці потоків — того, що входить в розглядуваний об'єм J_x і того, що виходить J_{x+dx} , тобто,

$$J_x - J_{x+dx} = -(\partial J/\partial x)dx.$$

Прирівнюючи обидва вирази, отримуємо:

$$(\partial C/\partial t)dx = -(\partial J/\partial x)dx$$

$$\partial N/\partial t = -\partial(-D\partial C/\partial x)/\partial x, \text{ або } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right).$$

Саме цей вираз і носить назву *другого закону Фіка*.

Якщо не враховувати деформацію кристалічної решітки та зміну об'єму, викликану дифузією, то коефіцієнт дифузії D не буде залежати від концентрації і, відповідно,

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2) - \text{одномірне рівняння дифузії.}$$

Приклад 6.1. Поверхня нікелевої пластини складається на 50% із Ni^{63} та на 50% із нерадіоактивного нікелю. На відстані 4 мкм від цієї поверхні співвідношення атомних концентрацій Ni^{63} та Ni складає 48:52. Допускається, що між цими точками концентрація змінюється по лінійному закону. За даними експериментів, коефіцієнт дифузії нікелю в нікелі рівний $1.6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1000°C . Визначити потік атомів нікелю через площину, яка знаходиться відстані 2 мкм від поверхні. Період решітки (a) нікелю при 1000°C рівний 3,6 А.

Розв'язок. Проведемо розрахунок для елементарної комірки в кожній площині. В г.ц.к. комірки 4 атоми, з них 0,5·4 атомів Ni^{63} на поверхні, а на відстані 4 мкм від поверхні 0,48·4 атоми Ni^{63} . Об'єм ел. Комірки a^3 рівний $(3,6 \text{ А})^3$. Концентрацією є співвідношення кількості атомів в одиниці об'єму, тобто:

$$C_1 = \frac{0,5 \cdot 4}{(3,6 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3}; \quad C_2 = \frac{0,48 \cdot 4}{(3,6 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3}$$

Оскільки зміна концентрації між цими точками лінійна, то через будь-яку площину на цій відстані потік атомів, що дифундують буде постійним:

$$J = -D \frac{C_2 - C_1}{(3,6 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3} = -1,6 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{4 \cdot 0,02 \text{ атом Ni}^{63}}{(3,6 \cdot 10^{-8} \text{ см})^3 \cdot 4 \cdot 10^3 \text{ см}} = 0,7 \cdot 10^{16} \text{ атомів Ni}^{63} / (\text{см}^2 \cdot \text{с})$$

Примітка. Такий потік відповідає приблизно проходженню 9 атомів за 1 с через кожну елементарну комірку.

6.3 Коефіцієнт дифузії та енергія активації дифузії

У відповідності з кінетичними уявленнями коефіцієнт дифузії характеризує властивість речовини здійснювати взаємні одиничні переходи атомів в результаті теплового руху. Для переміщення атомів з одного положення в інший необхідно зруйнувати зв'язки та деформувати решітку кристалу, тобто необхідна *енергія активації*. Величина коефіцієнту дифузії за уявленнями Больцмана повинна бути пропорційною кількості атомів, що мають енергію більшу за енергію активації одиничних стрибків. Число атомів з необхідною енергією активації експоненційно залежить від величини, оберненої до температури. Природно, така ж залежність коефіцієнту дифузії від температури:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6.3)$$

де D_0 – передекспоненційний множник, знайдений експериментально для кожної дифузійної пари (дані з довідників, таблиця – в додатках). В рівнянні (6.3) Q – енергія активації дифузії, яка необхідна для переходу атому через енергетичний бар'єр, $R=1,987$ кал/(моль·К) – так звана газова стала. Таким чином,

$$\lg D = \lg D_0 - Q/(2,3 RT) \quad (6.4)$$

Енергія активації дифузії значно вище значення енергії плавлення, але нижче енергії випаровування.

Як окремий випадок, енергія активації самодифузії може бути записана у вигляді:

$$Q = E_y + E_M \quad (6.5)$$

де E_y – енергія утворення дефекту; E_M – енергія міграції дефекту.

Утворення та перенос точкового дефекту пов'язаний з ослабленням кристалічної решітки, руйнуванням та ослабленням міжатомних зв'язків. Тому значення енергії активації залежать від сил міжатомної взаємодії, що безпосередньо пов'язані з електронною структурою тіла.

Приклад 6.2. Дані про швидкість дифузії при 500°C та при 1000°C отримані експериментальним шляхом (табл. 6.1.) Перевірте значення енергії активації для самодифузії міді.

Розв'язок. Із рівняння (6.4) отримуємо:

при 1000°C -

$$8,8 = \lg D_0 - Q/[4,575 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) (1273 \text{ К})] \quad \text{та}$$

при 500°C -

$$14,0 = \lg D_0 - Q/[1,575 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})(773 \text{ К})]$$

Фактори, що впливають на коефіцієнт дифузії.

Коефіцієнти дифузії сильно залежать від температури, значна різниця також для різних дифузійних пар. Він також залежить і від концентрації, якщо йде мова не про розбавлені розчини. Можна сформулювати загальні закономірності. За інших рівних умов:

1. Енергія активації дифузії менше для невеликих атомів проникнення, ніж для великих атомів заміщення;
2. Енергія активації менше для дифузії в металі – розчиннику з більш низькою температурою плавлення;
3. Енергія активації менше для дифузії в решітці з меншим атомним коефіцієнтом упаковки.

