

Міністерство освіти і науки України
Центральноукраїнський національний технічний університет
Кафедра “Матеріалознавство та ливарне виробництво”
Конончук С.В., Скрипник О.В.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт з курсу
«Фізико-хімічні основи ливарного виробництва»
для студентів-ливарників спеціальностей
131 “Прикладна механіка”, 133 “Галузеве машинобудування”

Затверджено на засіданні кафедри
“Матеріалознавство та ливарне виробництво”
протокол № 5 від 3. 03. 2020 р.

Конончук С.В. **Термодинамічні дослідження металургійних процесів:** Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу «Фізико-хімічні основи ливарного виробництва» для студентів-ливарників спеціальностей 131 “Прикладна механіка”, 133 “Галузеве машинобудування” / С.В. Конончук, О. В. Скрипник. – Кропивницький: ЦНТУ, 2020. – 44 с.

В методичних вказівках викладені методики розрахунку термодинамічних характеристик металургійних реакцій, описано алгоритм розрахунку на комп’ютері згідно з учбовою програмою дисципліни “Фізико-хімічні основи ливарного виробництва”.

Методичні вказівки призначені для студентів спеціальності 131 “Прикладна механіка” спеціалізації «Обладнання та технології ливарного виробництва», спеціальності 133 “Галузеве машинобудування” спеціалізації «Обслуговування обладнання ливарного виробництва».

Рис. 12, табл. 6, бібліогр. 16 найм.

Рецензент: В. М. Кропівний – канд. техн. наук, професор

© Конончук С.В.

© Тиражування РВЛ ЦНТУ

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	4
Лабораторна робота № 1. ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОМОГЕННИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ПРОГРАМІ ДЛЯ РОБОТИ З ЕЛЕКТРОННИМИ ТАБЛИЦЯМИ MICROSOFT EXCEL	5
Лабораторна робота № 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОГЕННИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ПРИКЛАДНІЙ КОМП'ЮТЕРНІЙ ПРОГРАМІ REAGENT.....	25
ЛІТЕРАТУРА.....	42
ДОДАТОК 1. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕЯКИХ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І СПОЛУК.....	44

ВСТУП

Закономірності термодинаміки і фізико-хімічних основ, а також численні сліdstва, що впливають з них, мають велике значення для удосконалення існуючих і створення принципово нових технологічних процесів і нової техніки у ливарному виробництві, а також в інших галузях народного господарства.

У металургії та ливарному виробництві методи хімічної термодинаміки використовуються для дослідження процесів окислення, відновлення, розчинності, розподілу, дисоціації елементів, шлакоутворення, а також кінетики та рівноваги процесів на основі хімічної термодинаміки, теорії розчинів, теорії металургійних розплавів. Ці дослідження необхідні при складанні теплових балансів металургійних агрегатів та виконанні теплотехнічних розрахунків. Термодинаміка дозволяє, вирішувати питання про можливість, напрям і межі протікання металургійних реакцій, а також розробляти рекомендації щодо спрямування процесів в необхідному напрямку.

При вивченні студентами окремих дисциплін велике значення для якості освіти мають лабораторні роботи, на яких закріплюються знання, які отримують студенти на лекціях.

В методичні вказівки включені лабораторні роботи з термодинамічних досліджень металургійних процесів. Роботи мають однакову структуру і містять відомості про мету; теоретичні основи та зміст роботи; опис методики розрахунку; порядок проведення розрахунків на комп'ютері; контрольні запитання; приклади термодинамічних досліджень металургійних процесів; вимоги щодо змісту звіту.

До виконання лабораторної роботи студент повинен ретельно підготуватись, вивчити методику досліджень, алгоритм розрахунків на комп'ютері.

Лабораторна робота №1

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОМОГЕННИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ПРОГРАМІ ДЛЯ РОБОТИ З ЕЛЕКТРОННИМИ ТАБЛИЦЯМИ MICROSOFT EXCEL

Мета роботи – Ознайомитись з методикою розрахунку термодинамічних характеристик гомогенних хімічних реакцій та розрахувати термодинамічні характеристики реакції згідно з варіантом.

1.1. Теоретичні відомості

До основних термодинамічних характеристик хімічної реакції відносяться **ентальпія** (тепловий ефект), **ентропія**, **вільна енергія Гібса** і **константа рівноваги**.

Ентальпія. Якщо в термодинамічній системі відбувається хімічна реакція, то це означає, що початкові речовини, які беруть участь у реакції, зникають, а кінцеві речовини, або продукти реакції, утворюються. Такий процес, в загальному випадку, супроводжується зміною всіх параметрів стану системи, і до нього в повній мірі можуть бути застосовані закони термодинаміки.

Якщо процес протікає необоротно і при сталому об'ємі чи тиску, причому продукти реакції мають ту ж температуру, що і початкові речовини, то теплоту, що виділяється чи поглинається при цьому процесі, називають **тепловим ефектом хімічної реакції**.

Термін “тепловий ефект” хімічної реакції не є, таким чином, синонімом терміну “теплота процесу”.

Існує дві системи знаків теплових ефектів хімічних реакцій: термохімічна і термодинамічна. Згідно з термохімічною системою знаків тепловий ефект реакції вважається додатним, якщо теплота передається від системи до навколишнього середовища, тобто коли реакція екзотермічна. Якщо ж теплота

передається у зворотному напрямку, тобто коли реакція ендотермічна, то тепловий ефект вважається від'ємним. В наш час в хімічній термодинаміці використовується виключно термодинамічна система знаків, згідно з якою додатним вважається тепловий ефект ендотермічної реакції, а від'ємним-екзотермічної реакції [8]. Далі ми будемо дотримуватись термодинамічної системи знаків.

Розрізняють теплові ефекти при сталому об'ємі і теплові ефекти при сталому тиску.

Якщо $V = \text{const}$, то $dV = 0$ і

$$\delta Q_V = dU, \quad (1.1)$$

або для скінченного процесу

$$Q_V = \Delta U \quad (1.2)$$

Таким чином, згідно з виразами (1.1) і (1.2), тепловий ефект хімічної реакції при сталому об'ємі дорівнює зміні внутрішньої енергії системи.

Слід зауважити, що при хімічному перетворенні, на відміну від простих фізичних процесів з ідеальними газами (стиснення, розширення тощо), внутрішня енергія системи змінюється, в загальному випадку, не тільки за рахунок зміни кінетичної енергії частинок, але й за рахунок зміни енергії взаємодії між молекулами і атомами в різних молекулах, а також енергії електронних оболонок.

Тепловий ефект реакції, яка відбувається в системі при сталому тиску, коли $p = \text{const}$ і $dp = 0$, дорівнює **зміні ентальпії**:

$$\delta Q_p = dH; \quad (1.3)$$

$$Q_p = \Delta H \quad (1.4)$$

Зв'язок між тепловими ефектами при сталому об'ємі і сталому тиску можна знайти, якщо рівняння $H = U + pV$ продиференціювати при сталій температурі:

$$dH = dU + d(pV) \quad (1.5)$$

Величина $d(pV)$ не дорівнює нулю з огляду на зміну маси реагентів.

Проінтегрувавши (1.5) від початкового стану 1 до кінцевого стану 2, одержимо:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV), \quad (1.6)$$

де

$$\Delta H = H_2 - H_1; \quad (1.7)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1; \quad (1.8)$$

$$\Delta(pV) = p_2V_2 - p_1V_1. \quad (1.9)$$

Якщо кількість газоподібних реагентів у початковому стані n_1 , а в кінцевому стані n_2 , то, застосувавши до обох станів рівняння Менделєєва-Клапейрона $pV = nRT$, одержимо:

$$\Delta(pV) = \Delta nRT, \quad (1.10)$$

де $\Delta n = n_2 - n_1$.

Підставивши (1.10) у (1.6), одержимо:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (1.11)$$

Таким чином, згідно з формулою (1.11), якщо реакція не супроводжується зміною числа газоподібних молекул, то теплові ефекти при сталому тиску і сталому об'ємі співпадають. При $\Delta n > 0$ $\Delta H > \Delta U$, а при $\Delta n < 0$, навпаки, $\Delta H < \Delta U$.

Закон Геса. Згідно з рівняннями (1.1)...(1.4), теплові ефекти хімічних реакцій, якщо останні ідуть при сталому об'ємі або сталому тиску, не залежать від шляху процесу, а визначаються тільки початковим і кінцевим станами системи, оскільки U і H – функції стану системи, і їх зміни ΔU і ΔH , яким дорівнюють теплові ефекти реакцій при відповідних умовах, не залежать від шляху процесу.

Теплотою (ентальпією) утворення реагента називається тепловий ефект реакції утворення моля даного реагента з простих речовин. Теплоти утворення майже всіх речовин наводяться у довідниках з термодинамічних властивостей речовин.

Для того, щоб вивести правило для розрахунку теплового ефекту будь-якої хімічної реакції за допомогою теплот утворення реагентів, розглянемо схему утворення складної речовини ABCD із простих речовин A, B, C і D (рис.1.1) при деякій температурі $T = \text{const}$.

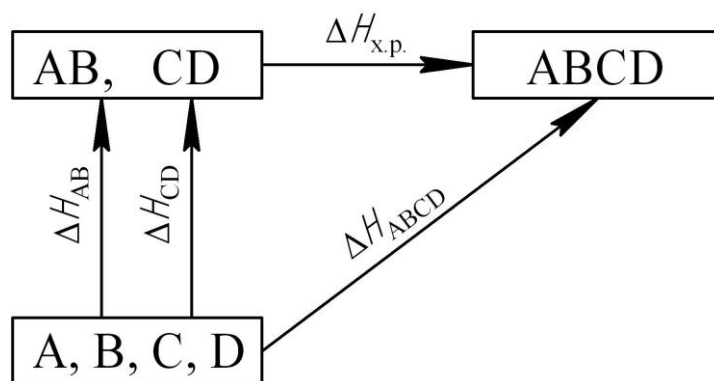


Рисунок. 1.1 – Схема утворення складної речовини з простих

Згідно з рис.1.1, складну речовину ABCD можна одержати з простих речовин A, B, C і D двома шляхами. Перший шлях полягає в тому, що прості речовини A, B, C і D зразу з'єднуються, утворюючи кінцеву речовину ABCD, причому тепловий ефект цієї реакції буде дорівнювати теплоті утворення ABCD ΔH_{ABCD} . Другий шлях передбачає спочатку утворення проміжних сполук AB і CD з тепловими ефектами, які дорівнюють, відповідно, теплотам утворення цих сполук ΔH_{AB} і ΔH_{CD} . Потім сполуки AB і CD вступають в хімічну реакцію, утворюючи ABCD з відповідним тепловим ефектом $\Delta H_{\text{x.p.}}$

Згідно з законом Геса, тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху процесу, тому можна записати [8]:

$$\Delta H_{ABCD} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{CD} + \Delta H_{x.p.}, \quad (1.12)$$

звідки для реакції $AB + CD = ABCD$

$$\Delta H_{x.p.} = \Delta H_{ABCD} - (\Delta H_{AB} + \Delta H_{CD}), \quad (1.13)$$

тобто виявилось, що тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між теплотою утворення продукта реакції і сумою теплот утворення початкових речовин.

Цей результат можна узагальнити за допомогою такого правила:

Тепловий ефект будь-якої хімічної реакції при сталій температурі дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів і аналогічною сумою теплот утворення початкових речовин.

Тобто:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{\text{кін.}} - \sum \Delta H_{\text{поч.}} \quad (1.14)$$

Теплові ефекти хімічної реакції ΔU при $V = \text{const}$ і ΔH при $p = \text{const}$, як зміни функцій стану, повинні залежати від параметрів стану, зокрема від температури.

Розглянемо залежність від температури теплового ефекту при $p = \text{const}$ реакції



де A, B, C і D – реагенти;

a, v, c і d – стехіометричні коефіцієнти.

Для кожного з реагентів справедливе рівняння $dH = C_p dT$, інтегруючи яке від 298 К до T , одержуємо

$$H_T^o = H_{298}^o + \int_{298}^T C_p dT \quad (1.16)$$

Зміну ентальпії за реакцією (1.15) можна представити як різницю між сумою ентальпій продуктів реакції і сумою ентальпій початкових речовин. Застосувавши при цьому для кожного реагента рівняння (1.16), після перетворень одержуємо:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (1.17)$$

де ΔH_{298}^o і ΔH_T^o – теплові ефекти реакції при, відповідно, 298 і T К;

ΔC_p – зміна теплоємності системи внаслідок проходження в ній хімічної реакції.

