

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Центральноукраїнський національний технічний університет

С.В. Конончук, В.М. Кропівний, О.В. Скрипник

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЛИВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА

Навчальний посібник

Під загальною редакцією професора Кропівного В.М.

Кропивницький 2023

УДК 541.1:621.74
К 56

*Рекомендовано до друку рішенням Вченої Ради
Центральноукраїнського національного технічного університету
(Протокол № 10 від 26 червня 2023 року)*

Рецензенти:

- професор кафедри електротехнічних систем та енергетичного менеджменту Центральноукраїнського національного технічного університету, доктор технічних наук В.В. Клименко;
- завідувач кафедри машинобудування, мехатроніки і робототехніки Центральноукраїнського національного технічного університету, доцент, кандидат технічних наук А.І. Гречка

Конончук С.В., Кропивний В.М., Скрипник О.В.

К 56 Фізико-хімічні основи ливарного виробництва: Навчальний посібник / Під заг. ред. к.т.н., проф. В.М. Кропивного. – Кропивницький: ЦНТУ, 2023. – 338 с. Іл. 82, табл. 32, бібліогр. 62 найм.

В навчальному посібнику викладені основи розрахунку фізико-хімічних характеристик металургійних процесів окислення, відновлення, розчинності, розподілу, дисоціації елементів, шлакоутворення, а також кінетику та рівновагу процесів на основі законів загальної термодинаміки, хімічної термодинаміки, кінетики, теорії розчинів, теорії металургійних розплавів.

Посібник складається із чотирьох розділів – загальної термодинаміки, хімічної термодинаміки, кінетики металургійних реакцій та термодинамічних досліджень фізико-хімічних процесів ливарного виробництва.

Як правило, дається виведення математичних співвідношень, що сприяє більш повному і глибокому засвоєнню матеріалу студентами. З цієї ж метою в посібнику наведені приклади розв'язання задач, учбові завдання і запитання з кожного розділу.

Посібник призначений для студентів спеціальності 131 “Прикладна механіка” і може бути використаний студентами металургійних та інших технічних спеціальностей при дослідженнях металургійних процесів.

УДК 541.1:621.74

ЗМІСТ

Стор.

ВСТУП	12
РОЗДІЛ А. ЗАГАЛЬНА ТЕРМОДИНАМІКА	
1. Основні поняття і визначення	14
1.1. Загальні відомості про термодинаміку	14
1.2. Термодинамічна система і її стан	15
1.3. Термодинамічний процес	22
1.4. Запитання	25
2. Ідеальні і реальні гази	27
2.1. Властивості ідеального газу	27
2.2. Закони ідеальних газів	27
2.3. Рівняння стану ідеального газу	29
2.4. Суміші ідеальних газів	33
2.5. Реальні гази	37
2.6. Завдання	38
2.7. Запитання	39
3. Перший закон термодинаміки	40
3.1. Внутрішня енергія	40
3.2. Ентальпія	41
3.3. Теплота процесу. Теплоємність	43
3.4. Робота термодинамічного процесу	46
3.5. Математичне формулювання першого закону	49
3.6. Аналіз найпростіших процесів з використанням першого закону	53
3.7. Політропні процеси	55
3.8. Приклади	59
3.9. Завдання	61
3.10. Запитання	63

4. Другий закон термодинаміки	64
4.1. Недостатність першого закону термодинаміки	64
4.2. Цикли теплових машин	64
4.3. Цикл Карно. Формулювання другого закону	68
4.4. Ентропія і математичне формулювання другого закону	72
4.5. Розрахунок зміни ентропії в термодинамічних процесах	77
4.6. Третій закон термодинаміки	78
4.7. Приклади	80
4.8. Завдання	81
4.9. Запитання	83
5. Характеристичні функції і термодинамічні потенціали	84
5.1. Характеристичні функції	84
5.2. Термодинамічні потенціали	87
5.3. Рівняння Гібса-Гельмгольца	91
5.4. Запитання	92
6. Загальна теорія термодинамічної рівноваги	93
6.1. Характеристика рівноважної системи	93
6.2. Хімічний потенціал. Загальні умови рівноваги	94
6.3. Правило фаз Гібса	98
6.4. Принцип Потиліцина–Ле-Шательє–Брауна	102
6.5. Завдання	104
6.6. Запитання	105

РОЗДІЛ Б. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

7. Застосування першого і другого законів термодинаміки до аналізу фізико-хімічних перетворень	106
7.1. Тепловий ефект хімічної реакції	106
7.1.1. Теплові ефекти реакцій і їх знаки	106
7.1.2. Теплові ефекти при сталому об'ємі і сталому тиску, зв'язок між ними	107
7.1.3. Закон Геса	109

7.1.4. Розрахунок теплових ефектів реакції по теплотах утворення реагентів	109
7.1.5. Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури	111
7.2. Ентропія хімічної реакції	114
7.2.1. Розрахунок ентропії реакції по абсолютних ентропіях реагентів	114
7.2.2. Залежність ентропії реакції від температури	115
7.3. Вільна енергія хімічної реакції	116
7.4. Запитання	117
8. Теорія хімічної рівноваги	118
8.1. Хімічний потенціал ідеального газу	118
8.2. Фугітивність і активність компонента газової суміші	119
8.3. Константа рівноваги хімічної реакції	123
8.4. Приклади розрахунків хімічної рівноваги	127
8.5. Дослідження термодинамічних характеристик гомогенних хімічних реакцій в Microsoft EXCEL	129
8.6. Дослідження термодинамічних характеристик гетерогенних хімічних реакцій на комп'ютері за допомогою програми REAGENT	134
8.6.1. Приклад розрахунку термодинамічних характеристик гетерогенної хімічної реакції на комп'ютері за допомогою програми REAGENT	137
8.7. Рівняння ізотерми, ізобари і ізохори хімічної реакції	143
8.8. Константа рівноваги гетерогенної реакції	144
8.9. Розрахунок виходів хімічної реакції	147
8.10. Завдання	150
8.11. Запитання	153
9. Теорія розчинів	154

9.1. Поняття про розчин	154
9.2. Способи задання хімічного складу розчину	154
9.3. Парціальні мольні величини	156
9.4. Рівняння Гібса-Дюгема	162
9.5. Розбавлений розчин	163
9.5.1. Поняття про розбавлений розчин	163
9.5.2. Закон Генрі	164
9.5.3. Закон квадратного кореня	165
9.5.4. Тиск пари розчинника (закон Рауля)	167
9.5.5. Хімічні потенціали компонентів	169
9.5.6. Температури кипіння і замерзання розчинів	171
9.5.7. Розчинність твердих тіл в рідких розчинниках	174
9.5.8. Закон розподілу	175
9.6. Досконалий розчин	178
9.7. Реальні розчини	182
9.8. Відносні та надлишкові мольні величини	186
9.9. Регулярний і субрегулярний розчини	193
9.9.1. Регулярний розчин	193
9.9.2. Субрегулярний розчин	196
9.10. Метод К. Вагнера	197
9.11. Термодинаміка металургійних шлаків	200
9.12. Завдання	205
9.13. Запитання	206

РОЗДІЛ В. КІНЕТИКА МЕТАЛУРГІЙНИХ РЕАКЦІЙ

10. Кінетика хімічних реакцій	208
10.1. Поняття про кінетику реакцій	208
10.2. Кінетика гомогенних реакцій	210
10.2.1. Вплив концентрації	210
10.2.2. Вплив температури	216
10.3. Кінетика гетерогенних реакцій	219

10.4. Каталіз	222
10.5. Ланцюгові реакції	225
10.6. Запитання	227
РОЗДІЛ Г. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ЛИВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА	
11. Термічна дисоціація	229
11.1. Термодинаміка дисоціації карбонатів	229
11.2. Механізм і кінетика розкладу карбонатів	235
11.3. Запитання	238
12. Дисоціація оксидів	239
12.1. Термодинаміка процесів дисоціації оксидів	239
12.2. Термодинаміка процесів дисоціації оксидів заліза	243
12.3. Механізм і кінетика окислення металів	245
12.4. Запитання	246
13. Теорія горіння	247
13.1. Термодинаміка горіння водню і окису вуглецю	247
13.2. Кінетика горіння CO і H ₂	248
13.3. Горіння твердого вуглецю	250
13.4. Дослідження реакції горіння вуглецю коксу у вагранці	254
13.5. Запитання	262
14. Відновлення оксидів металів	263
14.1. Металотермія	263
14.2. Непряме відновлення оксидів металів	263
14.3. Пряме відновлення оксидів металів	267
14.4. Відновлення оксидів заліза	270
14.4.1. Непряме відновлення оксидів заліза	270
14.4.2. Пряме відновлення оксидів заліза	272
14.5. Механізм і кінетика процесу відновлення оксидів металів	273
14.6. Запитання	274

15. Термодинаміка металургійних реакцій при плавці сталі в електродуговій печі з основною футеровкою	275
15.1. Технологічний процес плавки сталі	275
15.2. Термодинаміка окислювального рафінування металів	279
15.3. Механізм і кінетика процесів окислювального рафінування	281
15.4. Дефосфорація	282
15.5. Десульфурація	286
15.6. Розкислення металів	289
15.6.1. Осадочне розкислення	292
15.6.2. Дифузійне розкислення	294
15.6.3. Вакуумне розкислення	295
15.7. Гази в металах	295
15.8. Запитання	301
16. Дослідження залежності ентальпії рідкого чавуну від його температури і хімічного складу	302
17. Дослідження залежності ентальпії металургійних шлаків від їх температури і хімічного складу	308
18. Дослідження впливу хімічного складу рафінуючих препаратів на інтенсивність процесу рафінування алюмінієвих сплавів	315
19. Порівняльний аналіз застосування газифікуючих агентів в газогенераторному процесі	319
20. Використання генераторного газу для відновлення оксидів	323
ЛІТЕРАТУРА	327
ДОДАТКИ	334

ПОЗНАЧЕННЯ

A_i – атомна маса компонента i ;

a_i – активність компонента i в розчині; стала температурної залежності теплоємності i -го компонента;

C – мольна теплоємність; число термодинамічних степенів свободи; коефіцієнт випромінювання сірого тіла;

C_i – концентрація i -го компонента розчину;

C_V, C_p – ізохорна і ізобарна мольні теплоємності;

c – питома масова теплоємність (на 1 кг речовини);

c_i – коефіцієнт температурної залежності теплоємності i -го компонента;

D – коефіцієнт дифузії;

$e_i^j, e_i^{(j,k)}$ – параметри взаємодії першого і другого порядків;

F – ізохорно-ізотермічний потенціал довільної кількості речовини;

F – ізохорно-ізотермічний потенціал моля газу; величина поверхні;

f_i – фугітивність i -го компонента газової суміші; коефіцієнт активності компонента i розчину, коли стандартний стан – 1%-ий розчин, що задовольняє закону Генрі;

f – число фаз; площа поперечного перерізу

G – ізобарно-ізотермічний потенціал довільної кількості речовини;

G – ізобарно-ізотермічний потенціал моля речовини;

g – екстенсивний параметр стану (V, U, H, S, F, G) довільної кількості розчину;

g – мольний екстенсивний параметр стану (V, U, H, S, F, G) ;

g_i – парціальна мольна величина екстенсивної властивості компонента i в розчині; масова частка i -го компонента суміші;

g_i^0 – мольна величина властивості g чистого компонента i ;

$g^M = g - g^0$ – відносна інтегральна мольна величина властивості g розчину;

$g_i^M = g_i - g_i^0$ – відносна парціальна мольна величина;

$g^E = g - g_{\text{ид}}$ – надлишкова інтегральна мольна величина властивості g розчину;

$g_i^E = g_i - g_{i,\text{ид}}$ – надлишкова парціальна мольна величина властивості g компонента i в розчині;

H – ентальпія довільної кількості речовини;

H – ентальпія моля речовини;

h – питома ентальпія (на 1 кг речовини);

K – константа рівноваги;

k – стала Больцмана; показник адіабати; число незалежних компонентів;

L – робота довільної кількості газу;

L – робота одного моля газу;

l – питома теплота плавлення;

M_i – мольна маса речовини i ;

m – маса довільної кількості речовини; масова витрата;

N_0 – число Авогадро;

N_i – число частинок i ;

n_i – кількість молів i -го компонента;

n – загальна кількість молів; показник політропи;

P – сила;

p – тиск газу;

p_i – парціальний тиск i -го компонента;

Q – довільна кількість теплоти;

R – універсальна газова стала;

r – теплота випаровування; газова стала;

r_i – об'ємна частка i -го компонента газової суміші;

S – ентропія довільної кількості речовини;

S – ентропія моля речовини;

s – питома ентропія (на 1 кг речовини);

T – температура за шкалою Кельвіна;
 t – температура за шкалою Цельсія;
 U – внутрішня енергія довільної кількості речовини;
 U – внутрішня енергія моля речовини;
 u – питома внутрішня енергія (на 1 кг речовини);
 x_i – мольна частка компонента i газової суміші або розчину;
 W – термодинамічна ймовірність стану системи;
 Z – координаційне число;
 w – швидкість руху;
 V – об'єм довільної кількості речовини;
 V – об'єм моля речовини;
 v – питомий об'єм; швидкість хімічної реакції;
 z – висота;
 α – коефіцієнт об'ємного розширення ідеального газу;
 γ_i – коефіцієнт активності компонента i в розчині для стандартного стану – чистий компонент;
 $\varepsilon_i^j, \varepsilon_i^{j,k}$ – параметри взаємодії;
 η_i – термічний к.к.д.;
 λ – теплота фазового перетворення;
 μ – динамічна в'язкість;
 μ_i – хімічний потенціал компонента i в розчині;
 ν – кінематична в'язкість;
 ρ – густина;
 τ – час;

ВСТУП

Основними напрямками розвитку ливарного виробництва є удосконалення відомих та створення нових технологічних процесів, які дозволяють зменшити витрати матеріальних, трудових та енергетичних ресурсів, підвищити продуктивність, усунути шкідливий вплив на навколишнє середовище і, як результат, підвищити якість та ефективність виробництва.

Закономірності хімічної термодинаміки, кінетики, теорії розчинів та металургійних розплавів, а також численні слідства, що випливають 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.

При вивченні студентами окремих дисциплін велике значення для якості освіти мають приклади розв'язання задач, практичні та лабораторні роботи, на яких закріплюються знання, які отримують студенти на лекціях.

Навчальна дисципліна “Фізико-хімічні основи ливарного виробництва” складається із чотирьох розділів — загальної термодинаміки, хімічної термодинаміки, кінетики металургійних реакцій та термодинамічних досліджень фізико-хімічних процесів ливарного виробництва.

Серцевиною термодинаміки є три її закони, які розглядаються в загальній термодинаміці. Використання цих законів і слідств загальної термодинаміки для глибокого вивчення різних фізико-хімічних процесів, таких як хімічні реакції, процеси фазових перетворень, розчинення тощо, становить предмет дуже важливого для ливарного виробництва відгалуження термодинаміки — хімічної термодинаміки.

Можливість і напрям протікання процесів розглядається в загальній теорії термодинамічної рівноваги, а механізми і швидкість протікання хімічних перетворень відображена в розділі «Кінетика металургійних реакцій»

Хімічна термодинаміка разом з теорією розчинів і хімічною кінетикою є теоретичним фундаментом для термодинамічних досліджень фізико-хімічних процесів ливарного виробництва, які описані в четвертому розділі.

Розвиток термодинаміки, як науки про закономірності енергетичних перетворень, і теплопередачі, як науки про розповсюдження теплоти, пов'язаний з іменами багатьох вітчизняних і зарубіжних діячів науки і техніки.

Значний внесок у розвиток термодинаміки зробили вчені, які відкрили закони ідеальних газів і взаємозв'язок між їх параметрами. Це Гей-Люсак, Шарль, Бойль, Маріотт, Авогадро, Менделєєв, Клапейрон, Дальтон, Майєр та інші.

Відкриття, обґрунтування і осмислення другого закону термодинаміки пов'язано з іменами С. Карно, який уперше установив принципіальні закономірності перетворення теплоти у роботу, Р. Клаузіуса, який на основі роботи С. Карно увів поняття про ентропію, Л. Больцмана, Гельмгольца, Гібса та інших вчених.

Видатну роль у відкритті третього закону термодинаміки відіграли роботи Нернста і Планка, а в теорії рівноваги – наукові праці Гібса, Потилицина, Ле-Шательє, Брауна та інших. Ці ж вчені, а також Гес, Вант-Гоф, Кірхгоф і багато інших зробили свій внесок у розвиток хімічної термодинаміки.

Теорію термодинамічної активності, як важливий напрямок розвитку теорії реальних розчинів, започаткували американські вчені Льюїс і Рендал. Ця теорія широко використовується і розвивається і в наш час.

Розділ А «Загальна термодинаміка» підготував Крöpfивний В.М.; розділ Б «Хімічна термодинаміка» – Конончук С.В., Крöpfивний В.М.; розділ В «Кінетика металургійних реакцій» – Скрипник О.В.; розділ Г «Термодинамічні дослідження фізико-хімічних процесів ливарного виробництва» – Конончук С.В. Загальна редакція В.М. Крöpfивного.

РОЗДІЛ А. ЗАГАЛЬНА ТЕРМОДИНАМІКА

1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ВИЗНАЧЕННЯ

1.1. Загальні відомості про термодинаміку

Термодинаміка – це розділ теоретичної фізики, в якому вивчаються закономірності перетворення енергії в різних процесах, що супроводжуються тепловими явищами, а також властивості тіл, які беруть участь у цих перетвореннях.

Енергія – це міра руху матерії, причому кожній формі руху відповідає певний вид енергії.

Разом з поняттями енергії і виду енергії в термодинаміці використовується також поняття про форму передачі енергії.

Існує дві форми передачі енергії – робота і теплота.

Робота – це така форма передачі енергії, яка обумовлена силовою механічною дією одного тіла на інше і супроводжується переміщенням останнього.

Теплота – друга форма передачі енергії, яка спостерігається при взаємодії тіл з різними температурами і обумовлена хаотичним рухом великої кількості мікрочастинок, які складають макротіла.

Термодинаміка базується на двох емпіричних законах.

Перший закон термодинаміки встановлює кількісне співвідношення в процесах взаємного перетворення теплоти і роботи і є окремим випадком загального закону збереження і перетворення енергії, згідно з яким енергія не може бути ні створена, ні знищена, а може тільки перетворюватись з одного виду в інший в різних фізичних та хімічних процесах.

Другий закон термодинаміки характеризує напрямки природних (необоротних) процесів. Так, згідно з цим законом, спонтанно, тобто самодовільно, без витрат енергії зовні, теплота може передаватись тільки від більш нагрітого тіла до менш нагрітого тіла.

За методом дослідження розрізняють термодинаміку феноменологічну і статистичну, а за областю використання – технічну і хімічну.

Феноменологічна (від грецького *phainomenon* – той, що являється, рідкісний факт, незвичайне явище) **термодинаміка** – це загальна теорія теплових процесів, побудована на першому і другому законах термодинаміки. Її недоліком є те, що вона не розкриває механізму і фізичної суті теплових процесів.

Статистична термодинаміка, яку називають також статистичною фізикою – це молекулярно-кінетична теорія теплоти, яка на підставі законів механіки і теорії ймовірності розкриває молекулярну суть теплових явищ. Обидва розділи загальної термодинаміки доповнюють один одного.

Технічна термодинаміка вивчає процеси взаємного перетворення теплоти і роботи в різних технічних пристроях (телові двигуни, холодильні установки, компресори тощо), а також властивості тіл, за допомогою яких здійснюється це перетворення. Такі тіла називаються **робочими**, а зовнішні тіла, з якими здійснюється теплова взаємодія робочих тіл, називаються **джерелами теплоти**.

Хімічна термодинаміка на підставі загальних законів термодинаміки вивчає закономірності фізико-хімічних перетворень (хімічні реакції, фазові перетворення, процеси розчинення), а також рівновагу в системах, де можливі ці перетворення. В хімічній термодинаміці широко використовується також третій закон термодинаміки, який одержав назву теплової теореми Нернста. Ця теорема дала змогу проводити термодинамічні розрахунки на підставі лише термічних даних (теплоємності і теплоти утворення речовин).

1.2. Термодинамічна система і її стан

Термодинамічною системою називається тіло, або група тіл, які можуть енергетично взаємодіяти між собою і навколишнім середовищем, відокремленим від системи дійсною або уявною поверхнею поділу (контрольна поверхня).

Система називається **ізолюваною або замкненою**, якщо вона не обмінюється з навколишнім середовищем ні теплотою, ні речовиною, ні роботою.

Якщо система не обмінюється з навколишнім середовищем речовиною, то вона називається **закритою**. В протилежному випадку система буде **відкритою**.

Система, яка не обмінюється з навколишнім середовищем теплотою, називається **адіабатною або теплоізолюваною**.

Система, яка в будь-якій точці свого об'єму має однаковий хімічний склад і однакові фізичні властивості, називається **гомогенною або однорідною**. В протилежному випадку система буде **гетерогенною або неоднорідною**.

Фазою називається однорідна частина системи, яка характеризується своїм хімічним складом і своїми фізико-хімічними властивостями. Гомогенні системи – однофазні, а гетерогенні – багатофазні. Системи, в залежності від кількості фаз у них, можуть бути однофазними, двофазними, трифазними і т.ін.

Компонентом системи називається хімічна речовина (хімічний елемент або хімічна сполука), яка входить до складу тієї чи іншої фази системи.

Термодинамічним станом системи (тіла) називається сукупність фізико-хімічних властивостей, притаманних даній системі (тілу).

Макроскопічні величини (тобто величини, що характеризують тіло в цілому), які відображають властивості термодинамічної системи, а отже і її стан, називаються **термодинамічними параметрами стану**. Останні розподіляються на **інтенсивні**, тобто не залежні від маси тіла (температура, тиск та інші), і **екстенсивні**, які є пропорційними масі тіла (об'єм, внутрішня енергія тощо).

Із всієї сукупності параметрів стану виділяють параметри, які можна виміряти тими чи іншими приладами і за допомогою яких можна виразити всі інші параметри. Такі параметри одержали назву **основних або незалежних**. До них зазвичай відносять **абсолютний тиск p , абсолютну температуру T** , а

також питомий об'єм v або мольний об'єм V . Ці параметри називають **термодинамічними параметрами стану**.

Як буде показано далі (див. гл. 2), для однокомпонентного ідеального газу достатньо мати значення двох якихось параметрів із числа основних, а третій параметр буде функцією цих двох.

До параметрів стану, як буде показано в наступних главах 3, 4 і 5, відносяться також внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , ізохорно-ізотермічний потенціал F та ізобарно-ізотермічний потенціал G . Перші три із них називають ще **калорійними параметрами стану**. Всі вони при зазначеному виборі основних параметрів стану називаються функціями стану системи, або залежними параметрами стану.

Стан термодинамічної системи може бути рівноважним і нерівноважним. **Рівноважний стан** ізолюваної термодинамічної системи характеризується незмінністю з часом в усьому об'ємі системи таких параметрів, як тиск (механічна рівновага) і температура (термічна рівновага). В неізолюваній системі рівноважний стан визначається зовнішніми умовами, тобто тиском і температурою зовнішнього середовища. В рівноважних термодинамічних системах відсутні стаціонарні потоки, наприклад, теплоти або речовини. Будь-яка ізолювана система з часом приходить до рівноважного стану, який залишається потім незмінним до тих пір, поки система не буде виведена з нього зовнішньою дією (*перше початкове положення термодинаміки*, яке можна назвати *загальним началом термодинаміки*). Другим початковим положенням термодинаміки, яке іноді називають “*нульовим началом*”, є положення про існування температури як особливої функції стану рівноважної системи.

Якщо в різних частинах об'єму системи порушується сталість тиску, то система приходить до нерівноважного механічного стану; якщо порушується сталість температур, то має місце нерівноважний термічний стан.

В стані термодинамічної рівноваги зникають будь-які макроскопічні зміни (дифузія, теплообмін, хімічні реакції), хоча тепловий (мікроскопічний)

рух молекул не припиняється. Класична термодинаміка вивчає, головним чином, властивості систем, що знаходяться в рівноважному стані.

Функцією стану системи називається така фізико-хімічна її характеристика, зміна якої при переході системи з одного стану до іншого не залежить від виду відповідного термодинамічного процесу, а цілком визначається початковим і кінцевим станами системи. Очевидно, всі вищезазначені параметри стану системи є функціями стану.

Абсолютний тиск газу є середнім результатом силової дії молекул на стінки посудини і дорівнює відношенню нормальної складової сили до площі, на яку діє сила.

Тиск вимірюється в Паскалях: $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$. У зв'язку з тим, що ця одиниця дуже мала, в техніці часто використовують кратні одиниці від Паскаля: кіло Паскаль ($1 \text{ кПа} = 10^3 \text{ Па}$), мега Паскаль ($1 \text{ МПа} = 10^6 \text{ Па}$). В технічних розрахунках іноді користуються позасистемною одиницею – баром ($1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,1 \text{ МПа}$).

В літературі зустрічаються старі одиниці вимірювання тиску: фізична атмосфера ($1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт.ст.} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Па}$), технічна атмосфера ($1 \text{ ат} = 735,5 \text{ мм рт.ст.} = 0,9807 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

Прилади, що застосовуються в техніці для вимірювання тиску (манометри) фіксують різницю $p_{\text{надл}}$ між абсолютним тиском $p_{\text{абс}}$ і зовнішнім атмосферним (барометричним) тиском $p_{\text{бар}}$ (рис. 1.1).

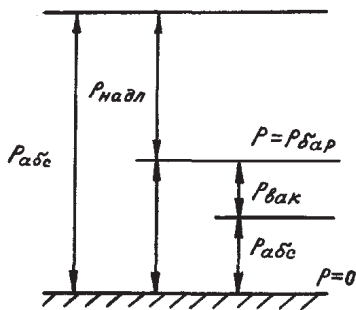


Рис. 1.1. До вимірювання тиску

Якщо $p_{\text{абс}} > p_{\text{бар}}$, то різниця між абсолютним і атмосферним тисками називається **надлишковим тиском**:

$$p_{\text{надл}} = p_{\text{абс}} - p_{\text{бар}}, \text{ або } p_{\text{абс}} = p_{\text{надл}} + p_{\text{бар}} \quad (1.1)$$

Величина $p_{\text{надл}}$, що входить до рівняння (1.1), називається також **манометричним або робочим тиском**.

Якщо $p_{\text{абс}} < p_{\text{бар}}$ (див. рис. 1.1), то має місце розрідження (вакуум). Різниця між атмосферним і абсолютним тисками називається **розрідженням або вакуумом**:

$$p_{\text{вак}} = p_{\text{бар}} - p_{\text{абс}}, \text{ або } p_{\text{абс}} = p_{\text{бар}} - p_{\text{вак}} \quad (1.2)$$

Слід зазначити, що в усі формули термодинаміки входить абсолютний тиск, а не $p_{\text{надл}}$ чи $p_{\text{вак}}$, оскільки останні величини при одному і тому ж абсолютному тиску набувають різного значення при різних атмосферних тисках

Питомий об'єм речовини – це об'єм, який займає одиниця маси, тобто кілограм, даної речовини:

$$v = V / m, \quad (1.3)$$

де V – об'єм довільної кількості речовини, м^3 ;

m – маса цієї речовини, кг .

Густина тіла визначається як маса одиниці об'єму і вимірюється в $\text{кг}/\text{м}^3$:

$$\rho = m/V \quad (1.4)$$

З формул (1.3) і (1.4) видно, що питомий об'єм речовини обернено пропорційний її густині:

$$v = 1/\rho; \quad \rho = 1/v; \quad v\rho = 1 \quad (1.5)$$

Мольний об'єм V – це об'єм одного моля газу (див. п. 2.2).

Температура характеризує ступінь нагрітості тіла. Вона є мірою середньої кінетичної енергії поступального руху його молекул, тобто температура характеризує середню інтенсивність руху молекул.

Безпосередньо виміряти кінетичну енергію руху молекул практично неможливо. Вимірювання температури тіл ґрунтується на тому факті, що тіла, які утворюють термодинамічну систему, в стані термодинамічної рівноваги мають однакову температуру. Для вимірювання температури використовують залежність від неї якої-небудь з властивостей речовини (наприклад, теплового розширення – в рідинних термометрах, е.р.с. між двома металами, що стикаються – в термопарах, електричного опору – в термометрах опору, інтенсивності випромінювання – в пірометрах).

Чисельне значення виміряної температури залежить від вибраної шкали температур. Поняття про шкалу температур містить в собі два елементи: нуль відліку і величину одного градуса. Оскільки обидва елементи можуть бути прийняті довільно, може існувати багато різних температурних шкал.

Строго кажучи, будь-які властивості речовини мають нелінійну залежність від температури, що значно ускладнює побудову температурних шкал.

Найбільш універсальною шкалою температур, яка не залежить від будь-яких властивостей термометричної речовини, є **абсолютна термодинамічна шкала температур – шкала Кельвіна**, побудована на основі другого закону термодинаміки (див. п. 4.3).

В Міжнародній системі одиниць температура вимірюється по термодинамічній шкалі Кельвіна, яка має лише одну експериментальну (опорну) точку – температуру потрійної точки води (стан рівноваги льоду, води і пари), якій приписується чисельне значення 273,16 К (точно). За нуль відліку в шкалі Кельвіна прийнята найменша можлива температура тіл – 0 К, яка відповідає практично недосяжному стану повного теплового спокою молекул.

Кельвін – одиниця вимірювання температури у термодинамічній температурній шкалі, яка дорівнює $1/273,16$ частині температурного

інтервалу від абсолютного нуля температури до температури потрійної точки води.

Держстандарт 8550-61 передбачає застосування двох температурних шкал: вказаної термодинамічної шкали Кельвіна і **міжнародної практичної температурної шкали**, яка є практичним здійсненням термодинамічної температурної шкали і в якій за нуль відліку приймається температура плавлення льоду, а за один градус приймається 1/100 частина температурного інтервалу від температури плавлення льоду до температури кипіння води при нормальному атмосферному тиску (760 мм рт. ст.). Ця одиниця вимірювання температури називається **градус Цельсія** (t , °C).

Співвідношення між цими температурами:

$$T\text{ K} = t\text{ }^{\circ}\text{C} + 273,15 \quad (1.6)$$

Температура потрійної точки води 273,16 К відповідає 0,01 °C, отже 273,15 град – це той температурний проміжок, на який зміщений початок відліку.

Цілком зрозуміло, що величина одного і того ж температурного інтервалу за обома шкалами однакова:

$$\Delta T\text{ K} = \Delta t\text{ }^{\circ}\text{C} \quad (1.7)$$

Стан системи називається **стаціонарним**, якщо він не змінюється за часом. В протилежному випадку стан буде **нестаціонарний**.

Стаціонарний стан називається **рівноважним**, якщо його незмінність не обумовлена дією якого-небудь зовнішнього чинника.

Рівняння, яке пов'язує між собою параметри p , v і T однорідного тіла при рівновазі, називається **термічним рівнянням стану**. Для однокомпонентного ідеального газу цим рівнянням є рівняння Менделєєва-Клапейрона (див. п. 2.3).

1.3. Термодинамічний процес

Термодинамічним процесом називається послідовна зміна стану тіла, яка відбувається внаслідок енергетичної взаємодії робочого тіла з оточуючим середовищем. В термодинамічному процесі обов'язково змінюється хоча б один параметр стану.

Будь-який процес зміни стану тіла являє собою відхилення від стану рівноваги. *Процес, який відбувається настільки повільно, що в системі (тілі) в кожний момент часу встигає встановитись рівноважний стан, називається рівноважним. В протилежному випадку процес називається нерівноважним.*

Отже, рівноважний процес може бути тільки нескінченно повільним. Будь-який процес, що іде із скінченною швидкістю, викликає появу скінченних різниць густини, температури, тиску та інших інтенсивних параметрів.

Дуже важливо уявити, що протікання рівноважного процесу при змінній температурі робочого тіла можна здійснити в тому випадку, коли джерело теплоти змінює свою температуру так же, як і робоче тіло, тобто в загальному випадку при наявності нескінченної кількості джерел теплоти. Якщо маємо лише одне джерело теплоти із сталою температурою, то рівноважний процес буде відбуватись при сталій температурі, яка відрізняється від температури джерела теплоти на нескінченно малу величину. Такий процес називається **ізотермічним**.

Рівноважні стани і рівноважні процеси можна зображати відповідно точками ($A, A', A'', \dots$) і кривими ($A-B$) (рис. 1.2а) на площині в декартових координатах, коли по осях координат відкладаються значення рівноважних параметрів стану системи. Такий графік називається **термодинамічною діаграмою**. Найчастіше застосовуються $V-p$, $s-T$ і $s-h$ – діаграми.

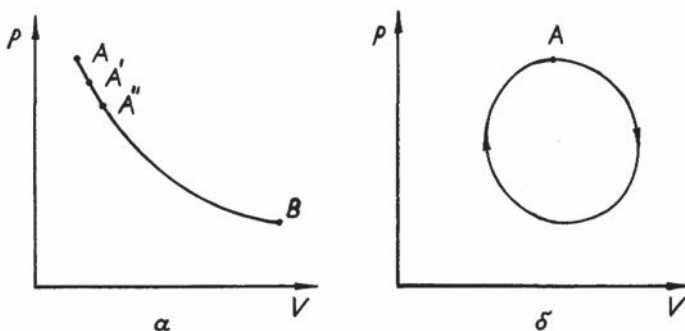


Рис. 1.2. Діаграми термодинамічних процесів

Оборотним процесом називається такий термодинамічний процес, який проходить через одні і тіж рівноважні стани в прямому ($A-B$) і зворотному ($B-A$) напрямках (див. рис. 1.2а), так що в робочому тілі і оточуючому його середовищі будуть відсутні будь-які залишкові зміни.

Процеси, які не задовольняють ці умови, називаються **необоротними**. Будь-який процес, що супроводжується тертям і завихрюванням, є необоротним, тому що при протіканні такого процесу частина роботи перетворюється у теплоту, яка витрачається на нагрівання навколишнього середовища, отже в останньому відбудуться залишкові зміни.

Всі процеси передачі теплоти від нагрітих тіл до холодних при скінченній різниці температур також є необоротними, оскільки відомо (див. гл. 4), що зворотний перехід теплоти від холодних тіл до гарячих без витрати енергії зовні (тобто без залишкових змін в навколишньому середовищі) неможливий.

Таким чином, основні умови здійснення оборотного процесу наступні:

- відсутність тертя, завихрювань та інших однобічно спрямованих процесів (**умова внутрішньої оборотності**);
- теплова і механічна рівновага, тобто рівність температур і тисків робочого тіла і навколишнього середовища в кожному стані процесу (**умова зовнішньої оборотності**).

Оборотні процеси в чистому вигляді в природі і техніці не зустрічаються, тому що реальні процеси завжди протікають із скінченними швидкостями при

скінченних різницях температур і тисків, і в робочому тілі не встигають установлюватися рівноважні стани.

Однак вивчення оборотних процесів має велике значення, тому що в багатьох випадках реальні процеси близькі до оборотних. Крім того, оборотні процеси (див. гл. 4) відрізняються максимальною ефективністю перетворення енергії в теплових машинах і через це використовуються як міра порівняння та оцінки ефективності реальних необоротних процесів.

Найпростішими або основними термодинамічними процесами є **ізохорний** ($V = \text{const}$), **ізобарний** ($p = \text{const}$), **ізотермічний** ($T = \text{const}$) і **адіабатний** (без зовнішнього теплообміну).

Круговим процесом, або циклом, називається процес, внаслідок здійснення якого робоче тіло повертається до початкового стану (рис. 1.2б). Цикли можуть розрізнятись за направленням (прямі та зворотні), конфігурацією та за іншими ознаками.

Як буде показано в гл. 4, прямі цикли відповідають процесам в теплових двигунах, а зворотні – в холодильних машинах.