Крім того, коефіцієнт дифузії залежить і від концентрації, якщо мова йде про нерозбавлені розчини. Це положення у відомій мірі вітає із даних рис. 6.1. Розглянемо, наприклад, дифузію міді в матриці алюмінію, яка характеризується певним коефіцієнтом дифузії. Однак по мірі збільшення концентрації міді деяким атомам міді доведеться проходити не тільки між

атомами алюмінію, але і між іншими атомами міді. Це вимагає додаткових витрат енергії, тобто збільшення енергії активації, і, відповідно, зменшить результуючий коефіцієнт дифузії.

Таблиця 6.1. Дифузійні дані

№п/п	Елемент, що дифундує	Кристалічна ґратка	D_0 , см ² /с	Q , кал/моль	$D_{500}^{\circ C}$, см ² /с	$D_{1000}^{\circ C}$, см ² /с
1	C	Г.ц.к. Fe	0,25	34 500	$10^{-10,4}$	$10^{-6,5}$
2	C	О.ц.к. Fe	0,2	20 100	$10^{-6,4}$	$10^{-4,1}$
3	N	О.ц.к. Fe	0,14	17 700	$10^{-5,8}$	$10^{-3,9}$
4	Fe	Г. ц.к. Fe	0,58	67 900	$10^{-20,0}$	$10^{-12,2}$
5	Fe	О.ц.к. Fe	118,00	67 200	$10^{-16,9}$	$10^{-9,5}$
6	Ni	Г.ц.к. Fe	0,50	66 000	$10^{-18,9}$	$10^{-11,7}$
7	Mn	Г.ц.к. Fe	0,35	67 500	$10^{-19,6}$	$10^{-12,1}$
8	C	Гекс. п.у. Ti	5,06	43 500	$10^{-11,6}$	$10^{-6,8}$
9	Cu	Al	0,08	32 600	$10^{-10,3}$	$10^{-5,7}$
10	Al	Cu	0,38	43 000	$10^{-12,6}$	$10^{-7,8}$
11	Cu	Cu	0,20	47 100	$10^{-14,0}$	$10^{-8,8}$
12	Zn	Cu	0,34	45 600	$10^{-13,4}$	$10^{-8,3}$
13	Ag	Cu	0,012	35 600	$10^{-12,0}$	$10^{-8,0}$
14	Au	Cu	0,01	44 900	$10^{-14,6}$	$10^{-9,7}$
15	Ag	Au	0,024	37 000	$10^{-12,1}$	$10^{-8,0}$
16	Au	Ag	0,26	45 500	$10^{-13,4}$	$10^{-8,4}$
17	Cu	Ag	1,23	46 100	$10^{-13,0}$	$10^{-7,8}$
18	Zn	Ag	0,54	41 700	$10^{-12,1}$	$10^{-7,4}$
19	Ag	Ag	0,89	45 900	$10^{-13,0}$	$10^{-7,9}$
20	Th	W	1,00	120 000	$10^{-33,9}$	$10^{-20,6}$

6.4. Деякі розв'язки законів Фіка

1. В стаціонарному стані $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ і розв'язок рівняння (6.2) зводиться до вигляду:

$$D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} = 0 \quad \text{– одномірна задача, прямокутна система координат} \quad (6.6)$$

2. У якості частинного розв'язку для лінійного розміру R , який характеризує область, зайняту дифундуючою речовиною, отримуємо наступний закон його збільшення в часі:

$$R = K \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (6.7)$$

Значення коефіцієнту K може змінюватись від 2 до $K = \frac{2}{\sqrt{6}}$. Далі, якщо позначити через M повну масу дифундууючої речовини, то із співвідношення $M \sim \rho CR^3$ отримуємо закон, згідно з яким концентрація зменшується в часі в процесі розплавлення дифундууючої речовини:

$$C \approx \frac{M}{\rho} \cdot (D \cdot t)^{-\frac{3}{2}} \quad (6.8)$$

Характерна швидкість дифузії речовини, яка займає об'єм порядку R^3 :

$$V \approx \frac{D}{R} \quad (6.9)$$

3. Розглянемо застосування закону до дифузійної пари, в якій в одному об'ємі концентрація дифундууючого компоненту в момент часу $t=0$ рівна C_0 , а в іншому об'ємі – нулю. Рішення диференційного рівняння (6.2) має вигляд:

$$C = \frac{C_0}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\omega^2} d\omega \right] \quad (6.10)$$

де C_0 – вихідна концентрація дифундууючого компоненту; ω - змінна інтегрування.

Вираз $\left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\omega^2} d\omega \right] = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$ називається функцією

помилки Гауса. Довідкові дані функції помилки наведено в таблиці 6.2.

4. Поширення речовини в напівнескінченному тілі (напівнескінченна пластина).

Розглянемо випадок нескінченного джерела (або стоку) речовини при напівнескінченній пластині (рис. 6.2.) Це означає, що ми маємо тіло, обмежене з однієї сторони площиною, а з іншої сторони – поширення атомів речовини в нескінченність (∞).