Якщо залежність теплоємності речовин виражати у формі $C_p = a + \nu \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}$, то таку ж форму набуває і вираз для ΔC_p :

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta \nu \cdot 10^{-3} T + \Delta c \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (1.18)$$

Підставивши (1.18) до (1.17) і виконавши інтегрування, після перетворень одержуємо:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + (T - 298) \left[\Delta a + 0,5 \Delta \nu \cdot 10^{-3} (T + 298) + \frac{\Delta c \cdot 10^5}{298 \cdot T} \right] \quad (1.19)$$

Величини Δa , $\Delta \nu$ і Δc в рівняннях (1.18) і (1.19) знаходяться за загальним правилом як різниці між сумами відповідних величин продуктів реакції (з

урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реагентів) і такими ж сумами для початкових речовин.

Тобто:

$$\Delta a = \sum a_{\text{кін.}} - \sum a_{\text{поч.}}, \quad (1.20)$$

$$\Delta \nu = \sum \nu_{\text{кін.}} - \sum \nu_{\text{поч.}}, \quad (1.21)$$

$$\Delta c = \sum c_{\text{кін.}} - \sum c_{\text{поч.}} \quad (1.22)$$

Зміна ентропії системи при проходженні в ній хімічної реакції – це різниця між сумою ентропій продуктів реакції і сумою ентропій початкових речовин з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів.

Так, для реакції (1.15)

$$\Delta S^{\circ} = cS_{\text{C}}^{\circ} + dS_{\text{D}}^{\circ} - (aS_{\text{A}}^{\circ} + \nu S_{\text{B}}^{\circ}), \quad (1.23)$$

де ΔS° – ентропія реакції для стандартних умов, коли активності реагентів дорівнюють одиниці;

$S_{\text{A}}^{\circ}, S_{\text{B}}^{\circ}, \dots$ – абсолютні стандартні ентропії речовин.

Абсолютна ентропія будь-якої речовини залежить від температури. Цю залежність можна представити у вигляді:

$$S_T^{\circ} = S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T C_p(T) dT / T \quad (1.24)$$

Застосувавши (1.24) до кожного з реагентів рівняння (1.15), після перетворень одержуємо:

$$\Delta S_T^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT / T, \quad (1.25)$$

де ΔS_{298}° – ентропія реакції при 298 К.

Після підстановки (1.18) до (1.25) і перетворень маємо:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta a \ln(T/298) + (T - 298) \left[\Delta b \cdot 10^{-3} + \Delta c \cdot 10^5 (T + 298) / 2 \cdot 298^2 \cdot T^2 \right]. \quad (1.26)$$

Вільна енергія хімічної реакції. Запишемо повний диференціал функції G при сталій температурі:

$$dG = dH - TdS \quad (1.27)$$

Диференціали функцій стану в рівнянні (1.27) є нескінченно малими змінами цих функцій внаслідок відповідного хімічного перетворення. Проінтегруємо (1.27) при $T = \text{const}$ від 0 до скінченної кількості реагентів, коли, наприклад, за реакцією (1.15) прореагували a молів речовини А і b молів речовини В з утворенням c молів речовини С і d молів речовини D. Тоді одержимо:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (1.28)$$

За рівнянням (1.28), підставляючи в нього значення ΔH_T° і ΔS_T° , розрахованих, відповідно, за формулами (1.19), (1.26) можна вичислити зміну вільної енергії при проходженні реакції при будь-якій температурі.

Оскільки при $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ система самодовільно може рухатись тільки в напрямку зменшення G , знак величини ΔG° може служити критерієм спрямованості процесу: при $\Delta G^\circ < 0$ реакція іде вправо, при $\Delta G^\circ > 0$ – вліво, а при $\Delta G^\circ = 0$ система буде знаходитись в стані рівноваги [8].

По величині ΔG° можна також вичислити **константу рівноваги хімічної реакції**.

Розглянемо гомогенну газову реакцію:



де А, В, С і D – компоненти газової суміші;

a , b , c і d – стехіометричні коефіцієнти.

До кожного з цих компонентів можна застосувати поняття активності компонента a_i . Тоді вираз для зміни вільної енергії G при проходженні реакції (1.29) буде мати такий вигляд:

$$\Delta G/RT = \Delta G^\circ/RT + \ln(a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b). \quad (1.30)$$

При рівновазі $\Delta G = 0$, і рівняння (1.30)) приймає такий вигляд:

$$\ln(a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b) = -\Delta G^\circ/RT, \quad (1.31)$$

де $a_C, a_D, \dots$ – рівноважні активності реагентів.

При $T = \text{const}$ права частина рівняння (1.31) є сталою величиною, отже буде сталою і ліва частина рівняння (1.31). А це означає, що сталою повинен бути і вираз, який стоїть у лівій частині рівняння (1.31) під знаком логарифма. Цей вираз і називається **термодинамічною константою рівноваги** K_a хімічної реакції (1.29):

$$K_a = a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b \quad (1.32)$$

Константа рівноваги K_a залежить тільки від температури, і при даній температурі вона – стала величина, чим і пояснюється її назва.

До рівноважного стану реакції (1.29) ми можемо прийти від різних початкових нерівноважних станів і відповідно до цього будуть різними рівноважні значення активностей компонентів. Але, якщо T – стала величина, то незалежно від того, яким шляхом ми прийшли до стану рівноваги, права частина рівняння (1.32) повинна бути однією і тією ж величиною.

Формула (1.32) – це найбільш узагальнений вираз константи рівноваги.

Для реального і ідеального газів активності можуть бути замінені відповідно фугітивностями і парціальними тисками компонентів:

$$K_f = f_C^c f_D^d / f_A^a f_B^b; \quad (1.33)$$

$$K_p = p_C^c p_D^d / p_A^a p_B^b. \quad (1.34)$$

Інший вираз для константи рівноваги можна вивести, якщо в рівняння (1.34) замість парціальних тисків підставити концентрації C_i згідно з рівнянням $pV = nRT$:

$$p_i = n_i RT / V = RTC_i, \quad (1.35)$$

де C_i – концентрація i -го компонента газової суміші, виражена в молях на літр або в молях на м^3 . Після перетворень одержимо:

$$K_p = (C_C^c C_D^d / C_A^a C_B^b) (RT)^{c+d-a-b} \quad (1.36)$$

Розділивши обидві частини рівняння (1.36) на величину $(RT)^{c+d-a-b}$, яка залежить тільки від температури, одержимо:

$$K_C = C_C^c C_D^d / C_A^a C_B^b, \quad (1.37)$$

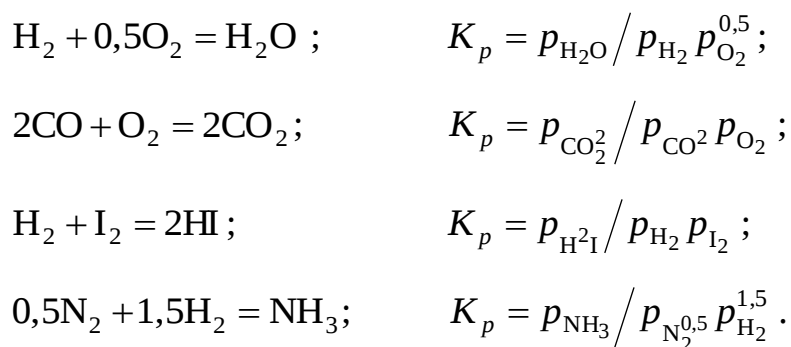
де $K_C = K_p / (RT)^{c+d-a-b}$ – стала при $T = \text{const}$ величина, яка, таким чином, також є константою рівноваги, вираженою через концентрації реагентів.

З попереднього видно, що K_C співпадає з K_p для реакцій, які проходять без зміни кількості молів реагентів, тобто коли $a + b = c + d$.

Вирази (1.32), (1.33), (1.34) і (1.37) носять назву **закону дії мас** (або **закону діючих мас**). Цю ж назву застосовують і до виразу залежності швидкості хімічних реакцій від концентрації реагуючих речовин.

Для газових реакцій металургійного і ливарного виробництва використовується, як правило, формула (1.34), оскільки, реальні гази в цих реакціях дуже близькі за своїми властивостями до ідеальних газів.

Наведемо декілька прикладів складання виразів констант рівноваги газових реакцій:



Треба зауважити, що згідно з рівнянням (1.32) константа рівноваги – безрозмірна величина, оскільки активності – величини безрозмірні. У виразах (1.2033) і (1.34) K_f і K_p – теж безрозмірні величини, незважаючи на те, що f_i і p_i мають розмірність тиску, бо в цих виразах фугітивності і парціальні тиски фігурують лише як величини, які тільки чисельно дорівнюють активностям компонентів, без прийняття до уваги їх одиниць вимірювання.

Рівняння (1.31), з урахуванням (1.32) і (1.34), приймає вигляд:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p, \quad (1.38)$$

Звідки:

$$\ln K_p = -\Delta G_T^\circ / RT \quad (1.39)$$

Рівняння (1.39) має дуже велике значення в теорії хімічної рівноваги. За його допомогою розраховуються числові значення констант рівноваги хімічних реакцій і різних фазових перетворень. Як видно з цього рівняння, для визначення величини константи рівноваги при заданій температурі треба лише знайти стандартну вільну енергію перетворення, яка, у свою чергу, знаходиться згідно з рівнянням (1.28): $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$.

Рівняння (1.39), з урахуванням (1.28), приймає вигляд:

$$\ln K_p = -\Delta H_T^\circ / RT + \Delta S_T^\circ / R. \quad (1.40)$$

За чисельним значенням константи рівноваги можна також визначити рівноважний стан системи. При $\ln K_p < 0$ реакція іде вліво, при $\ln K_p > 0$ вправо, а при $\ln K_p = 0$ система буде знаходитись в стані рівноваги. Причому, чим вищі абсолютні значення $\ln K_p$, тим повніше буде протікати реакція.

1.2. Послідовність виконання розрахунків

1. Excel – програмований табличний калькулятор. Всі розрахунки в Excel виконують формули. Excel вважає формулою все, що починається із знаку "=". Якщо в комірці написати просто «1+1», то Excel не буде обчислювати цей вислів. Однак, якщо написати «=1+1» і натиснути клавішу Enter, в комірці з'явиться результат обчислення виразу – число 2. Після натискання клавіші Enter формула не пропадає, її можна побачити в панелі інструментів «Рядок формул».

У формулі можна використовувати різні типи операторів (арифметичні і т. ін.), текст, посилання на комірку або діапазон комірок, круглі дужки, іменовані діапазони. Природно, в формулах дотримується пріоритет виконання операцій (множення виконується раніше додавання і т. ін.). Для зміни порядку виконання операцій використовуються круглі дужки.

Більш детально послідовність виконання розрахунків та принцип роботи комп'ютерної програми Microsoft Excel описані в довідці та наведені в прикладі розрахунку, який представлено далі.

1.3. Варіанти завдань

Розрахувати термодинамічні характеристики реакції згідно з заданим варіантом. Реакції і температурні інтервали для різних варіантів приведені у табл. 1.1, а необхідні термодинамічні властивості реагентів – у додатку 1.

Таблиця 1.1 – Варіанти завдань на розрахунок термодинамічних характеристик хімічних реакцій

№ варіанта	Хімічна реакція	Температурний інтервал, К	Крок по температурі, К
1	$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	298-1198	100
2	$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$	298-20980	150
3	$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	298-2098	150
4	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	298-2098	15
5	$2\text{H}_2 + \text{C} = \text{CH}_4$	298-2998	150
6	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	298-1198	100
7	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}$	298-1198	100
8	$2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$	298-698	50
9	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	298-2998	150
10	$\text{C} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}$	298-2998	150
11	$\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	298-2998	150
12	$\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{SO}_3$	298-2998	150
13	$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$	298-1198	100
14	$\text{N}_2\text{O} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{NO}_2$	298-2998	150
15	$0,5\text{N}_{2,\text{г}} + 1,5\text{H}_{2,\text{г}} = \text{NH}_{3,\text{г}}$	298-2998	150

1.4. Зміст звіту

1. Короткі теоретичні відомості про методику досліджень термодинамічних характеристик гомогенних хімічних реакцій.
2. Коротка умова завдання та вихідні дані для розрахунку.
3. Табличний розрахунок термодинамічних характеристик заданої за варіантом хімічної реакції в комп'ютерній програмі Microsoft Excel.
4. Графічне зображення залежностей ΔH_T° , ΔS_T° , ΔG_T° і $\ln K_p$ від температури.

5. Аналіз результатів термодинамічного розрахунку.
6. Висновки і рекомендації згідно отриманих графіків.
7. Загальні висновки про виконану лабораторну роботу.

1.5. Приклад розрахунку

Розрахуємо рівновагу реакції горіння водню $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ в інтервалі температур 298...1098 K з кроком 100 градусів. Необхідні дані виписуємо для відповідних реагентів з додатку 1 і зводимо в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Термодинамічні дані для розрахунку рівноваги реакції $\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$

Речовина	$\Delta H_{\text{утв},298}^{\circ}$, Дж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^5 T^{-2}$, Дж/моль·К		
			a	b	c
$\text{H}_{2,\text{г}}$	0	130,6	27,28	3,26	0,502
$\text{O}_{2,\text{г}}$	0	205,03	31,46	3,39	-3,77
$\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$	-241840	188,74	30,00	10,71	0,33

Розрахунки проводимо в такому порядку.