Оборотні кругові процеси є основою теоретичних циклів теплових двигунів і холодильних машин.

Порівняння ефективності реальних (необоротних) циклів з ефективністю теоретичних (оборотних) циклів може служити мірою досконалості процесів, які протікають в реальних умовах.

В термодинаміці, особливо при розгляді другого її закону (див. гл. 4), широко використовуються поняття про самодовільний і несамодовільний процеси.

Самодовільним або природним називається необоротний процес, який завжди протікає в певному напрямку від більшого значення інтенсивного параметра стану (температури, тиску, концентрації тощо) до меншого його значення і не потребує будь-якої компенсації у вигляді, наприклад, розширення робочого тіла у випадку розімкненого процесу або переходу теплоти від тіл з більшою температурою до тіл з меншою температурою у випадку кругового

процесу (див. п. 4.2). Приклади самодовільних процесів – передача теплоти від гарячого тіла до холодного, перетворення роботи в теплоту, дифузія, усереднення хімічного складу системи і т.ін. Всі ці процеси для свого протікання не потребують витрат енергії зовні, вони ідуть самі по собі.

*Процеси, які здійснюються в напрямках, протилежних напрямкам самодовільних процесів, називаються **несамодовільними**.* Для їх протікання потрібні компенсуючі процеси в зовнішніх тілах, внаслідок чого стан цих тіл змінюється. Наприклад, процес вирівнювання температур двох неоднаково нагрітих тіл іде самодовільно, тобто він не вимагає існування якихось процесів в зовнішніх тілах. Однак для здійснення зворотного процесу збільшення різниці температур тіл до початкової потрібні компенсуючі процеси в зовнішніх тілах, які, наприклад, обумовлюють роботу холодильної машини (див. п. 4.2).

1.4. Запитання

1. Що є предметом термодинаміки?
2. Що таке енергія, робота і теплота?
3. В чому полягає суть першого й другого законів термодинаміки?
4. Що є предметом термодинаміки феноменологічної, статистичної, технічної та хімічної?
5. Що називається термодинамічною системою?
6. В чому полягають особливості термодинамічних систем ізольованої і неізольованої, закритої і відкритої, адіабатної, гомогенної і гетерогенної?
7. Що називається фазою і компонентом?
8. Що таке термодинамічний стан системи і що таке параметри стану системи?
9. Які параметри стану системи називаються термічними?
10. Що називається функцією стану системи? Навести приклади функцій стану.
11. Що називається інтенсивними і екстенсивними величинами? Навести їх приклади.
12. Що називається тиском газу, в яких одиницях він вимірюється?

13. Що називається питомим об'ємом речовини і її густиною? Який існує взаємозв'язок між цими величинами?
14. Що називається температурою, в яких одиницях і якими приладами вона вимірюється?
15. В чому полягають особливості термодинамічної і практичної температурних шкал?
16. Що називається рівноважним станом термодинамічної системи?
17. Що називається рівнянням стану термодинамічної системи?
18. Що називається термодинамічним процесом?
19. Які процеси називаються рівноважними і нерівноважними, оборотними і необоротними, круговими?
20. Що таке ізопроцес і чим характеризуються процеси ізохорний, ізобарний, ізотермічний, адіабатний? В якому випадку адіабатний процес є ізоентропійним?

2. ІДЕАЛЬНІ І РЕАЛЬНІ ГАЗИ

2.1. Властивості ідеального газу

Ідеальним називається газ з такими властивостями:

- 1) сили притягання між молекулами газу відсутні;
- 2) молекули газу є матеріальними точками, тобто вони мають масу, але їх діаметр дорівнює нулю;
- 3) молекули ведуть себе як пружні кульки.

Строго кажучи, ідеальних газів в природі не існує, але при низьких тисках і високих температурах реальні гази за своїми властивостями наближаються до ідеальних. Тому, наприклад, в ливарному або металургійному виробництві гази з достатньою точністю можна вважати ідеальними, бо вони знаходяться здебільшого при тисках не вище однієї фізичної атмосфери і при досить високих температурах.

2.2. Закони ідеальних газів

Для ідеальних газів встановлені експериментально чотири закони: Гей-Люсака, Шарля, Бойля-Маріотта і Авогадро.

Закон Гей-Люсака (1802 р.) характеризує залежність об'єму ідеального газу від температури при сталому тиску. Згідно з цим законом *при сталому тиску об'єм газу прямо пропорційний температурі*:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t), \quad (2.1)$$

де V_t і V_0 - об'єми довільної маси ідеального газу відповідно при температурах t °C і 0 °C;

$\alpha = 1/273,15$ – стала величина.

Підставивши в (2.1) замість α його значення, одержимо другу форму цього закону:

$$V_t = V_o T / 273,15, \quad (2.2)$$

де $T = t + 273,15$ – абсолютна температура газу в кельвінах.

Закон Шарля характеризує залежність тиску ідеального газу від температури при сталому об'ємі. Згідно з цим законом *тиск газу при $V = \text{const}$ прямо пропорційний температурі*:

$$p_t = p_o (1 + \alpha t), \quad (2.3)$$

або

$$p_t = p_o T / 273,15, \quad (2.4)$$

де p_o – тиск при 0°C .

Закон Бойля-Маріотта встановлює взаємозв'язок між тиском і об'ємом газу при $T = \text{const}$: *при сталій температурі добуток тиску і об'єму газу є сталою величиною*:

$$p V = \text{const} \quad (2.5)$$

В рівнянні (2.5) стала величина залежить від температури і маси газу m : чим більше T і m , тим більше і стала величина.

Таким чином, згідно з законом Бойля-Маріота при сталій температурі тиск газу обернено пропорційний його об'єму.

Закон Авогадро встановлює, що *при одних і тих же температурах і одних і тих же тисках в однакових об'ємах різних ідеальних газів міститься однакова кількість молекул*:

$$N_1 = N_2 = \dots N_k \text{ при } V_i = \text{const}, p = \text{const і } T = \text{const} \quad (2.6)$$

Кількість газу часто вимірюють у грам-молекулах (молях) або у грам-атомах.

Модем (або грам-молекулою) газу або іншої речовини називається кількість речовини, маса якої у грамах чисельно дорівнює відносній молекулярній масі цієї речовини. Так, наприклад, моль O_2 – це 32 г кисню, бо відносна молекулярна маса кисню дорівнює 32; відносна молекулярна маса водню дорівнює 2, отже моль H_2 дорівнює 2 г водню і т. ін.

Використовується також поняття про **кіло моль**: $1 \text{ кмоль} = 10^3 \text{ моль}$.

Грам-атом речовини представляє собою таку її кількість, маса якої у грамах дорівнює відносній атомній масі речовини. Так, наприклад, грам-атом заліза становить 55,85 г цього металу.

З фізики відомо, що моль або грам-атом будь-якої речовини містять в собі одну і ту ж кількість частинок (молекул або атомів), яка називається **числом Авогадро** $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$.

Враховуючи цю обставину, із закону Авогадро одержуємо дуже важливе слідство: *при однакових тисках і однакових температурах молі різних ідеальних газів займають один і той же об'єм.* Зокрема, при нормальних умовах ($p = 0,101325 \text{ МПа}$, $T = 273 \text{ К}$) моль будь-якого газу займає один і той же об'єм 22,4 л, а кіло моль – 22,4 м³.

Це слідство широко використовується в технічних розрахунках, наприклад, при розрахунках горіння палива в печах.

2.3. Рівняння стану ідеального газу

Досвід і теорія вказують на те, що рівноважний стан однокомпонентного ідеального газу однозначно характеризується двома параметрами стану. Тобто достатньо, наприклад, задати для такого газу значення параметрів p і T і стан системи буде повністю визначений. Це означає, зокрема, що між параметрами p , V і T ідеального газу має існувати функціональна залежність, явний вид якої називається **рівнянням Менделєєва-Клапейрона**. Це рівняння є рівнянням стану ідеального газу (див. п. 1.2).

Рівняння стану ідеального газу можна одержати за допомогою розглянутих вище законів ідеального газу. Для цього запишемо це рівняння в загальному вигляді, наприклад, так:

$$p = f(T, V) \quad (2.7)$$

Записуємо вираз для повного диференціалу тиску:

$$dp = (\partial p / \partial T)_V dT + (\partial p / \partial V)_T dV \quad (2.8)$$

Продиференціювавши рівняння (2.4) по температурі при сталому об'ємі, одержимо:

$$(\partial p / \partial T)_V = p_0 / 273,15,$$

а врахувавши, що згідно з тим же рівнянням (2.4), $p_0 / 273,15 = p / T$, знаходимо:

$$(\partial p / \partial T)_V = p / T \quad (2.9)$$

Частинну похідну $(\partial p / \partial V)_T$ знайдемо за допомогою закону Бойля-Маріотта. Дійсно, представивши рівняння (2.5) як $p = \text{const} / V$ і продиференціювавши його по V , одержуємо:

$$(\partial p / \partial V)_T = -\text{const} / V^2 = -pV / V^2 = -p / V \quad (2.10)$$

Підставимо (2.9) і (2.10) у (2.8) і одержане рівняння поділимо на p :

$$\partial p / p = \partial T / T - \partial V / V \quad (2.11)$$

Після інтегрування рівняння (2.11) маємо:

$$\ln p = \ln T - \ln V + \ln C, \quad (2.12)$$

де $\ln C$ – стала інтегрування.

Виконавши потенціювання рівняння (2.12), знайдемо:

$$pV/T = C \quad (2.13)$$

При деяких фіксованих значеннях p і T об'єм даного газу залежить від його маси, отже і стала C також буде залежати від маси газу.

Якщо ж при заданих значеннях p і T взяти однакові маси різних газів, то вони будуть займати різні об'єми і, таким чином, стала C буде залежати від виду газу.

Але якщо взяти один моль будь-якого ідеального газу, то, згідно зі слідством із закону Авогадро, об'єм буде сталою величиною при однакових тисках і однакових температурах, незалежно від виду газу. Отже стала C набуває при цьому універсального характеру. Вона позначається через R і називається **універсальною газовою сталою**.

Таким чином, для одного моля будь-якого ідеального газу

$$pV = RT, \quad (2.14)$$

а для n молів газу рівняння стану має такий вигляд:

$$pV = nRT = (m/M)RT, \quad (2.15)$$

де m – маса газу; M г/моль – мольна маса газу, яка чисельно дорівнює її відносній молекулярній масі.

Фізичний зміст універсальної газової сталої можна визначити, якщо рівняння (2.14) записати один раз для параметрів p, V_1, T , а другий раз – для параметрів $p, V_2, T + 1$:

$$pV_1 = RT; \quad (2.16)$$

$$pV_2 = R(T+1) \quad (2.17)$$

Відніmemo (2.16) від (2.17):

$$p(V_2 - V_1) = R. \quad (2.18)$$

Ліва частина рівняння (2.18), як буде показано в наступній главі [див. рівняння 3.9)], характеризує роботу розширення при ізобарному процесі. Отже, фізичний зміст величини R такий: *універсальна газова стала є роботою розширення одного моля ідеального газу при нагріванні його на один кельвін.*

Чисельне значення R залежить від того, в яких одиницях вимірюється енергія:

$$R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$R = 1,987 \text{ кал/моль} \cdot \text{К};$$

$$R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К}.$$

Поділивши обидві частини рівняння (2.15) на m , одержуємо вираз $pv = rT$, в якому величина $r = R/M$ – газова стала відповідного газу; v – питомий об’єм, $\text{м}^3/\text{кг}$.

За допомогою рівняння стану ідеального газу можна розв’язувати задачі двох типів.

Перший тип задач – це коли вказується кількість газу і будь-які два параметри його стану, а треба знайти значення третього параметра.

Приклад. В посудині ємністю $0,1 \text{ м}^3$ при $T = 300 \text{ К}$ знаходиться $0,3 \text{ кг}$ кисню. Треба знайти тиск газу.

Розв’язання. Використовуємо рівняння (2.15), звідки $p = nRT/V = mRT/(MV) = 0,3 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 300 / (32 \cdot 0,1) = 2,34 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Другий тип задач відноситься до випадку, коли газ переводиться з деякого початкового стану до кінцевого, причому відомі всі значення параметрів обох станів, крім будь-якого одного, який і треба визначити.

Задачі цього типу розв'язуються за допомогою рівняння

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2, \quad (2.19)$$

яке можна одержати з (2.15), якщо записати його для початкового і кінцевого станів і перше одержане при цьому рівняння поділити на друге.

Приклад. Привести до нормальних умов ($T_2 = 273$ К, $p_2 = 0,101325$ МПа) об'єм газу $V_1 = 2$ м³ при $T_1 = 400$ К і $p_1 = 0,2$ МПа.

Розв'язання. Скористуємось рівнянням (2.19) і виразимо з нього V_2 :

$$V_2 = p_1 V_1 T_2 / (T_1 p_2) = 0,2 \cdot 2 \cdot 273 / (400 \cdot 0,1) = 2,73 \text{ м}^3.$$

2.4. Суміші ідеальних газів

В техніці часто доводиться мати справу не з однорідними (чистими) газами, а з сумішами окремих газів (повітря, продукти згорання палива тощо), які в багатьох випадках можна розглядати як суміші ідеальних газів.

При розгляді газових сумішей використовуються поняття про парціальний тиск і парціальний (приведений) об'єм компонента суміші.

Парціальним тиском p_i i -го газу в суміші називається тиск, під яким знаходився б цей газ, якби із суміші були видалені всі інші гази, а об'єм і температура залишились незмінними:

$$p_i = n_i RT / V, \quad (2.20)$$

де n_i – кількість молів i -го газу в довільній кількості суміші;

V і T – об'єм і температура суміші.

Запишемо рівняння (2.20) для кожного компонента k – компонентної суміші і одержані вирази складемо:

$$+ \begin{cases} p_1 = n_1 RT/V; \\ p_2 = n_2 RT/V; \\ \dots\dots\dots \\ p_k = n_k RT/V; \end{cases}$$

$$p_1 + p_2 + \dots + p_k = (n_1 + n_2 + \dots + n_k) RT/V = nRT/V \quad (2.21)$$

де $n = n_1 + n_2 + \dots + n_k$ – загальна кількість молів газової суміші.

Рівняння Менделєєва-Клапейрона для всієї суміші має такий вигляд:

$$pV = nRT, \quad (2.22)$$

де p – загальний тиск газової суміші.

Порівнюючи вирази (2.21) і (2.22), маємо:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k \quad (2.23)$$

Рівняння (2.23) є математичним формулюванням **закону Дальтона**, згідно з яким *тиск суміші ідеальних газів дорівнює сумі парціальних тисків всіх її компонентів*.

Рівняння (2.15) для однокомпонентного газу і (2.22) для суміші газів співпадають.

Парціальним (приведеним) об'ємом V_i компонента газової суміші називається об'єм, який займав би компонент суміші, якби його тиск і температура дорівнювали тиску і температурі суміші:

$$V_i = n_i RT/p \quad (2.24)$$

Запишемо рівняння (2.24) для кожного компонента суміші і складемо одержані вирази:

$$+ \left\{ \begin{array}{l} V_1 = n_1 RT/p; \\ V_2 = n_2 RT/p; \\ \dots\dots\dots \\ V_k = n_k RT/p; \end{array} \right.$$

$$V_1 + V_2 + \dots + V_k = (n_1 + n_2 + \dots + n_k) RT/p = n RT/p \quad (2.25)$$

Порівнявши вирази (2.22) і (2.25), знаходимо:

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_k \quad (2.26)$$

Рівняння (2.26) характеризує **закон Амага**, згідно з яким *об'єм суміші ідеальних газів дорівнює сумі парціальних (приведених) об'ємів всіх компонентів суміші*.

Хімічний склад суміші газів можна задавати масовими, об'ємними та мольними частками її компонентів.

Масовою часткою g_i i -го компонента суміші називається відношення його маси m_i до маси m всієї суміші:

$$g_1 = m_i / m = m_i / \sum_{i=1}^k m_i, \quad (2.27)$$

причому $\sum g_i = 1$.

Об'ємною часткою r_i i -го компонента називається відношення парціального (приведеного) об'єму компонента до об'єму всієї суміші:

$$r_i = V_i/V \quad (2.28)$$

Очевидно, що $\sum_{i=1}^k r_i = 1$.

Мольною часткою x_i компонента називається відношення числа його молей n_i у суміші до загальної кількості молей газової суміші:

$$x_i = n_i / n \quad (2.29)$$

У відповідності до слідства із закону Авогадро об'єми молей будь-яких ідеальних газів при однакових p і T однакові. Отже, помноживши чисельник і знаменник правої частини рівняння (2.29) на мольний об'єм газу V , одержимо:

$$x_i = n_i V / n V = V_i / V. \quad (2.30)$$

Із співвідношень (2.28) і (2.30) видно, що мольна частка компонента суміші дорівнює його об'ємній частці:

$$x_i = r_i. \quad (2.31)$$

Загальну кількість молей n газової суміші в рівнянні (2.22) можна представити як масу суміші m , поділену на **уявну мольну масу суміші** $M_{\text{сум}}$:

$$n = m / M_{\text{сум}}. \quad (2.32)$$

Якщо склад суміші задано у масових частках компонентів, то величину $M_{\text{сум}}$ згідно з виразом (2.32) знаходять у такий спосіб:

$$M_{\text{сум}} = m / n = \sum m_i / \sum n_i = \sum m_i / \sum (m_i / M_i) = 1 / \sum (g_i / M_i). \quad (2.33)$$

У випадку, коли хімічний склад суміші задається об'ємними або мольними частками, уявна мольна маса суміші визначається за формулою:

$$M_{\text{сум}} = m / n = \sum m_i / n = \sum n_i M_i / n = \sum x_i M_i = \sum r_i M_i. \quad (2.34)$$

Так, наприклад, для повітря, прийнявши $r_{N_2} = 0,79$; $r_{O_2} = 0,21$; $M_{N_2} = 28$; $M_{O_2} = 32$, за формулою (2.34) маємо:

$$M_{\text{пов}} = 0,79 \cdot 28 + 0,21 \cdot 32 = 28,84.$$

За формулою, аналогічною (2.34), можна знайти інші властивості суміші, наприклад, її ізобарну теплоємність $C_{p, \text{сум}}$:

$$C_{p, \text{сум}} = \sum r_i C_{p,i}, \quad (2.35)$$

де $C_{p,i}$ – ізобарна теплоємність i -го компонента суміші.

2.5. Реальні гази

При високих тисках і порівняно низьких температурах реальні гази за своїми властивостями помітно відрізняються від ідеальних. Тому для реальних газів рівняння (2.15) непридатне, і замість нього використовують інші рівняння стану, серед яких найбільш відомим є **рівняння Ван-дер-Ваальса** для 1 моля газу:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT, \quad (2.36)$$

де a і b – константи, які залежать від природи реального газу, а також від його температури і тиску.

Член a/V^2 виражає поправку, яка враховує взаємне притягання молекул, а величина b – поправку, яка враховує власний об'єм молекул і взаємне відштовхування між ними при малих відстанях.

2.6. Завдання

2.6.1. Газ переводиться із початкового стану, який характеризується тиском p_1 , температурою T_1 і об'ємом V_1 , до кінцевого стану, в якому тиск p_2 і температура T_2 . Знайти V_2 .

Чисельні значення параметрів стану для різних варіантів наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Умови задачі на використання рівняння стану ідеального газу

Варіант	p_1 , МПа	T_1 , К	V_1 , м ³	p_2 , МПа	T_2 , К
1	0,1	300	2	0,2	273
2	0,2	500	3	0,3	300
3	0,3	400	4	0,4	300
4	0,4	300	5	0,5	500
5	0,5	400	6	0,6	600
6	0,1	500	7	0,5	700
7	0,2	300	6	0,4	600
8	0,3	400	5	0,3	500
9	0,4	500	4	0,2	400
10	0,5	600	3	0,1	300
11	0,1	500	2	0,2	200
12	0,2	400	1	0,3	300
13	0,3	300	2	0,4	400
14	0,4	200	3	0,5	500
15	0,5	300	4	0,6	600
16	0,1	400	5	0,7	700
17	0,2	500	6	0,6	800
18	0,3	600	7	0,5	700
19	0,4	700	6	0,4	600
20	0,5	600	5	0,3	500
21	0,1	500	4	0,2	400
22	0,2	400	3	0,1	300
23	0,3	300	2	0,2	200
24	0,4	400	1	0,3	300
25	0,5	500	2	0,4	400

2.6.2. Для газової суміші, хімічний склад якої подано в табл. 2.2, визначити мольні частки, а також її уявну мольну масу. Загальний тиск газу становить $p = 0,1$ МПа. Відносні атомні маси хімічних елементів: С – 12, О – 16, N – 14, Н – 1, S – 32.

Таблиця 2.2

Хімічний склад газової суміші

№ вар.	Склад суміші в об'ємних відсотках							
	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	H ₂	H ₂ O	H ₂ S	Σ
1	10	25	50	0,2	2,0	11,8	1,0	100,0
2	11	24	51	0,4	2,2	10,3	1,1	100,0
3	12	23	52	0,6	2,4	8,8	1,2	100,0
4	13	22	53	0,8	2,6	7,3	1,3	100,0
5	14	21	54	1,0	2,7	5,9	1,4	100,0
6	15	20	55	0,8	2,8	4,9	1,5	100,0
7	14	21	54	0,6	3,0	6,0	1,4	100,0
8	13	22	53	0,4	2,8	7,5	1,3	100,0
9	12	23	52	0,2	2,9	8,7	1,2	100,0
10	11	24	51	0,4	2,7	9,8	1,1	100,0
11	10	25	50	0,6	2,6	10,8	1,0	100,0
12	11	21	51	0,8	2,5	12,6	1,1	100,0
13	12	22	52	1,0	2,4	9,4	1,2	100,0
14	13	23	53	0,8	2,3	6,6	1,3	100,0
15	14	24	54	0,6	2,2	3,8	1,4	100,0
16	15	23	55	0,4	2,1	3,0	1,5	100,0
17	14	22	54	0,2	2,0	6,4	1,4	100,0
18	13	21	53	0,3	1,9	9,5	1,3	100,0
19	12	20	52	0,4	2,0	12,4	1,2	100,0
20	11	22	51	0,5	2,1	12,3	1,1	100,0
21	10	22	50	0,6	2,2	14,2	1,0	100,0
22	11	23	51	0,7	2,3	10,9	1,1	100,0
23	12	24	52	0,8	2,4	7,6	1,2	100,0
24	13	21	53	0,9	2,5	8,3	1,3	100,0
25	14	20	54	1,0	2,6	7,0	1,4	100,0

2.7. Запитання

1. Що називається ідеальним газом?
2. В чому полягає суть законів Гей-Люссака, Шарля, Бойля-Маріотта і Авогадро? Слідство із закону Авогадро.
3. Що представляє собою рівняння Менделєєва-Клапейрона?
4. Як розраховується уявна відносна молекулярна маса газової суміші?
5. Що представляють собою закони Дальтона і Амага?

3. ПЕРШИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Перший закон термодинаміки безпосередньо пов'язаний з відомим законом збереження енергії, який встановлює еквівалентність різних її форм. Перший закон встановлює зв'язок між кількістю теплоти, одержаної чи відданої в процесі, кількістю виконаної або одержаної роботи та зміною внутрішньої енергії системи.

Цей закон є універсальним, і ряд слідств, що випливають з нього, широко використовуються при розв'язанні різних задач, таких як розрахунки енергетичних і, зокрема, теплових балансів, розрахунки теплових ефектів різних процесів тощо.

3.1. Внутрішня енергія

Внутрішня енергія U – це одна із функцій стану системи, яка характеризує загальний запас енергії системи. Вона складається з таких частин:

- 1) кінетична енергія хаотичного руху мікрочастинок системи (молекул, атомів);
- 2) потенційна енергія взаємодії цих мікрочастинок;
- 3) енергія взаємодії атомів у молекулах;
- 4) енергія електронних оболонок атомів;
- 5) внутрішньоядерна енергія.

При визначенні внутрішньої енергії кінетична енергія руху тіла в цілому, а також потенційна енергія його положення відносно якогось нульового рівня не враховуються.

В реальних процесах, які супроводжуються хімічними перетвореннями, змінюються перші чотири складові внутрішньої енергії.

Якщо хімічні перетворення в системі відсутні, то змінюються тільки перші дві складові U .

У випадку, коли робочим тілом служить ідеальний газ, для якого, як відомо, друга складова внутрішньої енергії дорівнює нулю, може змінюватись тільки перша складова, а саме – кінетична енергія руху мікрочастинок.

У зв'язку з тим, що потенційна енергія взаємодії молекул ідеального газу дорівнює нулю, внутрішня енергія певної його маси не залежить ні від об'єму, ні від тиску і цілком визначається тільки температурою газу:

$$U = f(T); (\partial U / \partial p)_{V,T} = (\partial U / \partial V)_{p,T} = 0. \quad (3.1)$$

Зміна внутрішньої енергії ΔU , як і зміна будь-якої іншої функції стану системи, не залежить від шляху процесу і визначається тільки початковим і кінцевим станами системи. Для кругового процесу, або циклу, коли початковий і кінцевий стани співпадають, $\Delta U = 0$.

3.2. Ентальпія

Розглянемо повну енергію газу, який знаходиться під тиском p , створеним вантажем (рис. 3.1) масою m . В цьому випадку **повна енергія E** такої системи, яка називається розширеною, буде складатись з внутрішньої енергії U та потенційної енергії піднятого на висоту z вантажу $mgz = pfz = pV$ (g – прискорення вільного падіння, f – площа поршня), тобто $E = U + pV$. Величина pV , що залежить від сил, діючих на поршень, одержала назву **потенційної енергії тиску**.

Таким чином, якщо газ знаходиться в зовнішньому середовищі з тиском p , то з будь-яким станом газу пов'язана деяка енергія $U + pV$, яка одержала назву **ентальпії** і позначається буквою H :

$$H = U + pV. \quad (3.2)$$

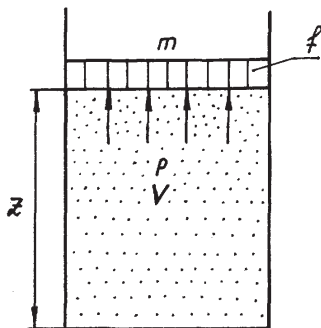


Рис. 3.1. До визначення ентальпії

Отже, ентальпію можна розглядати як повну енергію розширеної системи.

Ентальпія, будучи залежною від параметрів стану U , p і V , є його однозначною функцією, тобто вона теж є параметром стану термодинамічної системи.

Ентальпія, як і внутрішня енергія – екстенсивна величина і залежить від маси системи. В технічній термодинаміці її прийнято виражати у Дж/кг, а в хімічній – у Дж/моль. В зв'язку з тим, що абсолютне значення ентальпії тієї чи іншої системи для практичних розрахунків не потрібне та й здебільшого невідоме, ентальпія відраховується від деякого умовного нуля. Так, у технічній термодинаміці приймається для газів $H = 0$ при $t = 0$ °С, а у хімічній термодинаміці для простих речовин приймається $H = 0$ при $t = 25$ °С.

Ентальпія певної маси ідеального газу, як і внутрішня енергія, залежить тільки від температури, оскільки величина pV згідно з рівнянням стану ідеального газу залежить тільки від T , тобто

$$H = f(T); \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_{p,T} = 0. \quad (3.3)$$

3.3. Теплота процесу. Теплоємність

Як зазначено в п. 1.1, теплота є однією з форм передачі енергії від одних тіл до інших. Кількісною мірою теплової взаємодії тіл є **кількість теплоти**. Вона визначається різними способами.

В наступній главі показано, що для рівноважного процесу нескінченно мала кількість теплоти δQ пов'язана з абсолютною температурою і нескінченно малою зміною ентропії рівнянням $\delta Q = TdS$.

Слід зауважити, що теплота (як і робота – див. п. 3.4) не є функцією стану системи, тому їх елементарні кількості позначаються з використанням малої грецької букви “ δ ”, тоді як нескінченно малі зміни функцій стану позначаються як звичайні диференціали змінних величин (наприклад dT , dp , dS і т. ін.).

Оскільки абсолютна температура T – величина додатна, то згідно з попереднім виразом знак δQ визначається знаком dS : при збільшенні S , коли $dS > 0$, теплота додатна і навпаки.

Інший спосіб розрахунку кількості теплоти пов'язаний з поняттям **теплоємності тіла в процесі**.

Підведення теплоти до робочого тіла і відведення теплоти від нього в будь-якому процесі (крім ізотермічного) призводить до зміни температури тіла.

Теплоємністю тіла називається відношення елементарної кількості теплоти δQ до відповідної зміни температури тіла:

$$C = \delta Q / dT. \quad (3.4)$$

Теплоємність відносять до одиничної кількості речовини (кілограма, моля, кубічного метра), і в залежності від цього розрізняють теплоємності, відповідно, **масову** (або питому), **мольну** і **об'ємну**.

Згідно з рівнянням (3.4) теплоємність можна наближено трактувати як кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання одиничної кількості речовини на один кельвін, або на один градус за шкалою Цельсія.

Теплоємність газів залежить від умов їх нагрівання.

Теплоємність, яка відповідає нагріванню при сталому тиску, називається **ізобарною** і позначається через C_p .

Теплоємність, яка відповідає нагріванню при сталому об'ємі, називається **ізохорною** і позначається через C_v .

Згідно з фізичним змістом універсальної газової сталої (див. п. 2.3), між мольними теплоємностями C_p і C_v повинно мати місце таке співвідношення (**рівняння Майєра**):

$$C_p = C_v + R. \quad (3.5)$$

Відношення $C_p/C_v = k$ називається **показником адіабати**. Ця величина залежить від того, з якої кількості атомів побудована молекула газу:

Газ	k	$C_{p, \text{ід.}}$, Дж/моль·К
одноатомний	1,67	20,8
двохатомний	1,40	29,1
багатоатомний	1,30	33,2

Теплоємність ідеальних газів $C_{p, \text{ід}}$ не залежить від температури і визначається лише їх атомністю (див. попередню таблицю).

Що ж стосується теплоємності реальних газів, а також рідин і твердих тіл, то їх теплоємність залежить від температури, зростаючи зі збільшенням останньої. Ця залежність здебільшого відображається за допомогою полінома

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad (3.5')$$

де T – абсолютна температура;

a , b і c – сталі величини, які залежать від природи тіла.

Фактична теплоємність при даній температурі називається **істинною теплоємністю**.

Іноді треба визначити **середню теплоємність** $\bar{C}_p$ на заданому температурному інтервалі $T_1 - T_2$. Для цього використовується формула:

$$\bar{C}_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT / (T_2 - T_1) \quad (3.6)$$

Підставивши у (3.6) наведений вище поліном температурної залежності C_p , виконавши інтегрування і скорочення на $T_2 - T_1$, одержимо:

$$\bar{C}_p = a + 0,5b \cdot 10^{-3} (T_1 + T_2) + c \cdot 10^5 / T_1 T_2. \quad (3.6')$$

На відміну від функцій стану системи, таких як внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, ізохорно-ізотермічний потенціал і ізобарно-ізотермічний потенціал, кількість теплоти (як і кількість роботи) залежать не від стану системи, а від характеру термодинамічного процесу, тобто вони залежать від шляху процесу. Отже, ці величини не є функціями стану системи, не є її властивостями, тому не можна казати, що тіло “містить в собі”, або “має” якусь кількість теплоти чи роботи.

Розрахунок кількості теплоти можна проводити за формулою

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT, \quad (3.7)$$

яка є результатом інтегрування рівняння (3.4).

Для користування цим рівнянням необхідно знати температурну залежність істинної теплоємності для різних процесів. В додатку 1 наведені дані про коефіцієнти a , b і c рівняння (3.5'), що характеризує температурну залежність C_p тієї чи іншої речовини.

Теплоємність газової суміші можна розрахувати на підставі теплового балансу, згідно з яким теплота, підведена до суміші, дорівнює сумі теплот, підведених до її компонентів. Так, наприклад, при використанні мольної теплоємності $C\Delta T = \sum(x_i C_i) \cdot \Delta T$, звідки $C = \sum x_i C_i$, де x_i – мольні частки компонентів.

Аналогічно одержують вирази для масової і об'ємної теплоємностей газової суміші.

Приклад. Розрахувати кількість теплоти, яку треба витратити для нагрівання 4 кг повітря при сталому тиску від 100 до 500 °С.

Розв'язання. Згідно з додатком 1, для азоту $a = 27,88$; $b = 4,27$; $c = 0$ і для кисню $a = 29,97$; $b = 4,19$; $c = -1,67$.

Розраховуємо по формулі (3.6') середні теплоємності азоту і кисню:

$$\bar{C}_{p,N_2} = 27,88 + 0,5 \cdot 4,27 \cdot 10^{-3} (373 + 773) + 0 \cdot 10^5 / (373 \cdot 773) = 30,33, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\bar{C}_{p,O_2} = 29,77 + 0,5 \cdot 4,19 \cdot 10^{-3} (373 + 773) - 1,67 \cdot 10^5 / (373 \cdot 773) = 31,59 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Теплоємність суміші при $x_{N_2} = 0,79$; $x_{O_2} = 0,21$:

$$\bar{C}_p = 0,79 \cdot 30,33 + 0,21 \cdot 31,59 = 30,59 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Кількість молів повітря при $M = 28,84$:

$$n = 4000 / 28,84 = 138,7$$

Кількість теплоти

$$Q = 138,7 \cdot 30,59 \cdot (500 - 100) = 1,697 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

3.4. Робота термодинамічного процесу

Поняття про роботу наведено в п. 1.1.

Кількісна міра механічної взаємодії тіл визначається в загальному випадку як добуток рушійної сили процесу (потенціалу) і координати системи. Так, наприклад, в механіці роботу знаходять шляхом множення сили, що діє на тіло, на пройдено ним відстань.

В термодинаміці здебільшого розглядається **робота розширення** газу, тобто робота, яку виконує газ при розширенні проти сил зовнішнього тиску. При цьому приймається, що процес розширення – оборотний або рівноважний, отже зовнішній тиск дорівнює тиску газу.

Формула для визначення роботи розширення виводиться у такий спосіб. Припустимо, що в циліндрі з поршнем площею f (рис. 3.2) знаходиться один моль газу при тиску p .

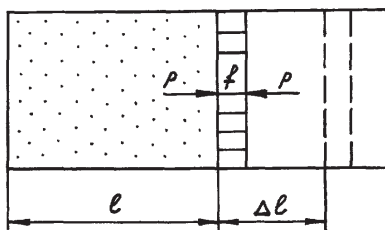


Рис. 3.2. До розрахунку роботи розширення газу

Якщо до газу підвести деяку кількість теплоти, то він буде розширятись при сталому тиску p і переміщати поршень до нового положення, показаного на рис. 3.2 пунктиром.

Сила, діюча на поршень, дорівнює pf . Шлях переміщення поршня дорівнює Δl . Із фізики відомо, що добуток величин сили і шляху дорівнює роботі. Отже, робота, здійснювана газом, дорівнює $L = pf\Delta l$, а з урахуванням того, що добуток $f\Delta l$ є зміною мольного об'єму газу ΔV , $L = p\Delta V$.

Елементарна робота, здійснювана системою в рівноважному процесі зміни її стану, при нескінченно малій зміні об'єму визначиться за формулою

$$\delta L = p dV, \quad (3.8)$$

де тиск p в загальному випадку може бути змінною величиною.

Робота, яку виконує система при скінченній зміні її об'єму в довільному рівноважному процесі, визначається шляхом інтегрування рівняння (3.8):

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (3.9)$$

Згідно з геометричним змістом визначеного інтеграла робота розширення в координатах V - p зображується площею фігури, обмеженої зверху кривою процесу 1-2, з боків – ізохорами $V_1 = \text{const}$ і $V_2 = \text{const}$ і низу – віссю абсцис (рис. 3.3).