Ми маємо справу з граничною умовою першого роду, коли концентрація речовини задається на поверхні. При цьому концентрація на поверхні пластини $C_{\text{п}}$ підтримується впродовж усього часу сталою до завершення процесу, оскільки джерело нескінченне.

Вирішення диференційного рівняння (6.2) для даного випадку має вигляд:

$$\frac{C_{\text{п}} - C_x}{C_{\text{п}} - C_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (6.12)$$

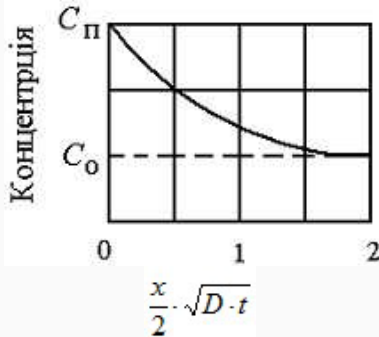


Рисунок 6.2 – Дифузія із нескінченного джерела

Таблиця 6.2. Значення функції помилок Гаусса

$\frac{x}{2} \cdot \sqrt{D \cdot t}$	$\text{erf} \cdot \left(\frac{x}{2} \cdot \sqrt{D \cdot t} \right)$	$\frac{x}{2} \cdot \sqrt{D \cdot t}$	$\text{erf} \cdot \left(\frac{x}{2} \cdot \sqrt{D \cdot t} \right)$
0,00	0,000	1,00	0,843
0,10	0,113	1,25	0,923
0,20	0,223	1,50	0,966
0,40	0,428	2,00	0,995
0,60	0,604	∞	1,000
0,80	0,742		

Приклад 6.3. Одна сторона пластини із заліза, яке містить 0,1 ваг. % C, при температурі 1000°C омивається газом карбюризатором, при чому концентрація вуглецю на поверхні пластини підтримується постійною (0,93 ваг.%). Побудуйте криву розподілення вуглецю в пластині після витримки протягом: а) 10 хв. б) 100 хв. Припускається, що коефіцієнт дифузії постійний і не залежить від концентрації при наявності вуглецю менше 1,0 ваг.%.

Розв'язок. а) $t = 10 \text{ хв} = 600 \text{ с}$; із

табл.6.1. $D = 10^{-6,5} = 0,31 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

$$\sqrt{D \cdot t} = 0,0137 \text{ см}$$

Результати розрахунків наведені в таблиці 6.3.

Розв'язок рівняння (6.2) для нескінченного стоку аналогічне знайденому для нескінченного джерела, рівняння (6.12) залишається рівносильним. Однак концентрація на поверхні буде меншою за початкову. Результати вирішення дифузійної задачі з нескінченим стоком наведено на рис 6.3. Тут поверхня сталі, що містить 0,8 ваг.% C, межує із середовищем,

що має такий же потенціал вуглецю, як і сталь, що містить 0,3 ваг.% C (99,7 ваг.% Fe).

Таблиця 6.3 – Результати розрахунків

$x, \text{ см}$	$x/2 \sqrt{Dt}$	$\text{erf}\left(x/2 \sqrt{Dt}\right)$	$C_x = C_{\Pi} - (C_{\Pi} - C_0) \times \text{erf}\left(x/2 \sqrt{Dt}\right)$, ваг.%
а) $t = 10 \text{ хв} = 600 \text{ с}$, $\sqrt{Dt} = 0,0137 \text{ см}$			
0,0548 ($= 4\sqrt{Dt}$)	2,0	0,995	0,104
0,0274 ($= 2\sqrt{Dt}$)	1,0	0,843	0,23
0,0137 ($= \sqrt{Dt}$)	0,5	0,521	0,5
0 ($= 0$)	0,0	0,100	0,93
б) $t = 100 \text{ хв} = 6000 \text{ с}$, $\sqrt{Dt} = 0,0431 \text{ см}$			
0,20	2,32	1,00	0,10
0,10	1,16	0,894	0,19
0,05	0,58	0,582	0,45
0	0	0,00	0,93

Взаємна дифузія. Одночасна дифузія **A** в **B** та **B** в **A** називається взаємною дифузією (рис. 6.4). Для такої дифузійної пари рівняння (6.12) має вигляд:

$$\frac{(C_x - C_{\text{cp}})}{(C_A - C_{\text{cp}})} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (6.3)$$

де C_{cp} рівне середньому значенню C_1 та C_2 .

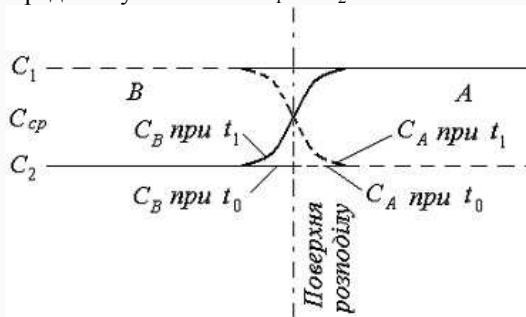


Рисунок 6.4 – Взаємна дифузія

Компонент А дифундує в В, а компонент В – А. Якщо взаємна дифузія симетрична $D_A=D_B$, положення поверхні розділу не змінюється.