За формулою (1.14) знаходимо ΔH_{298}° :

$$\begin{aligned}\Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{\text{утв},\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \Delta H_{\text{утв},\text{H}_2}^{\circ} - 0,5\Delta H_{\text{утв},\text{O}_2}^{\circ} = \\ &= -241840 - 1 \cdot 0 - 0,5 \cdot 0 = -241840 \text{ Дж/моль.}\end{aligned}$$

Розраховуємо аналогічно ΔS_{298}° , Δa , Δb і Δc :

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - S_{\text{H}_2}^{\circ} - 0,5S_{\text{O}_2}^{\circ} = 188,74 - 130,6 - 0,5 \cdot 205,03 = -44,375 \text{ Дж/моль·К};$$

$$\Delta a = 30,00 - 27,28 - 0,5 \cdot 31,46 = -13,01;$$

$$\Delta b = 10,71 - 3,26 - 0,5 \cdot 3,39 = 5,755;$$

$$\Delta c = 0,33 - 0,502 - 0,5(-3,77) = 1,713.$$

В комп'ютерній програмі Microsoft Excel у відповідних комірках вводимо розрахункові формули для визначення ентальпії, ентропії, вільної енергії Гібса, логарифму константи рівноваги. В розрахункових формулах (1.19), (1.26), (1.28), (1.39) необхідно підставити визначені раніше числові значення ΔH_{298}° , ΔS_{298}° , Δa , Δb і Δc . Замість температури у розрахункових формулах необхідно підставити посилання на комірку з відповідним значенням температури. Для того, щоб програма комп'ютерна програма Microsoft Excel «розуміла» формули, їх необхідно трансформувати. Наприклад, формула (1.19) після трансформації буде мати вигляд:

$$=(-241840+(C2-298)*(-13,01+0,5*5,755*(C2+298)/1000+1,713* \\ *100000/(298*C2)))/1000. \quad (1.41)$$

Розраховуємо ΔH_T° , ΔS_T° , ΔG_T° і $\ln K_p$ для всіх значень температур заданого температурного інтервалу просто розтягнувши (скопійовавши) відповідні комірки. Результати розрахунків представлено в табл. 1.3 і на рис. 1.2 – 1.5.

Таблиця 1.3 – Термодинамічні характеристики реакції $H_2 + 0,5O_2 = H_2O$

Т, К	298	398	498	598	698	798	898	998	1098
$-\Delta H_T^{\circ}$, кДж моль	-241,84	-242,80	-243,75	-244,68	-245,57	-246,41	-247,20	-247,93	-248,62
$-\Delta S_T^{\circ}$, Дж моль · К	-44,38	-47,14	-49,29	-50,98	-52,36	-53,48	-54,41	-55,19	-55,84
$-\Delta G_T^{\circ}$, кДж моль	-228,62	-224,03	-219,21	-214,19	-209,02	-203,73	-198,33	-192,85	-187,30
$\ln K_p$	92,27	67,71	52,94	43,08	36,02	30,71	26,56	23,24	20,52

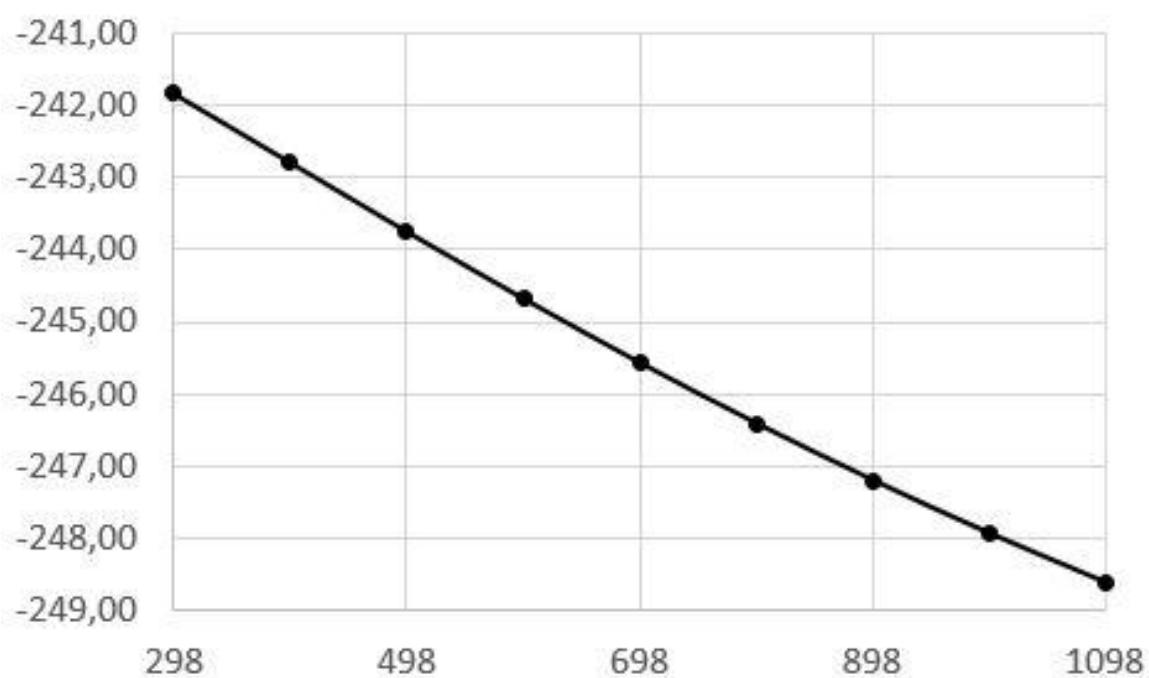


Рисунок 1.2 – Графік залежності ентальпії хімічної реакції
 $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ від температури

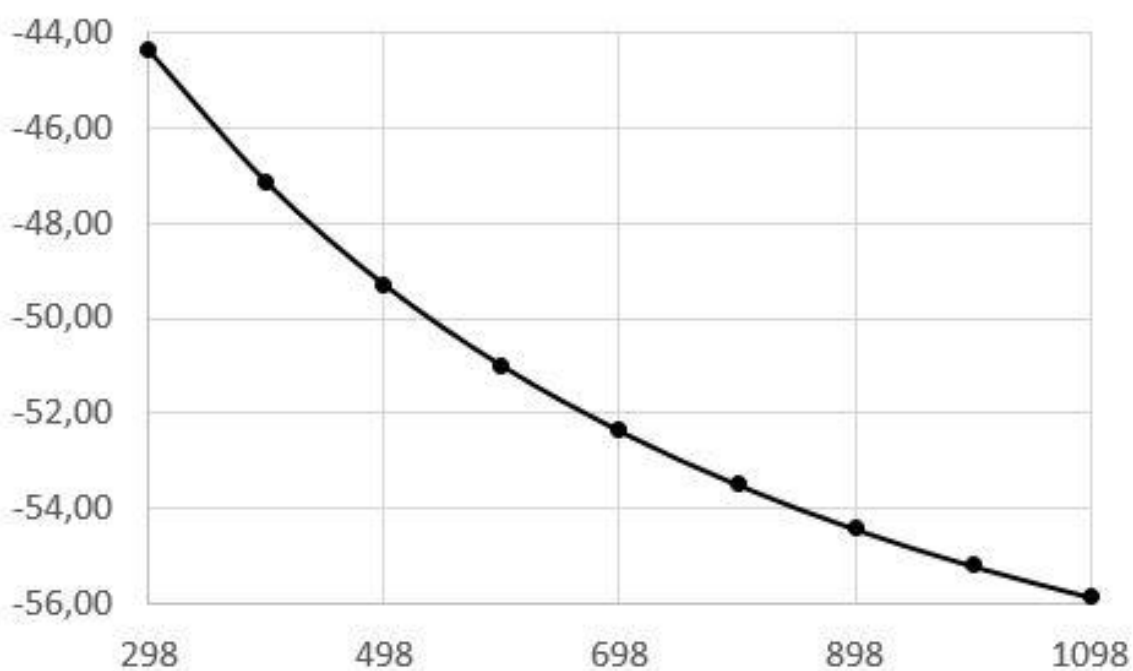


Рисунок 1.3 – Графік залежності ентропії хімічної реакції
 $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ від температури

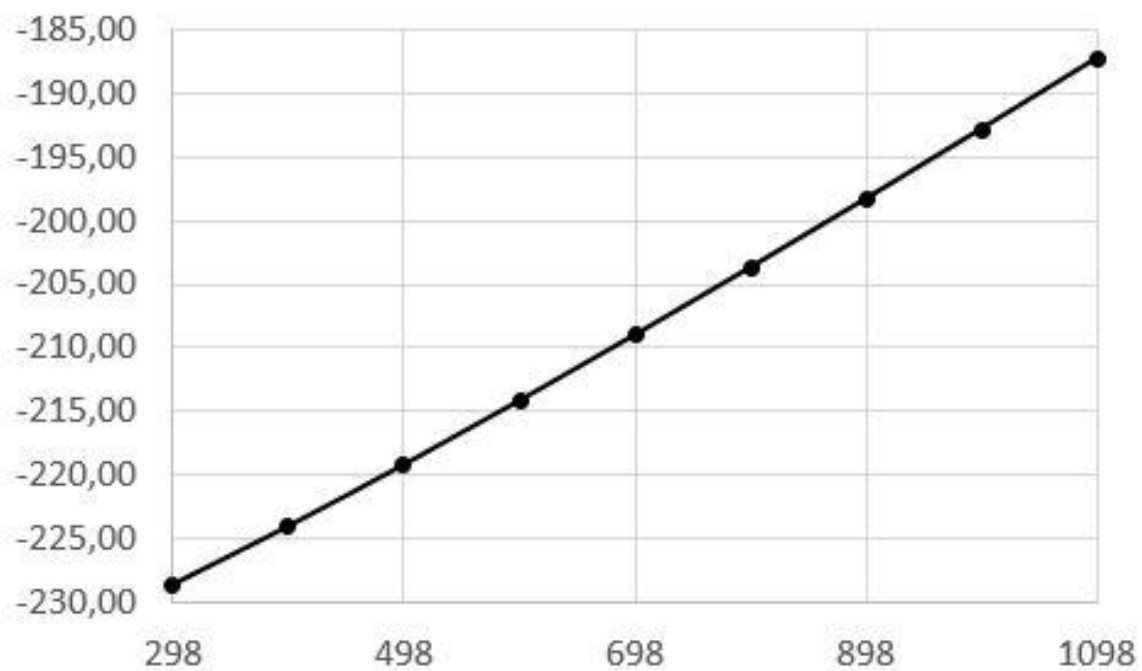


Рисунок 1.4 – Графік залежності вільної енергії Гібса хімічної реакції
 $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ від температури

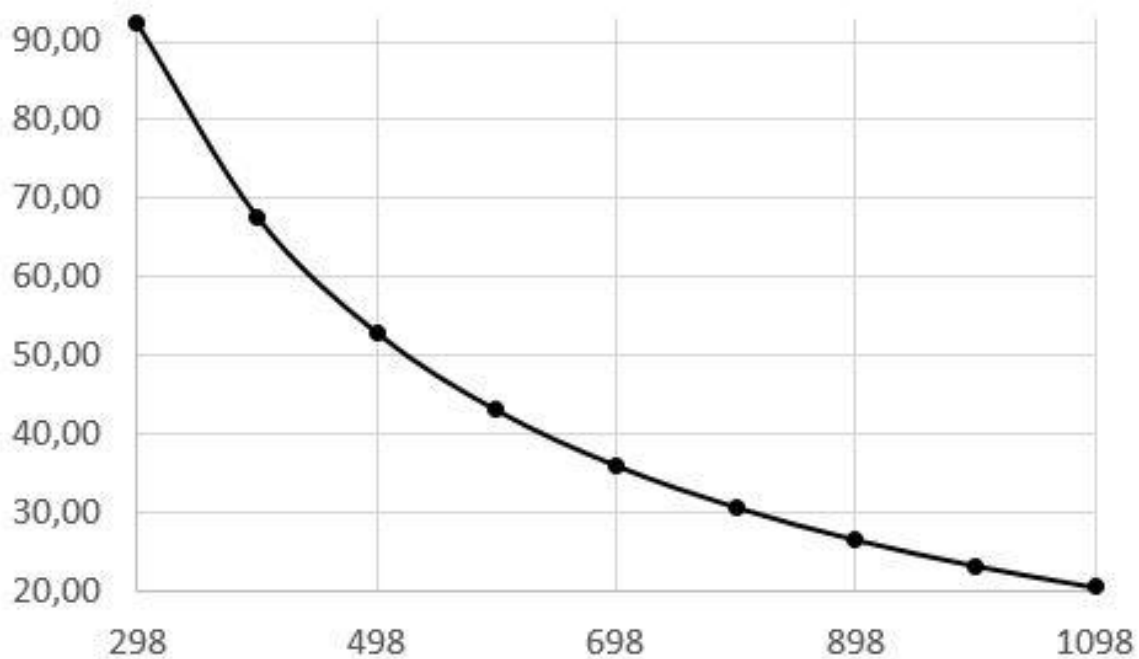


Рисунок 1.5 – Графік залежності логарифму константи рівноваги
хімічної реакції $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ від температури

На підставі даних табл. 1.3 та отриманих графіків залежностей ΔH_T° , ΔS_T° , ΔG_T° і $\ln K_p$ від температури можна зробити такі висновки.