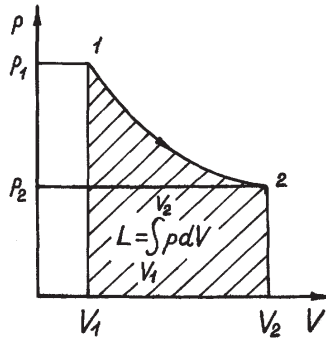


Рис. 3.3. Графічне зображення роботи, виконаної системою в довільному рівноважному процесі

Абсолютний тиск p завжди додатний, отже знак роботи залежить від знаку зміни об'єму. Якщо $dV > 0$ (газ розширюється, робота виконується проти зовнішнього тиску), то робота додатна. В протилежному випадку ($dV < 0$, газ стискується, робота по стисненню газу виконується зовнішніми силами) робота є від'ємною величиною.

Вирази для розрахунку роботи в рівноважних процесах розширення або стиснення одного моля ідеального газу знаходяться при використанні формули (3.9) і мають такий вигляд:

ізобарний процес

$$L = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1); \quad (3.9')$$

ізотермічний процес

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} RT(dV/V) = RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(p_1/p_2); \quad (3.10)$$

ізохорний процес

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0; \quad (3.11)$$

адіабатний процес, згідно з наведеними нижче рівняннями (3.13) і (3.25),

$$L = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2). \quad (3.12)$$

3.5. Математичне формулювання першого закону

Розглянемо моль деякого ідеального газу, який знаходиться в циліндрі з поршнем. Припускаємо, що останній є невагомим і рухається без тертя. Зовні на поршень діє атмосферний тиск. Приймаємо, що тиск газу в циліндрі дорівнює атмосферному тиску.

Уявімо, що до газу через стінку циліндра підведена нескінченно мала кількість теплоти δQ . В загальному випадку вона буде витрачатись на нагрівання газу, тобто на збільшення його внутрішньої енергії на величину dU , і на виконання елементарної роботи δL .

Згідно із законом збереження енергії (див. п. 1.1) кількість підведеної теплоти має, очевидно, дорівнювати сумі зміни внутрішньої енергії газу і виконаної ним роботи розширення:

$$\delta Q = dU + \delta L, \quad (3.13)$$

або, з урахуванням (3.7),

$$\delta Q = dU + p dV. \quad (3.14)$$

Підставивши в рівняння (3.14) замість диференціалу внутрішньої енергії dU його вираз, знайдений шляхом диференціювання рівняння $H = U + pV$, одержуємо:

$$\delta Q = dH - V dp. \quad (3.15)$$

Вирази (3.13), (3.14) і (3.15) є різними формами математичного формулювання I-го закону термодинаміки для елементарних процесів.

Якщо зазначені вирази проінтегрувати, то одержимо математичні формулювання першого закону в інтегральній формі:

$$Q = \Delta U + L; \quad (3.16)$$

$$Q = \Delta U + \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV; \quad (3.17)$$

$$Q = \Delta H - \int_{p_1}^{p_2} V(p) dp. \quad (3.18)$$

Величина $-\int_{p_1}^{p_2} V(p) dp$ одержала назву **корисної зовнішньої роботи**.

Згідно з рівнянням (3.16) **теплота, передана системі, витрачається на збільшення її внутрішньої енергії і на виконання системою роботи проти зовнішніх сил**. Дане положення є одним із поширених формулювань першого закону термодинаміки.

Якщо система є періодично діючою машиною, в якій газ, водяна пара чи інше робоче тіло внаслідок здійснення кругового процесу повертається до

початкового стану, то $\Delta U = 0$ і $L = Q$. Отже неможливо побудувати періодично діючий двигун, який виконував би роботу, більшу за підведену до нього зовні енергію. Така теплова машина називається **вічним двигуном першого роду**. Звідси маємо ще одне формулювання першого закону термодинаміки: **вічний двигун першого роду неможливий**.

У випадку, коли на систему, окрім рівномірно розподіленого зовнішнього тиску, діють інші сили, то робота δL дорівнює сумі роботи розширення, тобто механічної роботи проти зовнішнього тиску $p_{\text{зовн}} dV$ і немеханічної роботи δL^* , здійснюваної системою проти інших зовнішніх сил: $\delta L = p_{\text{зовн}} dV + \delta L^*$. В рівноважному процесі $p_{\text{зовн}}$ дорівнює тиску p в системі, і перший закон термодинаміки записується в формі

$$\delta Q = dU + p dV + \delta L^*, \quad (3.14')$$

або

$$\delta Q = dH - V dp + \delta L^*. \quad (3.15')$$

Підставивши мольну теплоємність газу згідно з формулою (3.4) в (3.14) і (3.15), одержимо

$$C dT = dU + p dV; \quad (3.19)$$

$$C dT = dH - V dp, \quad (3.20)$$

звідки видно, що при $V = \text{const}$

$$C_V dT = dU; \quad (3.21)$$

$$(\partial U / \partial T)_V = C_V, \quad (3.22)$$

а при $p = \text{const}$

$$C_p dT = dH; \quad (3.23)$$

$$(\partial H / \partial T)_p = C_p. \quad (3.24)$$

Рівняння (3.21) і (3.23) одержані, відповідно, для ізохорного і ізобарного процесів. Але можна довести, що в разі ідеального газу вони справедливі для будь-яких процесів.

Дійсно, розглядаючи U як функцію V і T , а H – як функцію p і T , можна записати вирази для повних диференціалів цих функцій при будь-яких процесах:

$$dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT;$$

$$dH = (\partial H / \partial p)_T dp + (\partial H / \partial T)_p dT.$$

Враховуючи рівняння (3.1), (3.3), (3.22) і (3.24), одержимо для будь-яких нескінченно малих процесів:

$$dU = C_V dT;$$

$$dH = C_p dT,$$

або, після інтегрування цих рівнянь, для скінченних процесів:

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1); \quad (3.25)$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1). \quad (3.26)$$

Рівняння (3.22) і (3.24) використовуються при виведенні формул, які характеризують залежність теплових ефектів фізико-хімічних перетворень, наприклад, хімічних реакцій, від температури (див. гл. 11).

3.6. Аналіз найпростіших процесів з використанням першого закону

Застосування першого закону термодинаміки до найпростіших ізопроцесів з ідеальними газами дозволяє зробити такі висновки.

В ізохорному процесі робота розширення дорівнює нулю, тому $Q = \Delta U$, тобто підведена теплота витрачається виключно на зміну внутрішньої енергії газу, а оскільки для будь-якого процесу в розрахунку на один моль газу $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$, то і $Q = C_V(T_2 - T_1)$.

Для ізобарного процесу, згідно з рівнянням (3.15), $Q = \Delta H$, а оскільки для будь-якого процесу $\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$, то і $Q = C_p(T_2 - T_1)$.

Ізотермічний процес відрізняється тим, що в ньому $\Delta U = 0$, бо $T = \text{const}$. Згідно з рівнянням (3.16) $Q = L = RT \ln(V_2/V_1) = RT \ln(p_1/p_2)$ (див. рівняння (3.10)).

Визначення кількості роботи в різних ізопроцесах розглянуто в п. 3.4, а взаємозв'язок між параметрами стану характеризується законами ідеального газу.

В рівноважному адіабатному (ізоентропійному) процесі $Q = 0$, $\delta Q = 0$ і, як буде показано в наступній главі, ентропія $S = \text{const}$. Оскільки закономірності цього процесу широко застосовуються в технічній термодинаміці, виведемо для нього рівняння, які встановлюють зв'язок між параметрами стану.

З рівнянь (3.14), (3.15), (3.21) і (3.23) одержуємо:

$$C_V dT = -p dV;$$

$$C_p dT = V dp,$$

звідки, поділивши останнє співвідношення на попереднє, одержимо:

$$C_p/C_v = k = -V dp/(pdV),$$

або

$$kpdV + Vdp = 0.$$

Розділимо останнє рівняння на pV :

$$k(dV/V) + dp/p = 0.$$

Після інтегрування одержимо:

$$k \ln V + \ln p = \ln C,$$

де $\ln C$ – стала інтегрування.

Виконавши потенціювання, одержимо остаточно:

$$pV^k = C. \quad (3.27)$$

Рівняння (3.27) називається **рівнянням адіабати**. Воно встановлює зв'язок між параметрами стану p і V для адіабатного процесу.

Взаємозв'язок між іншими парами параметрів стану для адіабатного процесу одержимо з використанням рівняння стану (2.14).

Піднесемо (3.27) до степеня $1/k$ і підставимо в одержаний результат рівняння стану (2.14). Тоді

$$Tp^{(1-k)/k} = \text{const.} \quad (3.28)$$

Підставивши в (3.27) $pV = RT$, одержуємо

$$TV^{k-1} = \text{const.} \quad (3.29)$$

Робота в адіабатному процесі, згідно з формулою (3.16), виконується за рахунок зменшення внутрішньої енергії.

Підставивши в рівняння (3.16) вираз (3.25) і співвідношення $C_V = R/(k-1)$, яке випливає з рівняння Майєра (3.5), а також вирази $T_1 = p_1 V_1 / R$ і $T_2 = p_2 V_2 / R$, які є наслідком застосування рівняння (2.14) до початкового і кінцевого станів газу, одержуємо формули для розрахунку роботи в адіабатному процесі для одного моля ідеального газу:

$$L = (p_1 V_1 - p_2 V_2) / (k-1) = R(T_1 - T_2) / (k-1). \quad (3.30)$$

3.7. Політропні процеси

Політропним називається будь-який довільний процес зміни стану робочого тіла при сталій теплоємності останнього.

Рівняння політропного процесу можна одержати у такий спосіб.

Вираз (3.4) для моля газу у випадку політропного процесу має вигляд:

$$\delta Q_n = C_n dT, \quad (3.31)$$

де C_n – мольна теплоємність газу в політропному процесі, яка залежить від характеру останнього.

Записуємо рівняння (3.14) і (3.15) з урахуванням (3.31):

$$C_n dT = C_V dT + p dV; \quad (3.32)$$

$$C_n dT = C_p dT - V dp. \quad (3.33)$$

Якщо в рівняннях (3.32) і (3.33) доданки з теплоємностями C_V і C_p перенести вліво, винести за дужки dT , поділити рівняння (3.33) на (3.32) і провести скорочення на dT , то одержимо:

$$(C_n - C_p)/(C_n - C_V) = -V dp / p dV. \quad (3.34)$$

Позначивши

$$(C_n - C_p)/(C_n - C_V) = n, \quad (3.35)$$

рівняння (3.34) представляємо у вигляді

$$n p dV + V dp = 0. \quad (3.36)$$

Поділивши (3.36) на pV , після інтегрування і потенціювання одержуємо **рівняння політропного процесу**:

$$pV^n = \text{const}. \quad (3.37)$$

Величина n , яка згідно з виразом (3.35) залежить від теплоємності процесу C_n , називається **показником політропи**. Будучи сталим для конкретного процесу, значення показника політропи може змінюватись, в залежності від характеру процесу і його теплоємності C_n , від $-\infty$ до $+\infty$.

Політропний процес є узагальнюючим. Можна показати, що розглянуті вище ізопроцеси є його окремими випадками.

Дійсно, рівняння відомих ізопроцесів можна одержати із (3.37) при таких значеннях показника політропи:

$n = 0, pV^0 = p = \text{const}$ – ізобарний процес;

$n = \pm\infty, pV^\infty = \text{const}, p^{1/\infty}V = p^0V = V = \text{const}$ – ізохорний процес;

$n = 1, pV = \text{const}$ – ізотермічний процес;

$n = k, pV^k = \text{const}$ – адіабатний процес.

Рівняння політропного і адіабатного процесів співпадають по формі, тому взаємозв'язок між окремими парами параметрів стану і вираз для роботи в політропному процесі аналогічні виразам (3.28), (3.29) і (3.30) для адіабатного процесу, якщо в них замість показника адіабати k підставити показник політропи n .

Зміна внутрішньої енергії і ентальпії в політропному процесі визначається за загальними формулами (3.25) і (3.26).

Кількість теплоти в політропному процесі може бути розрахована при використанні рівняння першого закону термодинаміки (3.16):

$$Q_n = \Delta U + L = C_V(T_2 - T_1) + R(T_1 - T_2)/(n - 1). \quad (3.38)$$

Величину Q_n можна також знайти за виразом, який одержуємо шляхом інтегрування рівняння (3.31) з використанням виразу (3.35) і співвідношення $k = C_p/C_V$ (див. п. 3.6):

$$Q_n = C_V(n - k)(T_2 - T_1)/(n - 1), \quad (3.39)$$

де $C_V(n - k)/(n - 1) = C_n$ – мольна теплоємність в політропному процесі.

Слід також зазначити, що кількість теплоти в політропному процесі можна розрахувати за формулою, яка випливає з математичного формулювання другого закону термодинаміки (див. наступну главу) і має такий вигляд:

$$Q_n = \int T(S) dS, \quad (3.40)$$

де $T(S)$ – функціональна залежність температури від ентропії.

Показник політропи n можна розраховувати, якщо відомі значення p і V в двох точках 1 і 2 процесу. Тоді із рівняння (3.37) одержуємо

$$p_2/p_1 = (V_1/V_2)^n,$$

звідки після логарифмування знаходимо вираз для розрахунку показника політропи:

$$n = \ln(p_2/p_1) / \ln(V_1/V_2). \quad (3.41)$$

Окремі випадки політропного процесу у V - p координатах представлені на рис. 3.4.

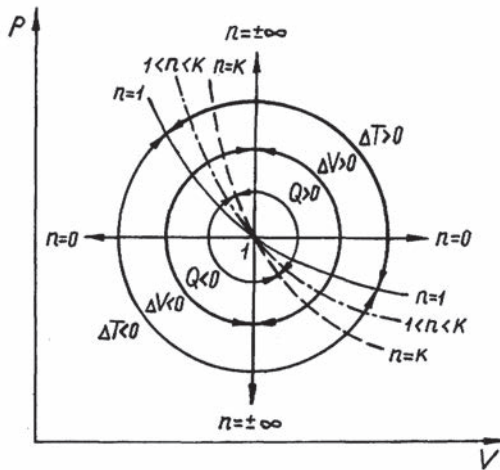


Рис. 3.4. Зображення різних політропних процесів на V - p -діаграмі

За допомогою рис. 3.4 можна установити знаки кількості роботи, зміни внутрішньої енергії (а згідно з рівнянням (3.25) і зміни температури), а також кількості теплоти.

У відповідності з п. 3.4, якщо при протіканні того чи іншого процесу об'єм газу збільшується, то кількість роботи є додатною величиною, і навпаки. На рис. 3.4 процеси з додатною кількістю роботи розташовані праворуч, а з від'ємною – ліворуч ізохори, що проходить через точку 1.

Для ізотермічного процесу $\Delta T = \Delta U = 0$, отже, якщо політропа, що починається в точці 1 (див. рис. 3.4), розташована над ізотермою, то ΔT і ΔU додатні, і навпаки.

В адіабатному процесі енергія у вигляді теплоти не підводиться і не відводиться. В ізотермічному та ізобарному процесах розширення, а також в ізохорному процесі збільшення тиску кількості теплоти – додатні величини. Отже, всі розташовані над адіабатою політропні процеси розширення при $-\infty < n < k$, а також процеси стиснення при $\infty > n > k$ протікають при $Q > 0$. Політропні ж процеси розширення при $\infty > n > k$ і стиснення при $-\infty < n < k$ супроводжуються відведенням теплоти ($Q < 0$).

Для процесів, криві яких розташовані під адіабатою, при зазначених напрямках їх протікання (див. рис. 3.4) і вказаних інтервалах зміни показника політропи величини Q будуть мати протилежний знак.

3.8. Приклади

3.8.1. Скільки кілограмів свинцю можна нагріти від температури 15°C до температури його плавлення 327°C за рахунок удару молоту масою 200 кг при падінні його з висоти 2 м ? Теплоємність свинцю $c_{\text{Pb}} = 125,6\text{ Дж/кг}\cdot\text{K}$.

Будемо вважати, що вся енергія падіння молоту у вигляді теплоти повністю передається свинцю і поглинається останнім. Оскільки робота розширення при цьому виконуватись практично не буде, кількість теплоти, згідно з першим законом термодинаміки, буде дорівнювати зміні внутрішньої енергії свинцю. Таким чином,

$$mgz = m_{\text{Pb}} c_{\text{Pb}} \Delta t,$$

де m – маса молоту; g – прискорення вільного падіння; z – висота; m_{pb} – маса свинцю; Δt – зміна температури свинцю.

З попереднього рівняння маємо:

$$m_{\text{pb}} = mgz / (c_{\text{pb}} \Delta t) = 200 \cdot 9,81 \cdot 2 / [125,6(327 - 15)] = 0,1 \text{ кг.}$$

3.8.2. Стан газу, що знаходиться під поршнем циліндра, визначається точкою 1 (рис. 3.5). Газ переводиться до стану 2 один раз по шляху 1a2, а другий раз – по шляху 1б2. Параметри стану в точках 1 і 2 дорівнюють $p_1 = 0,1$, $p_2 = 0,5$ МПа; $V_1 = 2$, $V_2 = 2,5$ м³. Знайти різницю кількостей теплоти ΔQ , що відповідають зазначеним шляхам.

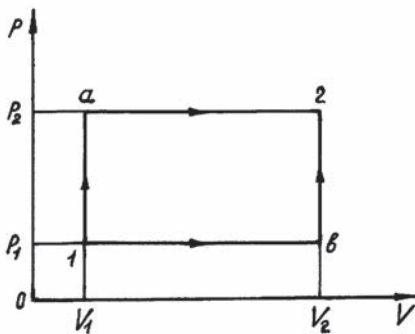


Рис. 3.5. До прикладу 3.8.2

При розв'язанні цієї задачі враховуємо ту обставину, що на шляхах 1a2 і 1б2 зміна внутрішньої енергії – одна і та ж величина, бо U – функція стану системи. Врахувавши також перший закон термодинаміки, можемо записати:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= Q_{1a2} - Q_{1б2} = (\Delta U_{1a2} + L_{1a2}) - (\Delta U_{1б2} + L_{1б2}) = L_{1a2} - L_{1б2} = \\ &= p_2(V_2 - V_1) - p_1(V_2 - V_1) = (p_2 - p_1)(V_2 - V_1) = \\ &= (0,5 - 0,1) \cdot 10^6 (2,5 - 2,0) = 2,0 \cdot 10^5 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

3.8.3. Азот масою 1 кг у початковому стані має параметри $p_1 = 2,5$ МПа і $T_1 = 973$ К. Після політропного розширення при показнику політропи $n = 1,18$ його тиск $p_2 = 0,1$ МПа.

Визначити роботу розширення l , зміну внутрішньої енергії Δu , зміну ентальпії Δh і кількість теплоти q , переданої газу.

Дані про температурну залежність мольної теплоємності азоту наведені в додатку 1.

Задачу розв'язуємо в такому порядку.

1) Визначаємо кінцеву температуру T_2 , скориставшись формулою (3.28), в яку замість показника адіабати k підставляємо показник політропи n :

$$T_2 = T_1 (p_2 / p_1)^{(n-1)/n} = 973 (0,1/2,5)^{(1,18-1)/1,18} = 595 \text{ К.}$$

2) Розраховуємо роботу за формулою (3.30), записаною для $n = m/M_{N_2}$ молів газу $l = mR(T_1 - T_2)/M_{N_2}(n-1) = 1 \cdot 8,314(973 - 595)/28 \cdot (1,18 - 1,0) = 623 \text{ кДж.}$

3) Знаходимо середнє значення теплоємності азоту на температурному інтервалі $T_1 \dots T_2$ за формулою (3.6'):

$$\begin{aligned} C_p &= a + 0,5b \cdot 10^{-3}(T_1 + T_2) + c \cdot 10^5 / (T_1 T_2) = \\ &= 27,88 + 0,5 \cdot 4,27 \cdot 10^{-3}(595 + 973) = 31,23 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К.} \end{aligned}$$

4) Знаходимо C_V за формулою Майєра (3.5):

$$C_V = C_p - R = 31,23 - 8,314 = 22,92 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К.}$$

5) Розраховуємо Δu

$$\Delta u = mC_V(T_2 - T_1)/M_{N_2} = 1 \cdot 22,92(595 - 973)/28 = -309,4 \text{ кДж.}$$

6) Розраховуємо Δh :

$$\Delta h = mC_p(T_2 - T_1)/M_{N_2} = 1 \cdot 31,23(595 - 973)/28 = -421,6 \text{ кДж.}$$

7) Знаходимо q :

$$q = \Delta u + l = -309,4 + 623,0 = 311,6 \text{ кДж.}$$

3.9. Завдання

Газ масою m кг розширюється в адіабатній системі від початкового стану, в якому тиск і температура газу становлять p_1 і T_1 , до кінцевого стану, в якому тиск газу становить p_2 .

Визначити L , ΔU , ΔH і Q процесу.

Умови задачі для різних варіантів наведені в табл. 3.1, дані про температурну залежність теплоємності газів – у додатку 1, значення показника адіабати k – в п. 3.3.

Таблиця 3.1

Умови задачі до завдання 3.9

№ вар.	Газ	m , кг	p_1 , МПа	T_1 , К	p_2 , МПа
1	N ₂	1	2,0	800	0,1
2	H ₂	2	2,5	900	0,2
3	O ₂	3	3,0	1000	0,3
4	CO ₂	4	3,5	500	0,4
5	CO	5	3,0	600	0,5
6	H ₂ S	4	2,5	700	0,3
7	N ₂	3	2,0	800	0,2
8	SO ₂	2	1,5	900	0,1
9	H ₂	1	2,0	1000	0,2
10	O ₂	2	2,5	900	0,3
11	CO ₂	3	3,0	800	0,4
12	CO	4	3,5	700	0,4
13	H ₂ S	5	4,0	600	0,5
14	SO ₂	4	3,5	500	0,6
15	N ₂	3	3,0	600	0,5
16	H ₂	2	2,5	700	0,4
17	O ₂	1	2,0	800	0,3
18	CO ₂	2	1,5	900	0,2
19	CO	3	2,0	1000	0,1
20	H ₂ S	4	2,5	500	0,2
21	SO ₂	5	3,0	600	0,3
22	O ₂	6	3,5	700	0,4
23	CO ₂	5	4,0	800	0,5
24	CO	4	3,0	900	0,3
25	N ₂	3	2,5	1000	0,2

3.10. Запитання

1. В чому полягає суть першого закону термодинаміки, який вигляд має його рівняння?

2. Що таке внутрішня енергія, ентальпія, теплота і робота термодинамічного процесу?
3. Що таке теплоємність тіла, її види, як вона визначається?
4. Як визначається середня теплоємність на заданому температурному інтервалі?
5. Як змінюється внутрішня енергія і ентальпія і як визначаються кількість теплоти і робота для процесів ізохорного, ізобарного, ізотермічного і адіабатного?
6. Що таке політропний процес? Як зв'язані між собою параметри стану при політропному процесі? Як розраховується робота і теплота політропного процесу?

4. ДРУГИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

4.1. Недостатність першого закону термодинаміки

Перший закон термодинаміки (див. гл. 3), встановлює, на основі закону збереження енергії, взаємозв'язок між кількістю теплоти, зміною внутрішньої енергії та кількістю виконаної роботи при протіканні того чи іншого термодинамічного процесу. Напрямок останнього при цьому зовсім не враховується. Так, наприклад, не буде ніякого порушення першого закону, якщо теплота сама по собі передаватиметься від менш нагрітого тіла до тіла більш нагрітого, аби при цьому не порушувався енергетичний баланс. В той же час досвід вказує на те, що зазначений процес неможливий.

Питання про можливість, напрямок та межу протікання тих чи інших термодинамічних процесів є предметом другого закону термодинаміки, який, як і перший, є емпіричним.

4.2. Цикли теплових машин

Відкриття другого закону термодинаміки пов'язане з аналізом роботи теплових машин, зокрема теплових двигунів, які призначені для перетворення теплоти в роботу.

В параграфі 3.4, присвяченому роботі термодинамічного процесу, ми бачили, що роботу можна отримати при одноразовому розширенні робочого тіла, наприклад, того чи іншого газу. Але пристрій, в якому здійснюється таке одноразове розширення, не може розглядатись як тепловий двигун, оскільки останній має перетворювати теплоту в роботу як завгодно довго. Для цього робоче тіло після розширення повинно повертатись до початкового стану.

При поверненні стану робочого тіла із точки 2 до точки 1 можливі три випадки (рис. 4.1).

В першому випадку після розширення робочого тіла по лінії 1-2 його стан повертається до початкового по цій же лінії, тільки в зворотному напрямку

(крива 2-1). Результируюча робота в даному випадку, очевидно, дорівнюватиме нулю, оскільки робота розширення і робота стиснення однакові за модулем і протилежні за знаком.

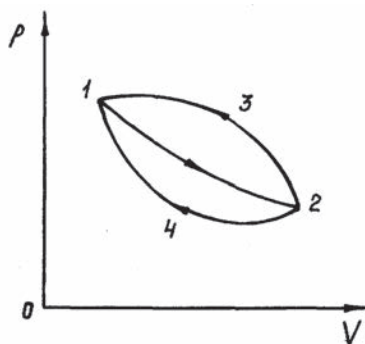


Рис. 4.1. Схема повернення робочого тіла теплової машини до початкового стану після розширення

В другому випадку робоче тіло розширюється по тій же лінії 1-2, а стискується по лінії 2-3-1, яка розташована над лінією 1-2, тому робота стиснення, яку виконують зовнішні сили над робочим тілом, за модулем є більшою за роботу розширення по лінії 1-2.

Різниця цих робіт чисельно дорівнює теплоті, яка передається від менш нагрітого тіла із змінною температурою до більш нагрітого тіла – теж із змінною температурою. Стан робочого тіла в цьому випадку змінюється проти годинникової стрілки, що характерно для холодильних машин.

Третій випадок відрізняється від попередніх тим, що стиснення робочого тіла, після його розширення по лінії 1-2, відбувається згідно з кривою 2-4-1 (див. рис. 4.1), розташованою нижче лінії 1-2, внаслідок чого робоче тіло виконує додатну роботу, змінюючи свій стан згідно з циклом 1-2-4-1 за годинниковою стрілкою. Така ситуація характерна для теплових двигунів, наприклад, для парової машини.

Як видно, стан робочого тіла в теплових машинах змінюється циклічно. Цикл теплового двигуна називається **прямим**, а холодильної машини – **зворотним**.

Отже, теплові машини діляться на дві групи.

Перша група – **теплові двигуни** (або теплосилові установки) – це теплові машини, в яких стан робочого тіла змінюється циклічно за годинниковою стрілкою протягом певного часу, наслідком чого є безперервне перетворення теплоти в роботу.

Друга група – **холодильні установки** – це теплові машини, в яких стан робочого тіла теж змінюється циклічно на протязі будь-якого часу, але проти годинникової стрілки, внаслідок чого теплота передається від менш нагрітого тіла до тіла більш нагрітого.

Якщо при аналізі дії теплової машини припускається, що робоче тіло в циклі проходить через безліч рівноважних станів, тобто що процеси в циклі оборотні (див. гл. 1), то цикл називається **оборотним**. У випадку, коли цикл складається з нерівноважних процесів, він називається **необоротним**.

Схема теплового двигуна з прямим циклом 1-2-4-1 (див. рис. 4.1) представлена на рис. 4.2. На ділянці циклу 1-2 теплота у кількості Q_1 передається від тепловіддавача до робочого тіла в умовах безперервної зміни температури тепловіддавача і, відповідно, робочого тіла (див. рис. 4.1).

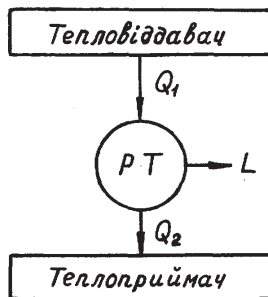


Рис. 4.2. Схема теплового двигуна

На ділянці 2-4-1 теплота Q_2 відводиться від робочого тіла до теплоприймача за умов, аналогічних попереднім.

Дослідження довільного оборотного циклу показує, що для його здійснення необхідно в кожній точці прямого процесу підводити теплоту від тепловіддавачів до робочого тіла при нескінченно малій різниці температур і відводити теплоту від робочого тіла до теплоприймача також при нескінченно малій різниці температур. При цьому температура двох сусідніх джерел теплоти повинна відрізнятися на нескінченно малу величину, тому що інакше при скінченній різниці температур процеси передачі теплоти будуть необоротні. Отже в загальному випадку для створення теплового двигуна необхідно мати нескінченно велику кількість тепловіддавачів, теплоприймачів і робоче тіло.

Згідно з першим законом термодинаміки різниця модулів теплот Q_1 і Q_2 (або алгебраїчна сума цих теплот $Q_1 + Q_2$ з урахуванням того, що Q_2 – від’ємна величина) представляє собою виконану двигуном роботу L за один цикл.

Ефективність циклу теплового двигуна характеризується відношенням кількості виконаної роботи L до кількості підведеної теплоти Q_1 . Це відношення називається **термічним (термодинамічним) коефіцієнтом корисної дії** (або скорочено к.к.д.) **циклу** η_t :

$$\eta_t = L/Q_1 = (Q_1 + Q_2)/Q_1. \quad (4.1)$$

При виведенні формули (4.1) не було зроблено ніяких припущень щодо виду робочого тіла, отже ця формула справедлива як у випадку, коли робочим тілом є ідеальний газ, так і при використанні інших робочих тіл, наприклад, водяної пари.

Питання про ефективність зворотних тисків розглянуто в п. 4.7.

Слід зазначити, що в реальних необоротних циклах теплових двигунів, з огляду на невиконання умов зовнішньої і внутрішньої оборотності процесів (див. п. 1.3), в корисну роботу L буде перетворюватись менша кількість

теплоти, ніж в оборотних циклах. Тому к.к.д. циклу за виразом (4.1) буде перевищувати к.к.д. відповідного необоротного циклу: $\eta_t > \eta_{t, \text{необор}}$.

4.3. Цикл Карно. Формулювання другого закону

Уперше робота теплових машин була теоретично розглянута у 1824 р. французьким інженером і вченим С. Карно в дослідженні “Роздуми про рушійну силу вогню і про машини, здатні розвивати цю силу”. В даній роботі запропоновано і проаналізовано специфічний цикл, за яким змінюється стан газоподібного робочого тіла в тепловому двигуні. Цикл одержав ім'я його автора.

Циклом Карно називається прямий оборотний круговий процес (рис. 4.3), який здійснюється при мінімально можливій кількості тепловіддавачів і теплоприймачів, а саме при наявності лише одного тепловіддавача з температурою T_1 і одного теплоприймача з температурою T_2 , меншою за T_1 .

В циклі Карно (див. рис. 4.3) газоподібне робоче тіло на ділянці 1-2 розширюється ізотермічно. При цьому, якщо прийняти, що робочим тілом є ідеальний газ, кількість якого дорівнює одному молю, то від тепловіддавача з температурою T_1 до газу передається, згідно з п. 3.8, теплота у кількості

$$Q_1 = RT_1 \ln(V_2/V_1) \quad (4.2)$$

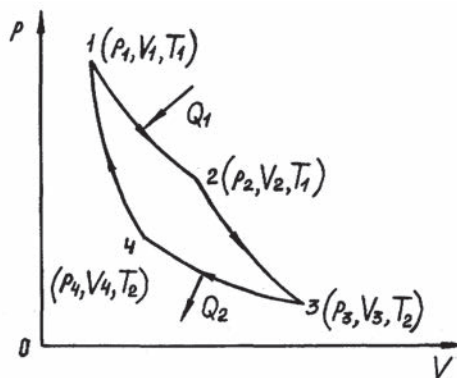


Рис. 4.3. Цикл Карно

Процес 2-3 – адіабатне розширення газу ($Q = 0$).

На ділянці 3-4 відбувається ізотермічне стиснення газу, при якому від робочого тіла до теплоприймача з температурою T_2 передається теплота у кількості

$$Q_2 = RT \ln(V_4/V_3) \quad (4.3)$$

Процес 4-1 – адіабатне стиснення газу ($Q = 0$).

Кількість роботи, виконаної ідеальним газом за один цикл згідно з першим законом термодинаміки, буде дорівнювати алгебраїчній сумі теплот $Q_1 + Q_2$:

$$\begin{aligned} L = Q_1 + Q_2 &= RT_1 \ln(V_2/V_1) + RT_2 \ln(V_4/V_3) = \\ &= RT_1 \ln(V_2/V_1) - RT_2 \ln(V_3/V_4) \end{aligned}$$

За допомогою рівняння (3.29) одержуємо:

$$T_1 V_2^{k-1} = T_2 V_3^{k-1}; \quad (4.4)$$

$$T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_4^{k-1} \quad (4.5)$$

Розділивши (4.4) на (4.5) і піднісши одержане рівняння до степеня $1/(k-1)$, одержимо:

$$V_2/V_1 = V_3/V_4 \quad (4.6)$$

Згідно з п. 4.2 термічний к.к.д. циклу Карно дорівнює (для оборотних процесів) або менше (для необоротних процесів) відношення одержаної роботи до підведеної теплоти:

$$\eta_t \leq (Q_1 + Q_2)/Q_1 \leq (RT_1 \ln(V_2/V_1) - RT_2 \ln(V_3/V_4)) / RT_1 \ln(V_2/V_1),$$

або з урахуванням (4.6),

$$\eta_t \leq (Q_1 + Q_2)/Q_1 \leq (T_1 - T_2)/T_1 \quad (4.7)$$

Згідно з рівнянням (4.7) для збільшення η_t треба підвищувати T_1 і зменшувати T_2 .

Вираз (4.7) відноситься не тільки до випадку, коли робочим тілом у циклі Карно є ідеальний газ. З урахуванням співвідношення (4.1) і коментаря до нього (див. попередній параграф) даний вираз є справедливим і при використанні циклу Карно будь-якого іншого робочого тіла.

Звідси є справедливою **теорема Карно**: *термічний к.к.д. циклу Карно не залежить від природи робочого тіла і є функцією тільки абсолютних температур тепловіддавача і теплоприймача.*

Згідно з виразом (4.7) для оборотного циклу Карно при використанні абсолютних величин Q_1 і Q_2 справедливе співвідношення

$$T_1/T_2 = Q_1/Q_2.$$

Таким чином, для порівняння температур двох тіл треба здійснити оборотний цикл Карно, в якому ці тіла використовуються як тепловіддавач і теплоприймач, і виміряти кількості теплоти Q_1 і Q_2 . Шкала температур, що устанавлюється у такий спосіб, називається **абсолютною термодинамічною шкалою температур** (див. п. 1.2). Її перевагою, в порівнянні з іншими шкалами, є те, що у відповідності з теоремою Карно, вона не пов'язана із властивостями якогось конкретного термодинамічного тіла. Однак, внаслідок неможливості здійснення оборотного циклу Карно, даний спосіб порівняння температур не можна реалізувати практично, і він має лише принципове значення.

Як буде показано в п. 4.7, в заданому інтервалі температур цикл Карно має найвищий к.к.д. і може слугувати еталоном при порівнянні ефективності різних циклів.

С. Карно виклав зміст другого закону термодинаміки в такому вигляді: *Для отримання роботи із теплоти необхідно мати різницю температур.* Інакше кажучи, для цього треба мати принаймні два джерела теплоти – тепловіддавач і теплоприймач.

Тепловий двигун, який працює тільки з одним тепловіддавачем, називається *вічним двигуном другого роду*. Тоді другий закон термодинаміки можна сформулювати і так: *вічний двигун другого роду неможливий*. Дійсно, якщо припустити можливість створення двигуна, який працював би тільки за рахунок охолодження тепловіддавача, то, використовуючи запаси внутрішньої енергії атмосфери або води океану, можна було б отримати практично невичерпну кількість “дармової” енергії, тобто мати вічний двигун. З цієї причини повітря атмосфери і вода басейнів використовуються як теплоприймачі, а тепловіддавачі створюються штучно за рахунок спалювання палива або ядерних реакцій.