Обидві криві зміни концентрації симетричні відносно $C_{\text{ср}}$, якщо $D_A=D_B$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов.– М: Наука, 1983.– 280 с.
2. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. – Л.: Химия, 1967.– 240 с.
3. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фрикционном взаимодействии.- М.: Машиностроение, 1986.- 359 с.
4. Белоус М.В. Физика металлов/ М.В. Белоус, М.П. Браун.– К.: Вища школа, 1986.– 343 с.
5. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. Пер. с англ.– М.: Мир, 1988.– 608 с.
6. Борнацкий И.И. Основы физической химии М.: Metallургия, 1971.– 342 с.
7. Жуховицкий А.А. Физическая химия/ А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман М.: Metallургия, 1976.– 544 с.
8. Зенгуил Э. Физика поверхности. Пер. с англ.– М.:Мир, 1990.– 536 с.
9. Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла: Пер. с англ. М.: Мир, 1967.-467 с.
10. Копилов В.І. Поверхневі фізико-хімічні процеси/ В.І. Копилов, І.В. Смирнов. – К.: КПІ, 2012.– 230 с.
11. Костецкий Б.И. Поверхностная прочность материалов при трении/ Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, А.К. Караулов, Л.И. Бершадский и др.– К.: Техніка, 1976.– 296 с.
12. Кузнецов В.Д. Фізико-хімічні основи створення покриттів/ В.Д. Кузнецов, В.М. Пашенко.– К.: Віпол, 1999.– 176 с.
13. Кунин Л.Л. Поверхностные явления в металлах.– М.: Metallургиздат, 1955.– 304 с.
14. Пацкевич И.Р., Деев Г.Ф. Поверхностные явления в сварочных процессах.– М.: Metallургия, 1974.– 120 с.
15. Поверхностные свойства твердых тел/ Под ред. Грина. Пер. с англ.– М.: Мир, 1972.– 432 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

Таблиця А1 – Вихідні дані до розрахунку енергії сфероїдизації

№ п/п	Речовина	Газове середовище	$T, ^\circ\text{C}$	$s, \text{erg/cm}^2$
1	2	3	4	5
1	Fe	-	$t_{\text{пл}}$	1840
2		-	1550	1788
3		Повітря	$t_{\text{пл}}$	949,7
4		H ₂	1267	936
5	Co	-	$t_{\text{пл}}$	1870
6		-	550	1886
7	Mn	-	$t_{\text{пл}}$	1750
8	Cu	-	$t_{\text{пл}}$	1351
9		повітря	$t_{\text{пл}}$	581
10		H ₂	1140	1120
11		H ₂	1335	1251
12	Mo	-	$t_{\text{пл}}$	2050
13	Ni	-	$t_{\text{пл}}$	1810
14		-	1550	1934
15	Sn	-	$t_{\text{пл}}$	554
16		CO ₂	226	612,4
17		вакуум	247	539,8
18		вакуум	250	575,1
19		вакуум	600	505,6
20		H ₂	253	526
21		H ₂	964	514
22		повітря	259	652,7
23	Sn	повітря	408	616,4
24	Hg	-	$t_{\text{пл}}$	487
25		повітря	17,5	547,2
26		повітря	17	505
27		O ₂	18	504
28		N ₂	18	495
29		CO ₂	18	487
30		H ₂	18	554
31		CO ₂	19	473,2
32		CO ₂	201	429,1

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
33		вакуум	15	436,3
34		пара	12,5	438,4
35		пара	20	471,6
36	Cr	-	$t_{пл}$	1590
37	Zn	-	$t_{пл}$	810
38		повітря	360	967,4
39		вакуум	470	772,2
40		вакуум	635	728,1
41		H ₂	510	785
42		H ₂	600	787

Таблиця А2 – Варіанти завдань для оцінки енергії на границі зерен

Варіант	Довжина відрізка	Кількість границь на відрізка	Масштаб зображення
1	6,7	14	x250
2	7,2	25	x400
3	6,1	14	x370
4	10,2	17	x250
5	9,7	23	x350
6	14,2	21	x250
7	7,4	19	x150
8	5,1	32	x400
9	4,26	15	x250
10	13,2	17	x250
11	19,7	23	x350
12	11,3	17	x250
13	8,6	23	x350
14	12,1	21	x250
15	8,4	19	x150
16	6,1	32	x400
17	3,7	17	x350

Таблиця А3 – Варіанти завдань для розрахунку поверхневої енергії

Варіант	Двогранний кут	Енергія границі, ерг/см ²
1	120°	770
2	127°	810
3	132°	913
4	144°	850
5	156°	770
6	125°	815
7	155°	913
8	144°	550
9	123°	670
10	142°	910
11	120°	775
12	128°	816
13	159°	973
14	146°	810
15	150°	840
16	141°	870

Таблиця А4 – Вихідні дані (крайовий кут змочування) для розрахунку роботи адгезії рідкої фази з поверхнею твердого тіла