1) Величина ΔH_T° на всьому температурному інтервалі від'ємна, отже наша реакція екзотермічна, тобто вона супроводжується виділенням теплоти, що є природним для реакції горіння.

2) При зростанні температури модуль величини ΔH_T° збільшується до $T = 2300$ К, потім в незначній мірі зменшується. Тобто до вказаної температури кількість теплоти, що виділяється, збільшується, при вказаній температурі вона максимальна, а далі починає ледве помітно зменшуватись. Все це повністю погоджується з характером зміни ΔC_p при зростанні температури.

3) Ентропія реакції ΔS_T° на всьому температурному інтервалі – величина від'ємна, причому характер її зміни з температурою аналогічний характеру залежності ΔH_T° від T .

4) Вільна енергія реакції на всьому дослідженому інтервалі температур – величина від'ємна, причому з підвищенням температури модуль величини ΔG_T° зменшується. Все це вказує на те, що на всьому температурному інтервалі реакція із початкового стандартного стану ($p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм) самодовільно повинна йти вправо. Але з підвищенням температури прагнення водню до хімічної взаємодії з киснем з утворенням H_2O зменшується.

5) Логарифм константи рівноваги, а з ним і сама константа рівноваги, при зростанні температури зменшується. Це вказує на те, що при підвищенні температури рівновага нашої реакції зміщується вліво, що повністю узгоджується з принципом Потиліцина–Ле-Шательє–Брауна. Однак і при дуже високих температурах величина K_p – достатньо велика, отже досліджувана реакція – практично необоротна, і можна вважати, що при звичайних температурах металургійного і ливарного виробництва вона іде практично повністю, до кінця вправо.

1.6. Контрольні запитання

1. Що називається тепловим ефектом хімічної реакції?
2. Чому дорівнює тепловий ефект хімічної реакції при $V = \text{const}$ і при $p = \text{const}$? Як пов'язані між собою ці теплові ефекти?
3. В чому полягають особливості термохімічної і термодинамічної систем знаків теплових ефектів реакцій?
4. В чому полягає закон Геса?
5. Що називається теплотою утворення речовини і як розраховуються теплові ефекти реакцій по теплотах утворення реагентів?
6. Як розраховуються теплові ефекти реакцій при різних температурах? Що представляють собою рівняння Кірхгофа в диференціальній та інтегральній формах?
7. Як розраховується ентропія реакції при температурі 298 K?
8. Як залежить ентропія реакції від температури?
9. Як розраховується вільна енергія реакції і як потім визначається напрямок хімічного перетворення?

1.7. Правила техніки безпеки

1. При роботі за комп'ютером необхідно дотримуватись загальних правил тривалості роботи, правильної постави, розміру шрифтів та зображень, вимог до приміщення тощо.

2. Після кожного часу роботи рекомендується робити десяти хвилинну перерву, яку зручно суміщати з провітрюванням. За будь-яких умов безперервна робота за комп'ютером для дорослої людини не повинна перевищувати двох годин. Під час перерви не варто читати книгу або переглядати інформацію в смартфоні. Перерва, яку Ви проводите за комп'ютером (наприклад, граючись або шукаючи матеріали в Інтернеті), просто

не має сенсу.

3. Слідкуйте за поставою. Сидіти необхідно прямо, зручно, не напружуючись. Відстань від очей до екрану монітора – не менше 50-70 см. Центр екрану має знаходитися на рівні очей чи трохи нижче.

4. При роботі з текстом рекомендується, щоб колір шрифту був темним, а колір фону – світлим (ідеальний варіант – чорний шрифт на білому фоні).

5. Якщо шрифт занадто дрібний, то потрібно збільшити масштаб документу (наприклад, до 150% чи більше).

6. Якщо з'явилося відчуття втоми, напруження, сонливості, тяжкості в очах, потрібно припинити роботу та хоча б трохи відпочити.

Лабораторна робота №2

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕТЕРОГЕННИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ПРИКЛАДНІЙ КОМП'ЮТЕРНІЙ ПРОГРАМІ REAGENT

Мета роботи – Ознайомитись з методикою розрахунку термодинамічних характеристик гомогенних хімічних реакцій та розрахувати термодинамічні характеристики реакції згідно з варіантом.

2.1. Теоретичні відомості

Якщо температурний інтервал $298...T$, для якого визначається тепловий ефект хімічної реакції, досить великий і включає в себе температури фазових перетворень реагентів $T_1, T_2, \dots$, то тоді весь вказаний температурний інтервал розбивається на ділянки (рис.2.1): перша з них простягається від $T_0=298$ К до T_1 , друга – від T_1 до T_2 і т. ін. [8].

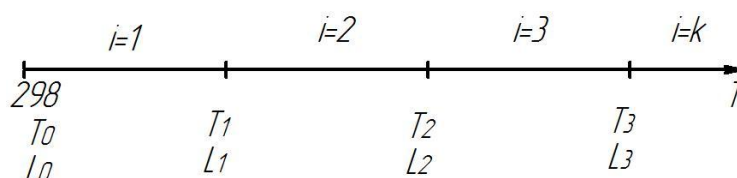


Рисунок 2.1 – Температурні ділянки на інтервалі 298–T К

Початкова температура кожної температурної ділянки дорівнює кінцевій температурі попередньої.

Кожній температурі фазового перетворення відповідають певні значення ентальпій фазових перетворень ΔL_i .

Початкова ентальпія реакції на першій температурній ділянці дорівнює ΔH_{298}^0 , а початкова ентальпія реакції на всіх інших ділянках визначається як ентальпія реакції при кінцевій температурі попередньої ділянки “плюс-мінус”

ентальпія фазового перетворення: “плюс” – для продуктів реакції і “мінус” – для початкових речовин.

Ентальпія (тепловий ефект) реакції при температурі T на i -ій температурній дільниці буде визначатись за формулою:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{T_{i-1}}^o \pm L_{i-1} + (T - T_{i-1}) \left[\Delta a_i + 0,5 \Delta \epsilon_i \cdot 10^{-3} (T + T_{i-1}) + \frac{\Delta c_i \cdot 10^5}{T \cdot T_{i-1}} \right] \quad (2.1)$$

де Δa_i , $\Delta \epsilon_i$, Δc_i – зміни коефіцієнтів температурної залежності ΔC_p на i -ій температурній дільниці. Тут необхідно звернути увагу, що для кожної температурної дільниці коефіцієнти Δa_i , $\Delta \epsilon_i$, Δc_i розраховуються аналогічно, як різниці між сумами відповідних величин продуктів реакції (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реагентів) і такими ж сумами для початкових речовин, значення яких взяті для відповідного температурного інтервалу.

Тобто:

$$\Delta a_i = \sum a_{i, \text{кін.}} - \sum a_{i, \text{поч.}}, \quad (2.2)$$

$$\Delta \epsilon_i = \sum \epsilon_{i, \text{кін.}} - \sum \epsilon_{i, \text{поч.}}, \quad (2.3)$$

$$\Delta c_i = \sum c_{i, \text{кін.}} - \sum c_{i, \text{поч.}} \quad (2.4)$$

Знак “плюс” в рівнянні (2.1) відноситься до кінцевих речовин, а “мінус” – до початкових.

Аналогічний підхід застосовують для розрахунку **зміни ентропії** гетерогенної хімічної реакції. Якщо в межах температурного інтервалу $298 \dots T$ мають місце фазові перетворення реагентів при температурах $T_1, T_2, \dots$, то ентропія реакції при температурі T на i -ій температурній дільниці буде визначатись за формулою:

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{T_{i-1}}^o \pm \Delta H_{\text{пр}, T_{i-1}} / T_{i-1} + \Delta a_i \ln(T/T_i) + (T - T_{i-1}) [\Delta b \cdot 10^{-3} + \Delta c_i \cdot 10^5 (T_{i-1} + T) / 2 T_{i-1}^2 \cdot T^2] \quad (2.5)$$

В даній формулі $\Delta S_{T_{i-1}}^{\circ}$ – кінцева ентропія реакції на попередній температурній дільниці. При $i = 1$ початкова ентропія реакції дорівнює ΔS_{298}° .

На другій температурній дільниці ΔS° дорівнює ентропії реакції при кінцевій температурі першої дільниці “плюс-мінус” $\Delta H_{T_1} / T_1$ і т. ін.

Знак “плюс” перед ентропією фазового перетворення $\Delta H_{\text{пр},1} / T_1$ відноситься до продуктів реакції, а “мінус” – до початкових речовин.

Вільна енергія хімічної реакції розраховується за формулою (1.28).

Константа рівноваги гетерогенної реакції. Уявімо собі, що реакція (1.29) гетерогенна, причому В – твердий компонент, а решта компонентів, як і раніше, газоподібні. При рівновазі тверда речовина В і ця ж речовина в газовій фазі повинні мати однаковий хімічний потенціал. Тому при виведенні формули для зміни вільної енергії даної гетерогенної реакції замість вільної енергії $V_{\text{ТВ}}$ можна використати рівну величину вільної енергії $V_{\text{Г}}$. При цьому ми одержуємо такий вираз для константи рівноваги нашої гетерогенної реакції:

$$K'_p = p_{\text{С}}^c p_{\text{D}}^d / p_{\text{А}}^a (p'_{\text{В}})^b, \quad (2.6)$$

де $p'_{\text{В}}$ – рівноважний з $V_{\text{ТВ}}$ парціальний тиск газоподібної речовини В в газовій фазі.

Покажемо, що $p'_{\text{В}}$ залежить тільки від температури. Для цього застосуємо правило фаз Гібса (6.15) до процесу $V_{\text{ТВ}} = V_{\text{Г}}$:

$$C = k + n - f = 1 + 2 - 2 = 1.$$

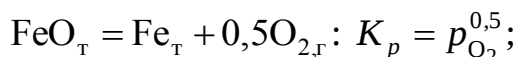
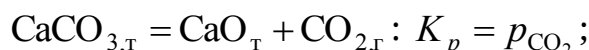
Одержаний результат означає, що для визначеності стану системи достатньо для одного з параметрів стану ($p'_{\text{В}}$ або T) прийняти конкретне значення, і тоді другий параметр, що залишився, теж буде мати фіксоване значення. Тобто ми дійшли висновку, що $p'_{\text{В}} = f(T)$.

Таким чином, величина p'_B в рівнянні (2.6) при $T = \text{const}$ є сталою і її можна об'єднати з лівою частиною цього рівняння:

$$K'_p p'_B = K_p = p_C^c p_D^d / p_A^a \quad (2.7)$$

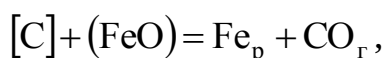
Очевидно, що аналогічна картина буде спостерігатись по відношенню до будь-якого хімічно чистого твердого чи рідкого реагента. Тому можна сформулювати **загальне правило**, згідно з яким *вираз константи рівноваги гетерогенної реакції складається аналогічно виразу константи рівноваги гомогенної реакції, але при цьому хімічно чисті (тобто ті, що не знаходяться в розчині) тверді або рідкі реагенти не враховуються.*

Напишемо, у вигляді прикладів, вирази констант рівноваги деяких гетерогенних реакцій:



Якщо ж якийсь реагент знаходиться у рідкому або твердому розчині, то варіантність системи зростає і тоді рівноважний парціальний тиск цього реагента в газовій фазі буде залежати не тільки від температури, але й від концентрації реагента в розчині. Отже, при $T = \text{const}$ рівноважний парціальний тиск даного компонента не буде сталою величиною, і у виразі константи рівноваги повинен бути присутнім або сам рівноважний парціальний тиск даного компонента, або пропорційна йому його активність у розчині.

Розглянемо, наприклад, реакцію відновлення закису заліза, розчиненого в шлаку, вуглецем, розчиненим в металі:



де квадратні дужки означають, що реагент розчинений в металі, а круглі – в шлаку.