Таким чином, маємо ще одне формулювання другого закону: *перетворення теплоти в роботу без протікання того чи іншого додаткового самодовільного процесу (див. п. 1.3), тобто без компенсації, неможливо.*

Аналіз самодовільних і несамодовільних процесів (див. п. 1.3), а також циклів холодильних установок (див. п. 4.2) приводить до формулювання другого закону, даного Р. Клаузіусом у вигляді наступного постулату: *“Теплота не може переходити від холодного тіла до більш нагрітого сама по собі даровим процесом (без компенсації)”*.

4.4. Ентропія і математичне формулювання другого закону

Згідно з Р. Клаузіусом, із рівняння (4.7) можна одержати:

$$1 + Q_2/Q_1 \leq 1 - T_2/T_1 \quad (4.8)$$

Відкинувши одиниці в лівій і в правій частинах співвідношення (4.8), помноживши результат на Q_1/T_2 і перенісши праву частину до лівої, одержимо:

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0. \quad (4.9)$$

Величини Q_1/T_1 і Q_2/T_2 називаються **приведеними теплотами**, отже згідно з виразом (4.9) алгебраїчна сума приведених теплот у циклі Карно дорівнює нулю, або менше нуля. Знак “=” відноситься до оборотних, а “<” – до необоротних процесів.

Якщо взяти довільний цикл (рис. 4.4) і розбити його скінченною кількістю ізотерм і адіабат, то одержимо ряд циклів Карно, для кожного з яких можна застосувати рівняння (4.9):

$$+ \begin{cases} Q'_1/T'_1 + Q'_2/T'_2 \leq 0; \\ Q''_1/T''_1 + Q''_2/T''_2 \leq 0; \\ Q'''_1/T'''_1 + Q'''_2/T'''_2 \leq 0 \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

Склавши ці вирази, одержимо:

$$Q'_1/T'_1 + Q'_2/T'_2 + Q''_1/T''_1 + Q''_2/T''_2 + Q'''_1/T'''_1 + Q'''_2/T'''_2 + \dots \leq 0, \quad (4.10)$$

або

$$\sum(Q/T) \leq 0 \quad (4.11)$$

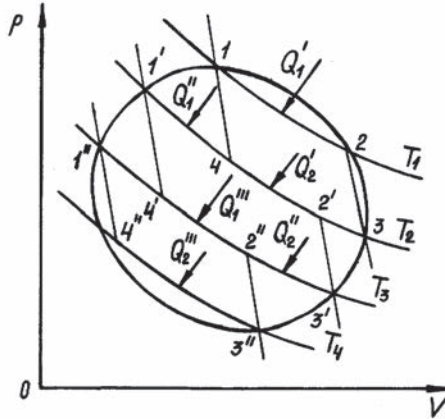


Рис. 4.4. Розбивання довільного кругового процесу на цикли Карно

Якщо кількість циклів Карно, на які розбивається довільний круговий процес, буде нескінченно збільшуватись, то сумарна площа цих циклів буде наближатись до площі, обмеженої контуром, а сума $\sum(Q/T)$ перетвориться в інтеграл по замкнутому контуру, тобто матиме місце вираз:

$$\oint \delta Q/T \leq 0 \quad (4.12)$$

У виразі (4.12), як і в попередніх виразах, знак “ = ” відноситься до рівноважних (оборотних), а “ < ” – до нерівноважних (необоротних) процесів.

Якщо ж інтеграл по замкнутому контуру дорівнює нулю, то, як відомо з теорії криволінійних інтегралів, це є ознакою того, що підінтегральний вираз являє собою повний диференціал певної функції, в нашому випадку – функції стану системи. За пропозицією Р. Клаузіуса ця функція одержала назву “ентронія” і позначається буквою S .

Отже, для елементарних рівноважних процесів

$$dS = \delta Q/T, \quad (4.13)$$

або, з урахуванням рівняння першого закону, для моля ідеального газу

$$dS = C_V dT/T + R dV/V.$$

Якщо ж процеси необоротні, то $\delta Q_{\text{необор}} < \delta Q$ через невиконання умов зовнішньої і внутрішньої оборотності (див. п. 1.3). Отже, для необоротного процесу

$$dS > \delta Q_{\text{необор}}/T.$$

Об'єднавши вирази для оборотного і необоротного процесів, одержимо:

$$dS \geq \delta Q/T, \quad (4.14)$$

або

$$\delta Q \leq T dS$$

Вираз (4.14) є математичним формулюванням другого закону термодинаміки.

Знак “=” відноситься до оборотних (рівноважних) процесів, а знак “>” – до необоротних (нерівноважних) процесів.

З виразу (4.13) видно, що ентропію можна розглядати як фактор ємності, на зміну якого треба помножити фактор інтенсивності T , щоб одержати

теплоту, подібно тому, як, згідно з формулою (3.8), робота є добутком фактора інтенсивності p на зміну фактора ємності dV .

Як буде показано в наступній главі, внутрішню енергію системи можна представити як суму вільної енергії Гельмгольца F , яка при оборотному процесі повністю може бути перетворена в роботу, і зв'язаної енергії TS , яку ні в якому разі не можна перетворити в роботу і яка повинна бути передана в навколишнє середовище у вигляді теплоти. Отже, ентропію можна розглядати як міру зв'язаної енергії, або як міру розсіяної енергії.

Із формули (4.14) випливає, що в ізольованій системі ($\delta Q = 0$) при протіканні оборотного процесу $dS = 0$, тобто $S = \text{const}$, а при протіканні необоротних процесів $dS > 0$, тобто ентропія при цьому збільшується, досягаючи максимального значення при рівновазі.

Таким чином, в ізольованій системі будь-який необоротний процес супроводжується зростанням ентропії. Отже в цьому випадку ентропія може служити критерієм спрямованості процесу: процес повинен йти в напрямку зростання ентропії.

В неізольованих системах ентропія вже не може бути критерієм спрямованості процесу, для цього використовуються інші функції стану, але для визначення останніх знову ж таки необхідна ентропія.

В найбільш повній мірі фізичний зміст ентропії розкривається рівнянням Л. Больцмана (1896 р.), справедливим для ізольованої системи в будь-якому рівноважному або нерівноважному стані:

$$S = k \ln W, \quad (4.15)$$

де $k = R/N_0$ – стала Больцмана; W – термодинамічна ймовірність стану системи, тобто число мікростанів системи, які відповідають даному її макростану.

Таким чином, згідно з рівнянням Больцмана, ентропія замкнутої системи в рівноважному і нерівноважному станах пропорційна натуральному логарифму термодинамічної ймовірності даного стану.

Досвід вказує на те, що самодовільні процеси в ізольованих системах ідуть в напрямку найбільшого розупорядкування або найбільшого хаосу, коли термодинамічна ймовірність стану системи максимальна.

Отже, згідно з рівнянням (4.15), зростання ентропії ізольованої системи при протіканні в ній необоротних процесів є ніщо інше, як відображення прагнення системи до найбільш ймовірного стану.

Слідством рівняння (4.15) є формулювання другого закону термодинаміки за Больцманом: *“Будь-яка зміна стану системи відбувається самодовільно тільки в тому напрямку, при якому може мати місце перехід частин системи від менш ймовірного до більш ймовірного розподілу”*.

На відміну від першого закону термодинаміки, другий закон має обмежений характер: він встановлює умови протікання і направленість макроскопічних процесів в системах, які складаються із великої кількості частинок, але такої, яка сумірна з умовами, при яких цей закон був встановлений. Зокрема, другий закон непридатний до систем, які складаються, наприклад, з декількох частинок, а також до занадто великих систем.

До поняття про ентропію можна прийти і іншим, більш економним шляхом.

Дійсно, якщо рівняння першого закону (3.14) розділити на T , зробити підстановки $dU = C_V dT$, $\delta L = p dV = RT(dV/V)$, $dT/T = d(\ln T)$ і $dV/V = d(\ln V)$, а одержаний вираз записати для кругового процесу, то будемо мати:

$$\oint \delta Q/T = C_V \oint d(\ln T) + R \oint d(\ln V).$$

Оскільки T і V – функції стану, то $\ln T$ і $\ln V$ – теж є певними функціями стану, отже для них інтеграли по замкнутому контуру дорівнюють нулю. Таким чином,

права частина останнього рівняння є нуль, а це означає, що $\delta Q/T$ є повним диференціалом функції стану – ентропії.

4.5. Розрахунок зміни ентропії в термодинамічних процесах

Розрахунки зміни ентропії в ізопроцесах з ідеальними газами здійснюються за формулами, які одержують шляхом інтегрування рівняння (4.13) після підстановки в нього виразів: $\delta Q_p = C_p dT$ – для ізобарного процесу, $\delta Q_V = C_V dT$ – для ізохорного процесу і $\delta Q = p dV = RT dV/V$ – для ізотермічного процесу.

Ці формули мають такий вигляд:

$$\text{для ізобарного процесу} - \Delta S = C_p \ln(T_2/T_1); \quad (4.16)$$

$$\text{для ізохорного процесу} - \Delta S = C_V \ln(T_2/T_1); \quad (4.17)$$

$$\text{для ізотермічного процесу} - \Delta S = R \ln(V_2/V_1) = R \ln(p_1/p_2). \quad (4.18)$$

Для адіабатного процесу $\delta Q = 0$ і $Q = 0$, отже, згідно з рівнянням (4.13), $S = \text{const}$. Тому рівноважні адіабатні процеси, як зазначалось вище, називаються ще ізоентропійними.

У випадку складного процесу, коли змінюються всі параметри стану системи, зміну ентропії (див. п. 4.8.2) розраховують на підставі того, що ентропія – функція стану системи, отже її зміна не залежить від шляху процесу, а визначається тільки початковим і кінцевим станами. Тому для розрахунку ΔS в складному процесі його заміняють уявним процесом, який з'єднає ті ж самі початкову і кінцеву точки і складатиметься з будь-яких ізопроцесів. Зміну ентропії в складному процесі розраховують як суму змін ентропії в цих ізопроцесах.

Найбільш просто зміна ентропії розраховується для фазового перетворення, яке при $p = \text{const}$, відбувається при сталій температурі (див. гл. 6). Приймаючи, що теплота процесу – стала величина, після інтегрування рівняння (4.13) одержуємо:

$$\Delta S = \lambda/T, \quad (4.19)$$

де λ – теплота, а T – температура фазового перетворення.

Ентропія речовини при температурі T визначається інтегруванням рівняння (4.13) в межах від 0 до T К:

$$S_T^0 = \int_0^T \delta Q/T = \int_0^T C_p(T) dT/T = f(T) + C, \quad (4.20)$$

де $f(T)$ – первісна від підінтегральної функція; C – стала інтегрування;

$C_p(T)$ – функція, яка характеризує залежність теплоємності від температури.

За своїм фізичним змістом стала інтегрування C є значенням абсолютної ентропії речовини при 0 К.

Для того, щоб визначити S_T^0 речовини, треба, згідно з рівнянням (4.20), знати не тільки функцію $C_p(T)$ на всьому інтервалі $0 \dots T$ К, але і сталу інтегрування C , невизначеність якої не дає можливості проводити розрахунки S_T^0 на підставі лише одних термічних даних (теплоємності, теплові ефекти).

4.6. Третій закон термодинаміки

Вказана вище невизначеність константи інтегрування в рівнянні (4.20) усувається за допомогою **третього закону термодинаміки**, згідно з яким *абсолютна ентропія простих кристалічних тіл при 0 К дорівнює нулю (постулат Планка)*. Отже, згідно з третім законом термодинаміки стала інтегрування в рівнянні (4.20) дорівнює нулю.

Вказане твердження є одним із формулювань третього закону термодинаміки. Поряд з ним існують і інші його формулювання, пов'язані між собою і з першим формулюванням. Ось вони:

- при наближенні до температури абсолютного нуля теплоємності всіх тіл наближаються до нуля;

- абсолютний нуль температури недосяжний;

- вічний двигун третього роду, який працює при $T_2 = 0$ з $\eta_t = 1$, неможливий.

Справедливість цих положень доводиться наступним чином.

Згідно з рівняннями (5.14) $(\partial G/\partial T)_p = -S$ і (5.11) $G = H - TS$, які виводяться в главі 5, з урахуванням постулату Планка ($S = 0$ при $T = 0$), приходимо до висновку, що при наближенні до абсолютного нуля температури похідні $(\partial G/\partial T)_p$ і $(\partial H/\partial T)_p$ перестають залежати від температури, тобто G і H перетворюються у константи. А це, у свою чергу, означає, що з урахуванням співвідношення (3.23) $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ при $T \rightarrow 0$ теплоємність тіла також наближається до нуля, що, до речі, доводиться експериментально.

Далі, враховуючи те, що при $p = \text{const}$, згідно з рівнянням (3.15) $\delta Q = dH - Vdp$, $\delta Q = dH$, приходимо до висновку, що при $T \rightarrow 0$ і теплота процесу наближається до нуля, тобто охолодження тіла до $T = 0$ стає принципово неможливим. Інакше кажучи, абсолютний нуль температури недосяжний.

Нарешті, представивши рівняння (4.7) $\eta_t = (T_1 - T_2)/T_1$ у вигляді $\eta_t = 1 - T_2/T_1$ бачимо, що, оскільки T_2 не може дорівнювати нулю, величина η_t ніколи не зможе досягти одиниці.

Для газу, з урахуванням третього закону термодинаміки, функція $f(T)$ рівняння (4.20) має такий вигляд:

$$S_T^\alpha = \int_0^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} C_p^\alpha dT/T + \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}/T_{\alpha \rightarrow \beta} + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_{\text{пл}}} C_p^\beta dT/T +$$

$$+ \Delta H_{\text{пл}}/T_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_k} C_p^p dT/T + \Delta H_{\text{в}}/T_{\text{в}} + \int_{T_{\text{в}}}^T C_p^r dT/T, \quad (4.21)$$

де $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ і $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ – температура і теплота фазового перетворення $\alpha \rightarrow \beta$; $T_{\text{пл}}$ і $\Delta H_{\text{пл}}$, а також $T_{\text{в}}$ і $\Delta H_{\text{в}}$ – аналогічні величини для процесів плавлення і випаровування; C_p^a , C_p^β , C_p^p і C_p^r – ізобарні теплоємності речовини в твердих станах α і β , а також в рідкому і газоподібному станах.

4.7. Приклади

4.7.1. Камінь масою 1,2 кг падає з висоти 14 м на землю. Визначити викликану цим процесом зміну ентропії системи “камінь-земля”. Температура каменя і навколишнього середовища дорівнює 20 °С.

Розв’язання задачі почнемо з того, що під термодинамічною системою будемо вважати систему “камінь-земля”. При падінні каменя на землю внутрішня енергія системи зменшується за рахунок зменшення потенційної енергії положення каменя відносно поверхні землі. При ударі каменя об землю його потенційна енергія положення у вигляді теплоти передається до навколишнього середовища і частково поглинається землею. Якщо вважати, що теплота повністю віддається навколишньому середовищу, то вона буде від’ємною. Якщо ж припустити, що теплота поглинається землею, то вона буде додатною. Отже

$$\Delta S = \pm mgz/T = \pm 1,2 \cdot 9,81 \cdot 14 / 293 = \pm 0,562 \text{ Дж/К}$$

4.7.2. Розрахувати зміну ентропії при протіканні процесу 1-2 (рис. 4.13), якщо $T_1 = 300 \text{ К}$, $V_1 = 3 \text{ м}^3$, $T_2 = 200 \text{ К}$, $V_2 = 5 \text{ м}^3$. Газ ідеальний, кількість газу – 1 моль, $C_v = 21 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Розв’язання. Процес 1-2 (див. рис. 4.13) не є одним з ізопроесів і відноситься до складних. Величину ΔS_{12} можна розрахувати, розглядаючи замість

процесу 1-2 інший процес, наприклад, 1-1'-2, для якого, з огляду на те, що ентропія – функція стану, зміна ентропії буде такою ж, як і для процесу 1-2.

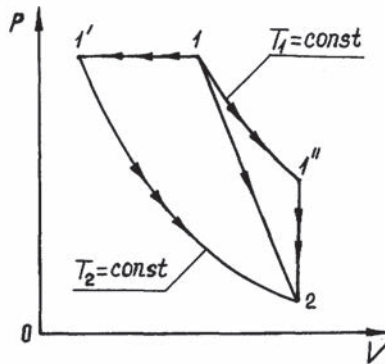


Рис. 4.13. Схема до задачі 4.8.2

Маємо:

$$\begin{aligned}\Delta S_{1-2} &= \Delta S_{1-1'-2} = \Delta S_{1-1'} + \Delta S_{1'-2} = C_p \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1') = \\ &= C_p \ln(T_2/T_1) + R \ln[V_2/(V_1 T_2/T_1)] = (21 + 8,3) \ln(200/300) + \\ &+ 8,314 \ln[5/(3 \cdot 200/300)] = -4,26 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}\end{aligned}$$

Аналогічно знаходимо ΔS для процесу 1-1''-2 (див. рис. 4.13):

$$\begin{aligned}\Delta S_{1-2} &= \Delta S_{1-1''} + \Delta S_{1''-2} = R \ln(V_2/V_1) + C_V \ln(T_2/T_1) = \\ &= 8,314 \ln(5/3) + 21 \ln(200/300) = -4,26 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.\end{aligned}$$

Як бачимо, одержані різними способами значення ΔS , як і очікувалось, співпадають.

4.8. Завдання

Розрахувати ΔS для процесу 1-2, скористувавшись даними із табл. 4.1. Газ ідеальний, кількість газу – один моль, $C_V = 21 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Таблиця 4.1

Дані до завдання 4.8

№ вар.	T_1 , К	V_1 , м ³	T_2 , К	V_2 , м ³
1	200	1	500	4
2	300	2	600	5
3	400	3	700	6
4	500	4	800	7
5	600	5	900	8
6	500	2	800	4
7	400	3	600	5
8	300	4	700	6
9	200	5	900	7
10	300	6	500	8
11	400	5	600	7
12	500	4	700	6
13	600	3	800	5
14	700	2	900	4
15	800	1	1000	3
16	700	2	1100	7
17	600	3	1000	8
18	500	4	900	9
19	400	5	800	10
20	300	6	700	11
21	400	5	800	10
22	500	4	900	9
23	600	3	1000	8
24	700	2	1100	7
25	800	1	1200	6

4.9. Запитання

1. В чому полягає недостатність першого закону термодинаміки?
2. Що представляє собою цикл Карно? Як визначається термічний к.к.д. циклу Карно?
3. Як, за Клаузіусом, приходять до поняття про ентропію? Уведіть поняття про ентропію аналітично на підставі першого закону термодинаміки.
4. В чому полягає фізичний зміст ентропії?
5. Як розраховується зміна ентропії в ізопроцесах і в складних процесах з ідеальними газами?
6. В чому полягає суть третього закону термодинаміки і як він використовується при визначенні абсолютних ентропій речовин?
7. Що називається холодильним коефіцієнтом? Від чого він залежить і в яких межах може змінюватись?

5. ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ФУНКЦІЇ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ

5.1. Характеристичні функції

Характеристичною функцією називається функція стану системи, за допомогою якої, а також її похідних можуть бути явно виражені всі термодинамічні властивості системи, а саме – основні параметри стану p , V і T , а також всі інші функції стану.

Як буде показано нижче, характеристичними функціями є внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , ізохорно-ізотермічний потенціал (вільна енергія Гельмгольца) F , ізобарно-ізотермічний потенціал (вільна енергія Гібса) G та інші.

Вид характеристичної функції змінюється у відповідності до вибору незалежних змінних. Так, наприклад, при незалежних змінних U і V , а також H і p характеристичною функцією є ентропія. Це можна довести за допомогою **основного співвідношення термодинаміки**, яке об'єднує в собі рівняння першого (3.14) і (3.15), а також вираз другого (4.14) законів термодинаміки:

$$TdS \geq dU + pdV, \quad (5.1)$$

або

$$TdS \geq dH - Vdp, \quad (5.2)$$

де знак “=” відповідає оборотним, а “>” – необоротним процесам.

Для оборотних процесів співвідношення (5.1) перетворюється в **термодинамічну тотожність**:

$$TdS = dU + \delta L \quad (5.3)$$

Поділивши на T записані для оборотних процесів співвідношення (5.1) і (5.2), одержуємо:

$$dS = (1/T)dU + (p/T)dV; \quad (5.4)$$

$$dS = (1/T)dH - (V/T)dp. \quad (5.5)$$

Порівнюючи ці рівняння з відомим із математики виразом повного диференціала функції двох змінних $z(x, y)$ $dz = (\partial z / \partial x)_y dx + (\partial z / \partial y)_x dy$, бачимо, що ентропію, дійсно, можна розглядати як функцію U і V або H і p і що, крім того, частинні похідні від ентропії по цих змінних пов'язані з відповідними параметрами стану системи наступними рівняннями:

$$(\partial S / \partial U)_V = (\partial S / \partial H)_p = 1/T; \quad (\partial S / \partial V)_U = p/T; \quad (\partial S / \partial p)_H = -V/T. \quad (5.6)$$

Отже, у відповідності з вищеведеним визначенням поняття про характеристичну функцію, ентропія при змінних U, V або H, p є такою функцією.

Із співвідношень (5.1) і (5.2), записаних для оборотних процесів у вигляді

$$dU = TdS - pdV; \quad (5.7)$$

$$dH = TdS + Vdp, \quad (5.8)$$

видно, що внутрішню енергію U і ентальпію H можна розглядати як характеристичні функції при незалежних змінних, відповідно S, V і S, p , а їх частинні похідні дозволяють знаходити основні параметри стану системи:

$$(\partial U / \partial S)_V = (\partial H / \partial S)_p = T; \quad (\partial U / \partial V)_S = -p; \quad (\partial H / \partial p)_S = V. \quad (5.9)$$

Уведемо до розгляду нові функції стану:

$$F = U - TS; \quad (5.10)$$

$$G = H - TS \quad (5.11)$$

Виразивши U і H із рівнянь (5.10) і (5.11) і записавши вирази повних диференціалів dU і dH , після підстановки результатів, відповідно, до співвідношень (5.1) і (5.2) і перетворень маємо:

$$dF \leq -SdT - pdV; \quad (5.12)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp. \quad (5.13)$$

Функція F одержала назву “ізохорно-ізотермічний потенціал”, або “вільна енергія Гельмгольца”, а функція G – “ізобарно-ізотермічний потенціал”, або “вільна енергія Гібса” чи просто “енергія Гібса”.

Аналізуючи співвідношення (5.12) і (5.13) аналогічно попереднім виразам для диференціалів ентропії, внутрішньої енергії та ентальпії, приходимо до висновку, що функції F і G теж є характеристичними при незалежних змінних, відповідно, T, V і T, p , що і обумовило їх назву.

Згідно з виразами (5.12) і (5.13), за допомогою частинних похідних від функцій F і G маємо можливість визначати параметри стану системи:

$$(\partial F / \partial T)_V = (\partial G / \partial T)_p = -S; (\partial F / \partial V)_T = -p; (\partial G / \partial p)_T = V. \quad (5.14)$$

Співвідношення (5.9) і (5.14) характеризують фізичний зміст абсолютної температури, тиску, об'єму і ентропії. Всі вони широко використовуються в загальній і прикладній термодинаміці.

Додаткові співвідношення між частинними похідними від характеристичних функцій знайдемо, якщо до виразів (5.4), (5.7), (5.8), (5.12) і (5.13) застосуємо відоме з математики положення про те, що змішана похідна другого порядку від функції $z = f(x, y)$ не залежить від послідовності диференціювання: $\partial^2 z / (\partial x \partial y) = \partial^2 z / (\partial y \partial x)$. Це дає такі рівняння:

$$[\partial(1/T)/\partial V]_U = [\partial(p/T)/\partial U]_V; \quad (5.15)$$

$$(\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial S)_V; \quad (5.16)$$

$$(\partial T / \partial p)_S = (\partial V / \partial S)_p; \quad (5.17)$$

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V; \quad (5.18)$$

$$(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p. \quad (5.19)$$

5.2. Термодинамічні потенціали

Термодинамічним потенціалом називається характеристична функція, зміна якої за певних умов може характеризувати напрям самодовільного процесу в системі.

В термодинаміці в якості термодинамічних потенціалів розглядають функції U , H , S , F і G .

Якщо вирази (5.4) і (5.5) записати для оборотних і необоротних процесів і прийняти, що $U = \text{const}$ і $V = \text{const}$ (або $H = \text{const}$ і $p = \text{const}$), що відповідає ізольованій системі, то одержимо

$$dS \geq 0, \quad (5.20)$$

звідки видно, що ентропія є термодинамічним потенціалом для ізолюваних систем, при протіканні в яких оборотних (рівноважних) процесів $dS=0$, тобто ентропія не змінюється, а при протіканні самодовільних процесів, як це вже відмічалось раніше (див. п. 4.4), ентропія збільшується, наближаючись до свого максимального значення при рівновазі:

$$dS=0; d^2S<0. \quad (5.21)$$

Згідно з формулою (5.1) при незалежних змінних S і V термодинамічним потенціалом є внутрішня енергія U (**ізохорно-ізоентропійний потенціал**).

При незалежних змінних S і p термодинамічним потенціалом (див. формулу (5.2)) є ентальпія H (**ізобарно-ізоентропійний потенціал**).

У випадку, коли незалежними змінними є параметри T і V , (див. формулу (5.12)) термодинамічним потенціалом виступає характеристична функція $F = U - TS$, яка називається, як зазначено вище, **ізохорно-ізотермічним потенціалом**.

Нарешті, при незалежних змінних T і p , у відповідності до виразу (5.13), термодинамічним потенціалом є характеристична функція $G = H - TS$, яка, згідно з попереднім, одержала назву **ізобарно-ізотермічного потенціалу**.

В теорії процесів ливарного виробництва та інших галузей народного господарства (металургії, хімічної технології тощо) найчастіше використовуються термодинамічні потенціали F і особливо G , тому що переважна більшість процесів в зазначених галузях є ізохорно-ізотермічними або (частіше) – ізобарно-ізотермічними. Так, наприклад, фізико-хімічні процеси в окремих зонах робочого простору вагранки з достатньою точністю можна вважати ізобарно-ізотермічними, тому що робочий простір даної печі вільно сполучається з атмосферою, тиск якої $p_{\text{атм}} \approx \text{const}$, а в кожній зоні вагранки в процесі її роботи встановлюється певна температура, яку теж можна вважати незмінною.

Згідно із співвідношеннями (5.12) і (5.13), для ізохорно-ізотермічних процесів, коли $dV = dT = 0$,

$$dF \leq 0, \quad (5.22)$$

а для ізобарно-ізотермічних процесів, тобто при $dp = dT = 0$

$$dG \leq 0. \quad (5.23)$$

Отже, в системах, що знаходяться при сталих температурі і об'ємі, самодовільно можуть протікати тільки ті процеси, які супроводжуються зменшенням F , причому межею їх протікання, тобто **умовою рівноваги**, є досягнення деякого мінімального для даних умов значення функції F , коли

$$\left. \begin{aligned} dF &= 0; \\ d^2 F &> 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.24)$$

В системах же, що знаходяться при сталих температурі і тиску, самодовільно можуть протікати лише процеси, які супроводжуються зменшенням G , причому межею їх протікання, тобто **умовою рівноваги**, є досягнення деякого мінімального для даних умов значення функції G , коли

$$\left. \begin{aligned} dG &= 0; \\ d^2 G &> 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.25)$$

Все це не означає, що процеси не можуть йти в напрямку зростання G при $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$. Але для протікання таких несамодовільних процесів необхідне виконання роботи зовнішніми силами, наприклад, при електролізі або електричному розряді в газах.

Можливість самодовільного ходу процесу і стан рівноваги в системах, що знаходяться при інших умовах, визначаються зміною інших термодинамічних величин, наприклад, U – при $S = \text{const}$ і $V = \text{const}$, H – при $S = \text{const}$ і $p = \text{const}$.

Розглянуті функціональні зв'язки між параметрами стану системи можна легко запам'ятати, якщо скористатись відомим мнемонічним правилом, згідно з яким величини, розташовані на спільній прямій (рис. 5.1) схеми зв'язку між параметрами, функціонально пов'язані між собою. Як видно з рис. 5.1, U є функцією незалежних параметрів S і V , H – S і p і т. ін., у повній відповідності до виразів (5.7), (5.8), (5.12) і (5.13).

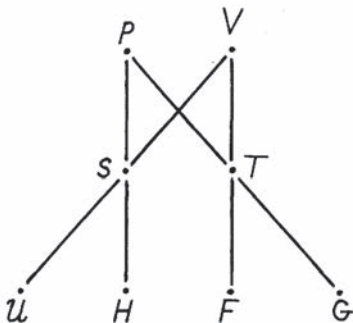


Рис. 5.1. Схема зв'язку між параметрами стану

Зауважимо, що кожна функція стану, присутня на рис. 5.1, може бути характеристичною, а також може слугувати термодинамічним потенціалом при відповідній парі незалежних змінних величин.

Згідно із співвідношенням (5.25), якщо в системі при $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ протікає самодовільний процес, то функція G зменшується, а при протіканні оборотного рівноважного процесу ця функція не змінюється ($dG=0$). Не змінюватиметься параметр G , згідно з умовою (5.25), і в стані рівноваги.

Для визначення напрямку самодовільного процесу в системі при $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ треба для цих умов розрахувати зміну функції G . Якщо виявиться, що $\Delta G < 0$, то процес буде йти в прямому напрямку (тобто вправо), при

$\Delta G > 0$ процес піде в зворотному напрямку (тобто вліво), при $\Delta G = 0$ матиме місце рівновага.

Приклади розрахунку зміни функції G для систем, де можливі хімічні перетворення, і використання знаку величини ΔG для визначення напрямку реакції при заданих умовах наведені в розділі Б, присвяченому хімічній термодинаміці та кінетиці.

5.3. Рівняння Гібса-Гельмгольца

Підставивши в рівняння (5.10) і (5.11) замість ентропії похідні, яким вона дорівнює згідно з виразами (5.14), одержуємо:

$$F = U + T(\partial F / \partial T)_V; \quad (5.26)$$

$$G = H + T(\partial G / \partial T)_p. \quad (5.27)$$

Записавши рівняння (5.26) і (5.27) для початкового і кінцевого станів системи і віднявши перші від других, одержуємо вирази для зміни цих функцій внаслідок протікання процесу:

$$\Delta F = \Delta U + T[\partial(\Delta F) / \partial T]_V. \quad (5.28)$$

$$\Delta G = \Delta H + T[\partial(\Delta G) / \partial T]_p. \quad (5.29)$$

Рівняння (5.26) – (5.29) називаються **рівняннями Гібса-Гельмгольца**. Вони характеризують залежність від температури параметрів F і G термодинамічної системи, а також зміну цих функцій в результаті термодинамічного процесу.

5.4. Запитання

1. Що називається характеристичною функцією? Наведіть приклади характеристичних функцій.
2. Як можна довести, що функції U , H , S , F і G є характеристичними?
3. Що називається термодинамічним потенціалом?
4. Який термодинамічний потенціал і чому найчастіше використовується при аналізі процесів ливарного виробництва, інших галузей народного господарства?
5. Як можна довести, що при сталих p і T функція G є критерієм спрямованості необоротного процесу і як цим критерієм користуються на практиці?
6. Яке існує мнемонічне правило для визначення функціонального взаємозв'язку між параметрами стану системи?
7. Що характеризують і як виводяться рівняння Гібса-Гельмгольца?

6. ЗАГАЛЬНА ТЕОРІЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

6.1. Характеристика рівноважної системи

В доповнення до загальної характеристики рівноважної системи (див. п. 1.2), розглянемо деякі додаткові аспекти, що стосуються даного питання.

Існують різні види рівноважних станів. Найважливішим з них є **стійкий рівноважний стан**, при якому будь-які стани, суміжні з ним, є менш стійкими, і перехід до них із стану стійкої рівноваги завжди пов'язаний з необхідністю витрати роботи зовні.

Статистична механіка показує, що рівноважний стан, до якого згідно з другим законом термодинаміки прагне будь-яка термодинамічна система, є станом найбільш ймовірним в даних умовах в порівнянні з будь-яким суміжним з ним станом.

З фізичної точки зору стійка рівновага є **динамічною**. Це означає, що рівновага встановлюється не тому, що процес відсутній або припиняється, а внаслідок протікання його одночасно в двох протилежних напрямках з однаковою швидкістю. Саме рівність швидкостей прямого і зворотного процесів є причиною незмінності параметрів стану системи (при незмінності зовнішніх умов). Так, наприклад, в рівноважній системі, в якій можлива хімічна реакція, швидкості прямої і зворотної реакцій однакові.

Слід зазначити, що ступінь стійкості станів рівноваги може бути різною, у відповідності до рівня положення мінімуму на кривій зміни функції стану по ходу процесу (рис. 6.1). Стан, якому відповідає більш низький рівень мінімуму (точка A'''), буде термодинамічно більш стійким у порівнянні із станами, яким відповідають більш високі положення мінімуму (точки A' і A''). Тому стан A''' є найбільш стійким для даних умов існування системи і називається **стабільним**. Стани ж A' і A'' з порівняно малою термодинамічною стійкістю, називаються **метастабільними**. Приклади таких станів – стани пересиченого розчину, переохолодженої рідини, цементиту при кімнатній температурі, чистого заліза в присутності кисню при низьких температурах тощо.

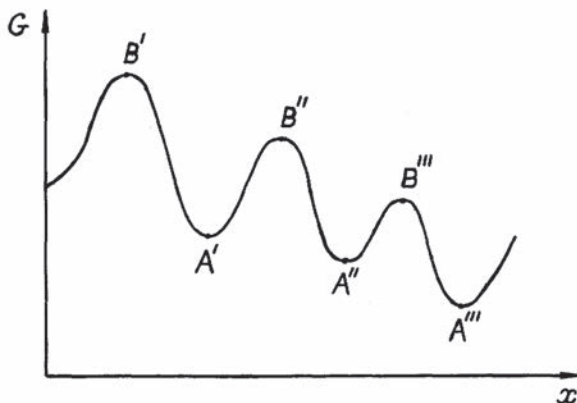


Рис. 6.1. Зміна енергії Гібса в довільному процесі

Можливість тривалого збереження системи в метастабільному стані, який є відносно менш стійким, обумовлюється тим, що фактори кінетичного характеру заважають переходу системи до більш стійкого стану (див. гл 14).

6.2. Хімічний потенціал. Загальні умови рівноваги

Розглянемо багатокомпонентну і багатозфазну систему, в якій можлива зміна маси тієї чи іншої її складової за рахунок, наприклад, перерозподілу компонентів між фазами або внаслідок хімічних перетворень. Будемо вважати, що кожний компонент присутній в усіх фазах системи.

Будь-яка функція стану цієї системи, наприклад, вільна енергія G , буде залежати не тільки від відповідних параметрів стану p і T , але і від числа молів кожного компонента в кожній фазі. Для будь-якої багатокомпонентної гомогенної системи або якоїсь фази гетерогенної системи матимемо:

$$G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k), \quad (6.1)$$

де $n_1, n_2, \dots, n_k$ – числа молів 1-го, 2-го, ..., k -го компонентів.