№ п/п	Окисел	q°(повітря)	q° (водень)	q° (гелій)
1	2	3	4	5
Окисел + розплавлений нікель				
1	ZrO ₂ + Ni ^ж	118,1	130,7	120,3
2	TiO ₂ + Ni ^ж	104,7	143,1	120,6
3	Al ₂ O ₃ + Ni ^ж	128,2	133,4	140,7
4	BeO + Ni ^ж	128,3	152,0	146,0
5	MgO + Ni ^ж	131,1	152,3	132,1
6	ThO ₂ + Ni	–	131,5	134,3
Окисел + розплавлене залізо				
7	ZrO ₂ + Fe	92	111,0	102,0
8	TiO ₂ + Fe	72	84	–

Продовження таблиці А4

1	2	3	4	5
9	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$	141	121,4	128,7
10	$\text{BeO} + \text{Fe}$	–	147,4	127,2
11	$\text{MgO} + \text{Fe}$	123	–	130
12	$\text{ThO}_2 + \text{Fe}$	–	111,9	100,4
13	$\text{ZrO}_2 + \text{Si}$	–	90	96
14	$\text{TiO}_2 + \text{Si}$	–	–	107
15	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}$	–	95	100
16	$\text{BeO} + \text{Si}$	–	88	76
17	$\text{MgO} + \text{Si}$	–	101	95
18	$\text{ThO}_2 + \text{Si}$	–	–	–
Окисел + розплавлена мідь				
19	$\text{TiB}_2 + \text{Cu}$	154...158	–	–
20	$\text{ZrB}_2 + \text{Cu}$	36...123	–	–
21	$\text{VB}_2 + \text{Cu}$	114...150	–	–
22	$\text{TaB}_2 + \text{Cu}$	47...77	–	–
23	$\text{CrB}_2 + \text{Cu}$	50	–	–
24	$\text{Mo}_2\text{O}_5 + \text{Cu}$	8	–	–
25	$\text{TiC} + \text{Cu}$	70...108	–	–
26	$\text{ZrC} + \text{Cu}$	118...140	–	–
27	$\text{VC} + \text{Cu}$	54...59	–	–
28	$\text{TaC} + \text{Cu}$	36...75	–	–
29	$\text{WC} + \text{Cu}$	20...30	–	–

Таблиця А5 – Вихідні дані для визначення роботи адгезії і змочуваності в металевій фазі

№ п/п	Система	T, К
1	$Al_2O_3 + Au^{\text{ж}}$	1370
2	$Al_2O_3 + Ag$	1270
3	$BeO + Fe$	1820
4	$MgO + Si$	1450
5	$NiO + Ni$	1650
6	$NiO + Su$	1275
7	$MoO + Ti$	2000
8	$MgO + Zr$	2100
9	$CaF_2 + Cu^{\text{ж}}$	1320

Таблиця А6 – Варіанти завдань для визначення теплового ефекту реакцій

№ п/п	Реакція	Температура у контакті, $T_K, ^\circ C$
1	$Fe + MoO = FeO + Mo$	1569
2	$3Fe + MoO_3 = 3FeO + Mo$	1653
3	$2Fe + MoO_2 = 2FeO + Mo$	1575
4	$3Fe + WO_3 = 3FeO + W$	1790
5	$2Fe + WO_2 = 2FeO + W$	1750
6	$Fe + NiO = FeO + Ni$	938
7	$3Fe + Al_2O_3 = 3FeO + 2Al$	875
8	$2Fe + ZrO_2 = 2FeO + Zr$	1735
9	$3Fe + Cr_2O_3 = 3FeO + 2Cr$	1125
10	$2Fe + 2TiO_2 = FeO + FeO \cdot TiO_2 + Ti$	1635
11	$2Fe + TiO_2 = 2FeO + Ti$	1600

Таблиця А7 – Вихідні дані для визначення термодинамічної оцінки процесів спікання ΔG_f°

№ п/п	Хімічна сполука	Температура реакції, T , °C		
		T_1	T_2	T_3
1	2	3	4	5
1	$Ti + C \rightarrow TiC$	700	1200	1400
2	$Zr + C \rightarrow ZrC$	600	950	1300
3	$Hf + C \rightarrow HfC$	550	810	1050
4	$V + C \rightarrow VC$	540	760	1300
5	$Nb + C \rightarrow NbC$	530	900	1270
6	$Ta + C \rightarrow TaC$	850	1500	1495
7	$3Cr + 2C \rightarrow Cr_3C_2$	900	1050	1600
8	$7Cr + 3C \rightarrow Cr_7C_3$	700	1300	1635
9	$2Mo + C \rightarrow Mo_2C$	900	1050	1600
10	$W + C \rightarrow WC$	700	1300	1735
11	$B + C \rightarrow BC$	670	1270	1650
12	$Ti + 2Si \rightarrow TiSi_2$	900	1050	1600
13	$Zr + 2Si \rightarrow ZrSi_2$	700	1300	1735
14	$Hf + 2Si \rightarrow HfSi_2$	670	1270	1650
15	$V + 2Si \rightarrow VSi_2$	830	1070	1695
16	$Nb + 2Si \rightarrow NbSi_2$	850	1500	1495
17	$Ta + 2Si \rightarrow TaSi_2$	900	1050	1600
18	$Cr + 2Si \rightarrow CrSi_2$	700	1300	1635
19	$Mo + 2Si \rightarrow MoSi_2$	900	1050	1600
20	$W + 2Si \rightarrow WSi_2$	700	1300	1735
21	$Re + 2Si \rightarrow ReSi_2$	670	1270	1650
22	$4B + C \rightarrow B_4C$	900	1050	1600
23	$4Cr + C \rightarrow Cr_4C$	700	1300	1735
24	$3Fe + C \rightarrow Fe_3C$	670	1270	1650