Згідно з попереднім константа рівноваги даної реакції буде мати такий вигляд:

$$K = p_{\text{CO}} / a_{[\text{C}]} a_{(\text{FeO})},$$

де $a_{[\text{C}]}$ – активність вуглецю в металі; $a_{(\text{FeO})}$ – активність закису заліза в шлаку.

В загальному випадку, коли активності реагентів дорівнюють одиниці, **логарифм константи рівноваги** хімічної реакції розраховується за формулами (1.39), (1.40).

2.2. Послідовність виконання розрахунків

Як видно з представленої методики, розрахункові формули досить складні, громіздкі і вимагають додаткової уважності і зосередженості. При ручному розрахунку дуже легко помилитися, особливо у випадку гетерогенних хімічних реакцій, коли реагенти зазнають великої кількості фазових перетворень.

Тому, для підвищення точності і швидкості розрахунків, а також з метою вирішення задач прогнозування і оптимізації металургійних процесів на основі дослідження термодинамічних характеристик хімічних реакцій на кафедрі матеріалознавства та ливарного виробництва ЦНТУ розроблена комп'ютерна програма REAGENT [12]. В основу програми лягли довідкові дані щодо термодинамічних властивостей реагентів [14]. Дана програма реалізована в середовищі програмування Delphi.

Алгоритм реалізації описаної вище методики розрахунку на комп'ютері наступний. Спочатку необхідно визначити кількість температурних інтервалів n , вказати температуру T_i і теплоту L_i всіх фазових перетворень. Далі за описаною в лабораторній роботі №1 методикою розраховуємо ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , ΔG_{298}^0 , $\ln K_{p,298}$, а також коефіцієнти Δa_i , Δb_i і Δc_i для всіх температурних інтервалів.

Виконуємо циклічний розрахунок термодинамічних характеристик реакції на першому температурному інтервалі для всіх значень температур з

кроком ΔT , прийнявши номер інтервалу $i = 1$, початкове значення ентальпії ΔH_{298}^0 , початкове значення ентропії ΔS_{298}^0 , початкове значення вільної енергії Гібса ΔG_{298}^0 , початкове значення $\ln K_{p,298}$.

В кінці кожного циклу необхідно виконувати перевірку чи дійсні значення температури T менші за кінцеву температуру T_i . У випадку, коли дана умова виконується, ми продовжуємо розрахунок на даному температурному інтервалі. В протилежному випадку ми переходимо до наступного температурного інтервалу $i = i + 1$, прийнявши при цьому початкові значення ентальпії, ентропії, вільної енергії Гібса і логарифму константи рівноваги, рівними кінцевим значенням аналогічних величин на попередньому температурному інтервалі: $\Delta H_{i-1} = \Delta H_T^0$; $\Delta S_{i-1} = \Delta S_T^0$; $\Delta G_{i-1} = \Delta G_T^0$; $\ln K_{p,i-1} = \ln K_{p,T}$.

Далі виконуємо аналогічні циклічні розрахунки на другій температурній ділянці для всіх значень температур з кроком ΔT , прийнявши номер інтервалу $i = 2$. Потім виконуємо розрахунок на третій температурній ділянці і так далі. Розрахунок продовжуємо до тих пір, поки дійсні значення температури не будуть вищими за кінцеві значення температури на останньому температурному інтервалі. Додаткову перевірку виконують порівнюючи номер інтервалу i з кількістю інтервалів n . При $i > n$ розрахунок закінчують. Після завершення розрахунків виводимо результати у вигляді табличних даних і графіків залежностей термодинамічних характеристик хімічної реакції від температури.

Далі необхідно виконати аналіз отриманих розрахункових даних, зробити висновки і розробити рекомендації щодо можливості, напрямку і меж протікання досліджуваної хімічної реакції, а також розробити рекомендації щодо спрямування процесу в необхідному напрямку [12, 16].

Блок-схема реалізації описаного алгоритму на комп'ютері представлена на рис. 2.2.

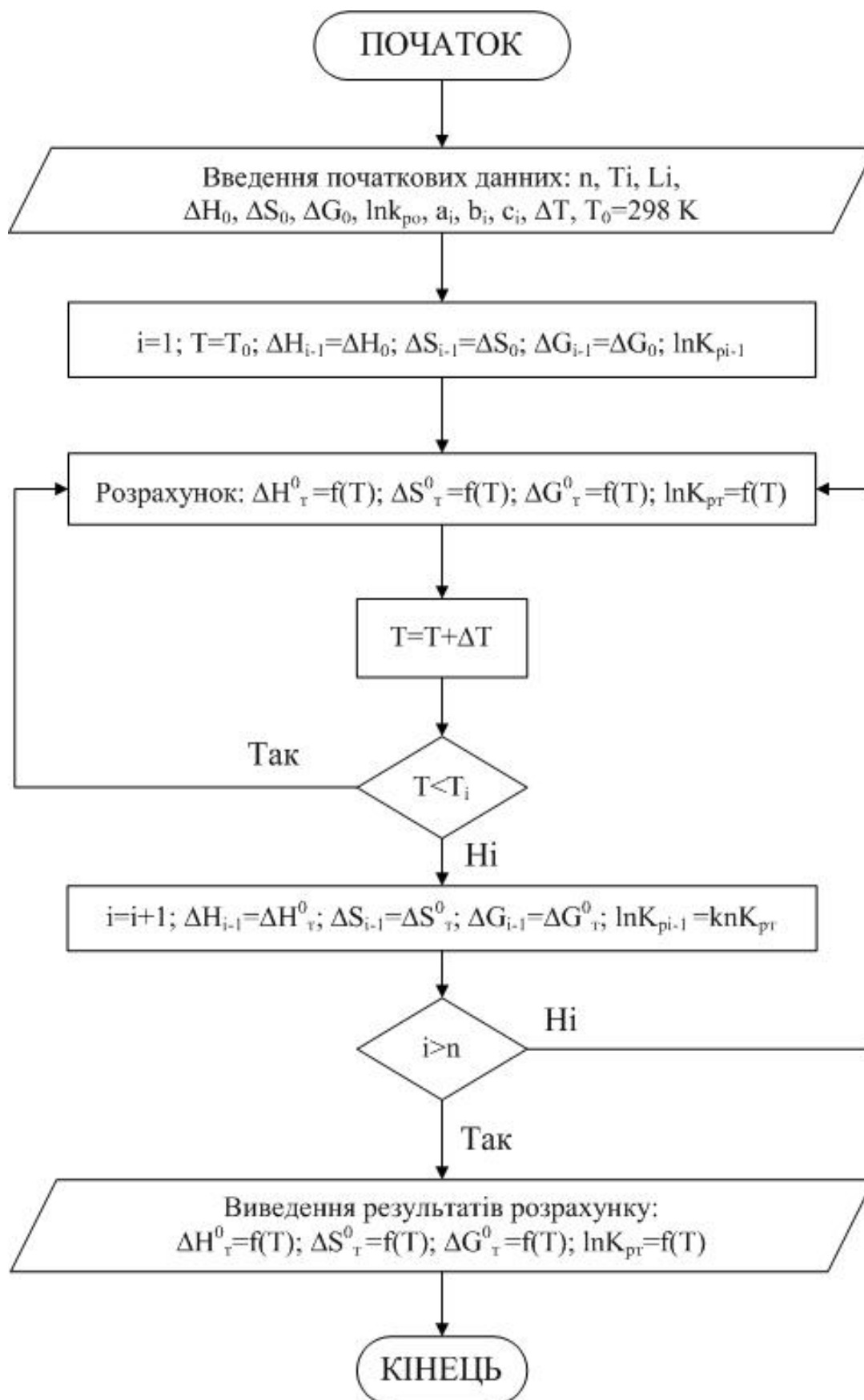


Рисунок 2.2 – Блок-схема реалізації задачі розрахунку термодинамічних характеристик металургійних реакцій на комп'ютері

Інтерфейс програми розрахунку термодинамічних характеристик металургійних реакцій представлено на рис. 2.3.

Левая часть уравнения

Реагент	K	Нобр, кДж/моль	S, Дж/(мольK)	Тпр, K	Лпр, кДж/моль	a	b	c
Fe304	0.25	-1117.45	151.56	866	0	200.96	0	0
Fe304	0.25	0	0	1870	138.16	200.96	0	0
Fe304ж	0.25	0	0	0	0	200.96	0	0
H2г	1	0	130.67	0	0	27.29	3.26	0.5

Правая часть уравнения

Реагент	K	Нобр, кДж/моль	S, Дж/(мольK)	Тпр, K	Лпр, кДж/моль	a	b	c
Fe	0.75	0	27.17	1033	1.71	14.11	29.72	1.8
Fe	0.75	0	0	1180	0.91	43.54	0	0
Fe	0.75	0	0	1674	0.63	20.3	12.56	0
Fe	0.75	0	0	1808	16.16	43.12	0	0

В левую часть уравнения В правую часть уравнения **Расчёт**

Стехиометрический коэффициент при данном реагенте: 1

Рисунок 2.3 – Інтерфейс програми розрахунку

Працює програма REAGENT наступним чином. Спочатку у відповідних вікнах програми вибираються реагенти, які беруть участь в реакції та їх стехіометричні коефіцієнти. Потім реагенти розподіляються в ліву чи праву частину рівняння залежно від того чи вихідна це речовина, чи продукт реакції. Після розрахунку програма будує графіки залежностей ентальпії $\Delta H = f(T)$, ентропії $\Delta S = f(T)$, вільної енергії Гібса $\Delta G = f(T)$ і логарифму константи рівноваги $\ln K_p = f(T)$ хімічної реакції від температури в межах 298 К...3000 К.

2.3. Варіанти завдань

Розрахувати термодинамічні характеристики реакції згідно з заданим варіантом. Реакції і температурні інтервали для різних варіантів приведені у табл. 2.1, а необхідні термодинамічні властивості реагентів – у додатку 1.

Таблиця 2.1 – Варіанти завдань для розрахунку

№ варіанта	Хімічна реакція	Температурний інтервал, К
1	$2\text{Al} + 1,5\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$	298-3000
2	$2\text{Cr} + 1,5\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$	298-3000
3	$\text{Cu} + 0,5\text{O}_2 = \text{CuO}$	298-3000
4	$2\text{Cu} + 0,5\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$	298-3000
5	$\text{Mg} + 0,5\text{O}_2 = \text{MgO}$	298-3000
6	$\text{Mn} + 0,5\text{O}_2 = \text{MnO}$	298-3000
7	$\text{Mo} + 1,5\text{O}_2 = \text{MoO}_3$	298-3000
8	$2\text{Nb} + 2,5\text{O}_2 = \text{Nb}_2\text{O}_5$	298-3000
9	$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	298-3000
11	$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	298-3000
12	$\text{V} + 0,5\text{O}_2 = \text{VO}$	298-3000
13	$2\text{V} + 2,5\text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_5$	298-3000
14	$\text{W} + \text{O}_2 = \text{WO}_2$	298-3000
15	$\text{W} + 1,5\text{O}_2 = \text{WO}_3$	298-3000
16	$\text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2$	298-3000
17	$\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2$	298-3000
21	$\text{C} + \text{FeO} = \text{CO} + \text{Fe}$	298-3000
22	$\text{Mn} + \text{FeO} = \text{MnO} + \text{Fe}$	298-3000
23	$\text{Si} + 2\text{FeO} = \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$	298-3000
24	$2\text{P} + 5\text{FeO} = \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{Fe}$	298-3000
25	$\text{Mn} + \text{S} = \text{MnS}$	298-3000

2.4. Зміст звіту

1. Короткі теоретичні відомості про методику досліджень термодинамічних характеристик гетерогенних хімічних реакцій.

2. Коротка умова завдання та вихідні дані для розрахунку.
3. Табличний розрахунок термодинамічних характеристик заданої за варіантом хімічної реакції в комп'ютерній програмі REAGENT.
4. Графічні зображення графіків залежностей ΔH_T° , ΔS_T° , ΔG_T° і $\ln K_p$ від температури, побудованих в комп'ютерній програмі REAGENT.
5. Аналіз результатів термодинамічного розрахунку.
6. Висновки і рекомендації згідно отриманих графіків.
7. Загальні висновки про виконану лабораторну роботу.