Повний диференціал функції (6.1) має такий вигляд:

$$\partial G = \left(\partial G / \partial p\right)_{T, n_i} dp + \left(\partial G / \partial T\right)_{p, n_i} dT + \left(\partial G / \partial n_1\right)_{p, T, n_i (i \neq 1)} dn_1 + \\ + \left(\partial G / \partial n_2\right)_{p, T, n_i (i \neq 2)} dn_2 + \dots + \left(\partial G / \partial n_k\right)_{p, T, n_i (i \neq k)} dn_k \quad (6.2)$$

В рівнянні (6.2) частинні похідні $\left(\partial G / \partial n_i\right)_{p, T}$ називаються **хімічними потенціалами** відповідного компонента. Вони позначаються грецькою буквою μ з відповідним індексом знизу: $\mu_1 = \left(\partial G / \partial n_1\right)_{p, T, n_i (i \neq 1)}$ – хімічний потенціал першого компонента, $\mu_2 = \left(\partial G / \partial n_2\right)_{p, T, n_i (i \neq 2)}$ – хімічний потенціал другого компонента і т. ін.

Хімічний потенціал – це інтенсивна величина, добуток якої на зміну числа молів відповідного компонента характеризує так звану **хімічну роботу**, яка виконується при зміні кількості молів даного компонента в тій чи іншій фазі системи.

Подібно до того, як, наприклад, робота розширення визначається у вигляді добутку інтенсивної величини – тиску на зміну екстенсивної величини – об'єму, так і хімічна робота визначається як добуток інтенсивної величини – хімічного потенціалу на зміну екстенсивної величини – числа молів компонента.

Рівняння (6.2) у скороченому вигляді, з урахуванням співвідношень (5.14) і вказаних позначень хімічного потенціалу, можна записати так:

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (6.3)$$

Аналогічно, використовуючи інші термодинамічні потенціали і відповідні їм пари незалежних змінних, одержимо:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i; \quad (6.4)$$

$$d\mathbf{H} = Td\mathbf{S} + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ; \quad (6.5)$$

$$d\mathbf{F} = -\mathbf{S}dT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \quad (6.6)$$

Якщо розглядати одні і ті ж масообмінні процеси в одній і тій же системі при різних умовах її ізоляції ($\mathbf{S} = \text{const}$, $V = \text{const}$; $\mathbf{S} = \text{const}$, $p = \text{const}$ і т. ін.), то, очевидно, хімічна робота, яка виконується при протіканні цих процесів буде одна і та ж величина. Тому в рівняннях (6.3) – (6.6) останні доданки, представлені у вигляді сум добутків хімічних потенціалів на зміни чисел молів компонентів, будуть однаковими, бо ці суми і характеризують виконану хімічну роботу. А це означає, у свою чергу, що хімічні потенціали одного і того ж компонента, утворені за допомогою різних характеристичних функцій, однакові, тобто

$$\begin{aligned} \mu_i &= (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j(j \neq i)} = (\partial H / \partial n_i)_{S, p, n_j(j \neq i)} = \\ &= (\partial F / \partial n_i)_{V, T, n_j(j \neq i)} = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_j(j \neq i)} \end{aligned} \quad (6.7)$$

На практиці, як вже зазначалось, найчастіше використовуються в якості незалежних змінних параметрів тиск і температура, тому найбільш застосовуваним є останній вираз, згідно з яким хімічний потенціал є парціальним мольним значенням ізобарно-ізотермічного потенціалу. Він залежить від тиску, температури і хімічного складу системи, але не залежить від її маси.

Вирази (6.3) – (6.6) відносяться до оборотних процесів, що відбуваються в системі, хімічний склад і маса якої можуть змінюватись і на яку не діють інші сили, крім рівномірно розподіленого зовнішнього тиску.

Якщо вказані процеси протікають при сталих значеннях відповідних пар змінних (наприклад, при $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ – при використанні енергії Гібса G), то, з урахуванням термодинамічної умови протікання оборотного процесу і умови рівноваги $dG = 0$, для цих випадків матимемо

$$\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0. \quad (6.8)$$

Якщо при $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ в системі протікає самодовільний процес, то, згідно з умовою для нього $dG < 0$, сума $\sum \mu_i dn_i$ повинна зменшуватись:

$$\sum_{i=1}^k \mu_i dn_i < 0. \quad (6.9)$$

Це означає, що в складній нерівноважній системі, наприклад, при $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ самодовільно будуть йти масообмінні процеси в напрямку зменшення енергії Гібса шляхом вирівнювання хімічних потенціалів всіх компонентів в усіх фазах. При цьому компоненти будуть переходити із фаз, де їх хімічні потенціали більші, до фаз, в яких хімічні потенціали компонентів менші. Рівновага настане тоді, коли хімічний потенціал кожного компонента в усіх фазах системи буде однаковим, а енергія Гібса системи буде мінімальною.

Вирази (6.1) – (6.6) відносяться до гомогенної системи або до якоїсь фази гетерогенної системи. Термодинамічні потенціали останньої дорівнюють сумах відповідних функцій для всіх її гомогенних частин (фаз). Так, наприклад, енергія Гібса багатофазної системи буде виражатись наступним рівнянням:

$$G = \sum_{i=1}^f G_i, \quad (6.10)$$

де f – число фаз в системі.

Якщо в системі температура і тиск – сталі величини, то це ще не означає, що в ній настигла рівновага. Для цього треба також, щоб хімічний потенціал будь-якого компонента в усіх фазах був однаковим, бо в протилежному випадку, як зазначено вище, компоненти будуть переходити в ті фази, де їх хімічні потенціали менші.

Отже, виражаючи хімічні потенціали компонентів за допомогою енергії Гібса, одержуємо такі загальні умови рівноваги в складній системі:

$$\left. \begin{array}{l} p = \text{const}; T = \text{const} \\ \mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^f \\ \mu_2^I = \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^f \\ \dots\dots\dots \\ \mu_k^I = \mu_k^{II} = \dots = \mu_k^f \end{array} \right\} \quad (6.11)$$

У співвідношеннях (6.11) нижні індекси при хімічних потенціалах означають номери компонентів, а верхні – номери фаз.

6.3. Правило фаз Гібса

Під **правилом фаз Гібса** (1876 р.) розуміють рівняння, яке пов'язує між собою число термодинамічних ступенів свободи C , число компонентів k , число зовнішніх факторів n і число фаз в рівноважній системі f .

Числом термодинамічних ступенів свободи C називається число параметрів стану системи (T , p , концентрації компонентів), які треба визначити, щоб повністю схарактеризувати рівноважний стан системи.

Або, інакше кажучи, C є кількість параметрів стану, які можна змінювати в певних межах, не змінюючи числа фаз в системі.

Під компонентами системи, в якій відсутні хімічні перетворення, розуміють хімічні речовини, з яких побудована система.

Якщо в системі можливі хімічні перетворення, то k дорівнює кількості компонентів мінус кількість рівнянь хімічних реакцій, які пов'язують між собою компоненти. При цьому k називається **числом незалежних компонентів**.

Під **зовнішніми факторами** здебільшого розуміють температуру і тиск, хоча, взагалі, крім цих факторів, на стан рівноваги системи можуть впливати і інші зовнішні фактори, такі як, наприклад, напруженість зовнішнього магнітного поля.

Таким чином, найбільш часто $n = 2$ (T, p). Іноді розглядають рівновагу системи при, наприклад, $p = \text{const}$. Тоді $n = 1$.

Поняття про фазу і компонент дані в п. 1.2.

З вищенаведених формулювань поняття про число термодинамічних ступенів свободи випливає така рівність:

$$C = P - U, \quad (6.12)$$

де P – число змінних величин, які впливають на стан рівноваги системи; U – число рівнянь, що пов'язують між собою вказані змінні величини.

P дорівнює кількості зовнішніх факторів n плюс кількість незалежних концентрацій компонентів. Для кожної фази треба знати $k-1$ концентрацію, тому що концентрація останнього компонента визначається як різниця між, наприклад, 100 (якщо концентрація виражається у відсотках за масою) і сумою концентрацій решти компонентів. Оскільки загальне число фаз дорівнює f , то загальна кількість концентрацій становитиме $f(k-1)$. Отже

$$P = f(k-1) + n \quad (6.13)$$

Величина U визначається кількістю рівнянь в співвідношеннях (6.11), які пов'язують між собою хімічні потенціали. В одному рядку кількість таких

рівнянь становить $f-1$, а загальна кількість рядків дорівнює числу компонентів k . Отже,

$$Y = k(f-1) \quad (6.14)$$

Після підстановки (6.13) і (6.14) до (6.12), розкриття дужок і приведення подібних маємо остаточно:

$$C = k + n - f. \quad (6.15)$$

Рівняння (6.15) і є математичним формулюванням **правила фаз Гібса**.

Якщо $C = 0$, система називається **нонваріантною**, або **безваріантною**, при $C = 1$ – **моноваріантною**, або **одноваріантною**, при $C = 2$ – **біваріантною**, або **двоваріантною** і т. ін.

За допомогою правила фаз Гібса можна розв'язувати такі задачі.

По-перше, визначати найбільше число фаз в даній системі при рівновазі.

З рівняння (6.15) видно, що число фаз буде максимальним, коли $C = 0$, звідки

$$f_{\max} = k + n \quad (6.16)$$

Так, наприклад, в однокомпонентній системі, яка складається з H_2O , максимальна кількість фаз $f_{\max} = k + n = 1 + 2 = 3$ (лід, вода і водяна пара), які можуть бути присутніми одночасно в рівноважній системі тільки за умов, що відповідають потрійній точці, при конкретних значеннях p і T : $p = 610,4$ Па, $T = 273,16$ К.

По-друге, правило фаз надає можливість встановлювати загальний характер зв'язку між параметрами стану системи, в якій можливе хімічне перетворення.

Нехай, наприклад, в рівноважній системі знаходяться компоненти, між якими можлива така хімічна реакція:



Кількість незалежних компонентів тут дорівнює двом (три речовини – C , CO_2 і CO мінус одне рівняння вказаної хімічної реакції), $n = 2$ (p і T), $f = 2$ (одна тверда фаза – $C_{\text{тв}}$, друга – газова: $\text{CO}_2 + \text{CO}$).

Таким чином,

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

Згідно з цим результатом система біваріантна. Це означає, що для визначення стану системи треба вказати два якихось фактори з трьох (температура T , а також рівноважні парціальні тиски p_{CO} і p_{CO_2}). Дійсно, як буде показано нижче, для даної реакції константа рівноваги є функцією температури:

$$K_p = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2} = f(T),$$

і щоб знайти, наприклад, p_{CO} , достатньо знати температуру і p_{CO_2} .

По-третє, правило фаз допомагає аналізувати різні фазові перетворення речовин, наприклад, поліморфні перетворення.

Будемо вважати, що поліморфне перетворення відбувається при $p = \text{const}$. При температурі цього перетворення в рівновазі будуть знаходитись дві фази. Отже, в даному випадку $k = 1$, $f = 2$, $n = 1$ (тільки температура, а $p = \text{const}$) і згідно з правилом фаз $C = k + n - f = 1 + 1 - 2 = 0$. Це означає, що система буде нонваріантною і що рівновага можлива тільки при одній-єдиній температурі, при якій на кривій охолодження буде спостерігатись горизонтальна ділянка.

Правило фаз широко використовується при побудові діаграм стану різних систем.

6.4. Принцип Потилицина–Ле-Шательє–Брауна

Даний принцип характеризує реагування рівноважної системи на зміну параметрів, які можуть впливати на її стан рівноваги. Він одержав назву **принципа зміщення рівноваги, або принципа Потилицина–Ле-Шательє–Брауна** на честь вчених, які відкрили його незалежно один від одного, відповідно, у 1880, 1885 і 1886 роках.

Формулюється цей принцип так:

Якщо на рівноважну систему вчинена зовнішня дія у вигляді зміни якої-небудь із умов, що визначають положення рівноваги, то рівновага в системі змінюється в напрямку ослаблення цієї дії.

Більш коротке формулювання:

На будь-яку дію рівноважна система відповідає протидією.

З принципа Потилицина–Ле-Шательє–Брауна випливають **три сліdstва**, які мають велике практичне значення:

1. *При нагріванні в системі повинен йти ендотермічний процес, який супроводжується поглинанням теплоти, а при охолодженні – екзотермічний, тобто процес, при якому теплота виділяється.*

2. *При збільшенні тиску в системі, якщо це можливо, повинен йти процес, який супроводжується зменшенням числа газоподібних молекул, бо саме при цьому в системі при сталому об'ємі буде зменшуватись тиск. І навпаки, при зменшенні тиску в системі має проходити процес, що супроводжується збільшенням числа газоподібних молекул, бо саме це буде сприяти деякому збільшенню тиску.*

Слід зауважити, що система може відреагувати на зміну тиску лише в тому випадку, коли в ній є можливим протікання процесу (наприклад, хімічної реакції), що супроводжується зміною числа газоподібних молекул.

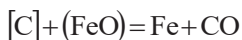
3. Якщо зовнішня дія на рівноважну систему полягає в тому, що збільшилась або зменшилась активна концентрація того чи іншого реагента, то в системі повинен пройти процес, який буде супроводжуватись, відповідно, зменшенням або збільшенням активної концентрації даного реагента.

Розглянемо, наприклад, рівновагу реакції $\text{CH}_{4,\text{г}} = \text{C}_{\text{тв}} + 2\text{H}_{2,\text{г}}$. Ця реакція, як і всі реакції дисоціації, ендотермічна, зворотня ж реакція, як і всі реакції асоціації – екзотермічна.

Згідно з першим слідством із принципу Потилицина–Ле-Шательє–Брауна, при нагріванні рівновага даної реакції повинна зміщуватись вправо, а при охолодженні – вліво. Іншими словами, нагрівання буде сприяти дисоціації метану, а охолодження – зворотному процесу асоціації вуглецю і водню з утворенням метану, що й підтверджується практикою.

Подивимось тепер, чи буде впливати на зміщення рівноваги даної реакції зміна загального тиску. В рівнянні нашої реакції зліва стоїть одна газоподібна молекула, а праворуч – дві, отже в нашому випадку зміна загального тиску повинна сприяти зміщенню рівноваги. Якщо тиск зменшувати, то згідно з другим слідством із принципу Потилицина–Ле-Шательє–Брауна рівновага буде зміщуватись вправо. Бо саме при цьому загальна кількість газоподібних молекул в системі буде збільшуватись, що і призведе до підвищення тиску в системі. При підвищенні ж загального тиску система, намагаючись послабити зовнішню дію, відповість зміщенням рівноваги вліво, бо саме при цьому кількість газоподібних молекул буде зменшуватись, що і призведе до зменшення тиску в системі.

Аналогічно аналізують вплив зміни активної концентрації якогось реагента на зміщення рівноваги. Нехай, наприклад, має місце хімічна рівновага між розчиненим в рідкому залізі вуглецем і розчиненим в рідкому шлаку окисом заліза згідно з реакцією:



Якщо підвищити активну концентрацію FeO в шлаку тим чи іншим шляхом (продувка сталеплавильної ванни киснем, завантаження в піч залізної руди або окалини, присадка в кислий шлак вапна), то система, намагаючись послабити цю зовнішню дію, відповість зміщенням рівноваги вправо, тобто в напрямку зменшення активної концентрації оксиду заліза (II) в шлаку. Цей висновок повністю підтверджується практикою сталеплавильного виробництва, коли саме вказаними способами прискорюють окислення вуглецю, що знаходиться в металі.

6.5. Завдання

Застосувати правило фаз Гібса і принцип Потилицина–Лешательє–Брауна до процесів, указаних у табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Умови до завдання 6.5

№ вар.	Реакція	№ вар.	Реакція
1.	$\text{CaCO}_{3,\text{T}} = \text{CaO}_{\text{T}} + \text{CO}_{2,\text{r}}$	14.	$\text{NiO}_{\text{T}} + \text{C}_{\text{T}} = \text{Ni}_{\text{T}} + \text{CO}_{\text{r}}$
2.	$\text{C}_{\text{T}} + 0,5\text{O}_{2,\text{r}} = \text{CO}_{\text{r}}$	15.	$\text{CoO} + \text{C} = \text{Co}_{\text{T}} + \text{CO}_{\text{r}}$
3.	$\text{C}_{\text{T}} + \text{O}_{2,\text{r}} = \text{CO}_{2,\text{r}}$	16.	$[\text{C}] + [\text{O}] = \text{CO}_{\text{r}}$
4.	$\text{CO}_{\text{r}} + 0,5\text{O}_{2,\text{r}} = \text{CO}_{2,\text{r}}$	17.	$[\text{Mn}] + (\text{FeO}) = (\text{MnO}) + \text{Fe}_{\text{p}}$
5.	$\text{C}_{\text{T}} + \text{CO}_{2,\text{r}} = 2\text{CO}_{\text{r}}$	18.	$(\text{NiO}) + \text{Fe}_{\text{p}} = \text{Ni}_{\text{p}} + (\text{FeO})$
6.	$\text{FeO}_{\text{T}} + \text{C}_{\text{T}} = \text{Fe}_{\text{T}} + \text{CO}_{\text{r}}$	19.	$\text{MgCO}_{3,\text{T}} = \text{MgO}_{\text{T}} + \text{CO}_{2,\text{r}}$
7.	$\text{MnO}_{\text{T}} + \text{C}_{\text{T}} = \text{Mn}_{\text{T}} + \text{CO}_{\text{r}}$	20.	$\text{FeCO}_{3,\text{r}} = \text{FeO}_{\text{T}} + \text{CO}_{2,\text{r}}$
8.	$\text{Cr}_2\text{O}_{3,\text{T}} + 3\text{C}_{\text{T}} = 2\text{Cr}_{\text{T}} + 3\text{CO}_{\text{T}}$	21.	$\text{MnCO}_{3,\text{T}} = \text{MnO}_{\text{T}} + \text{CO}_{2,\text{r}}$
9.	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}_{\text{T}} = 2\text{Al}_{\text{p}} + 3\text{CO}_{\text{r}}$	22.	$\text{Fe}_{\text{T}} + 0,5\text{O}_{2,\text{r}} = \text{FeO}_{\text{T}}$
10.	$\text{FeO}_{\text{T}} + \text{CO}_{\text{r}} = \text{Fe}_{\text{T}} + \text{CO}_{2,\text{r}}$	23.	$2\text{Fe}_{\text{T}} + 1,5\text{O}_{2,\text{r}} = \text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{r}}$
11.	$\text{MnO}_{\text{T}} + \text{CO}_{\text{r}} = \text{Mn}_{\text{T}} + \text{CO}_{2,\text{r}}$	24.	$\text{Fe}_3\text{O}_{4,\text{T}} = 3\text{Fe}_{\text{T}} + 2\text{O}_{2,\text{r}}$
12.	$\text{NiO}_{\text{T}} + \text{CO}_{\text{r}} = \text{Ni}_{\text{T}} + \text{CO}_{2,\text{r}}$	25.	$\text{Mn}_{\text{T}} + 0,5\text{O}_{2,\text{r}} = \text{MnO}_{\text{T}}$
13.	$\text{CoO}_{\text{T}} + \text{CO}_{\text{r}} = \text{Co}_{\text{r}} + \text{CO}_{2,\text{r}}$		

6.6. Запитання

1. Яка система називається рівноважною?
2. Що таке рівновага стійка і нестійка?
3. У чому полягає динамізм стійкої рівноваги?
4. Що називається метастабільною рівновагою?
5. Як записується повний диференціал тієї чи іншої функції стану системи?
6. Що називається хімічним потенціалом компонента?
7. Як записується математичне формулювання умов рівноваги в багатокомпонентній і багатофазній системі?
8. Як виводиться правило фаз Гібса?
9. Які задачі можна розв'язувати за допомогою правила фаз Гібса?
10. Що представляє собою принцип Потилицина–Ле-Шательє–Брауна?
11. Які сліdstва впливають із принципа Потилицина–Ле-Шательє–Брауна і як ними користуються практично?

РОЗДІЛ Б. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

7. ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРШОГО І ДРУГОГО ЗАКОНІВ ТЕРМОДИНАМІКИ ДО АНАЛІЗУ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

7.1. Тепловий ефект хімічної реакції

7.1.1. Теплові ефекти реакцій і їх знаки. 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”, розглянутому в п.3.3.

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.

Далі ми будемо дотримуватись термодинамічної системи знаків.

Розглянемо спочатку теплові ефекти реакцій, що йдуть в системах із сталою температурою 25 °С, або 298 К.

7.1.2. Теплові ефекти при сталому об'ємі і сталому тиску, зв'язок між ними. Розрізняють теплові ефекти при сталому об'ємі і теплові ефекти при сталому тиску.

Згідно з рівнянням (3.14), якщо $V = \text{const}$, то $dV = 0$ і

$$\delta Q_V = dU, \quad (7.1)$$

або для скінченного процесу

$$Q_V = \Delta U \quad (7.2)$$

Таким чином, згідно з виразами (7.1) і (7.2), *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.

Аналогічно попередньому із рівняння (3.15) знаходимо, що *тепловий ефект реакції, яка відбувається в системі при сталому тиску, коли $p = \text{const}$ і $dp = 0$, дорівнює зміні ентальпії:*

$$\delta Q_p = dH; \quad (7.3)$$

$$Q_p = \Delta H \quad (7.4)$$

Зв'язок між тепловими ефектами при сталому об'ємі і сталому тиску можна знайти, якщо рівняння (3.2) $H = U + pV$ продиференціювати при сталій температурі:

$$dH = dU + d(pV) \quad (7.5)$$

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

Проінтегрувавши (7.5) від початкового стану 1 до кінцевого стану 2, одержимо:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV), \quad (7.6)$$

де

$$\Delta H = H_2 - H_1; \quad (7.7)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1; \quad (7.8)$$

$$\Delta(pV) = p_2V_2 - p_1V_1. \quad (7.9)$$

Якщо кількість газоподібних реагентів у початковому стані n_1 , а в кінцевому стані n_2 , то, застосувавши до обох станів рівняння Менделєєва-Клапейрона (2.15) $pV = nRT$, одержимо:

$$\Delta(pV) = \Delta nRT, \quad (7.10)$$

де $\Delta n = n_2 - n_1$.

Підставивши (7.10) у (7.6), одержимо:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (7.11)$$

Таким чином, згідно з формулою (7.11), 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, $\Delta H < \Delta U$.

Приклад. Визначити ΔU реакції $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ при 900°C , якщо ΔH її при цій температурі дорівнює $178,2$ кДж/моль.

Розв'язання. В даному випадку $\Delta n = 1 - 0 = 1$, і, згідно з рівнянням (7.11), $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = 178,2 - 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} (900 + 273,15) = 168,4$ кДж/моль.

7.1.3. Закон Геса. Згідно з рівняннями (7.1)...(7.4), *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.*

Вказане твердження відображає закон Геса, відкритий експериментально у 1836 році і опублікований у 1840 р. петербурзьким академіком Г.І.Гесом і названий його ім'ям. Цей закон лежить в основі **термохімії** – науки про теплові ефекти фізико-хімічних перетворень.

7.1.4. Розрахунок теплових ефектів реакцій по теплотах утворення реагентів. *Теплотою (ентальпією) утворення реагента називається тепловий ефект реакції утворення моля даного реагента з простих речовин.* Так, наприклад, теплота (ентальпія) утворення H_2O є тепловим ефектом реакції $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$; теплота утворення CaCO_3 – це тепловий ефект реакції $\text{Ca} + \text{C} + 1,5\text{O}_2 = \text{CaCO}_3$ і т.ін.

Теплоти утворення майже всіх речовин наводяться у довідниках з термодинамічних властивостей речовин [17,18,19]. Значення теплоти утворення

багатьох речовин при температурі 298 К наведені у додатку 1 даного навчального посібника.

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.7.1) при деякій температурі $T = \text{const}$.

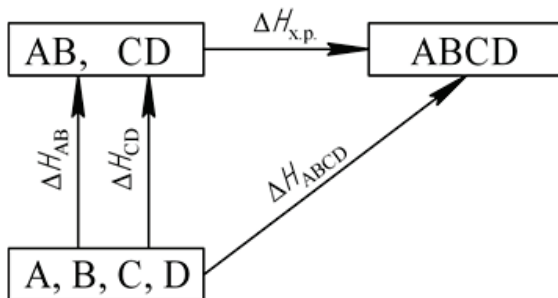


Рис. 7.1. Схема утворення складної речовини з простих

Згідно з рис.7.1, 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:

$$\Delta H_{\text{ABCD}} = \Delta H_{\text{AB}} + \Delta H_{\text{CD}} + \Delta H_{\text{x.p.}},$$

звідки для реакції $\text{AB} + \text{CD} = \text{ABCD}$

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

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

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{\text{кін.}} - \sum \Delta H_{\text{поч.}} \quad (7.12)$$

Приклад. Знайти тепловий ефект реакції газифікації твердого вуглецю

$\text{C}_{\text{тв}} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ при 298 К, якщо теплоти утворення реагентів при цій

температурі дорівнюють $\Delta H_{\text{CO}}^{\circ} = -110,61$; $\Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ} = -393,77$;

$\Delta H_{\text{C}}^{\circ} = -0$ кДж/моль.

Розв'язання. $\Delta H_{x.p.}^{\circ} = 2\Delta H_{\text{CO}}^{\circ} - \Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ} - \Delta H_{\text{C}}^{\circ} = 2(-110,61) - (-393,77) - 1 \cdot 0 = 172,55$ кДж/моль.

Тепловий ефект виявився додатним, отже дана реакція ендотермічна, тобто вона супроводжується поглинанням теплоти. Практика повністю підтверджує цей висновок.

7.1.5. Залежність теплового ефекту хімічної реакції від температури.

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

$$aA + eB = cC + dD, \quad (7.13)$$

де А, В, С і D - реагенти; a, b, c і d - стехіометричні коефіцієнти.

Для кожного з реагентів справедливе рівняння (3.20) $dH = C_p dT$, інтегруючи яке від 298 К до T , одержуємо

$$H_T^o = H_{298}^o + \int_{298}^T C_p dT \quad (7.14)$$

Зміну ентальпії за реакцією (7.13) можна представити як різницю між сумою ентальпій продуктів реакції і сумою ентальпій початкових речовин. Застосувавши при цьому для кожного реагента рівняння (7.14), після перетворень одержуємо:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (7.15)$$

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 $C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 T^{-2}$ (3.5), то таку ж форму набуває і вираз для ΔC_p :

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot 10^{-3} T + \Delta c \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (7.16)$$

Константи a , b і c для кожного реагента беруть із таблиць (див. наприклад, додаток 1).

Підставивши (7.16) до (7.15) і виконавши інтегрування, після перетворень одержуємо:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + (T - 298) \left[\Delta a + 0,5 \Delta b \cdot 10^{-3} (T + 298) + \frac{\Delta c \cdot 10^5}{298 \cdot T} \right] \quad (7.17)$$

Величини Δa , Δv і Δc в рівняннях (7.16) і (7.17) знаходяться за загальним правилом як різниці між сумами відповідних величин продуктів реакції (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реагентів) і такими ж сумами для початкових речовин (див.п.7.1.4).

Якщо температурний інтервал $298 \dots T$, 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 дільниці (рис.7.2): перша з них простягається від $T_0=298$ К до T_1 , друга – від T_1 до T_2 і т.ін.

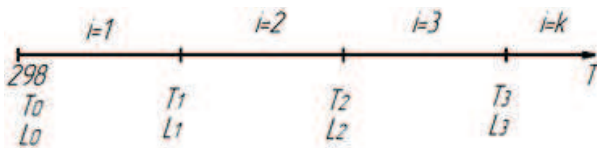


Рис. 7.2. Температурні дільниці на інтервалі 298- T К

Початкова температура кожної температурної дільниці дорівнює кінцевій температурі попередньої.

Кожній температурі фазового перетворення відповідають певні значення ентальпій фазових перетворень $\Delta H_{пр}$.

Початкова ентальпія реакції на першій температурній дільниці дорівнює ΔH_{298}° , а початкова ентальпія реакції на всіх інших дільницях визначається як ентальпія реакції при кінцевій температурі попередньої дільниці “плюс-мінус” ентальпія фазового перетворення: “плюс” – для продуктів реакції і “мінус” – для початкових речовин.

Тепловий ефект реакції при температурі T на i -ій температурній дільниці буде визначатись за формулою:

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{T_{i-1}}^{\circ} \pm L_{i-1} + (T - T_{i-1}) \left[\Delta a_i + 0,5 \Delta v_i \cdot 10^{-3} (T + T_{i-1}) + \frac{\Delta c_i \cdot 10^5}{T \cdot T_{i-1}} \right] \quad (7.18)$$

де Δa_i , Δv_i , Δc_i - зміни коефіцієнтів температурної залежності ΔC_p на i -ій температурній дільниці.

Знак “плюс” в рівнянні (7.18) відноситься до кінцевих речовин, а “мінус” – до початкових.

Рівняння (7.15) залежності ΔH від T називається **рівнянням Кірхгофа в інтегральній формі**.

Якщо рівняння (7.7) $\Delta H = H_2 - H_1$ продиференціювати по температурі і скористатись рівнянням (3.24) $(dH/dT)_p = C_p$, то одержимо **рівняння Кірхгофа в диференціальній формі**, виведене Г.Р. Кірхгофом у 1858 р.:

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = \Delta C_p \quad (7.19)$$

Згідно з (7.19), знак величини ΔC_p визначає характер залежності теплового ефекту реакції ΔH від температури: при $\Delta C_p > 0$ ΔH – зростаюча функція температури, при $\Delta C_p < 0$ – убуюча, а при $\Delta C_p = 0$ повинен спостерігатись мінімум або максимум на кривій залежності ΔH від T : при $(\partial^2 \Delta H / \partial T^2)_p > 0$ буде мінімум, а при $(\partial^2 \Delta H / \partial T^2)_p < 0$ – максимум.

7.2. Ентропія хімічної реакції

7.2.1. Розрахунок ентропії реакції по абсолютних ентропіях реагентів.

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

Так, для реакції (7.13)

$$\Delta S^\circ = cS_C^\circ + dS_D^\circ - (aS_A^\circ + bS_B^\circ), \quad (7.20)$$

де ΔS° – ентропія реакції для стандартних умов, коли активності реагентів (див. гл. 8) дорівнюють одиниці: $S_A^\circ, S_B^\circ, \dots$ – абсолютні стандартні ентропії речовин.

Значення абсолютної ентропії майже будь-якої речовини при 298 К можна знайти в довідковій літературі [17,18,19]. Для багатьох речовин вони наводяться у додатку 1.

Приклад. Знайти ентропію реакції $C + CO_2 = 2CO$, якщо $S_C^\circ = 5,7$;

$S_{CO_2}^\circ = 213,94$ і $S_{CO}^\circ = 198,03$ Дж/моль·К. Дані відносяться до 298 К.

Розв’язання. Формула (7.20) для нашого випадку має такий вигляд:

$$\Delta S_{298}^\circ = 2S_{CO}^\circ - (S_C^\circ + S_{CO_2}^\circ) = 2 \cdot 198,03 - (5,7 + 213,94) = 176,42 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

7.2.2. Залежність ентропії реакції від температури. Абсолютна ентропія будь-якої речовини залежить від температури. Цю залежність, згідно з рівнянням (4.20), можна представити у вигляді

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{298}^T C_p(T) dT/T \quad (7.21)$$

Застосувавши (7.21) до кожного з реагентів рівняння (7.13), після перетворень одержуємо:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT/T, \quad (7.22)$$

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

Після підстановки (7.16) до (7.22) і перетворень маємо:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta a \ln(T/298) + \\ + (T - 298) \left[\Delta b \cdot 10^{-3} + \Delta c \cdot 10^5 (T + 298) / (2 \cdot 298^2 \cdot T^2) \right] \quad (7.23)$$

Якщо в межах температурного інтервалу $298...T$ мають місце фазові перетворення реагентів при температурах $T_1, T_2, \dots$, то ентропія реакції при температурі T на i -й температурній ділянці буде визначатись за формулою:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{T_{i-1}}^\circ \pm \Delta H_{\text{пр}, T_{i-1}} / T_{i-1} + \Delta a_i \ln(T/T_i) + (T - T_{i-1}) \left[\Delta b \cdot 10^{-3} + \Delta c_i \cdot 10^5 (T_{i-1} + T) / 2T_{i-1}^2 \cdot T^2 \right] \quad (7.24)$$

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

На другій температурній ділянці ΔS° дорівнює ентропії реакції при кінцевій температурі першої ділянці “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.

7.3. Вільна енергія хімічної реакції

Запишемо повний диференціал функції G згідно з рівнянням (5.11)
 $G = H - TS$ при сталій температурі:

$$dG = dH - TdS \quad (7.25)$$

Диференціали функцій стану в рівнянні (7.25) є нескінченно малими змінами цих функцій внаслідок відповідного хімічного перетворення, наприклад, за реакцією (7.13). Проінтегруємо (7.25) при $T = \text{const}$ від 0 до скінченної кількості реагентів, коли, наприклад, за реакцією (7.13) прореагували a молів речовини А і b молів речовини В з утворенням c молів речовини С і d молів речовини D. Тоді одержимо:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (7.26)$$

За рівнянням (7.26), підставляючи в нього значення ΔH_T° і ΔS_T° , які відповідають рівнянням (7.15), (7.17), (7.18), (7.22), (7.23) і (7.24), 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.

По величині ΔG° можна також вичислити константу рівноваги хімічної реакції (дивись наступну главу 8).

Приклади розрахунків ΔH_T° , ΔS_T° і ΔG_T° за виведеними формулами, а також визначення константи рівноваги наводяться в наступній главі.

7.4. 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 К?
8. Як залежить ентропія реакції від температури?
9. Як розраховується вільна енергія реакції і як потім визначається напрямок хімічного перетворення?

8. ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ

В главі 6 показано, що при $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ термодинамічною умовою рівноваги в складній системі, в якій можливі фазові або хімічні перетворення, є рівність хімічного потенціалу будь-якого компонента в усіх фазах системи.

Реагенти, які беруть участь у хімічному перетворенні, можуть бути газоподібними, рідкими або твердими хімічно чистими речовинами. Вони також можуть знаходитись у розчинах газоподібних (які можна розглядати як газові суміші), в розчинах рідких або твердих. Тому при аналізі хімічної рівноваги важливе значення мають вирази, які характеризують хімічні потенціали реагентів в газових сумішах, а також в рідких і твердих розчинах.

8.1. Хімічний потенціал ідеального газу

В багатьох випадках реальні гази дуже близькі за своїми властивостями до газів ідеальних, тому розглянемо спочатку питання про хімічний потенціал чистого газоподібного компонента або компонента газової суміші, якщо газ можна вважати ідеальним.

Проінтегруємо рівняння (5.13), записане для оборотного процесу зміни стану моля ідеального газу при $T = \text{const}$:

$$\int_{G_{\text{ст}}}^G dG = \int_{p_{\text{ст}}}^p V dp = \int_{p_{\text{ст}}}^p RT \frac{dp}{p}; \quad (8.1)$$

$$G = G_{\text{ст}} + RT \ln \frac{p}{p_{\text{ст}}}, \quad (8.2)$$

де G – мольний ізобарно-ізотермічний потенціал;

p – тиск газу;

$p_{\text{ст}}$ – деякий стандартний тиск газу;

$G_{\text{ст}}$ – стандартний мольний ізобарно-ізотермічний потенціал ідеального газу при $p = p_{\text{ст}}$.

В якості стандартного може бути обраний будь-який тиск, але заради зручності приймають $p_{\text{ст}} = 1$ атм, тоді рівняння (8.2) запишеться так:

$$G = G^{\circ} + RT \ln p, \quad (8.3)$$

де G° – стандартне значення G при $p_{\text{ст}} = 1$ атм.

Слід зауважити, що величина G° залежить тільки від температури.

Рівняння (8.3) характеризує відшукувану залежність мольної енергії Гібса ідеального газу G від його параметрів стану. Видно, що G залежить від T і p . При $T = \text{const}$ чим більший тиск, тим більша величина G .

Рівняння (8.3) виведене для моля чистого ідеального газу. Але воно справедливе і для моля будь-якого i -го компонента суміші ідеальних газів:

$$G_i = G_i^{\circ} + RT \ln p_i, \quad (8.4)$$

де p_i – парціальний тиск i -го компонента газової суміші;

$G_i = \mu_i$ – хімічний потенціал i -го компонента суміші;

G_i° – стандартне значення G , коли $p_i = 1$ атм.