Продовження таблиці А7

1	2	3	4	5
25	$2\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{Fe}_2\text{C}$	830	1070	1695
26	$3\text{Mn} + \text{C} \rightarrow \text{Mn}_3\text{C}$	850	1500	1495
27	$3\text{Mn} + 4\text{C} \rightarrow \text{Mn}_3\text{C}_4$	900	1050	1600
28	$3\text{Ni} + \text{C} \rightarrow \text{Ni}_3\text{C}$	700	1300	1635
29	$\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$	900	1050	1600
30	$\text{Fe} + \text{B} \rightarrow \text{FeB}$	700	1300	1735
31	$2\text{Fe} + \text{B} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B}$	670	1270	1650
32	$\text{Cr} + 2\text{B} \rightarrow \text{CrB}_2$	900	1050	1600

Таблиця А8 – Вихідні дані для визначення оцінки ступеню адсорбції (протікання реакції) газів на поверхні твердих тіл

Варіанти розрахувати в межах першого, другого або третього наближень

№	Хімічна сполука	Температура реакції, $T, ^\circ\text{C}$		
		T_1	T_2	T_3
1	2	3	4	5
1	$\text{TiO}_2^{\text{r}} + 2\text{Cl}_2^{\text{r}} \rightarrow \text{TiCl}_4^{\text{r}} + \text{O}_2$	400	900	1450
2	$\text{TiC}^{\text{r}} + 2\text{Cl}_2^{\text{r}} \rightarrow \text{TiCl}_4^{\text{r}} + \text{C}$	500	700	1500
3	$\text{TiO}_2^{\text{r}} + 2\text{Cl}_2^{\text{r}} + 2\text{C} \rightarrow \text{TiCl}_4^{\text{r}} + 2\text{CO}^{\text{r}}$	510	670	1050
4	$\text{MoS}_2 + \frac{7}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3 + 2\text{SO}_2$	500	830	1300
5	$\text{SiC} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	520	715	1050
6	$\text{SiC} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}$	540	950	1300
7	$\text{Fe}_3\text{C} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	600	810	1270
8	$\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	550	760	1050
9	$\text{Fe}_2\text{C} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	540	900	1300

Продовження таблиці А8

1	2	3	4	5
10	$\text{Mn}_3\text{C} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\text{MnO} + \text{CO}_2$	530	950	1270
11	$\text{Mn}_3\text{C} + 4\text{O}_2 \rightarrow 3\text{MnO}_2 + \text{CO}_2$	550	970	1070
12	$\frac{1}{3}\text{B}_4\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \frac{2}{3}\text{B}_2\text{O}_3 + \frac{1}{3}\text{C}$	490	850	1200
13	$\frac{1}{4}\text{B}_4\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{B}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{CO}_2$	570	900	1250
14	$\frac{1}{4}\text{B}_4\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{BO}_2^\Gamma + \frac{1}{4}\text{C}$	540	700	1210
15	$2\text{B}_4\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 8\text{B} + 2\text{CO}$	600	900	1100
16	$3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$	550	700	1400
17	$\text{Ti} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{TiN}$	540	670	1310
18	$\text{Zr} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{ZrN}$	530	900	1450
19	$\text{Hf} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{HfN}$	550	700	1500
20	$\text{V} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{VN}$	490	670	1450
21	$\text{Nb} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{NbN}$	570	830	1500
22	$\text{Nb} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{NbN}$	540	715	1050
23	$2\text{Mo} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{N}$	600	950	1300
24	$\text{Cr} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{CrN}$	550	810	1050
25	$2\text{Cr} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{N}$	540	760	1300
26	$\text{Al} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{AlN}$	530	900	1270
27	$\text{Al} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{AlN}$	540	950	1050

Продовження таблиці А8

1	2	3	4	5
28	$\frac{1}{2} \text{WO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{W} + \text{H}_2\text{O}$	600	970	1300
29	$\text{MoO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	540	850	1270
30	$\frac{1}{2} \text{MoO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{Mo} + \text{H}_2\text{O}$	600	810	1070
31	$\text{WO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	550	760	1200
32	$\frac{1}{2} \text{WO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{W} + \text{H}_2\text{O}$	540	900	1250
33	$\text{W} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3$	530	950	1210
34	$\text{Mo} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3$	550	970	1100
35	$\text{W} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_3$	490	850	1400
36	$2\text{Al} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	570	900	1310

Таблиця А9 – Вихідні дані для визначення термодинамічної оцінки адгезійної взаємодії (змочування) рідких металів з поверхнею твердого тіла
Варіанти розрахувати в межах першого, другого або третього наближень