2.5. Приклад розрахунку

Розрахуємо термодинамічні характеристики реакції $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ в інтервалі температур 298...3000 К. Необхідні дані виписуємо для відповідних реагентів з додатку 1 і зводимо в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Початкові дані для розрахунку термодинамічних характеристик реакції $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$

Реагент	$\Delta H_{\text{утв}}^\circ$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔS° , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	T , К	$\Delta H_{\text{пр}}^\circ$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^5 T^{-2}$, Дж/моль · К		
					a	b	c
1	2	3	4	5	6	7	8
Fe_3O_4	-1117,45	151,56	866	0	200,96	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_{4,\beta}$	-	-	1870	138,16	200,96	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_{4,\text{p}}$	-	-	-	-	200,96	-	-
$\text{H}_{2,\text{r}}$	-	130,67	-	-	27,29	3,26	0,50
Fe_α	-	27,17	1033	1,71	14,11	29,27	1,80
Fe_β	-	-	1180	0,91	43,54	-	-
Fe_γ	-	-	1674	0,63	20,30	12,56	-
Fe_δ	-	-	1808	16,16	43,12	-	-
Fe_p	-	-	3043	354,28	41,87	-	-
$\text{H}_2\text{O}_\text{r}$	-241,99	188,95	-	-	30,02	10,72	0,33

Після введення в комп'ютерну програму REAGENT відповідних реагентів та їх стехіометричних коефіцієнтів натискаємо кнопку «Розрахунок» і отримуємо результати у вигляді табл. 2.3 і графіків (рис. 2.4 – 2.7).

Таблиця 2.3 – Термодинамічні характеристики реакції $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$

T, K	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/мольК	ΔG , кДж/моль	$\ln K$
298,00	37.372	40.777	25.221	-10.180
345,00	36.140	36.936	23.397	-8.157
392,00	34.961	33.730	21.739	-6.670
439,00	33.839	31.25	20.219	-5.540
486,00	32.776	28.723	18.816	-4.657
533,00	31.774	26.755	17.514	-3.952
580,00	30.834	25.65	16.297	-3.380
627,00	29.958	23.611	15.154	-2.907
674,00	29.145	22.360	14.74	-2.512
721,00	28.396	21.286	13.49	-2.177
768,00	27.712	20.365	12,60	-1.890
815,00	27.92	19.581	11.133	-1.643
866,00	26.492	18.867	10.153	-1.410
866,00	26.481	18.855	10.153	-1.410
907,00	26.65	18.386	9.390	-1.245
948,00	25.688	17.979	8.644	-1.97
989,00	25.361	17.641	7.914	-0.963
1033,00	25.65	17.347	7.145	-0.832
1033,00	26.340	18.582	7.145	-0.832
1082,00	25,90	18.265	6.242	-0.694
1131,00	25.681	17.972	5.354	-0.569
1180,00	25.375	17.707	4.480	-0.457
1180,00	26.45	18.275	4.480	-0.457
1229,00	25.471	17.799	3.597	-0.352
1278,00	24.925	17.363	2.735	-0.257
1327,00	24.420	16.975	1.894	-0.172
1376,00	23.956	16.631	1,92	-0.94
1425,00	23.532	16.328	0.264	-0.22
1474,00	23.148	16.64	-0.530	0.43
1523,00	22.805	15.835	-1.311	0.104
1572,00	22.503	15.639	-2.82	0.159
1621,00	22.241	15.475	-2.844	0.211
1674,00	22,30	15.331	-3.661	0.263
1674,00	22.473	15.612	-3.661	0.263
1718,00	22.365	15.548	-4.346	0.304
1762,00	22.268	15.492	-5.29	0.343
1808,00	22.183	15.444	-5.740	0.382

Продовження таблиці 2.3.

T, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/мольК	ΔG , кДж/моль	$\ln K$
1808,00	34.300	22.146	-5.740	0.382
1839,00	34.225	22.105	-6.426	0.420
1870,00	34.154	22.67	-7.111	0.457
1870,00	-0.388	3.595	-7.111	0.457
1918,00	-0.481	3.546	-7.282	0.457
1966,00	-0.559	3.506	-7.452	0.456
2014,00	-0.620	3.475	-7.619	0.455
2062,00	-0.663	3.454	-7.785	0.454
2110,00	-0.689	3.441	-7.951	0.453
2158,00	-0.699	3.437	-8.116	0.452
2206,00	-0.691	3.441	-8.281	0.452
2254,00	-0.665	3.452	-8.446	0.451
2302,00	-0.623	3.471	-8.612	0.450
2350,00	-0.564	3.496	-8.780	0.449
2398,00	-0.487	3.529	-8.948	0.449
2446,00	-0.393	3.567	-9.118	0.448
2494,00	-0.282	3.612	-9.291	0.448
2542,00	-0.153	3.663	-9.465	0.448
2590,00	-0.8	3.720	-9.643	0.448
2638,00	0.155	3.782	-9.823	0.448
2686,00	0.335	3.850	-10.6	0.448
2734,00	0.532	3.923	-10.192	0.448
2782,00	0.746	4.0	-10.382	0.449
2830,00	0.978	4,10	-10.576	0.450
2878,00	1.227	4.170	-10.774	0.450
2926,00	1.493	4.262	-10.977	0.451
2974,00	1.776	4.357	-11.184	0.452
3043,00	2.213	4.503	-11.489	0.454
3043,00	267.898	91.813	-11.489	0.454
3091,00	266.740	91.436	-15.887	0.618
3139,00	265.575	91.62	-20.267	0.777
3187,00	264.427	90.699	-24.629	0.930
3235,00	263.296	90.346	-28.974	1,00
3283,00	262.183	90.5	-33.303	1.220

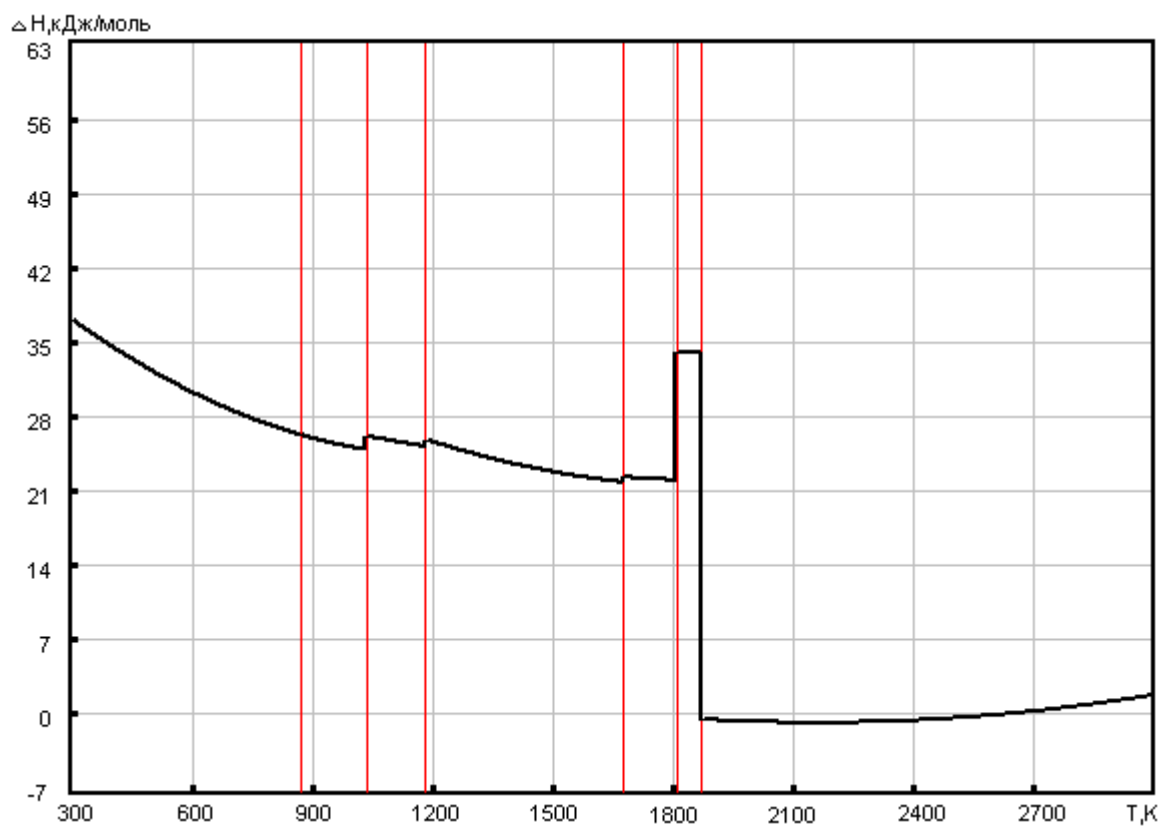


Рисунок 2.4 – Графік залежності ентальпії хімічної реакції

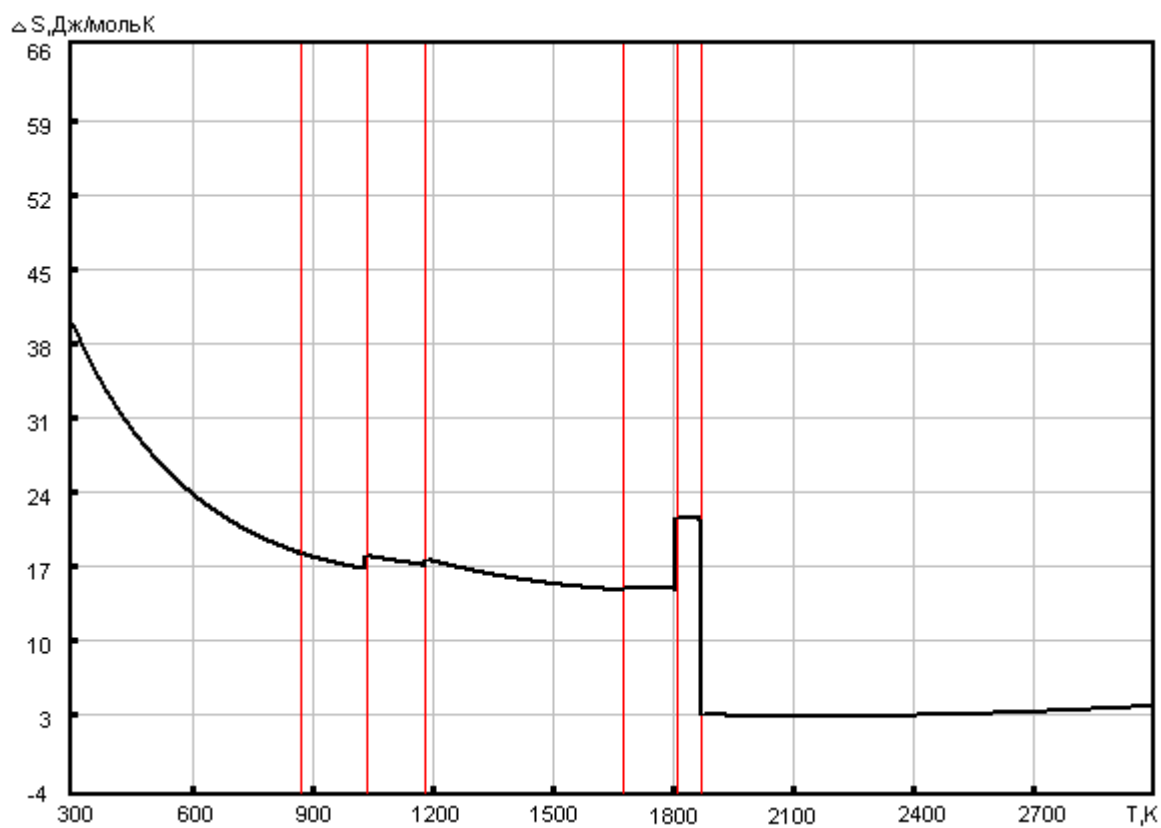
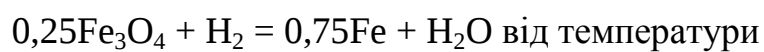
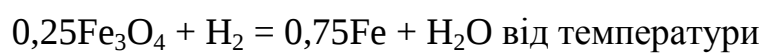