Рівняння (8.3) і (8.4) широко використовуються в теорії рівноваги.

8.2. Фугітивність і активність компонента газової суміші

У зв'язку з тим, що реальні гази за своїми властивостями суттєво відрізняються від ідеальних газів, рівняння (8.4) для реальних газів неприйнятне.

Але вказане рівняння може бути справедливим і для реальних газів, якщо його, за пропозицією американського вченого Льюїса (1901 р.), скоректувати, підставивши замість тиску спеціальну величину – фугітивність, або летючість f .

Отже **фугітивністю (або летючістю)** даного газу або компонента газової суміші називається така величина, використання якої замість тиску в рівняннях, справедливих для ідеальних газів, робить ці рівняння придатними для реальних газів.

Іншими словами, фугітивність реального газу – це той тиск, який повинен мати ідеальний газ, щоб його мольна енергія Гібса була такою ж, як і мольна енергія Гібса даного реального газу. Фугітивність можна розглядати як виправлений ефективний тиск реального газу.

Фугітивність залежить від температури і тиску, а для компонентів газової суміші – і від її складу.

Відповідно до попереднього для i -го компонента суміші реальних газів повинно мати місце таке рівняння:

$$G_i = K_{G,i} + RT \ln f_i, \quad (8.5)$$

де f_i – фугітивність i -го компонента суміші реальних газів.

Співставлення рівнянь (8.4) і (8.5) приводить до висновку, що одиниці вимірювання тиску і фугітивності співпадають.

При розгляданні термодинамічних властивостей реальних газів, як і у випадку ідеальних газів, використовують поняття про стандартний стан компонента, по відношенню до якого можна співставляти інші стани даного компонента.

Рівняння (8.5) для стандартного стану набуває такого вигляду:

$$G_i^{\circ} = K_{G,i} + RT \ln f_i^{\circ}, \quad (8.6)$$

де G_i° і f_i° – стандартні значення хімічного потенціалу і фугітивності i -го компонента;

$K_{G,i}$ – стала, яка залежить від вибору стандартного стану.

Із рівняння (8.6) одержуємо вираз для сталої $K_{G,i}$:

$$K_{G,i} = G_i^{\circ} - RT \ln f_i^{\circ} \quad (8.7)$$

Підставимо (8.7) до (8.5):

$$G_i = G_i^{\circ} + RT \ln(f_i / f_i^{\circ}) \quad (8.8)$$

Оскільки за допомогою фугітивності хімічний потенціал реального газу порівнюється при тій же температурі з хімічним потенціалом ідеального газу, для обох газів доцільно вибрати один і той же стандартний стан:

$$f_i^{\circ} = p_{\text{ст}} = 1 \text{ атм} \quad (8.9)$$

Іншими словами, за стандартний стан для реального газу приймають його гіпотетичний стан, коли при тій же температурі і тиску $p = 1$ атм даний газ мав би властивості ідеального газу.

Додатково до тотожності (8.5) уводиться також умова:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (f/p) = 1, \quad (8.10)$$

яка означає, що при зменшенні тиску реального газу він наближається за властивостями до газу ідеального, а його фугітивність, відповідно, наближається до тиску, практично співпадаючи з останнім при дуже малих тисках.

Відношення (f_i/f_i°) в рівнянні (8.8) називається **активністю** i -го компонента газової суміші:

$$a_i = f_i/f_i^\circ \quad (8.11)$$

Згідно з (8.11) активність – безрозмірна величина.

Відношення *фугітивності* компонента до його тиску називається **коефіцієнтом активності** або *коефіцієнтом фугітивності* компонента:

$$\gamma_i = f_i/p_i \quad (8.12)$$

Для ідеальних газів, за визначенням, $f_i = p_i$, тому $\gamma_i = 1$.

Рівняння (8.8), з урахуванням (8.11) набуває вигляду:

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln a_i, \quad (8.13)$$

а з урахуванням співвідношень (8.9) і (8.11) воно перетворюється у рівняння (8.5).

Рівняння (8.13) придатне не тільки для компонентів суміші реальних газів, але і для компонентів рідких або твердих розчинів. Питання про активність компонентів розчинів розглядається в наступній главі.

Фугітивність реального газу може бути визначена за допомогою різних вимірюваних його властивостей.

Дуже простим і достатньо точним для області не занадто сильних відхилень газу від ідеальності (для не занадто високих тисків) є співвідношення Льюїса:

$$f = p^2/p_{\text{ид}}, \quad (8.14)$$

де p – дійсне значення тиску реального газу;

$p_{\text{ід}}$ – той тиск, який мав би даний реальний газ при заданих T і V , якби він підкорявся рівнянню стану ідеального газу:

$$p_{\text{ід}} = RT/V \quad (8.15)$$

8.3. Константа рівноваги хімічної реакції

Розглянемо гомогенну газову реакцію



де A , B , C і D – компоненти газової суміші;

a , b , c і d – стехіометричні коефіцієнти.

До кожного з цих компонентів можна застосувати рівняння (8.13). Тоді вираз для зміни вільної енергії G при проходженні реакції (8.16) буде мати такий вигляд:

$$\Delta G/RT = \Delta G^{\circ}/RT + \ln(a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d / a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b). \quad (8.17)$$

При рівновазі $\Delta G = 0$, і рівняння (8.17) набуває такого вигляду:

$$\ln(a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d / a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b) = -\Delta G^{\circ}/RT, \quad (8.18)$$

де a_{C} , a_{D} , ... – рівноважні активності реагентів.

При $T = \text{const}$ права частина рівняння (8.18) є сталою величиною, отже буде сталою і ліва частина рівняння (8.18). А це означає, що сталою повинен бути і вираз, який стоїть у лівій частині рівняння (8.18) під знаком логарифма. Цей вираз і називається **термодинамічною константою рівноваги** K_a хімічної реакції (8.16):

$$K_a = a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b \quad (8.19)$$

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

До рівноважного стану реакції (8.16) 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 (8.19) повинна бути однією і тією ж величиною.

Формула (8.19) – це найбільш узагальнений вираз константи рівноваги.

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

$$K_f = f_C^c f_D^d / f_A^a f_B^b; \quad (8.20)$$

$$K_p = p_C^c p_D^d / p_A^a p_B^b. \quad (8.21)$$

Інший вираз для константи рівноваги можна вивести, якщо в рівняння (8.21) замість парціальних тисків підставити концентрації C_i згідно з рівнянням (8.15) $pV = nRT$:

$$p_i = n_i RT / V = RT C_i, \quad (8.22)$$

де C_i – концентрація i -го компонента газової суміші, виражена в молях на літр або в молях на м³. Після перетворень одержимо:

$$K_p = (C_C^c C_D^d / C_A^a C_B^b) (RT)^{c+d-a-b} \quad (8.23)$$

Розділивши обидві частини рівняння (8.23) на величину $(RT)^{c+d-a-b}$, яка залежить тільки від температури, одержимо:

$$K_C = C_C^c C_D^d / C_A^a C_B^b, \quad (8.24)$$

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 (8.19), (8.20), (8.21) і (8.24) носять назву **закону дії мас** (або **закону діючих мас**). Цю ж назву застосовують і до виразу залежності швидкості хімічних реакцій від концентрації реагуючих речовин (див. гл. 14).

Для газових реакцій металургійного і ливарного виробництва використовується, як правило, формула (8.21), оскільки, як вже підкреслювалось, 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 (8.19) константа рівноваги – безрозмірна величина, оскільки активності – величини безрозмірні. У виразах (8.20) і (8.21) 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 (8.18), з урахуванням (8.19), приймає вигляд:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_a \quad (8.25)$$

Рівняння (8.25) 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 (7.26) $\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T\Delta S_T^{\circ}$. Питання про визначення ΔH_T° і ΔS_T° хімічної реакції розглянуто у п.п. 7.1 і 7.2 попередньої глави.

Використовуючи в рівнянні (7.26) величини ΔH_T° і ΔS_T° згідно з рівняннями (7.17), (7.18), (7.23) і (7.24), за допомогою рівняння (8.25) ми знаходимо методично точні значення константи рівноваги.

Якщо у вказаних рівняннях температурної залежності ΔH_T° і ΔS_T° реакції вважати $\Delta C_p = 0$, то рівняння (8.25) і (7.26) дають **формулу** так званого **нульового наближення**:

$$\ln K_p = -\Delta H_{298}^{\circ} / RT + \Delta S_{298}^{\circ} / R \quad (8.26)$$

Для застосування цієї формули достатньо попередньо вичислити лише ентальпію і ентропію реакції при 298 К, що робиться дуже просто при використанні вищезгаданих табличних даних про термодинамічні властивості реагентів.

Прийнявши в рівняннях (7.17) і (7.23) $\Delta b = \Delta c = 0$, тобто постулюючи незалежність ΔC_p від температури, за допомогою рівнянь (7.26) і (8.25)

одержуємо **формулу першого наближення** для розрахунку константи рівноваги:

$$\ln K_p = -\Delta H_{298}^{\circ} / RT - \Delta a (T - 298) / RT + \Delta S_{298}^{\circ} / R + \Delta a \ln (T / 298) / R \quad (8.27)$$

8.4. Приклад розрахунку хімічної рівноваги

Розрахуємо рівновагу реакції горіння водню $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ в інтервалі температур 298...3000 К. Необхідні дані наведені в табл. 8.1.

Таблиця 8.1

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
$\text{H}_{2,\Gamma}$	0	130,6	27,28	3,26	0,502
$\text{O}_{2,\Gamma}$	0	205,03	31,46	3,39	-3,77
$\text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$	-241840	188,74	30,00	10,71	0,33

Розрахунки проводимо в такому порядку.

За формулою (7.12) знаходимо ΔH_{298}° :

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

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

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

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

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

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

За формулами (7.17), (7.23), (7.26) і (8.25) розраховуємо ΔH_T° , ΔS_T° , ΔG_T° і $\ln K_p$ для різних температур заданого температурного інтервалу. Результати розрахунків вносимо до табл. 8.2.

Таблиця 8.2

Термодинамічні характеристики реакції $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$

T, K	298	500	700	900	1100	1300	1500	1700	1900
$-\Delta H_T^\circ,$ кДж моль	241,84	243,77	245,59	247,21	248,63	249,82	250,80	251,55	252,07
$-\Delta S_T^\circ,$ Дж моль · К	44,375	49,32	52,38	54,43	55,86	56,86	57,56	58,03	58,32
$-\Delta G_T^\circ,$ кДж моль	228,616	219,110	208,92	198,22	187,18	175,90	164,46	152,90	141,26
$\ln K_p$	92,27	52,71	35,90	26,49	20,47	16,27	13,19	10,82	8,94

T, K	2100	2300	2500	2700	2900	3000
$-\Delta H_T^\circ$	252,36	252,42	252,25	251,86	251,23	250,83
$-\Delta S_T^\circ$	58,46	58,49	58,42	58,27	58,05	57,91
$-\Delta G_T^\circ$	129,59	117,89	106,2	94,53	82,89	72,10
$\ln K_p$	7,42	6,17	5,11	4,21	3,44	3,09

На підставі даних табл. 8.2 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 $T = 2300 \text{ K}$, 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 і відповідає рівнянню (7.19).

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 ($p_{H_2} = p_{O_2} = p_{H_2O} = 1$ 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 Потилицина–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.

8.5. Дослідження термодинамічних характеристик гомогенних хімічних реакцій в Microsoft EXCEL

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.

Послідовність розрахунку на комп'ютері розглянемо за допомогою попереднього прикладу реакції горіння водню $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$. 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 (7.17), (7.23), (7.26), (8.25) 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 комп'ютерна програма Microsoft Excel «розуміла» формули, їх необхідно трансформувати. Наприклад, формула (7.17) після трансформації буде мати вигляд:

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

Розраховуємо ΔH_T° , ΔS_T° , ΔG_T° і $\ln K_p$ для всіх значень температур заданого температурного інтервалу просто розтягнувши (скопіювавши) відповідні комірки. Більш детально методику розрахунку термодинамічних характеристик гомогенних хімічних реакцій в Microsoft EXCEL [24]. Результати розрахунків представлено в табл. 8.3 і на рис. 8.1 – 8.4.

Таблиця 8.3 – Термодинамічні характеристики реакції $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$

T, K	298	398	498	598	698	798	898	998	1098
$-\Delta H_T^\circ$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	241,84	242,80	243,75	244,68	245,57	246,41	247,20	247,93	248,62
$-\Delta S_T^\circ$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	44,38	47,14	49,29	50,98	52,36	53,48	54,41	55,19	55,84
$-\Delta G_T^\circ$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	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

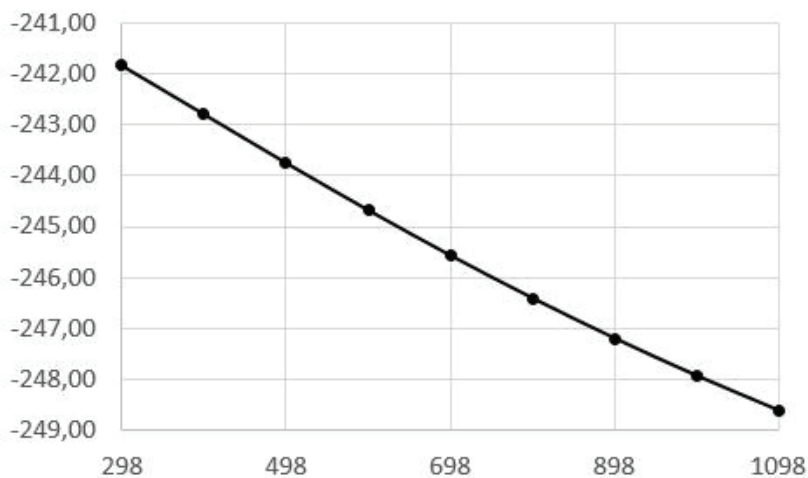


Рис. 8.1. Графік залежності ентальпії хімічної реакції $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ від температури

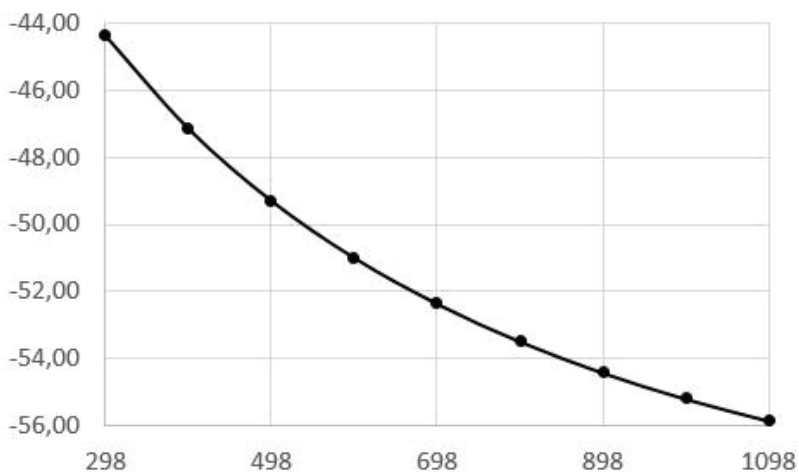


Рис. 8.2. Графік залежності ентропії хімічної реакції
 $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ від температури

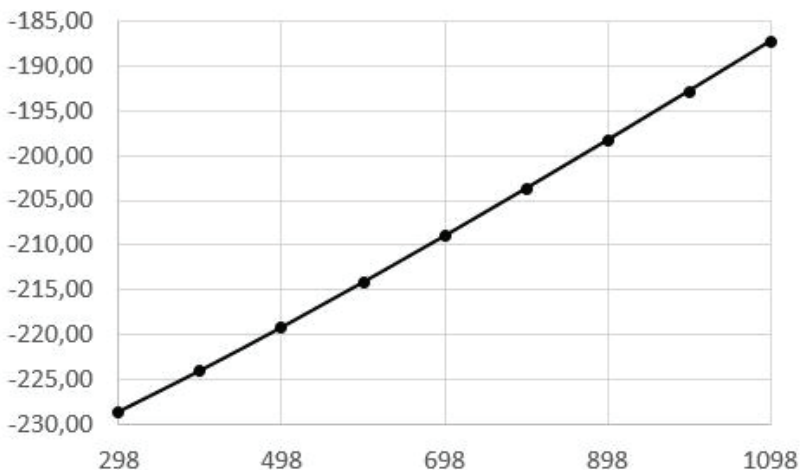


Рис. 8.3. Графік залежності вільної енергії Гібса хімічної реакції
 $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ від температури

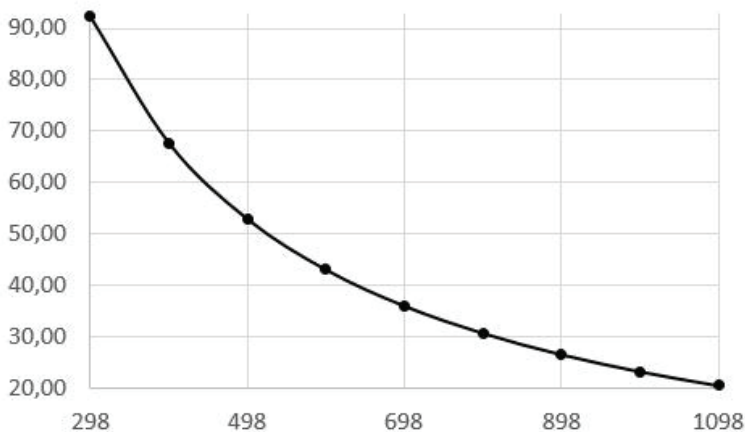


Рис. 8.4. Графік залежності логарифму константи рівноваги хімічної реакції $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ від температури

На підставі даних табл. 8.3 та отриманих графіків залежностей ΔH_T° , ΔS_T° , ΔG_T° і $\ln K_p$ від температури можна зробити аналогічні 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) Ентропія реакції ΔS_T° на всьому температурному інтервалі – величина від'ємна, причому характер її зміни з температурою аналогічний характеру залежності ΔH_T° від T .

3) Вільна енергія реакції на всьому 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 самодовільно повинна йти вправо. Але з підвищенням температури прагнення водню до хімічної взаємодії з киснем з утворенням H_2O зменшується.

4) 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 іде практично повністю, до кінця вправо.

8.6. Дослідження термодинамічних характеристик гетерогенних хімічних реакцій на комп'ютері за допомогою програми REAGENT [22, 24]

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 [22]. В основу програми лягли довідкові дані щодо термодинамічних властивостей реагентів (додаток 1). 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 на температурному інтервалі (рис. 7.2). Далі за описаною вище методикою розраховуємо за формулами (7.12), (7.20), (7.26), (8.25) ΔH_{298}° , ΔS_{298}° , ΔG_{298}° , $\ln K_{p,298}$, а також коефіцієнти Δa_i , Δb_i і Δc_i для всіх температурних інтервалів знаходяться за загальним правилом як різниці між сумами відповідних величин продуктів реакції (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реагентів) і такими ж сумами для початкових речовин.

Далі 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}° , початкове значення ентропії ΔS_{298}° , початкове значення вільної енергії Гібса ΔG_{298}° , 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: $\Delta H_{i-1} = \Delta H_T^{\circ}$; $\Delta S_{i-1} = \Delta S_T^{\circ}$; $\Delta G_{i-1} = \Delta G_T^{\circ}$; $\ln K_{p,i-1} = \ln K_{p,T}$.

Далі виконуємо аналогічні циклічні розрахунки на другій температурній дільниці для всіх значень температур з кроком ΔT , прийнявши номер інтервалу $i = 2$. Потім виконуємо розрахунок на третій температурній дільниці 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 реакцій, а також розробити рекомендації щодо спрямування процесу в необхідному напрямку [22, 24].

Блок-схема реалізації описаного алгоритму на комп'ютері представлена на рис. 8.5.

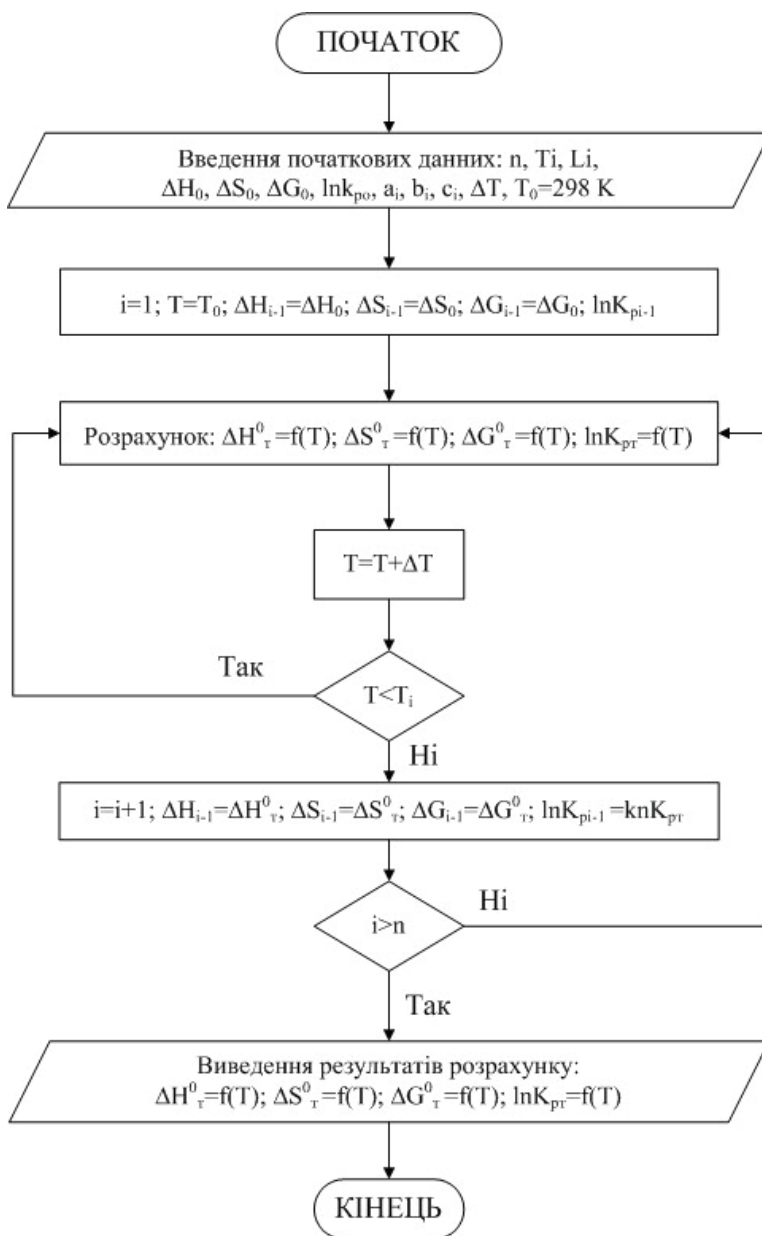


Рис. 8.5. Блок-схема реалізації задачі розрахунку термодинамічних характеристик металургійних реакцій на комп'ютері

Інтерфейс програми розрахунку термодинамічних характеристик металургійних реакцій представлено на рис. 8.6.

Левая часть уравнения

Реагент	K	Нобр,кДж/моль	S,Дж/(мольK)	Тпр,K	Лпр,кДж/моль	a	b	c
Fe3O4	0.25	-1117.45	151.56	866	0	200.96	0	0
Fe3O4x	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

1 В левую часть уравнения В правую часть уравнения Расчёт

Стехиометрический коэффициент при данном реагенте

Рис. 8.6. Інтерфейс комп'ютерної програми розрахунку REAGENT

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.

8.6.1. Приклад розрахунку термодинамічних характеристик гетерогенної хімічної реакцій на комп'ютері за допомогою програми REAGENT.

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. 8.4.

Таблиця 8.4 – 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	$\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}$, кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·К	T, К	$\Delta H_{\text{пр}}^{\circ}$, кДж/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	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_{4,\rho}$	-	-	-	-	200,96	-	-
$\text{H}_{2,\gamma}$	-	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_{ρ}	-	-	3043	354,28	41,87	-	-
$\text{H}_2\text{O}_{\gamma}$	-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. 8.5 і графіків (рис. 8.7 – 8.10).

Таблиця 8.5 – Термодинамічні характеристики реакції $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$

T, К	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

Продовження таблиці 8.5.

T, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/мольК	ΔG , кДж/моль	ln K
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
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
2206,00	-0.691	3.441	-8.281	0.452
2398,00	-0.487	3.529	-8.948	0.449
2446,00	-0.393	3.567	-9.118	0.448
2590,00	-0.8	3.720	-9.643	0.448
2638,00	0.155	3.782	-9.823	0.448
2782,00	0.746	4.0	-10.382	0.449
2830,00	0.978	4,10	-10.576	0.450
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

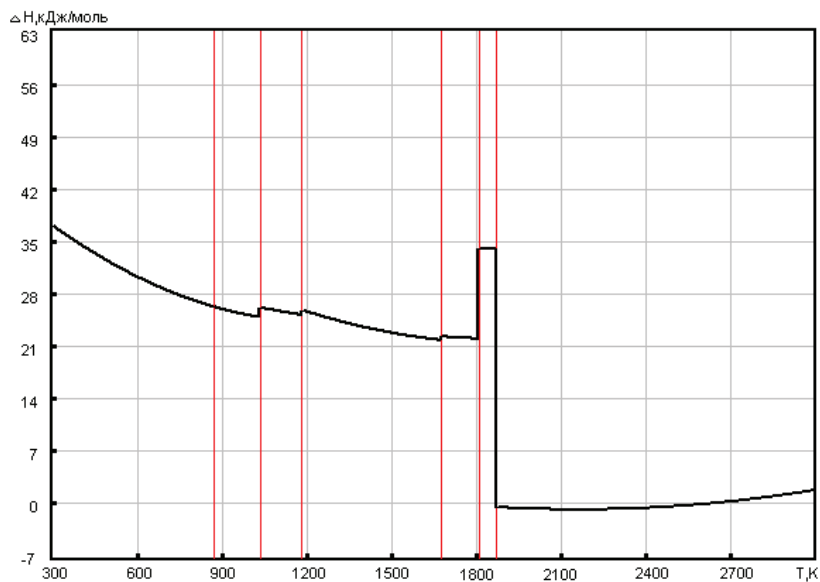


Рис. 8.7. Графік залежності ентальпії хімічної реакції
 $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ від температури

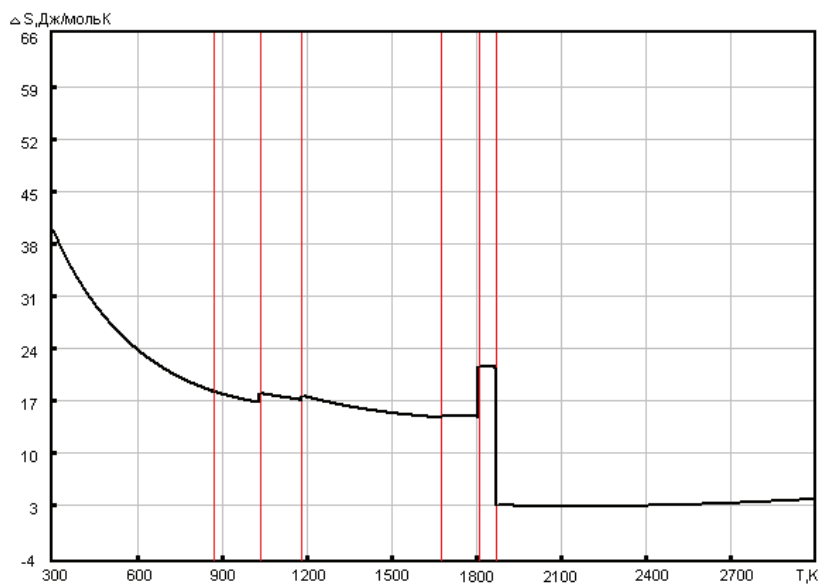


Рис. 8.8. Графік залежності ентропії хімічної реакції
 $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ від температури

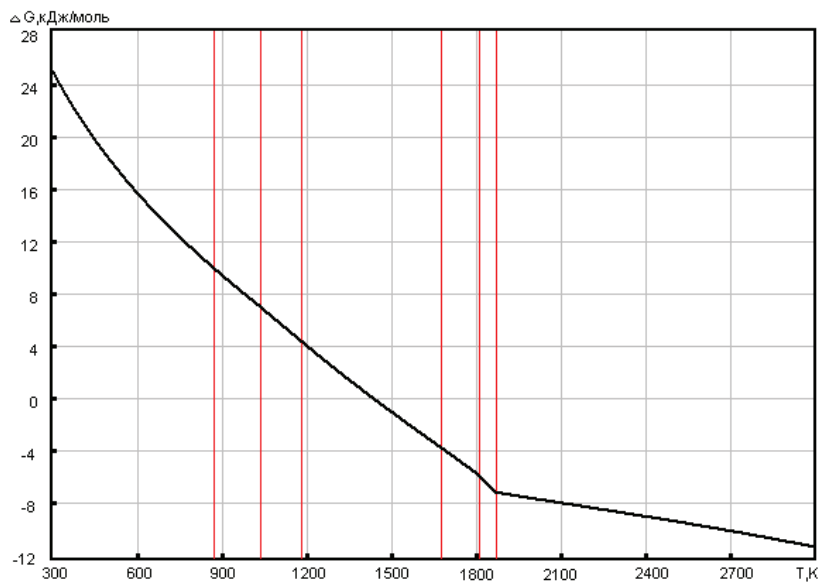


Рис. 8.9. Графік залежності вільної енергії Гібса хімічної реакції
 $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ від температури

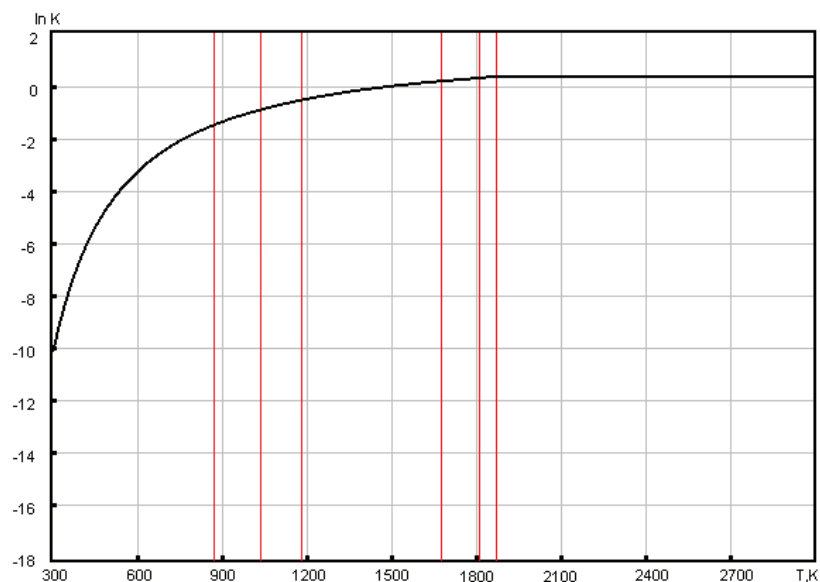


Рис. 8.10. Графік залежності логарифму константи рівноваги
хімічної реакції $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ від температури

На підставі даних табл. 8.5 та отриманих графіків залежностей ΔH_T° , ΔS_T° , ΔG_T° і $\ln K_p$ від температури (рис. 8.7 – 8.10) 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° поводитьсь практично так же, як і функція ΔH_T° .

3) ΔG_T° – спадаюча 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 .

Розрахуємо, для порівняння, $\ln K_{700}$ за формулами нульового (8.26) і першого (8.27) наближення:

$$\ln K_{700}^{\circ} = -37370/8,314 \cdot 700 + 40,76/8,314 = -1,52;$$

$$\begin{aligned} \ln K'_{700} = & -37370/8,314 \cdot 700 + 36,9(700 - 298)/8,314 \cdot 700 + \\ & + 40,76/8,314 - 36,93 \ln(700/298)/8,314 = -2,76. \end{aligned}$$

Одержані результати, особливо перший, суттєво відрізняються від точного значення логарифма константи рівноваги – 2,32 (див. табл. 8.6).

8.7. Рівняння ізотерми, ізобари і ізохори хімічної реакції

Підставивши (8.25) у (8.17), одержимо:

$$\Delta G = -RT(\ln K_p - \ln \Pi), \quad (8.28)$$

де Π – співвідношення, складене з фактичних активностей реагентів так же, як і константа рівноваги K_p з рівноважних активностей речовин, які беруть участь у реакції.

Рівняння (8.28) одержало назву **рівняння ізотерми хімічної реакції** (або **рівняння Вант-Гоффа**). За допомогою цього рівняння можна визначити вільну енергію реакції за нестандартних умов, якщо для них відомі активності всіх реагентів.

Тепер розділимо обидві частини рівняння (8.25) на RT :

$$\ln K_p = -\Delta G^{\circ}/RT \quad (8.29)$$

Продиференціюємо рівняння (8.29) по температурі при $p = \text{const}$, враховуючи те, що ΔG° – функція температури:

$$\left(\partial \ln K_p / \partial T\right)_p = -\left[T\left(\partial \Delta G^\circ / \partial T\right) - \Delta G^\circ\right] / RT^2 \quad (8.30)$$

З урахуванням співвідношення $\left(\partial \Delta G^\circ / \partial T\right)_p = -\Delta S^\circ$, яке випливає для скінченного процесу з рівняння (5.14) $\left(\partial G / \partial T\right)_p = -S$, і співвідношення (7.26) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ рівняння (8.30) одержує такого вигляду:

$$\left(\partial \ln K_p / \partial T\right)_p = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (8.31)$$

Рівняння (8.31) називається **рівнянням ізобари хімічної реакції**. Воно характеризує вплив температури на константу рівноваги: при $\Delta H^\circ > 0$ (ендотермічна реакція) права частина рівняння ізобари додатна, отже $\ln K_p$, а з цим і K_p є зростаючою функцією температури. Тобто в цьому випадку при зростанні температури рівновага буде зміщуватись вправо, що повністю узгоджується з принципом Потиліцина–Ле-Шательє–Брауна; якщо ж $\Delta H^\circ < 0$ (екзотермічна реакція), то при зростанні температури рівновага зміститься вліво, що також повністю узгоджується з вказаним принципом.

Аналогічне рівняння для випадку, коли $V = \text{const}$, називається **рівнянням ізохори хімічної реакції**:

$$\left(\partial \ln K_C / \partial T\right)_V = \Delta U^\circ / RT^2, \quad (8.32)$$

де ΔU° – стандартне значення внутрішньої енергії хімічної реакції.

8.8. Константа рівноваги гетерогенної реакції

Уявімо собі, що реакція (8.16) 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:

$$K'_p = p_C^c p_D^d / p_A^a (p'_B)^b, \quad (8.33)$$

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

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

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

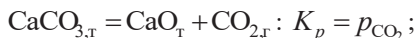
Одержаний результат означає, що для визначеності стану системи достатньо для одного з параметрів стану (p'_B або T) прийняти конкретне значення, і тоді другий параметр, що залишився, теж буде мати фіксоване значення. Тобто ми дійшли висновку, що $p'_B = f(T)$.

Таким чином, величина p'_B в рівнянні (8.33) при $T = \text{const}$ є сталою і її можна об'єднати з лівою частиною цього рівняння:

$$K'_p p'_B = K_p = p_C^c p_D^d / p_A^a \quad (8.34)$$

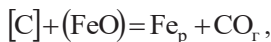
Очевидно, що аналогічна картина буде спостерігатись по відношенню до будь-якого хімічно чистого твердого чи рідкого реагента. Тому можна сформулювати **загальне правило**, згідно з яким *вираз константи рівноваги гетерогенної реакції складається аналогічно виразу константи рівноваги гомогенної реакції, 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.