№ п/п	Хімічна сполука	Температура реакції, $T, ^\circ\text{C}$		
		T_1	T_2	T_3
1	2	3	4	5
1	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Cr} = \text{CrO}_3 + 2\text{Mn}$	900	1050	1600
2	$6\text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{Cr} = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 18\text{MnO}$	700	1300	1735
3	$\frac{1}{3} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Mn} = \text{MnO} + \frac{2}{3} \text{Cr}$	830	1070	1695
4	$\text{FeO} + \text{Mn} = \text{MnO} + \text{Fe}$	715	1200	1590
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn} = \text{NbO} + 2\text{FeO}$	950	1250	1750
6	$\frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Mn} = \frac{1}{3} \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$	810	1210	1400
7	$\frac{1}{3} \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn} = \text{MnO} + \frac{2}{3} \text{Fe}$	760	1100	1500

Продовження таблиці А9

1	2	3	4	5
8	$\text{MnO}_2 + \text{Fe} = \text{MnO} + \text{FeO}$	900	1400	1560
9	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{Fe} = 3\text{MnO} + \text{FeO}$	950	1310	1600
10	$\frac{3}{2}\text{MnO}_2 + \text{Fe} = \frac{3}{2}\text{MnO} + \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$	970	1450	1850
11	$\frac{3}{2}\text{MnO}_2 + \text{Fe} = \text{FeO} + \frac{1}{2}\text{Mn}_2\text{O}_4$	850	1500	1495
12	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ni} = \text{NiO} + 2\text{FeO}$	900	1050	1600
13	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ni} = \text{NiO} + 3\text{FeO}$	700	1300	1635
14	$3\text{CuO} + 2\text{Al} = 3\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$	900	1050	1600
15	$\text{MoO}_3 + 2\text{Al} = \text{Mo} + \text{Al}_2\text{O}_3$	700	1300	1735
16	$\text{FeO}_3 + 2\text{Al} = \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	670	1270	1650
17	$\text{WO}_3 + 2\text{Al} = \text{W} + \text{Al}_2\text{O}_3$	900	1050	1600
18	$3\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} = 6\text{V} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	700	1300	1735
19	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3$	670	1270	1650
20	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	830	1070	1695
21	$3\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} = 6\text{Nb} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	715	1200	1590
22	$3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	950	1250	1750
23	$3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	810	1210	1400
24	$3\text{ZrO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Zr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	760	1100	1500
25	$\text{KClO}_3 + 2\text{Al} = \text{KCl} + \text{Al}_2\text{O}_3$	900	1400	1560
26	$3\text{KClO}_4 + 8\text{Al} = 3\text{KCl} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	950	1310	1600
27	$2\text{BaO}_2 + 2\text{Al} = \text{BaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	970	1450	1850
28	$3\text{NiO} + 2\text{Al} = 3\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$	850	1500	1495
29	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$	900	1050	1600
30	$\text{TiO}_2 + \text{Si} = \text{TiO} + \text{SiO}$	700	1300	1635
31	$\text{TiO}_2 + \text{Si} = \text{SiO}_2 + \text{Ti}$	1000	1400	2000

Таблиця А10 – Вихідні дані для розрахунку термодинамічної характеристики насичення поверхневих шарів твердого тіла вуглецем

№	Хімічна сполука	Температура реакції, T, °C		
		T ₁	T ₂	T ₃
1	2	3	4	5
1	$\text{WO}_2 + 3\text{C} = \text{WC}^{\text{r}} + 2\text{CO}^{\text{r}}$	900	1050	1600
2	$\text{ZrO}_2 + 2\text{C} = \text{Zr} + 2\text{CO}$	700	1300	1635
3	$\text{ZrO}_2 + 3\text{C} = \text{ZrC} + 2\text{CO}$	670	1270	1650
4	$\frac{2}{3}\text{MoO}_3 + \frac{7}{3}\text{C} = \frac{1}{3}\text{Mo}_2\text{C} + 2\text{CO}$	830	1070	1595
5	$\frac{2}{3}\text{MoO}_3 + 2\text{C} = \frac{2}{3}\text{Mo} + 2\text{CO}$	715	1200	1590
6	$\frac{2}{3}\text{WO}_3 + \frac{8}{3}\text{C} = \frac{2}{3}\text{WC} + 2\text{CO}$	950	1250	1450
7	$\frac{2}{3}\text{WO}_3 + 2\text{C} = \frac{2}{3}\text{W} + 2\text{CO}$	810	1210	1600
9	$\frac{2}{5}\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{C} = \frac{4}{5}\text{V} + 2\text{CO}$	760	1100	1500
10	$\text{TiO}_2 + 3\text{C} = \text{TiC} + 2\text{CO}$	900	1400	1560
11	$\frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{12}{7}\text{C} = \frac{4}{21}\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$	950	1310	1600
12	$\frac{2}{5}\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{C} = \frac{4}{5}\text{Nb} + 2\text{CO}$	970	1450	1455
13	$\frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = \frac{4}{3}\text{Cr} + 2\text{CO}$	850	1500	1495
14	$\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$	900	1050	1600
15	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$	700	1300	1735
16	$\text{TiO}_2 + 2\text{C} = \text{Ti} + 2\text{CO}$	670	1270	1650
17	$\text{ZrO}_2 + 3\text{C} = \text{ZrC} + 2\text{CO}$	830	1070	1695