Рисунок 2.5 – Графік залежності ентропії хімічної реакції



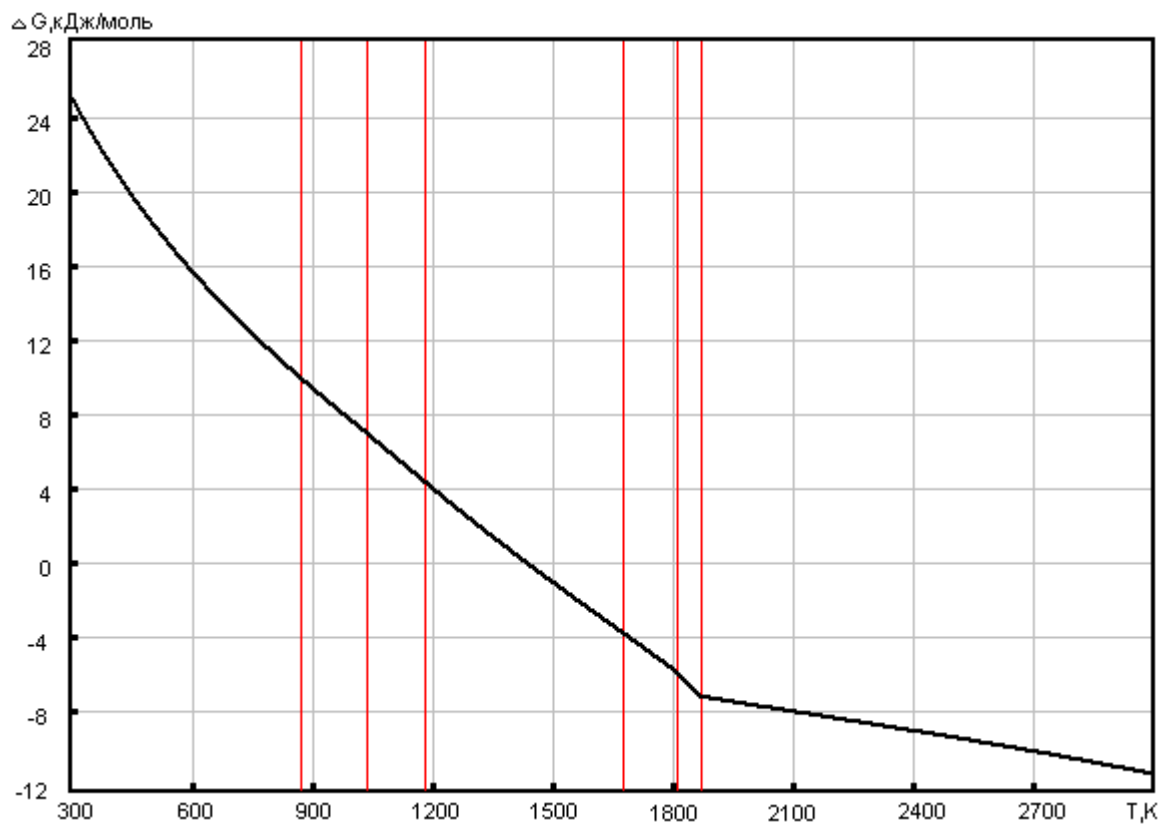


Рисунок 2.6 – Графік залежності вільної енергії Гібса хімічної реакції

$0.25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0.75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ від температури

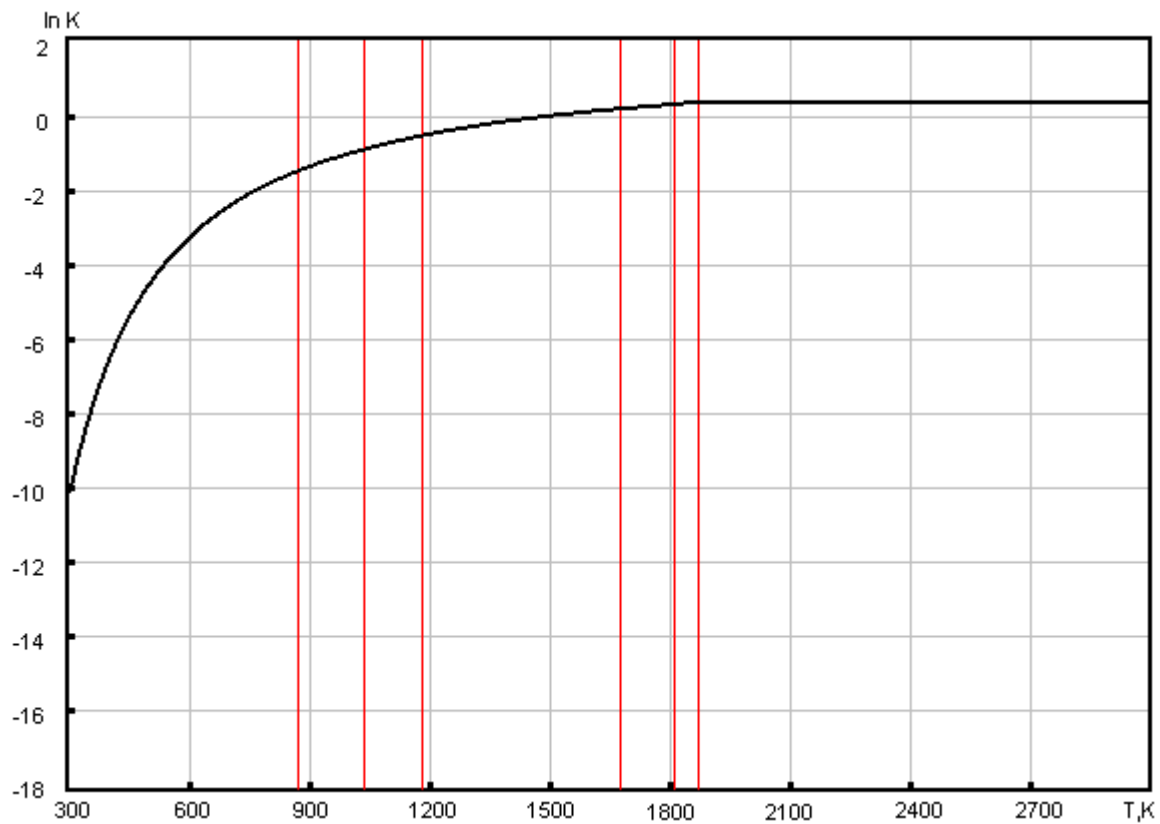


Рисунок 2.7 – Графік залежності логарифму константи рівноваги хімічної реакції $0.25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0.75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ від температури

На підставі даних табл. 2.2 та отриманих графіків залежностей ΔH_T° , ΔS_T° , ΔG_T° і $\ln K_p$ від температури (рис. 2.4 – 2.7) можна зробити такі висновки:

1) Досліджувана реакція майже на всьому температурному інтервалі ендотермічна, тобто супроводжується поглинанням теплоти. Виняток становить лише невеличка температурна дільниця 1870...2600 К, де реакція – слабоекзотермічна і супроводжується виділенням дуже малої кількості теплоти. При температурах фазових перетворень, за винятком $T_2 = 866$ К, коли $\Delta H_{\text{пр},1} = 0$, на графіку залежності ΔH_T° від T спостерігаються стрибки: при 1033, 1180, 1674 і 1808 К – вгору, а при 1870 К – вниз, у відповідності до знаку величин $\Delta H_{\text{пр},i}^\circ$. В межах кожної температурної дільниці тепловий ефект реакції при зростанні температури падає. Винятком є остання температурна дільниця, де крива $\Delta H_T^\circ(T)$ проходить через мінімум при $T \approx 2100$ К. До цієї температури ΔH_T° зменшується, а після неї – поволі збільшується.

2) Функція ΔS_T° поводитьсья практично так же, як і функція ΔH_T° .

3) ΔG_T° – убуваюча функція температури, причому до $T \approx 1440$ К $\Delta G_T^\circ > 0$, при цій температурі $\Delta G_T^\circ = 0$ і при більш високих температурах $\Delta G_T^\circ < 0$. Це вказує на термодинамічну можливість проходження реакції вправо із початкового стандартного стану тільки при $T > 1440$ К. При 1440 К стандартна система буде знаходитись в стані рівноваги, а при менших температурах реакція буде йти вліво. На кривій $\Delta G_T^\circ(T)$ при температурах фазових перетворень мають місце злами, але стрибки відсутні.

4) Константа рівноваги – зростаюча функція температури, причому до $T = 1440$ К $K < 1$, при $T = 1440$ К $K = 1$ і при $T > 1440$ К $K > 1$. Це означає, що досліджувана реакція оборотна, і із початкового стандартного стану вона при $T < 1440$ К іде вліво, тобто в напрямку окислення заліза, при 1440 К має місце рівновага, а при $T > 1440$ К реакція іде вправо, тобто в напрямку відновлення заліза з його оксиду Fe_3O_4 . Але оскільки K – порівняно мала величина, процес

має йти повільно. Все це вказує на те, що водень – слабкий відновлювач по відношенню до Fe_3O_4 .

2.6. Контрольні запитання

1. Що називається тепловим ефектом хімічної реакції?
2. Чим гетерогенна хімічна реакція відрізняється від гомогенної?
3. В чому полягають особливості термохімічної і термодинамічної систем знаків теплових ефектів реакцій?
4. В чому полягає закон Геса?
5. Що називається теплотою утворення речовини і як розраховуються теплові ефекти реакцій по теплотах утворення реагентів?
6. Як розраховується ентропія реакції при температурі 298 K?
7. Як залежить ентропія реакції від температури?
8. Як розраховується вільна енергія реакції і як потім визначається напрямок хімічного перетворення?
9. Що таке стандартний стан ідеального газу?
10. Що таке активність і коефіцієнт активності компонента суміші реальних газів?
11. Що таке константа рівноваги хімічної реакції, які форми вона має, як пов'язані між собою вирази констант рівноваги, складені із рівноважних парціальних тисків і рівноважних концентрацій реагентів?
12. Як розраховується числове значення константи рівноваги точним і наближеними методами?
13. Як складається вираз константи рівноваги гетерогенної хімічної реакції?

2.7. Правила техніки безпеки

1. При роботі за комп'ютером необхідно дотримуватись загальних правил тривалості роботи, правильної постави, розміру шрифтів та зображень, вимог до приміщення тощо.

2. Після кожного часу роботи рекомендується робити десяти хвилинну перерву, яку зручно суміщати з провітрюванням. За будь-яких умов безперервна робота за комп'ютером для дорослої людини не повинна перевищувати двох годин. Під час перерви не варто читати книгу або переглядати інформацію в смартфоні. Перерва, яку Ви проводите за комп'ютером (наприклад, граючись або шукаючи матеріали в Інтернеті), просто не має сенсу.

3. Слідкуйте за поставою. Сидіти необхідно прямо, зручно, не напружуючись. Відстань від очей до екрану монітора – не менше 50-70 см. Центр екрану має знаходитися на рівні очей чи трохи нижче.

4. При роботі з текстом рекомендується, щоб колір шрифту був темним, а колір фону – світлим (ідеальний варіант – чорний шрифт на білому фоні).

5. Якщо шрифт занадто дрібний, то потрібно збільшити масштаб документу (наприклад, до 150% чи більше).

6. Якщо з'явилося відчуття втоми, напруження, сонливості, тяжкості в очах, потрібно припинити роботу та хоча б трохи відпочити.

ЛІТЕРАТУРА

1. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с.
2. Владимиров Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1970. – 528 с.
3. Крестовников А.Н. Химическая термодинамика / А.Н. Крестовников, В.Н Вигдорович. – М.: Металлургия, 1973. – 256 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – М.: Химия, 1965. – 159 с.
5. Леви Л.И. Основы теории металлургических процессов и технология плавки литейных сплавов / Л.И. Леви, Л.М. Мариенбах. – М.: Машиностроение, 1970. – 496 с.
6. Борнацкий И.И. Теория металлургических процессов. – Киев-Донецк: Вища школа, 1978. – 288 с.
7. Баландин Г.Ф., Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства. – М.: Машиностроение, 1971. – 216 с.
8. Т.Г. Сабірзянов, В.М. Кропівний. Теплотехніка ливарних процесів: Навчальний посібник для студентів-ливарників. – Кіровоград: КНТУ, 2005. – 402 с.
9. Сабирзянов Т.Г. Термодинамика металлургических реакций. – Киев: УМК ВО УССР, 1990. – 60 с.
10. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. ч. I. – Свердловск: Металлургиздат, 1961. – 671 с., ч. II. – М.: Металлургия, 1966. – 703 с.
11. Гольдштейн Н.Л. Краткий курс теории металлургических процессов. – Свердловск: Металлургиздат, 1961. – 334 с.
12. Програма розрахунку термодинамічних характеристик реакцій газогенераторного процесу / С.В. Конончук та ін Проблеми

енергоефективності та автоматизації в промисловості та сільському господарстві”: зб. тез доп. Міжнар. наук.-практ. конф., жовтень 2015 р. Кіровоград. С. 47-50.

13. С.В. Конончук, В.В. Пукалов. Термодинамічні характеристики безкисневого газогенераторного процесу. «Литво-2015»: матеріали XI Міжнар. наук.-практ. конф., 26 – 28 травня 2015 р. Запоріжжя. С. 135-138.
14. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
15. База даних термодинамічних властивостей неорганічних речовин: Веб-сайт. URL: <https://www.freechemistry.ru/sprav/term-n1.htm> (дата звернення: 13.06.2020).
16. Конончук С.В. Фізико-хімічні дослідження металургійних процесів: Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу «Фізико-хімічні основи ливарного виробництва» для студентів-ливарників спеціальностей 131 “Прикладна механіка”, 133 “Галузеве машинобудування” / С.В. Конончук, О. В. Скрипник. – Кропивницький: ЦНТУ, 2019. – 76 с.