Питання про активність компонентів в металевих і шлакових розчинах розглядається в наступній главі.

8.9. Розрахунок виходів хімічної реакції

Одним із аспектів практичного використання константи рівноваги є розрахунок виходів хімічної реакції.

Під виходами реакції розуміють відносну кількість її продуктів при рівновазі.

Розглянемо розрахунок виходів реакції на прикладі реакції утворення аміаку з азоту і водню:



Будемо вважати, що в реакційну камеру уводиться суміш, яка складається з 25 % за об'ємом азоту і 75 % водню при загальному тиску в камері $p = 300$ атм. Треба визначити вихід аміаку і склад рівноважної суміші при 700 К.

Для розв'язання цієї задачі спочатку розраховуємо числове значення константи рівноваги нашої реакції.

Початкові дані, необхідні для розрахунку, наведені в табл. 8.6.

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

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -46190 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 192,5 - 0,5 \cdot 191,5 - 1,5 \cdot 130,6 = -99,15 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

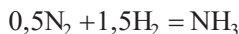
$$\Delta a = 29,8 - 0,5 \cdot 27,87 - 1,5 \cdot 27,28 = -22,055;$$

$$\Delta b = 25,48 - 0,5 \cdot 4,27 - 1,5 \cdot 3,26 = 18,455;$$

$$\Delta c = -1,67 - 0,5 \cdot 0 - 1,5 \cdot 0,502 = -2,423.$$

Таблиця 8.6

Термодинамічні властивості реагентів реакції



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
N ₂	0	191,5	27,87	4,27	0
H ₂	0	130,6	27,28	3,26	0,502
NH ₃	-46190	192,5	29,80	25,48	-1,67

Скориставшись рівняннями (7.17), (7.23), (7.26) і (8.25), після відповідних підстановок і перетворень одержуємо точну формулу для розрахунку константи рівноваги будь-якої реакції:

$$K_p = \exp\left\{\left(-1/RT\right)\left[\Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} - \Delta a T \ln(T/298) + \right. \right. \\ \left. \left. + \Delta a(T - 298) - (T - 298)^2(0,5\Delta b \cdot 10^{-3} + \Delta c \cdot 10^5 / 2 \cdot 298^2 T)\right]\right\} \quad (8.36)$$

Підставивши у (8.36) $T = 700 \text{ K}$ і вищезнайдені значення решти величин, знаходимо $K_{p,700} = 0,009757$.

Тепер можна приступити до визначення рівноважного складу системи. Для цього припускаємо, що в реактор уведено 0,25 молів N_2 і 0,75 молів H_2 і що після досягнення стану рівноваги в реакторі утворилось x молів NH_3 .

В рівноважній системі, згідно з реакцією (8.35), будуть знаходитись такі кількості молів реагентів:

$$\begin{array}{l} \text{N}_2 \text{ — } 0,5 - 0,5x \\ \text{H}_2 \text{ — } 1,5 - 1,5x \\ \text{NH}_3 \text{ — } x \\ \hline \Sigma = 2 - x \end{array}$$

Рівноважні парціальні тиски реагентів будуть такі:

$$\begin{aligned} p_{\text{N}_2} &= (0,5 - 0,5x)p / (2 - x); \\ p_{\text{H}_2} &= (1,5 - 1,5x)p / (2 - x); \\ p_{\text{NH}_3} &= xp / (2 - x). \end{aligned}$$

Константа рівноваги реакції (8.35) має такий вигляд:

$$K_p = p_{\text{NH}_3} / p_{\text{N}_2}^{0,5} \cdot p_{\text{H}_2}^{1,5}$$

Підставимо у цей вираз вищевказані формули для парціальних тисків реагентів:

$$K_p = \frac{xp/(2-x)}{[0,5(1-x)p/(2-x)]^{0,5} \cdot [1,5(1-x)p/(2-x)]^{1,5}} = \frac{x(2-x)}{0,5^{0,5} \cdot 1,5^{1,5} (1-x)^2 p},$$

або

$$x(2-x)/(1-x)^2 = 1,299pK_p \quad (8.37)$$

Розв'язком рівняння (8.37) при $K_{p,700} = 0,009757$ і $p = 300$ атм є $x = 0,54$, а при $p = 600$ атм $x = 0,66$.

Склад рівноважної системи в об'ємних відсотках виражається формулами:

$$\%N_2 = 100 \cdot 0,5(1-x)/(2-x);$$

$$\%H_2 = 100 \cdot 1,5(1-x)/(2-x);$$

$$\%NH_3 = 100x/(2-x).$$

За цими формулами при різних тисках одержуємо такий склад рівноважної системи:

Компонент	$p = 300$ атм	$p = 600$ атм
N_2	15,75	12,69
H_2	47,26	38,06
NH_3	36,99	49,25
Σ	100,00	100,00

Як видно з одержаних даних, підвищення тиску суттєво сприяє зростанню виходу аміаку – у повній відповідності з принципом Потилицина–Ле-Шательє–Брауна.

8.10 Завдання

8.10.1. Розрахувати термодинамічні характеристики гомогенної реакції в Microsoft EXCEL згідно з заданим варіантом. Реакції і температурні інтервали для різних варіантів приведені у табл. 8.7, а необхідні термодинамічні властивості реагентів – у додатку 1.

Таблиця 8.7 – Варіанти завдань на розрахунок термодинамічних характеристик гомогенних 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	$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$	298-2098	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	$0,5\text{N}_{2,r} + 1,5\text{H}_{2,r} = \text{NH}_{3,r}$	298-2998	150

В результаті виконання завдання необхідно отримати:

1. Табличний розрахунок термодинамічних характеристик заданої за варіантом хімічної реакції в комп'ютерній програмі Microsoft Excel.

2. Графічне зображення залежностей ΔH_T° , ΔS_T° , ΔG_T° і $\ln K_p$ від температури.

3. Аналіз результатів термодинамічного розрахунку.

4. Висновки і рекомендації згідно отриманих графіків.

8.10.2. Розрахувати термодинамічні характеристики гетерогенної реакції в комп'ютерній програмі REAGENT згідно з заданим варіантом. Реакції і температурні інтервали для різних варіантів приведені у табл. 8.8, а необхідні термодинамічні властивості реагентів – у додатку 1.

Таблиця 8.8 – Варіанти завдань на розрахунок термодинамічних характеристик хімічних реакцій

№ варіанта	Хімічна реакція	Температурний інтервал, К
1	$2\text{Al} + 1,5\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$	298-2000
2	$2\text{Cr} + 1,5\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$	298-2000
3	$\text{Cu} + 0,5\text{O}_2 = \text{CuO}$	298-2000
4	$2\text{Cu} + 0,5\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$	298-2000
5	$\text{Mg} + 0,5\text{O}_2 = \text{MgO}$	298-2000
6	$\text{Mn} + 0,5\text{O}_2 = \text{MnO}$	298-2000
7	$\text{Mo} + 1,5\text{O}_2 = \text{MoO}_3$	298-2000
8	$2\text{Nb} + 2,5\text{O}_2 = \text{Nb}_2\text{O}_5$	298-3000
9	$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	298-2500
10	$\text{Sr} + 0,5\text{O}_{2,\text{r}} = \text{SrO}$	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	$\text{Zr} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2$	298-2000
17	$\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2$	298-2000
18	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	298-2000
19	$\text{MnCO}_3 = \text{MnO} + \text{CO}_2$	298-2000
20	$\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$	298-2000
21	$\text{C} + \text{FeO} = \text{CO} + \text{Fe}$	298-3000
22	$\text{Mn} + \text{FeO} = \text{MnO} + \text{Fe}$	298-2000
23	$\text{Si} + 2\text{FeO} = \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$	298-3000
24	$2\text{P} + 5\text{FeO} = \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{Fe}$	298-2000
25	$\text{Mn} + \text{S} = \text{MnS}$	298-2500

В результаті виконання завдання необхідно отримати:

1. Табличний розрахунок термодинамічних характеристик заданої за варіантом хімічної реакції в комп'ютерній програмі Microsoft Excel.

2. Графічне зображення залежностей ΔH_T° , ΔS_T° , ΔG_T° і $\ln K_p$ від температури.

3. Аналіз результатів термодинамічного розрахунку.

4. Висновки і рекомендації згідно отриманих графіків.

8.10.3. Розрахувати виходи хімічної реакції згідно з даними, вказаними в табл. 8.9.

Початковий склад суміші вважати відповідним стехіометричним коефіцієнтам реакції.

Таблиця 8.9

Початкові дані для розрахунку виходів хімічної реакції

№ варіанта	Реакція	$p_{\text{заг}}, 10^5 \text{ Па}$	$T, \text{ K}$
1	2	3	4
1	$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	1,0	1000
2	"	0,5	1500
3	"	0,1	2000
4	"	0,2	1700
5	"	0,4	1600
6	$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2$	1,0	800
7	"	0,5	1000
8	"	0,2	1200
9	"	0,1	1400
10	$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	10,0	900
11	"	5,0	1000
12	"	1,0	1100
13	"	0,1	1200
14	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	500
15	"	2,0	700
16	"	2,5	900
17	"	3,0	1000
18	"	2,8	1200
19	"	2,9	1100
20	"	3,2	1050
21	$2\text{H}_2 + \text{C} = \text{CH}_4$	0,1	500
22	"	0,5	700
23	"	1,0	900
24	"	1,5	1100
25	"	2,0	1300

8.9. Запитання

1. Як залежить енергія Гібса моля ідеального газу від його тиску?
2. Що таке стандартний стан ідеального газу?
3. Що таке фугітивність (летючість) компонента суміші реальних газів? Яка її одиниця вимірювання? Що таке стандартний стан компонента суміші реальних газів?
4. Що таке активність і коефіцієнт активності компонента суміші реальних газів?
5. Як визначається фугітивність компонента газової суміші?
6. 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?
7. Як розраховується числове значення константи рівноваги точним і наближеними методами?
8. Що представляють собою рівняння ізотерми, ізобари і ізохори хімічної реакції?
9. Як складається вираз константи рівноваги гетерогенної хімічної реакції?
10. Як розраховуються виходи хімічної реакції?

9. ТЕОРІЯ РОЗЧИНІВ

9.1. Поняття про розчин

В природі і техніці дуже часто зустрічаються не чисті речовини, а розчини. Так, рідкі сплави ливарного виробництва є багатокомпонентними розчинами на основі заліза (чавун, сталь), міді (бронза, латунь) тощо. А розплавлені шлаки – це рідкі розчини різних оксидів, сульфідів та інших хімічних сполук.

***Розчином** називається однорідна суміш, яка складається з двох або більшої кількості речовин, склад якої може безперервно змінюватись в певних межах.*

Однорідними є і хімічні сполуки, однак їх склад не може змінюватись безперервно, тому що хімічні сполуки підпорядковані законам сталості складу і кратних відношень.

Розчини можуть бути твердими (аустеніт, ферит), рідкими (рідкі чавун, сталь, шлак) і газоподібними (повітря, продукти горіння палива). Між частинками розчину можуть встановлюватись різні типи хімічного зв'язку (іонний; ковалентний; змішаний іонно-ковалентний, або полярний; металевий), а також можуть діяти сили фізичного зв'язку (ван-дер-ваальсові сили).

9.2. Способи задання хімічного складу розчину

В теорії розчинів і в практиці їх термодинамічних розрахунків хімічний склад розчинів задається в мольних частках. ***Мольною часткою компонента** x_i у розчині називається відношення числа його молів до суми чисел молів всіх компонентів розчину:*

$$x_i = n_i / \sum n,$$

де n_i – кількість молів i -го компонента в довільній кількості розчину; Σn – сума чисел молів всіх компонентів у даній довільній кількості розчину. Так, наприклад, в 100 г 1%-го розчину вуглецю у залізі будемо мати такі мольні частки компонентів:

$$x_C = n_C / (n_C + n_{Fe}) = (1/12) / (1/12 + 99/55,85) = 0,0449;$$

$$x_{Fe} = n_{Fe} / (n_C + n_{Fe}) = (99/55,85) / (1/12 + 99/55,85) = 0,9551;$$

$$\Sigma x_i = x_C + x_{Fe} = 0,0449 + 0,9551 = 1.$$

Сума мольних часток всіх компонентів розчину має дорівнювати одиниці, що і підтверджується попереднім розрахунком.

З поняттям про мольну частку компонента тісно пов'язане поняття про моль розчину.

***Молем розчину** називається така його кількість, при якій число молів кожного компонента дорівнює його мольній частці.* Наприклад, моль розчину вуглецю в залізі, в якому $x_C = 0,1$ і $x_{Fe} = 0,9$, містить в собі 0,1 грам-атома вуглецю і 0,9 грам-атома заліза і має масу $12 \cdot 0,1 + 55,85 \cdot 0,9 = 51,465$ г.

В техніці хімічний склад розчинів задається в масових відсотках (для твердих і рідких розчинів) і в об'ємних відсотках (для газових розчинів). ***Масовий або об'ємний відсоток компонента** – це його відносна маса або відносний об'єм у розчині, помножені на 100.*

В хімії використовуються й інші способи задання складу розчинів. Так, у випадку водних розчинів концентрацію виражають кількістю молів в одному літрі розчину (**молярність**) або кількістю молів на 1000 г розчинника, тобто води (**моляльність**). Остання більш зручна за попередню, тому що вона не залежить від температури.

Концентрацію кислот і основ у їх водних розчинах часто виражають числом грам-еквівалентів в одному літрі розчину. **Грам-еквівалент речовини** – це її кількість у грамах, яка дорівнює еквіваленту речовини. Для кислот і основ еквівалент – це кількість атомів водню або валентність металу. Якщо в

одному літрі розчину міститься один грам-еквівалент речовини, то розчин називається **однонормальним** або **нормальним**, при двох грам-еквівалентах – двонормальним і т.ін.

9.3. Парціальні мольні величини

Якщо g – якась екстенсивна властивість багатокомпонентного розчину (об'єм, внутрішня енергія, ентальпія, вільна енергія Гібса, ентропія і т. ін.), то в загальному випадку повинна мати місце така рівність:

$$g = f(p, T, n_1, n_2, \dots), \quad (9.1)$$

де $n_1, n_2, \dots$ – числа молів компонентів.

При $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ властивість g буде залежати тільки від хімічного складу розчину:

$$g = f(n_1, n_2, \dots) \quad (9.2)$$

Запишемо повний диференціал цієї функції:

$$dg = \left(\partial g / \partial n_1 \right)_{p, T, n_{i(i \neq 1)}} dn_1 + \left(\partial g / \partial n_2 \right)_{p, T, n_{j(j \neq 2)}} dn_2 + \dots, \quad (9.3)$$

де частинні похідні називаються **парціальними мольними величинами** даної властивості відповідних компонентів $\bar{g}_1, \bar{g}_2$ і т.ін.:

$$\bar{g}_1 = \left(\partial g / \partial n_1 \right)_{p, T, n_{i(i \neq 1)}}; \quad (9.4)$$

$$\bar{g}_2 = \left(\partial g / \partial n_2 \right)_{p, T, n_{j(j \neq 2)}} \quad (9.5)$$

і т.ін.

З урахуванням (9.4) і (9.5) рівняння (9.3) приймає такий вигляд:

$$d g = \bar{g}_1 dn_1 + \bar{g}_2 dn_2 + \dots \quad (9.6)$$

Припустимо, що до якоїсь довільної кількості розчину даного складу додається нескінченно мала кількість розчину того ж складу, або, що те ж саме, до величезної кількості розчину даного складу додається по одному молю кожного з компонентів. Тоді величини $\bar{g}_1, \bar{g}_2, \dots$ у рівнянні (9.6) будуть сталі і в цьому випадку інтегрування рівняння (9.6) дає:

$$\mathbf{g} = \bar{g}_1 n_1 + \bar{g}_2 n_2 + \dots \quad (9.7)$$

Для одного моля розчину, згідно з визначенням цього поняття, будемо мати:

$$g_m = \bar{g}_1 x_1 + \bar{g}_2 x_2 + \dots, \quad (9.8)$$

де g_m – величина властивості g у розрахунку на один моль розчину; x_1, x_2 – мольні частки компонентів 1 і 2.

В ідеальному випадку, коли властивості компонентів розчину дуже близькі між собою, парціальна мольна властивість компонента дорівнює екстенсивній властивості одного моля чистого компонента g_i° :

$$\bar{g}_i = g_i^\circ \quad (9.9)$$

З урахуванням (9.9) рівняння (9.7) і (9.8) приймають при цьому вигляд:

$$\mathbf{g} = g_1^\circ n_1 + g_2^\circ n_2 + \dots \quad (9.10)$$

$$\mathbf{g}_m = g_1^\circ x_1 + g_2^\circ x_2 + \dots \quad (9.11)$$

Фізичний зміст парціальної мольної величини такий. Припустимо, що ми маємо велику кількість розчину і до нього додали один моль i -го компонента при сталих p і T . При цьому хімічний склад розчину практично не змінюється, а відповідна зміна екстенсивної властивості $\mathbf{g}$ розчину і буде дорівнювати парціальній мольній величині даної властивості i -го компонента $\bar{g}_i$.

У випадку, коли g – наприклад, енергія Гібса, парціальні мольні величини, як це ми бачили в главі 6 [див. вираз (6.2)], називаються хімічними потенціалами компонентів μ_i .

Хімічний потенціал компонента, як і T і p , є інтенсивною величиною. Він характеризує тенденцію компонента залишити дану фазу і перейти до іншої, де хімічний потенціал цього компонента менше, бо система прагне до мінімуму вільної енергії.

При рівновазі хімічні потенціали компонента i в розчині і в газовій фазі над ним однакові, тому, вважаючи газ ідеальним, згідно з рівнянням (12.3) одержимо:

$$\bar{G}_i = G_{i,g}^{\circ} + RT \ln p_i, \quad (9.12)$$

де $\bar{G}_i$ – хімічний потенціал компонента i в розчині; $G_{i,g}^{\circ}$ – стандартний хімічний потенціал компонента i в газовій фазі; p_i – парціальний тиск компонента i в газовій фазі.

Таким чином, за допомогою рівняння (9.12) з'являється можливість виразити хімічний потенціал компонента в розчині через рівноважний парціальний тиск цього компонента в газовій фазі.

Для визначення парціальних мольних величин компонентів треба знати залежність величини даної властивості моля розчину від його складу.

Властивість розчину g , яка відноситься до одного моля розчину, як зазначено вище, позначається g_m . Наприклад, об'єм моля розчину позначається V_m .

Якщо залежність g_m від складу бінарного розчину відома, то для будь-якої його концентрації парціальні мольні властивості обох компонентів $\bar{g}_1$ і $\bar{g}_2$ можуть бути визначені **графічним методом Льюїса і Рендала** [14] (рис. 9.1).

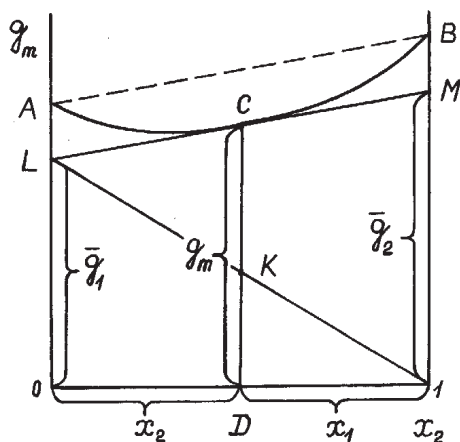


Рис. 9.1. Графічне визначення $\bar{g}_1$ і $\bar{g}_2$

Для бінарного розчину вісь абсцис, на якій відкладаються мольні частки першого і другого компонентів, обмежена умовою $x_1 + x_2 = 1$. Точка 0 (див. рис. 9.1) відповідає першому чистому компоненту, тут $x_1 = 1$, $x_2 = 0$. Точка 1 відповідає другому чистому компоненту ($x_2 = 1$, $x_1 = 0$). Кожна точка лінії 01 відповідає розчину того чи іншого хімічного складу.

Величина g_m відкладається на осі ординат. Крива AB графічно відображає залежність g_m від складу розчину. Якщо при утворенні розчину його властивість g_m адитивно складається з властивостей чистих компонентів, то, замість кривої лінії, залежність g_m від складу розчину буде відображатись прямою лінією (пунктирна пряма AB). Відрізки OA і $1B$ представляють мольні властивості чистих компонентів g_1^0 і g_2^0 .

Для визначення $\bar{g}_1$ і $\bar{g}_2$, наприклад, для розчину, склад якого характеризується точкою D (див. рис. 9.1), треба через відповідну точку C на кривій AB провести дотичну LM до перетинання з осями OA і $1B$. Відрізки OL і $1M$ на осях і будуть у відповідному масштабі відображати парціальні мольні величини $\bar{g}_1$ і $\bar{g}_2$. Дійсно, згідно з рис. 9.1,

$g_m = DK + KC = \bar{g}_1(1 - x_2) + \bar{g}_2x_2 = \bar{g}_1x_1 + \bar{g}_2x_2$, що повністю співпадає з рівнянням (9.8), написаним для бінарного розчину.

Недоліком графічного методу є його непридатність для багатокомпонентних систем, а також можливість значних суб'єктивних помилок при проведенні дотичної.

Цих недоліків позбавлений **аналітичний метод**, суть якого така.

Припустимо, що надлишкова енергія Гібса розчину (див. п. 9.8) залежить від його хімічного складу згідно з таким поліномом:

$$g^E = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \dots + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + \dots + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + \dots, \quad (9.13)$$

де $x_1, x_2, \dots$ – мольні частки компонентів 1, 2, ...;

a_1, a_2 – коефіцієнти.

Для того, щоб знайти надлишкову парціальну мольну величину g_i^E , треба праву частину рівняння (9.13) помножити на довільну кількість розчину $\sum n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$, де n_i – кількість молів i -го компонента у розчині, і одержаний вираз продиференціювати по n_i при сталих p, T і всіх числах молів інших компонентів.

Знайдемо, наприклад, ту частку $g_1^{E'}$, яка буде одержана вказаним способом від доданка $ax_1^m x_2^n$, який може входити до складу правої частини формули (9.13):

$$\begin{aligned} g_1^{E'} &= a \cdot \partial \left[n_1^m / (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)^m \right] \cdot \left[n_2^n / (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)^n \right] \cdot \left[n_1 + n_2 + n_3 + \dots \right] / \partial n_1 = \\ &= a \frac{mn_2^n n_1^{m-1} (n_1 + n_2 + n_3 + \dots)^{m+n-1} - n_1^m n_2^n (m+n-1)(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)^{m+n-2}}{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)^{2(m+n-1)}} = \\ &= amx_1^{m-1} x_2^n - a(m+n-1)x_1^m x_2^n \end{aligned} \quad (9.14)$$

Одержаний результат показує, що величина g_1^E дорівнює частинній похідній від $ax_1^m x_2^n$ по x_1 мінус сам доданок $ax_1^m x_2^n$, помножений на зменшену на одиницю суму показників степенів при мольних частках компонентів у цьому доданку.

Очевидно, що аналогічно визначатимуться і інші частки g_1^E , які будуть одержані за рахунок всіх інших доданків правої частини рівняння (9.13), а загальна величина g_1^E буде дорівнювати сумі всіх таких часток.

Отриманий результат можна узагальнити **правилом Сабірязнова**:

Щоб одержати рівняння, яке характеризує залежність надлишкової парціальної мольної властивості g_i^E того чи іншого компонента розчину від його хімічного складу, треба залежність інтегральної мольної властивості розчину $g^E(x_1, x_2, \dots, x_k)$ продиференціювати по мольній частці даного компонента x_i і від одержаного результату відняти кожний доданок вказаного виразу, помноживши його на зменшену на одиницю суму показників степенів при мольних частках компонентів у доданку. Так, наприклад, надлишкова мольна енергія Гібса двокомпонентного регулярного розчину, як це буде показано нижче, відображається рівнянням $g^E = bx_1 x_2$. Згідно з виведеним правилом парціальні мольні надлишкові енергії Гібса компонентів будуть відображатись такими рівняннями: $G_1^E = bx_2 - bx_1 x_2 = bx_2^2$; $G_2^E = bx_1 - bx_1 x_2 = bx_1^2$. Одержані вирази добре відомі в теорії регулярних розчинів.

Парціальну мольну величину $\bar{G}_i$ можна знайти, додавши до надлишкової величини G_i^E парціальну мольну величину $G_{i, \text{ид}}$ для досконалого розчину, яка визначається, як це буде показано нижче, рівнянням

$$G_{i, \text{ид}} = G_i^o + RT \ln x_i, \quad (9.15)$$

в якому G_i^o – мольна енергія Гібса чистого компонента i .

9.4. Рівняння Гібса-Дюгема

Рівняння (9.7) $g = \bar{g}_1 n_1 + \bar{g}_2 n_2 + \dots$ справедливе лише в тому випадку, коли парціальні мольні величини – константи, тобто для розчину даного хімічного складу.

В загальному ж випадку $\bar{g}_i$ – змінна величина, яка залежить від складу розчину і тому зміну властивості g можна знайти диференціюванням виразу (9.7) з урахуванням цієї обставини:

$$d g = \bar{g}_1 d n_1 + n_1 d \bar{g}_1 + \bar{g}_2 d n_2 + n_2 d \bar{g}_2 + \dots \quad (9.16)$$

Співставляючи рівняння (9.16) і (9.6), приходимо до висновку, що

$$n_1 d \bar{g}_1 + n_2 d \bar{g}_2 + \dots = 0 \quad (9.17)$$

Розділивши це рівняння на суму молів всіх компонентів $\sum n$, одержуємо:

$$x_1 d \bar{g}_1 + x_2 d \bar{g}_2 + \dots = 0 \quad (9.18)$$

Рівняння (9.18) одержало назву **рівняння Гібса-Дюгема**. Воно зв'язує між собою парціальні мольні величини і мольні частки компонентів розчину.

Розділимо рівняння (9.18) на dx_1 при сталих p і T :

$$x_1 \left(\partial \bar{g}_1 / \partial x_1 \right)_{p,T} + x_2 \left(\partial \bar{g}_2 / \partial x_1 \right)_{p,T} + \dots = 0 \quad (9.19)$$

Якщо розчин бінарний і складається з компонентів A і B , то $x_A + x_B = 1$, а $dx_A = -dx_B$, тому рівняння (9.19) в цьому випадку буде мати такий вигляд:

$$x_A \left(\partial \bar{g}_A / \partial x_A \right)_{p,T} = x_B \left(\partial \bar{g}_B / \partial x_B \right)_{p,T} \quad (9.20)$$

За допомогою рівняння (9.20), знаючи $\bar{g}_A$ як функцію x_A , можна розрахувати функціональну залежність $\bar{g}_B$ від складу розчину.

Будемо вважати, що парціальна мольна величина $\bar{g}_i$ є хімічним потенціалом відповідного компонента $\bar{G}_i = G_{i,r}^\circ + RT \ln p_i$. Тоді будемо мати:

$$\left(\partial \bar{g}_A / \partial x_A\right)_{p,T} = \left(\partial \bar{G}_A / \partial x_A\right)_{p,T} = RT \left(\partial \ln p_A / \partial x_A\right)_{p,T}; \quad (9.21)$$

$$\left(\partial \bar{g}_B / \partial x_B\right)_{p,T} = \left(\partial \bar{G}_B / \partial x_B\right)_{p,T} = RT \left(\partial \ln p_B / \partial x_B\right)_{p,T}. \quad (9.22)$$

Підставивши (9.21) і (9.22) у (9.20), одержимо:

$$x_A \left(\partial \ln p_A / \partial x_A\right)_{p,T} = x_B \left(\partial \ln p_B / \partial x_B\right)_{p,T}. \quad (9.23)$$

Це важливе рівняння зв'язує тиски пари компонентів розчину з його хімічним складом. Воно дозволяє по результатах вимірювання тиску пари одного компонента над розчином розраховувати тиск пари другого компонента і, таким чином, визначати хімічний потенціал другого компонента за допомогою хімічного потенціалу першого компонента.

9.5. Розбавлений розчин

9.5.1. Поняття про розбавлений розчин. Головна мета термодинамічної теорії розчинів полягає в тому, щоб за допомогою термодинамічних властивостей чистих компонентів мати можливість знаходити термодинамічні властивості розчину і його компонентів при заданих їх концентрації і температурі.

У загальному випадку ця задача дуже складна, тому спочатку доцільно розв'язати її для найпростіших випадків, тобто коли розчини ідеальні.

В теорії розчинів розглядаються два основних види ідеальних розчинів, а саме нескінченно розбавлені (або коротко – розбавлені) розчини і досконалі розчини. Останні розглядаються в наступному підрозділі.

Розбавленим називається розчин, в якому мольна частка розчиненого компонента B наближається до нуля, а розчинника A – до одиниці.

Дуже важливою особливістю розбавленого розчину є те, що в ньому частинки розчиненої речовини (молекули, атоми) відокремлені одна від одної великою кількістю частинок розчинника і, таким чином, практично не взаємодіють між собою, а тільки з частинками розчинника. Тобто, як і в ідеальному газі, енергію взаємодії між частинками розчиненого компонента можна вважати як таку, що дорівнює нулю.

Наслідком цієї особливості розбавленого розчину $A-B$ є те, що ентальпія розчинення в ньому компонента B не залежить від складу розчину, але вона аж ніяк не дорівнює нулю. Якщо ж при сталих p і T до розбавленого розчину додавати довільну кількість розчинника, то тепловий ефект цього процесу буде дорівнювати нулю.

9.5.2. Закон Генрі. Концентрація розчиненого компонента C_B в розбавленому розчині і рівноважний парціальний тиск p_B над розчином пов'язані між собою. Характер цього зв'язку можна встановити, якщо розглянути швидкості випаровування $v \uparrow$ і конденсації $v \downarrow$ компонента B . Перша з них, з урахуванням вищевказаної особливості розбавленого розчину, має бути пропорційною концентрації C_B :

$$v \uparrow = k_1 C_B \quad (9.24)$$

Друга швидкість повинна бути пропорційною парціальному тиску p_B :

$$v \downarrow = k_2 p_B \quad (9.25)$$

При рівновазі обидві швидкості однакові, отже

$$k_1 C_B = k_2 p_B, \quad (9.26)$$

звідки

$$p_B = (1/\varepsilon_B)C_B, \quad (9.27)$$

де $\varepsilon_B = k_2/k_1$ – стала величина, яка називається сталою Генрі, а вираз (9.27) – **законом Генрі**, названий так на честь англійського хіміка У. Генрі, який у 1803 р. описав цей закон.

Таким чином, згідно з законом Генрі, *при сталій температурі рівноважний тиск розчиненого компонента в газовій фазі над розбавленим розчином прямо пропорційний концентрації компонента у розчині.*

Константа Генрі ε , по суті, константою рівноваги процесу $B_{\text{г}} = B_{\text{р-н}}$, тому вона залежить тільки від температури і при $T = \text{const}$ є сталою величиною.

9.5.3. Закон квадратного кореня. Слід зауважити, що закон Генрі справедливий тільки для випадків, коли при розчиненні молекулярна маса речовини не змінюється, тобто коли, іншими словами, молекула речовини при розчиненні не дисоціює. В протилежному випадку характер зв'язку між p_B і C_B буде іншим.

Так, наприклад, розчинення в рідкому металі двоатомних газів (азот, водень, тощо) супроводжується розкладом молекул на атоми:

$$\Gamma_{2,\Gamma} = 2[\Gamma], \quad (9.28)$$

де $\Gamma_{2,\Gamma}$ і $[\Gamma]$ – двоатомний газ в газовій фазі і в розчині в рідкому металі.

В даному випадку швидкості випаровування і конденсації будуть, відповідно:

$$v \uparrow = k_1[\Gamma]^2; \quad (9.29)$$

$$v \downarrow = k_2 p_{\Gamma_2} \quad (9.30)$$

При рівновазі ці швидкості однакові, тому

$$k_1[\Gamma]^2 = k_2 p_{\Gamma_2}, \quad (9.31)$$

звідки

$$[\Gamma] = z'_{\Gamma_2} \sqrt{p_{\Gamma_2}}, \quad (9.32)$$

де $z'_{\Gamma_2} = \sqrt{z_{\Gamma_2}} = \sqrt{k_2/k_1}$ – стала розчинності, або коефіцієнт розчинності двоатомного газу в металі.

Рівняння (9.32) є математичним формулюванням **закону Сівертса**, або **закону квадратного кореня**, згідно з яким *розчинність в металі двоатомних газів прямо пропорційна кореню квадратному із рівноважного парціального тиску газу над металом*. Так, наприклад, при 1600 °С в рідкому залізі

$$[N] = 0,043 \sqrt{p_{N_2}};$$

$$[H] = 0,027 \sqrt{p_{H_2}},$$

де $[N]$ і $[H]$ – розчинність (рівноважна концентрація) азоту і водню в рідкому залізі, в масових відсотках; p_{N_2} і p_{H_2} – рівноважні парціальні тиски азоту і водню в газовій фазі над металом, атм.

Розчинення будь-якого газу в конденсованій фазі (рідина, тверде тіло) можна розглядати як деяку “реакцію”. Якщо дисоціація молекул газу при розчиненні відсутня, то “реакція” розчинення речовини B буде мати такий вигляд:

$$B_{\Gamma} = [B] \quad (9.33)$$

Константа рівноваги процесу (9.33), якщо утворюється розбавлений розчин, запишеться так:

$$K = C_B / p_B, \quad (9.34)$$

де C_B і p_B – концентрація речовини B у розчині і парціальний тиск її в газовій фазі над розчином при рівновазі.

Величина K , як і будь-яка інша константа рівноваги, залежить тільки від температури, і при $T = \text{const}$ вона є сталою. Згідно з попереднім K називається **коефіцієнтом розчинності**.

Залежність K від температури в диференціальній формі, як ми вже знаємо [див. рівняння (12.31)], характеризується рівнянням ізобари $(\partial \ln K / \partial T)_p = \Delta H^\circ / RT^2$, в якому ΔH° для нашого прикладу – стандартна ентальпія розчинення, тобто тепловий ефект процесу розчинення грам-атома B при $p_B = 1 \cdot 10^5$ Па.

Тут можливі три випадки.

1) $\Delta H^\circ = 0$ (випадок дуже рідкісний). В цьому випадку K не залежить від температури.

2) $\Delta H^\circ < 0$, тобто розчинення супроводжується виділенням теплоти. Цей випадок характерний, наприклад, для розчинення у воді звичайних газів (O_2 , CO_2 і інш.). В цьому випадку при зростанні температури K зменшується і навпаки, тобто при нагріванні розчинність газів падає, що і спостерігається для води (виділення пухирців газу із води при нагріванні), а при охолодженні розчинність збільшується (збільшення, наприклад, розчинності CO_2 у шампанському при його охолодженні).

3) $\Delta H^\circ > 0$, тобто розчинення відбувається з поглинанням теплоти. Приклад – розчинення газів у рідких металах, наприклад, у розплавленому залізі. При цьому при зростанні температури K збільшується, тобто збільшується розчинність газу в металі, що і спостерігається, наприклад, при конвертерному способі виробництва сталі (наприкінці плавки, коли метал дуже нагрітий, інтенсивність насичення металу азотом, воднем і киснем стає високою).

9.5.4. Тиск пари розчинника (закон Рауля). Рівняння Гібса-Дюгема дає можливість знайти тиск пари розчинника в залежності від його концентрації

для розбавленого розчину, якщо відома залежність тиску пари розчиненої речовини як функції концентрації.