Продовження таблиці А10

1	2	3	4	5
18	$\text{ZrO}_2 + 2\text{C} = \text{Zr} + 2\text{CO}$	715	1200	1590
19	$\text{TiO}_2 + 3\text{C} = \text{TiC} + 2\text{CO}$	950	1250	1750
20	$\text{ZrO}_2 + 3\text{C} = \text{ZrC} + 2\text{CO}$	810	1210	1400
21	$\text{HfO}_2 + 3\text{C} = \text{HfC} + 2\text{CO}$	760	1100	1500
22	$\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{VC} + 3\text{CO}$	900	1400	1560
23	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 7\text{C} = 2\text{NbC} + 5\text{CO}$	950	1310	1600
24	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 7\text{C} = 2\text{TaC} + 5\text{CO}$	970	1450	1850
25	$3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 13\text{C} = 2\text{Cr}_3\text{C}_2 + 9\text{CO}$	850	1500	1495
26	$2\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{C} = \text{B}_4\text{C} + 6\text{CO}$	900	1050	1600
27	$\text{Na}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{Na} + \text{CO}$	700	1300	1635
28	$2\text{Na}_2\text{O} + \text{C} = 4\text{Na} + \text{CO}_2$	670	1270	1650
29	$\frac{1}{3}\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} = \frac{2}{3}\text{B} + \text{CO}$	830	1070	1595
30	$\frac{2}{3}\text{B}_2\text{O}_2 + \text{C} = \frac{4}{3}\text{B} + \text{CO}_2$	715	1200	1590
31	$\frac{1}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = \frac{2}{3}\text{Cr} + \text{CO}$	950	1250	1850
32	$\frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{C} = \frac{4}{3}\text{Cr} + \text{CO}_2$	810	1210	1400
33	$\frac{1}{2}\text{CrO}_2 + \text{C} = \frac{1}{2}\text{Cr} + \text{CO}$	760	1100	1500
34	$\text{CrO}_2 + \text{C} = \text{Cr} + \text{CO}_2$	900	1400	1960
35	$2\text{CrO}_2 + \text{C} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CO}$	950	1310	1600
36	$\frac{1}{3}\text{CrO}_3 + \text{C} = \frac{1}{3}\text{Cr} + \text{CO}$	970	1450	1755

Продовження таблиці А10

1	2	3	4	5
37	$\frac{1}{4}\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = \frac{3}{4}\text{Fe} + \text{CO}$	850	1500	1495
38	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{FeO} + \text{CO}$	900	1050	1600
39	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 6\text{FeO} + \text{CO}_2$	700	1300	1935
40	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}$	670	1270	1650
41	$2\text{FeO} + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{CO}_2$	830	1070	1595
42	$\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$	715	1200	1990
43	$\text{NiO} + \text{C} = 2\text{Ni} + \text{CO}_2$	950	1250	1450
44	$\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + \text{CO}$	810	1210	1700
45	$2\text{MnO} + \text{C} = 2\text{Mn} + \text{CO}_2$	760	1100	1800
46	$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{MnO} + \text{CO}$	900	1400	1560
47	$\text{MnO}_2 + \text{C} = \text{MnO} + \text{CO}$	950	1310	1700
48	$\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$	970	1450	1455
49	$\text{PbO} + \text{C} = \text{Pb} + \text{CO}$	850	1500	1795
50	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Al} + 3\text{CO}$	900	1230	2000
51	$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{As} + 3\text{CO}$	800	1300	1900

Таблиця А11 – Вихідні дані для розрахунку термодинамічної характеристики реакції при утворенні плівок осадженням із газової фази

№	Хімічна сполука	Температура реакції, $T, ^\circ\text{C}$		
		T_1	T_2	T_3
1	$\text{TiCl}_4^{\text{r}} + \text{CH}_4 = \text{TiC} + 4\text{HCl}$	900	1050	1600
2	$\text{TiCl}_4^{\text{r}} + 2\text{H}_2 = \text{Ti} + 4\text{HCl}$	700	1300	1635
3	$\text{TiCl}_4^{\text{r}} + 2\text{H}_2 + \text{C} = \text{TiC} + 4\text{HCl}$	670	1270	1650
4	$\text{TiCl}_4^{\text{r}} + 2\text{C} = \text{TiC} + \text{CCl}_4$	830	1070	1595
5	$4\text{TiCl}_3^{\text{r}} + 7\text{C} = 4\text{TiC} + 3\text{CCl}_4$	715	1200	1590
6	$2\text{TiCl}_2^{\text{k}} + 3\text{C} = 2\text{TiC} + \text{CCl}_4$	950	1250	1450
7	$\text{TiCl}_4^{\text{r}} + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{TiCl}_3^{\text{r}} + \text{HCl}$	810	1210	1400
8	$\text{TiCl}_3^{\text{r}} + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{TiCl}_2^{\text{k}} + \text{HCl}$	760	1100	1500
9	$\text{TiCl}_2^{\text{k}} + \text{H}_2 = \text{Ti} + 2\text{HCl}$	900	1400	1560
10	$3\text{TiCl}_2^{\text{k}} = \text{Ti} + 2\text{TiCl}_3^{\text{r}}$	950	1310	1600
11	$\text{TiCl}_2^{\text{k}} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{TiC} + 2\text{HCl}$	970	1450	1455
12	$3\text{TiCl}_2^{\text{k}} + \text{C} = \text{TiC} + 2\text{TiCl}_3^{\text{r}}$	850	1500	1495