ДОДАТОК 1

Термодинамічні властивості деяких хімічних елементів і сполук

Елемент або спо- лука	$-\Delta H^{\circ}_{\text{ств}},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^{\circ}_{298},$ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$T_{\text{пр}}, \text{К}$	$\Delta H_{\text{пр}},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	Коефіцієнти рівняння $C_p = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^5 T^{-2},$ $\text{Дж/моль} \cdot \text{К}$		
					a	b	c
1	2	3	4	5	6	7	8
Al _T	0	28,34	933	10,47	20,68	12,39	0
Al _p	-	-	2773	324,48	29,31	0	0
Al _Г	-	-	-	-	20,81	0	0
Al ₂ O ₃	1676,39	51,08	2300	108,85	114,63	12,89	-34,33
Al ₂ O _{3,p}	-	-	-	-	138,16	0	0
Al ₂ S ₃	723,89	96,26	1373	-	-	0	0
BaO _T	558,52	70,34	2196	57,78	53,34	4,35	-8,31
BaO _p	-	-	3000	-	58,19	0	0
BaS _T	443,8	92,11	2473	-	48,98	0	0
Ba _α	0	66,99	648	0,58	23,23	6,28	0
Ba _β	-	-	977	7,66	23,23	6,28	0
Ba _p	-	-	1911	149,32	30,98	0	0
C _T	0	5,70	4020	138,16	16,75	4,27	-8,37
CH _{4,Г}	74,90	186,32	-	-	23,65	47,89	-1,92
CO _Г	110,61	198,03	-	-	28,43	4,10	-0,46
CO _{2,Г}	393,77	213,94	-	-	44,170	9,04	-8,54
Ca _α	0	41,66	713	1,00	22,36	13,94	0
Ca _β	-	-	1123	8,79	6,28	32,40	10,47
Ca _p	-	-	1693	180,45	30,98	0	0
Ca _Г	-	-	-	-	20,80	0	0
CaO _T	634,30	39,77	2873	79,55	49,65	4,52	-6,28
CaO _p	-	-	3773	544,28	-	0	0
CaO _Г	-	-	-	-	36,42	0,67	-3,10
CaS _T	460,55	56,52	-	-	42,70	15,91	0
CaCO ₃	1205,80	88,76	розкл.	-	104,58	21,94	-25,96

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{CaC}_{2,\alpha}$	59,03	70,34	720	5,57	68,66	11,89	-8,66
$\text{CaC}_{2,\beta}$	-	-	2573	-	64,47	8,37	0
Ce_α	0	69,50	288	4,81	23,86	58,53	0
Ce_β	-	-	1077	8,87	34,33	0	0
Ce_ρ	-	-	3200	314	33,49	0	0
$\text{Ce}_2\text{O}_{3,\Gamma}$	1820,84	140,26	1960	83, 73	96,29	37,68	0
$\text{Ce}_2\text{O}_{3,p}$	-	-	3500	334,94	154,91	0	0
$\text{CeO}_{2,\Gamma}$	1089,40	74,10	3000	79,55	62,80	10,47	0
Co_α	0	30,06	713	0,25	21,39	14,32	-0,88
Co_β	-	-	1393	0,29	13,81	24,53	0
Co_γ	-	-	1765	15,70	40,19	0	0
Co_ρ	-	-	3173	382,67	37,68	0	0
Co_Γ	-	-	-	-	39,77	0	0
CoO_Γ	239,06	52,96	2078	-	48,31	8,54	1,67
$\text{Co}_3\text{O}_{4,\Gamma}$	905,60	106,34	-	-	129,12	71,51	-23,95
Cr_Γ	0	23,78	2123	19,26	24,45	9,88	-3,68
Cr_ρ	-	-	2773	386,44	39,35	0	0
Cr_Γ	-	-	-	-	20,81	0	0
$\text{Cr}_2\text{O}_{3,\Gamma}$	1130,43	81,22	2538	104,67	119,45	9,22	-15,66
Cu_Γ	0	33,37	1356	12,98	82,65	6,28	0
Cu_ρ	-	-	2843	306,89	31,40	0	0
Cu_Γ	-	-	-	-	20,81	0	0
$\text{Cu}_2\text{O}_\Gamma$	167,47	93,99	1720	55,68	62,38	23,86	0
Cu_2O_ρ	-	-	розкл.	-	56,1	0	0
CuO_Γ	155,33	42,70	1720	55,68	38,81	20,09	0
Fe_α	0	27,17	1033	1,71	14,11	29,72	1,80
Fe_β	-	-	1180	0,91	43,54	0	0
Fe_γ	-	-	1674	0,63	20,30	12,56	0
Fe_δ	-	-	1808	16,16	43,12	0	0
Fe_ρ	-	-	3043	354,28	41,87	0	0
FeO_Γ	269,21	56,10	1641	31,40	38,81	20,09	0

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6		8
FeO _p	-	-	2700	230,27	60,71	0	0
Fe ₃ O _{4,α}	1117,45	151,56	866	-	200,96	0	0
Fe ₃ O _{4,β}	-	-	1870	138,16	200,96	0	0
Fe ₃ O _{4,p}	-	-	-	-	200,96	0	0
Fe ₂ O _{3,α}	821,87	90,01	948	0,67	98,35	77,87	-14,86
Fe ₂ O _{3,β}	-	-	1053	0	150,72	0	0
Fe ₂ O _{3,γ}	-	-	1750	-	132,72	7,37	0
FeS _α	95,46	67,41	411	2,38	21,73	110,53	0
FeS _β	-	-	598	0,50	72,85	0	0
FeS _γ	-	-	1468	32,36	51,07	9,96	0
FeS _p	-	-	розкл.	-	71,17	0	0
Fe ₃ C _α	-22,61	101,32	463	0,75	82,23	83,73	0
Fe ₃ C _β	-	-	-	-	107,26	12,56	0
FeCO _{3,т}	748,18	92,94	розкл.	-	48,69	112,20	-
H _{2,г}	0	130,67	-	-	27,29	3,26	0,50
H ₂ O _p	285,96	70,13	373,16	40,905	75,36	0	0
H ₂ O _г	241,99	188,95	-	-	30,02	10,72	0,33
H ₂ S _г	20,09	205,57	-	-	29,39	15,41	0
Mg _т	0	32,53	923	8,79	22,31	10,26	-0,43
Mg _p	-	-	1378	140,67	32,99	0	0
Mg _г	-	-	-	-	20,85	0	0
MgO _т	601,64	26,96	3078	77,45	42,62	7,28	6,19
MgS _т	347,50	42,70	-	-	-	0	0
MgCO _{3,т}	1096,94	65,73	розкл.	-	77,96	57,78	-17,42
Mn _α	0	29,97	991	2,01	21,60	13,31	0
Mn _β	-	-	1373	2,30	35,08	2,76	0
Mn _γ	-	-	1409	1,80	44,79	0	0
Mn _δ	-	-	1517	14,7	47,31	0	0
Mn _p	-	-	2368	224,83	46,05	0	0
Mn _г	-	-	-	-	20,81	0	0
MnO _т	385,18	59,87	2058	54,43	46,51	8,12	-3,68

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6	7	8
MnO _p	-	-	розкл.	-	56,52	0	0
Mn ₃ O _{4,α}	1387,50	148,63	1445	20,93	145,03	45,30	-9,21
Mn ₃ O _{4,β}	-	-	1863	138,16	210,17	0	0
Mn ₃ O _{4,p}	-	-	2900	314,01	205,15	0	0
Mn ₂ O _{3,т}	960,45	110,53	розкл.	-	103,54	35,08	-13,52
MnS _т	205,15	78,29	1803	26,37	47,73	7,53	0
MnS _p	-	-	-	-	66,98	0	0
MnCO _{3,т}	895,55	85,83	розкл.	-	92,07	38,94	-19,63
Mo _т	0	28,59	2883	27,63	22,94	5,44	0
Mo _p	-	-	5823	506,60	-	0	0
MoO _{3,т}	754,88	78,21	1068	52,50	56,94	56,52	0
MoO _{3,p}	-	-	1530	138,16	118,90	0	0
MoO _{3,г}	-	-	-	-	75,78	0	0
N _{2,г}	0	191,63	-	-	27,88	4,27	0
NH _{3,г}	46,05	192,46	-	-	29,77	25,12	-1,55
NO _{2,г}	-33,91	240,57	-	-	42,16	9,545	-6,99
N ₂ O _{4,г}	-9,63	304,38	-	-	83,94	39,77	-14,90
Na _т	0	51,54	371	2,64	23,69	13,62	0
Na _ж	-	-	1187	97,97	37,49	-19,16	0
Na _г	-	-	-	-	20,81	0	0
Na ₂ O _т	416,2	72,9	1193	29,7	65,73	22,61	-
Na ₂ O _ж	-	-	розкл.	-	92,0	0	0
Na ₂ S _т	386,86	98,39	1223	6,7	82,94	6,87	0
Nb _т	0	36,55	2741	26,79	23,69	4,02	0
Nb _p	-	-	5273	697,10	33,49	0	0
Nb _г	-	-	-	-	30,18	0	0
Nb ₂ O _{5,т}	1902,90	137,33	1763	125,60	91,61	118,07	0
Nb ₂ O _{5,p}	-	-	розкл.	-	242,41	0	0
Ni _α	0	29,89	626	0,385	16,99	29,47	0
Ni _β	-	-	1728	17,62	28,47	7,53	0
Ni _p	-	-	3110	378,82	38,52	0	0
NiO _т	242,83	38,60	2230	50,66	57,32	3,47	-12,20

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6	7	8
NiO _p	-	-	розкл.	-	59,87	0	0
O _{2,г}	0	205,40	-	-	29,97	4,1868	-1,67
P _т	0	177,52	317,4	2,516	57,02	120,24	0
P _p	-	-	553	49,82	80,51	2,13	0
P _г	-	-	-	-	81,64	-1,67	0
P ₂ O _{5,г}	1507,25	140,26	631	36,84	35,06	22,61	0
P ₂ O _{5,г}	-	-	-	-	154,07	0	0
S _α	0	31,90	368,6	0,35	14,98	26,12	0
S _β	-	-	392	1,23	14,90	29,09	0
S _p	-	-	717,76	10,47	22,60	20,93	0
1/2S _{2,г}	0	-	-	-	17,79	0,63	-4,18
SO _{2,г}	297,09	248,69	-	-	47,51	5,92	-8,56
Si _т	0	18,84	1683	46,47	23,86	4,27	-4,44
Si _p	-	-	2750	297,26	30,98	0	0
SiO _{2,α}	880,06	42,12	850	0,62	46,97	34,33	-11,30
SiO _{2,β}	-	-	1883	8,54	60,33	8,12	0
SiO _{2,p}	-	-	2250	-	83,73	0	0
Sr _т	0	54,43	1043	9,21	23,44	5,73	0
1	2	3	4	5	6	7	8
Sr _p	-	-	1657	140,72	32,24	0	0
Sr _г	-	-	-	-	20,81	0	0
SrO _т	590,34	54,43	2703	69,9	51,66	4,69	-7,56
SrO _p	-	-	-	-	65,31	0	0
Ti _α	0	30,70	1155	3,97	21,98	10,55	0
Ti _β	-	-	2800	19,26	31,40	0	0
Ti _p	-	-	3550	422,87	32,65	0	0
Ti _г	-	-	-	-	20,80	0	0
TiO _{2,г}	944,12	50,28	2128	66,99	75,23	1,17	-18,21
TiO _{2,p}	-	-	3200	-	89,60	0	0
TiS _{2,α}	334,94	78,42	420	0	33,83	114,77	0

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6	7	8
TiS _{2,β}					62,76	21,52	0
V _T	0	29,51	2003	16,75	23,32	4,06	0
V _p	-	-	3800	-	36,01	0	0
VO _T	418,68	37,68	2350	62,80	47,39	6,74	-5,27
VO _p	-	-	3400	293,07	60,07	0	0
V ₂ O _{5,T}	1559,58	131,04	3948,15	65,14	194,85	-16,33	-53,35
V ₂ O _{5,p}	-	-	2325	263,77	1909,92	0	0
V ₂ O _{5,γ}	-	-	-		167,47	0	0
W _T	0	33,49	3650	36,25	24,03	3,19	0
WO _{2,T}	570,66	62,80	1843	48,15	73,69	17,58	-16,75
WO _{2,p}	-	-	2145	-	100,48	0	0
WO _{3,T}	840,87	83,32	1743	71,17	72,56	32,40	0
WO _{3,p}	-	-	2100	180,03	125,60	0	0
WO _{3,γ}	-	-	-	-	75,36	0	0
Zr _α	0	38,39	1135	3,43	28,59	4,69	-3,64
Zr _β	-	-	2125	20,51	30,44	0	0
Zr _p	-	-	3900	418,68	33,49	0	0
ZrO _{2,α}	1094,85	50,37	1476	5,94	69,67	7,53	-14,07
ZrO _{2,β}	-	-	2950	87,08	74,52	0	0