Рівняння Генрі, якщо концентрацію розчиненої речовини виражати у мольних частках, має вигляд:

$$x_B = \varepsilon_B p_B \quad (9.35)$$

Після логарифмування (9.35) одержуємо:

$$\ln x_B = \ln \varepsilon_B + \ln p_B \quad (9.36)$$

Продиференціюємо (9.36) по x_B при сталих p і T :

$$1/x_B = (\partial \ln p_B / \partial x_B)_{p,T},$$

або

$$x_B (\partial \ln p_B / \partial x_B)_{p,T} = 1 \quad (9.37)$$

Але згідно з рівнянням (9.23) Гібса-Дюгема

$$x_A (\partial \ln p_A / \partial x_A)_{p,T} = x_B (\partial \ln p_B / \partial x_B)_{p,T}$$

і, з урахуванням (9.37),

$$x_A (\partial \ln p_A / \partial x_A)_{p,T} = 1, \quad (9.38)$$

звідки

$$d \ln p_A = dx_A / x_A,$$

або, після інтегрування,

$$\ln p_A = \ln x_A + \ln C, \quad (9.39)$$

де $\ln C$ – стала інтегрування.

Після потенціювання виразу (9.39) одержуємо:

$$p_A = Cx_A$$

Для визначення C приймаємо $x_A = 1$ (чистий компонент A), тоді $p_A = p_A^\circ$, де p_A° – тиск пари чистого компонента A . Отже, $C = p_A^\circ$.

Отстаточно одержуємо:

$$p_A = p_A^\circ x_A \quad (9.40)$$

Рівняння (9.40) є математичним формулюванням **закону Рауля** (1887 р.), згідно з яким *тиск пари розчинника над розбавленим розчином менший за тиск пари чистого розчинника і пропорційний його мольній частці*.

Зауважимо, що закон Рауля безпосередньо впливає із поняття про нескінченно розбавлений розчин (див. підрозділ 9.5), згідно з яким швидкості випаровування і конденсації розчинника A повинні виражатись рівняннями $v_A \uparrow = k_1 x_A$; $v_A \downarrow = k_2 p_A$. При рівновазі обидві швидкості однакові, отже $k_1 x_A = k_2 p_A$, звідки одержуємо закон Рауля $p_A = (k_1/k_2) x_A = p_A^\circ x_A$, де $p_A^\circ = k_1/k_2$.

Підкреслимо, що закон Рауля відноситься до розчинника у розбавленому розчині, а закон Генрі – до розчиненого компонента в цьому розчині.

В рівняння закону Рауля (9.40) концентрації повинні входити в мольних частках, тоді як в рівнянні закону Генрі концентрація може бути представлена в будь-якому вигляді.

9.5.5. Хімічні потенціали компонентів. У рівнянні (12.4)

$G_{i,r} = G_{i,r}^\circ + RT \ln p_i$ мольна енергія Гібса $G_{i,r}$ є ні що інше як хімічний потенціал компонента i в газовій суміші, якщо гази ідеальні.

При рівновазі, як відомо (див. гл. 6), хімічний потенціал будь-якого компонента в усіх фазах має бути однаковим.

Застосуємо рівняння (12.4) до розчиненого компонента, підставивши замість $G_{i,r}$ хімічний потенціал розчиненого компонента $\bar{G}_B$, а замість p_i праву частину рівняння (9.27). Після перетворень одержуємо:

$$G_B = G_B^{\circ} + RT \ln C_B, \quad (9.41)$$

де

$$G_B = G_{B,r} - RT \ln a_B. \quad (9.42)$$

Аналогічно, застосували рівняння (8.4) до розчинника, з урахуванням закону Рауля (9.40), одержуємо:

$$\bar{G}_A = G_A^{\circ} + RT \ln x_A, \quad (9.43)$$

де G_A° – стандартне значення хімічного потенціалу розчинника, яке визначається рівнянням

$$G_A^{\circ} = G_{A,r}^{\circ} + RT \ln p_A^{\circ} \quad (9.44)$$

Одержані рівняння (9.41) і (9.43) характеризують залежність хімічного потенціалу розчиненого компонента B і розчинника A від їх концентрації в розбавленому розчині. Згідно з цими рівняннями при виведенні виразу константи рівноваги (див. п. 8.3) компоненти розбавленого розчину, якщо вони беруть участь у реакції, будуть представлені у виразі константи рівноваги у вигляді концентрацій, піднесених до відповідного степеня. При цьому концентрація розчиненого компонента може бути вираженою будь-яким способом. Концентрація ж розчинника повинна бути представлена його мольною часткою.

Напишемо, наприклад, вираз константи рівноваги реакції відновлення оксиду заліза (II), розчиненого у залістистому шлаку, вуглецем, розчиненим в рідкому залізі:



Оскільки, за умовою реакції, шлак – залізистий, оксид заліза (II) в ньому можна вважати за розчинник. Те ж саме відноситься і до заліза у рідкому металі. Концентрація вуглецю при плавці сталі як правило не перевищує 1 %, отже розчин вуглецю в залізі можна вважати за розбавлений.

З урахуванням викладеного константа рівноваги реакції (9.45) буде мати такий вигляд:

$$K_p = x_{Fe} p_{CO} / [C] x_{FeO}, \quad (9.46)$$

де $[C]$ – концентрація вуглецю в рідкому металі в масових відсотках; x_{Fe} і $x_{(FeO)}$ – мольні частки заліза в металі і FeO в шлаку, відповідно; p_{CO} – парціальний тиск CO в газовій фазі над металом.

У формулі (9.46) $x_{Fe} \approx 1$, тому її можна представити в більш простому вигляді:

$$K_p = p_{CO} / [C] x_{FeO} \quad (9.47)$$

Права частина рівняння (9.47) повинна залежати тільки від температури, і при $T = \text{const}$ вона є сталою величиною.

9.5.6. Температури кипіння і замерзання розчинів. Одним із слідств законів розбавлених розчинів є збільшення температури кипіння розчину і зменшення температури його замерзання в порівнянні з цими температурами для чистого розчинника.

Як відомо, (див. гл. 8), кипіння рідини починається тоді, коли рівноважний тиск її пари досягає тиску навколишнього середовища, зокрема атмосферного тиску. На рис. 9.2 температура кипіння чистої рідини T_K відповідає точці перетинання горизонталі $p = p_{\text{атм}}$ і кривої $O'L$, яка характеризує рівновагу між рідиною і її паром.

Оскільки, згідно з законом Рауля [рівняння (9.40)], тиск пари розчинника над розчином менше, ніж над чистим розчинником (криві MN і QA), то кипіння

розчину починається при температурах, які перевищують T_K (температури T'_K , T''_K на рис. 9.2).

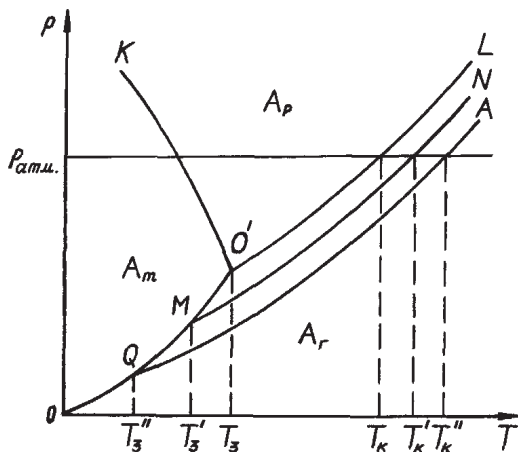


Рис. 9.2. Діаграма стану однокомпонентної системи

Зміну температури кипіння $\Delta T = T'_K - T_K$ виражають рівнянням

$$\Delta T_K = K_e m, \quad (9.48)$$

де m – моляльність розчину;

K_e – ебуліоскопічна константа, яка характеризує властивості розчинника і не залежить від властивостей розчиненої речовини. Вона визначається рівнянням

$$K_e = RT_K^2 / (1000r), \quad (9.49)$$

де r – питома теплота випаровування розчинника.

Згідно з рівнянням (9.48) K_e чисельно дорівнює підвищенню температури кипіння розчину, який містить в собі моль будь-якої розчиненої речовини на 1000 г розчинника. Так, наприклад, $K_{e,H_2O} = 0,52$; $K_{e,C_6H_6} = 2,64$.

Дані вимірювань температур кипіння розчинів можуть бути використані для визначення відносної молекулярної маси розчиненої речовини. Дійсно,

якщо маса розчинника M_A грамів, а розчиненої речовини з відносною молекулярною масою A_B становить M_B грамів, то моляльність розчину буде

$$m = 1000 M_B / A_B M_A \quad (9.50)$$

Підставивши у (9.50) величину m згідно з рівнянням (9.48) і виразивши A_B , одержимо:

$$A_B = 1000 K_e M_B / \Delta T_K M_A \quad (9.51)$$

За рівнянням (9.51), використовуючи відповідні експериментальні дані, можна визначити A_B .

Розглянемо тепер питання про зменшення температури замерзання розчину в порівнянні з чистим розчинником.

Замерзання чистого розчинника при температурі T_z настає тоді, коли рівноважні тиски пари над рідиною і над твердим тілом стають однаковими (точка O' на рис. 9.2, де перетинаються криві OO' і $O'L$ рівноваги “тв.-газ” і “рідке-газ”). Згідно з законом Рауля рівноважний тиск пари розчинника над розчином менший, ніж над чистим розчинником, тому криві рівноваги “рідке-газ” знижуються (див. рис. 9.2), внаслідок чого точки їх перетинання з кривою OO' зміщуються вліво, що і призводить до зменшення температури замерзання (температури T'_z , T''_z).

Величина $\Delta T_z = T_z - T'_z$ характеризується рівнянням

$$\Delta T_z = K_z m, \quad (9.52)$$

де m – як і в рівнянні (9.48) – моляльність розчину, а K_z – криоскопічна константа, яка визначається згідно з рівнянням

$$K_z = RT_z^2 / 1000 \cdot l, \quad (9.53)$$

де l – питома теплота плавлення розчинника.

Величина K_3 , як і K_e , залежить тільки від властивостей розчинника і не залежить від властивостей розчиненої речовини.

Практика повністю підтверджує вказані слідства із закону Рауля. Так, наприклад, температура замерзання морської води нижче, ніж прісної, а температура затвердівання (плавлення) сплавів на основі заліза нижче, ніж чистого металу.

9.5.7. Розчинність твердих тіл в рідких розчинниках. Уявімо собі, що тверде тіло B_t знаходиться в рівновазі з B , розчиненим в якомусь рідкому розчиннику, причому розчин розбавлений:

$$B_t = B_{p-n} \quad (9.54)$$

Хімічні потенціали твердого B і B у розчині, згідно з загальною умовою рівноваги (див. главу 6), повинні бути однаковими:

$$G_{B,t} = G_B^o + RT \ln C_B, \quad (9.55)$$

де G_B^o – стандартний хімічний потенціал B в розчині, згідно з рівнянням (9.41); C_B – розчинність (рівноважна концентрація) B в розчині; $G_{B,t}$ – хімічний потенціал чистого твердого B .

При $T = \text{const}$ $G_{B,t}$ у рівнянні (9.55) має бути сталою величиною:

$$K = C_B \quad (9.56)$$

Згідно з рівнянням ізобари (12.31)

$$\partial(\ln C_B / \partial T)_p = \Delta H^o / RT^2, \quad (9.57)$$

де ΔH^o – стандартна ентальпія розчинення B .

ΔH^o – здебільшого величина додатна, тому розчинність твердих речовин у різних рідинах при зростанні температури, як правило, збільшується.

9.5.8. Закон розподілу. Якщо в системі, що складається з двох рідин, які не змішуються, знаходиться третя речовина В, яка може розчинюватись в обох рідинах, то при рівновазі хімічні потенціали В в обох фазах повинні бути однаковими. Тоді, вважаючи обидва розчини розбавленими, одержимо:

$$G_{B,I}^o + RT \ln C_{B,I} = G_{B,II}^o + RT \ln C_{B,II}, \quad (9.58)$$

де індекси I і II відповідають номерам фаз.

Із рівняння (9.58), враховуючи, що $G_{B,I}^o$ і $G_{B,II}^o$ – величини, які залежать тільки від температури, одержуємо:

$$C_{B,II}/C_{B,I} = L, \quad (9.59)$$

де L – константа рівноваги процесу розподілу В між обома фазами, яка називається **константою розподілу**.

Вираз (9.59) одержав назву **закону розподілу**, згідно з яким *відношення рівноважних концентрацій речовини, яка розчинюється у двох рідинах, що не змішуються, є сталою величиною при сталій температурі*.

Слід зауважити, що закони Генрі і Рауля є окремими випадками закону розподілу, коли речовина (розчинена або розчинник) розподіляється між рідким (або твердим) розчином і газовою фазою.

Закон розподілу у формі (9.59) справедливий лише тоді, коли речовина В при переході із однієї фази до другої не змінює своєї відносної молекулярної маси. В протилежному випадку будемо мати іншу форму закону розподілу, наприклад, у вигляді закону Сівертса згідно з рівнянням (9.32).

Закон розподілу має велике практичне значення. Рідкі чавун або сталь і шлак в чорній металургії і ливарному виробництві, штейн і шлак при виробництві чорної міді тощо – це різні рідини, що не змішуються, між якими розподіляються різні речовини. До цих систем може бути застосований закон розподілу.

Так, наприклад, дифузійний спосіб розкислення сталі (тобто очищення металу від розчиненого в ньому кисню) ґрунтується на законі розподілу оксиду заліза (II) між шлаком і металом:

$$L_{\text{FeO}} = (\text{FeO})/[\text{FeO}] \quad (9.60)$$

Якщо в дуговій електросталеплавильній печі навести білий або карбідний шлак під час відновлювального періоду плавки, то вміст (FeO) в шлаку може бути зменшений до 0,5-1,0 %, що, згідно з рівнянням (9.60), буде сприяти екстракції кисню із металу і переведенню його до шлаку.

Закон розподілу використовується також при десульфурації металу, тобто при очищенні його від сірки, яка розчинюється в металі і шлаку. Закон розподілу в даному випадку має такий вигляд:

$$L_S = (\text{S})/[\text{S}], \quad (9.61)$$

де (S) і [S] – рівноважні концентрації сірки в шлаку і в металі.

При $T = \text{const}$ L_S – стала величина, отже, зменшуючи (S), наприклад, за рахунок збільшення кількості шлаку, ми зменшуємо і [S], тобто здійснюємо десульфурацію. Такого ж результату досягнемо, якщо сірку шлаку хімічно зв'яжемо в міцний сульфід кальцію CaS, зменшивши тим самим активну концентрацію сірки в шлаку. Згідно з законом розподілу це автоматично приведе до зменшення концентрації сірки в металі. Обидва прийоми широко використовуються для очищення металу від сірки, наприклад, при плавці сталі.

За допомогою закону розподілу можна також описувати, наприклад, розподіл домішок між рідкою і твердою фазами при кристалізації металу або шлаку. Це явище ефективно використовується для глибокого очищення металу від домішок методом зонної плавки, який застосовується, наприклад, при очищенні германію в промисловості напівпровідників, де до германію ставляться виключно високі вимоги по чистоті (концентрація домішки не повинна перевищувати одного атома на 10^{10} атомів германію).

Суть методу зонної плавки така. Припустимо, що домішка В утворює з елементом А, що очищається, систему з необмеженою розчинністю в рідкому і твердому станах (рис. 9.3).

При температурі t рівноважні концентрації В в рідкій і твердій фазах становлять, відповідно, B_p і B_m . З рис. 9.3 видно, що $B_p > B_m$, тому коефіцієнт розподілу $L = C_T / C_p < 1$.

Якщо приготувати стержень з металу, який треба очистити, і розплавити, наприклад, його лівий кінець (рис. 9.4) за допомогою, наприклад, індуктора, то, очевидно, концентрація домішок у цій рідині буде дорівнювати середній в цьому стержні перед очищенням. Незначне переміщення нагрівача і зони розплавленого металу вправо приведе до кристалізації металу в початковій зоні. При цьому в першій порції одержаного твердого металу концентрація домішки становитиме $C_T = LC_p$. Тут C_T буде менше за C_p , тому що $L < 1$. При подальшому пересуванні зони розплавленого металу вправо концентрація домішки в рідині буде збільшуватись і відповідно зменшуватись в твердому металі. Проходячи стержень з кінця в кінець декілька разів, можна одержати дуже високий ступінь очищення.

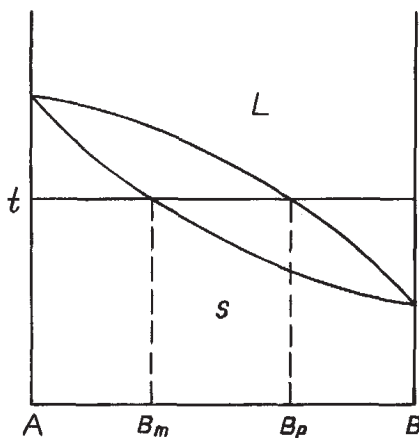


Рис. 9.3. Бінарна система А-В

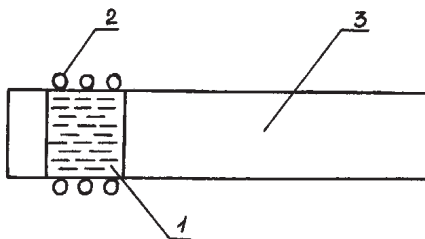


Рис. 9.4. Схема зонної плавки (1 – розплавлена зона, 2 – індуктор, 3 – твердий метал)

9.6. Досконалий розчин

В теорії розчинів широко використовується поняття про ще один ідеальний розчин – досконалий.

Досконалим називається розчин, який утворюється із чистих компонентів, взятих в тому ж агрегатному стані, що й розчин, без теплового ефекту і без зміни об'єму:

$$\Delta H = 0; \Delta V = 0 \quad (9.62)$$

Досконалий розчин утворюють компоненти з дуже близькими фізико-хімічними властивостями (наприклад, ізотопи одного і того ж елемента). Співвідношення (9.62) означають, що досконалі розчини підпорядковуються закону адитивності по відношенню до ентальпії і об'єму:

$$H = H_1^\circ n_1 + H_2^\circ n_2 + \dots; \quad (9.63)$$

$$V = V_1^\circ n_1 + V_2^\circ n_2 + \dots, \quad (9.64)$$

де H і V – ентальпія і об'єм довільної кількості розчину;

$H_1^\circ, H_2^\circ, \dots, V_1^\circ, V_2^\circ, \dots$ – мольні ентальпії і мольні об'єми чистих компонентів 1, 2 ...;

$n_1, n_2, \dots$ – числа молів компонентів 1, 2... в розчині.

Співставивши рівняння (9.63) і (9.64) з (9.7), приходимо до висновку, що парціальні мольні ентальпії і об'єми компонентів досконалого розчину дорівнюють мольним ентальпіям і об'ємам чистих компонентів.

Оскільки компоненти досконалого розчину мають дуже близькі властивості, зміна хімічного складу розчину не впливає на характер зв'язку між частинками компонентів у розчині. Тому для кожного компонента досконалого розчину повинен виконуватись закон Рауля (9.40):

$$p_i = p_i^{\circ} x_i. \quad (9.65)$$

Із рівнянь (9.65) і (12.4) $G_{i,r} = G_{i,r}^{\circ} + RT \ln p_i$, враховуючи, що при рівновазі хімічний потенціал компонента в розчині $\bar{G}_i$ має дорівнювати хімічному потенціалу цього ж компонента в газовій фазі $G_{i,r}$, знаходимо такий вираз для хімічного потенціалу компонента в досконалому розчині:

$$\bar{G}_i = G_i^{\circ} + RT \ln x_i, \quad (9.66)$$

де G_i° – стандартний хімічний потенціал i -го компонента в розчині, який, у свою чергу, виражається співвідношенням:

$$G_i^{\circ} = G_{i,r}^{\circ} + RT \ln p_i^{\circ} \quad (9.67)$$

З рівняння (9.66) видно, що G_i° є хімічним потенціалом компонента в розчині, коли $x = 1$, тобто G_i° – хімічний потенціал чистого рідкого компонента i .

Із рівняння (9.66) одержуємо:

$$\bar{G}_i - G_i^{\circ} = RT \ln x_i \quad (9.68)$$

Ліва частина рівняння (9.68) є зміною енергії Гібса при розчиненні моля компонента i у досконалому розчині:

$$G_i^M = RT \ln x_i \quad (9.69)$$

Величина G_i^M називається відносною парціальною мольною енергією Гібса компонента i в розчині.

Докладно питання про відносні парціальні мольні величини розглядається в п. 9.8.

За допомогою рівняння (11.26) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ величину G_i^M можна виразити через відносні парціальні мольні ентальпію H_i^M і ентропію S_i^M :

$$G_i^M = H_i^M - TS_i^M \quad (9.70)$$

Співставляючи рівняння (9.69) і (9.70) і враховуючи те, що згідно з (9.62) $H_i^M = 0$, знаходимо:

$$S_i^M = -R \ln x_i \quad (9.71)$$

Рівняння (9.71) вказує на те, що розчинення будь-якого компонента в досконалому розчині приводить до збільшення ентропії, а згідно з рівнянням (9.69) енергія Гібса при цьому зменшується. Тобто процес утворення досконалого розчину з чистих компонентів є самодовільним процесом, який повинен відбуватись спонтанно.

Якщо відносну парціальну мольну властивість кожного компонента розчину помножити на мольну частку компонента і всі ці добутки скласти, то одержимо відносну інтегральну мольну властивість розчину g^M . На підставі цього, використовуючи рівняння (9.71) і (9.69), знаходимо вирази для відносних інтегральних мольних ентропії і енергії Гібса досконалого розчину:

$$S^M = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots); \quad (9.72)$$

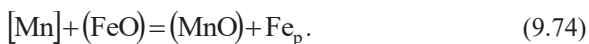
$$G^M = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots). \quad (9.73)$$

У зв'язку з тим, що x_i – величини, менші за одиницю, їх логарифми – величини від'ємні, отже S^M – величина додатна, а G^M – від'ємна. Все це також

свідчить про те, що досконалий розчин утворюється самодовільно при будь-яких концентраціях його компонентів.

Використовуючи викладену в попередній главі методику побудови виразу для константи рівноваги (8.19), з урахуванням рівняння (9.66) приходимо до висновку, що реагент, який знаходиться в досконалому розчині, повинен бути представлений у виразі константи рівноваги своєю мольною часткою.

Розглянемо, наприклад, реакцію



Якщо вважати розчини марганцю в залізі, а також оксидів заліза і марганцю в шлаку досконалими, то константа рівноваги реакції (9.74) буде мати такий вигляд:

$$K = x_{(\text{MnO})} / x_{[\text{Mn}]} \cdot x_{(\text{FeO})} \quad (9.75)$$

При аналізі реакції розкислення заліза марганцем



розчин кисню в рідкому залізі можна вважати розбавленим завдяки низькій концентрації в ньому кисню, а розчин марганцю – досконалим з огляду на те, що залізо і марганець, як сусіди по Періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва, близькі за своїми властивостями. Розчин (MnO) в шлаку, як і в попередньому прикладі, будемо вважати досконалим. Тоді константа рівноваги реакції (9.76) запишеться так:

$$K = x_{(\text{MnO})} / [\text{O}] \cdot x_{[\text{Mn}]}, \quad (9.77)$$

де $[\text{O}]$ – рівноважна концентрація кисню в металі, виражена у масових відсотках; $x_{(\text{MnO})}$ і $x_{[\text{Mn}]}$ – мольні частки оксиду марганцю в шлаку і марганцю в металі.

9.7. Реальні розчини

Реальні розчини відрізняються від досконалих тим, що їх утворення супроводжується додатним або від'ємним тепловим ефектом і відповідною зміною об'єму розчину. Тобто, на відміну від досконалих розчинів, ентальпія і об'єм реального розчину – величини неадитивні.

Причини таких відхилень полягають в характері взаємодії частинок, які утворюють реальний розчин.

Якщо ці частинки вступають в сильну хімічну взаємодію між собою, тобто коли енергія взаємодії різнорідних частинок більше, ніж частинок однорідних, то процес розчинення є екзотермічним і розчинення супроводжується виділенням теплоти ($\Delta H < 0$). В протилежному випадку процес розчинення буде ендотермічним ($\Delta H > 0$), і він буде супроводжуватись поглинанням теплоти.

Парціальні тиски компонентів і загальний тиск газу над розчином першого типу, коли $\Delta H < 0$, менше відповідних величин над досконалим розчином, тому ці реальні розчини називаються розчинами з **від'ємними відхиленнями** від ідеальності.

Розчини протилежного типу ($\Delta H > 0$) з аналогічних причин називаються **розчинами з додатними відхиленнями** від досконалих розчинів.

Подібно тому, як для компонентів суміші реальних газів було уведено поняття про активність компонента (див. главу 12), в теорії реальних розчинів вводиться поняття про активність компонента реального розчину.

Активністю компонента реального розчину називається така безрозмірна величина, яка пов'язується у відповідних рівняннях з парціальними тисками і іншими властивостями компонента реального розчину так, як з цими властивостями пов'язана концентрація в рівняннях для ідеальних розчинів. Це стосується в першу чергу рівнянь для парціальних тисків компонентів.

Згідно з рівняннями (9.27), (9.40) і (9.65), які відображають закони Генрі і Рауля $p_2 = (1/\varepsilon_2)C_2$ і $p_i = p_i^\circ x_i$, у відповідності з вищезазначеним поняттям про активність компонента в реальному розчині повинні мати місце такі співвідношення:

$$p_2 = (1/\varepsilon_2)a_2; \quad (9.78)$$

$$p_i = p_i^\circ a_i. \quad (9.79)$$

Коефіцієнти пропорційності в рівняннях (9.78) і (9.79) можна розглядати як стандартні тиски, які відповідають активностям, що дорівнюють одиниці (рис. 9.5):

$$p'_{i,ст} = 1/\varepsilon_i; \quad (9.80)$$

$$p''_{i,ст} = p_i^\circ. \quad (9.81)$$

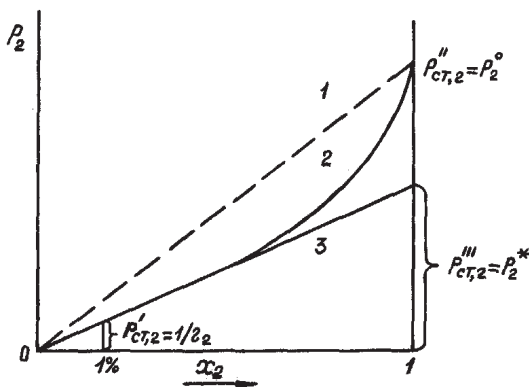


Рис. 9.5. Залежність p_2 від складу розчину (1 – закон Рауля, 2 – фактична залежність, 3 – закон Генрі)

Тоді активність компонента можна виразити загальним рівнянням

$$a_i = p_i / p_{i,ст}. \quad (9.82)$$

Вказаним двом різним стандартним станам відповідають і різні активності. Стандартний стан згідно з рівнянням (9.80) доцільно використовувати для розчинених речовин при порівняно низьких їх концентраціях у розчинах. У таких випадках при $C_i \rightarrow 0$ будемо мати $a_i \rightarrow C_i$, тому що при дуже низьких концентраціях розчиненого компонента починає діяти закон Генрі (9.27).

Другий стандартний стан згідно з рівнянням (9.81) доцільно використовувати в тих випадках, коли розчинений компонент за своїми властивостями близький до розчинника, або коли концентрація компонента порівняно велика. У цих випадках активність компонента буде приблизно дорівнювати його мольній частці.

На рис. 9.5, крім вищезгаданих двох стандартних тисків $p'_{\text{ст}}$ і $p''_{\text{ст}}$, показний ще один стандартний тиск $p'''_{\text{ст}} = p_2^*$, де p_2^* – рівноважний тиск компонента 2 над гіпотетичним чистим рідким компонентом 2, який задовольняє вимогам закону Генрі. Цей стандартний тиск і відповідні йому активності компонента 2 також іноді зустрічаються в термодинаміці реальних розчинів. Як видно із рис. 9.5, для одного і того ж стану компонента 2 в реальному розчині, якому відповідає рівноважний тиск p_2 , згідно з рівнянням (9.82), $a'_2 = 100a'''_2$, тому що $p_2^* = 100(1/\varepsilon_2)$, або $p'''_{2,\text{ст}} = 100p'_{2,\text{ст}}$.

Як видно із попереднього, активність розчиненого компонента в розбавленому розчині дорівнює концентрації цього компонента. Активність же будь-якого компонента в досконалому розчині, а також активність розчинника в розбавленому розчині дорівнює мольній частці компонента.

Крім активності компонента важливою його термодинамічною характеристикою в реальному розчині є коефіцієнт активності компонента. **Коефіцієнтом активності компонента** називається відношення активності до концентрації компонента. При цьому, для першого стандартного стану, коли $p'_{i,\text{ст}} = 1/\varepsilon_i$, коефіцієнт активності позначається через f_i , для другого ($p''_{i,\text{ст}} = p_i^0$) – через γ_i , для третього ($p'''_{i,\text{ст}} = p_i^*$) – через f'_i :

$$f_i = a'_i / C_i ; \quad (9.83)$$

$$\gamma_i = a''_i / x_i ; \quad (9.84)$$

$$f'_i = a'''_i / x_i . \quad (9.85)$$

Для компонентів ідеальних розчинів коефіцієнти активності, очевидно, дорівнюють одиниці.

Згідно з поняттям про активність компонента реального розчину хімічні потенціали компонентів у реальних розчинах повинні виражатись такими рівняннями:

$$\bar{G}_i = G_i^{\circ} + RT \ln a'_i ; \quad (9.86)$$

$$\bar{G}_i = G_i^{\circ} + RT \ln a''_i , \quad (9.87)$$

де a'_i – активність компонента по відношенню до стандартного стану, коли $p'_{i, \text{ст}} = 1/\varepsilon_i$; a''_i – активність компонента по відношенню до другого стандартного стану, коли $p''_{i, \text{ст}} = p_i^{\circ}$.

Верхні індекси при активностях компонентів, як правило, не вказуються, але треба чітко усвідомлювати, до якого стандартного стану відноситься та чи інша активність, щоб не було плутанини.

Якщо всі реагенти якоїсь хімічної реакції (або їх частина) є компонентами реального розчину, то у виразі константи рівноваги ці компоненти, з урахуванням рівнянь (9.86) і (9.87), повинні бути представлені своїми активностями.

Розглянемо, наприклад, реакцію



Якщо рідкі метал і шлак вважати реальними розчинами, то константа рівноваги реакції (9.88) буде мати такий вигляд:

$$K = a_{(\text{SiO}_2)} / a_{[\text{Si}]} \cdot a_{(\text{FeO})}^2, \quad (9.89)$$

де $a_{[\text{Si}]}$ – активність кремнію в рідкому металі відносно першого стандартного стану; $a_{(\text{SiO}_2)}$ і $a_{(\text{FeO})}$ – активності кремнезему і оксиду заліза (II) в рідкому шлаку (відносно другого стандартного стану для кожного з цих компонентів).

9.8. Відносні та надлишкові мольні величини

Якщо до нескінченно великої кількості багатокомпонентного розчину додати при p і $T = \text{const}$ один моль будь-якого компонента i , який знаходиться у тому ж агрегатному стані, що і розчин, то зміна якоїсь термодинамічної властивості розчину $\bar{g}_i$, як ми бачили у п. 9.3, є парціальною мольною властивістю компонента у розчині даного хімічного складу. Вона, як правило, не дорівнює мольній властивості g_i° чистого компонента. Тільки у випадку утворення досконалого розчину $\bar{H}_i = H_i^\circ$, $\bar{V}_i = V_i^\circ$. В усіх інших випадках $\bar{g}_i \neq g_i^\circ$.

В теорії розчинів при розгляді випадків, коли компоненти розчину знаходяться в чистому вигляді в тому ж агрегатному стані, що й розчин, тобто коли компоненти розчину за своїми фізико-хімічними властивостями не дуже сильно відрізняються один від одного, і коли для них за стандартний стан доцільно вважати стан чистого компонента ($p_{i,\text{ст}}'' = p_i^\circ$), часто використовуються поняття про відносні парціальні і відносні інтегральні мольні властивості, а також поняття про надлишкові парціальні і надлишкові інтегральні мольні властивості компонентів розчину і самого розчину.

Відотною парціальною мольною властивістю компонента розчину g_i^M називається різниця між парціальною мольною властивістю компонента в розчині і мольною властивістю чистого компонента:

$$g_i^M = \bar{g}_i - g_i^\circ \quad (9.90)$$

Величина g_i^M має і другу назву – **функція змішування**, наприклад, ентальпія змішування, ентропія змішування і т.ін., тому що величина g_i^M , дійсно, є зміною відповідної функції системи внаслідок змішування одного моля компонента з величезною кількістю розчину. Верхній індекс “ M ” походить від англійського слова mixing – змішування.

Відносною інтегральною мольною властивістю розчину g^M називається зміна цієї властивості при утворенні моля розчину з чистих компонентів, взятих у відповідних кількостях:

$$g^M = \sum \bar{g}_i x_i - \sum g_i^o x_i = \sum (\bar{g}_i - g_i^o) x_i = \sum g_i^M x_i \quad (9.91)$$

Таким чином, поняття про відносні парціальні мольні властивості компонентів розчину і про відносні інтегральні мольні властивості розчину з’явились як наслідок порівняння властивостей розчину з властивостями чистих компонентів.

Але виявилось корисним порівнювати властивості реального розчину і компонентів у ньому також з відповідними властивостями для досконалого розчину. При цьому з’явилось поняття про надлишкові величини.

Надлишковою парціальною мольною властивістю компонента розчину g_i^E називається різниця між парціальною мольною властивістю компонента в реальному розчині і цією ж властивістю компонента у досконалomu розчині:

$$g_i^E = \bar{g}_i - \bar{g}_{i,ид} = \bar{g}_i - g_i^o - g_{i,ид}^M \quad (9.92)$$

Верхній індекс “ E ” походить від англійського слова excess – надлишковий.

Надлишковою інтегральною мольною властивістю розчину g^E називається різниця між мольною властивістю даного реального розчину g_m і мольною властивістю досконалого розчину:

$$g^E = g_m - g_{m,\text{ид}},$$

або, оскільки

$$g_{m,\text{ид}} = \sum g_i^o x_i + \sum g_{i,\text{ид}}^M x_i,$$

маємо

$$g^E = g_m - \sum g_i^o x_i - \sum g_{i,\text{ид}}^M x_i. \quad (9.93)$$

Розглянемо взаємозв'язок між величинами $\bar{g}_i$, g_i^M і g_i^E , а також між величинами g_m , g^M і g^E , коли g – ентропія, ентальпія і енергія Гібса.

Парціальну мольну ентропію i -го компонента розчину можна представити у вигляді:

$$\bar{S}_i = S_i^o + \underbrace{S_{i,\text{ид}}^M + S_i^E}_{S_i^M}, \quad (9.94)$$

де $S_{i,\text{ид}}^M = -R \ln x_i$ – відносна парціальна мольна ентропія i -го компонента.

За визначенням, $S_i^M = \bar{S}_i - S_i^o = S_{i,\text{ид}}^M + S_i^E = -R \ln x_i + S_i^E$.

Отже

$$S_i^E = S_i^M + R \ln x_i \quad (9.95)$$

Помноживши рівняння (9.95) на x_i і зробивши підсумок по всіх k компонентах, одержимо вираз для надлишкової інтегральної мольної ентропії розчину:

$$S^E = S^M + R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (9.96)$$

Аналогічно попередньому парціальну мольну ентальпію компонента i можна представити як суму мольної ентальпії чистого компонента H_i^o , зміни

ентальпії при утворенні досконалого розчину $H_{i,\text{ид}}^M$ і надлишкової мольної ентальпії H_i^E :

$$\bar{H}_i = H_i^o + \underbrace{H_{i,\text{ид}}^M + H_i^E}_{H_i^M} \quad (9.97)$$

Оскільки для досконалого розчину $H_{i,\text{ид}}^M = 0$ (див. п. 9.6), то згідно з формулою (9.97),

$$H_i^M = H_i^E \quad (9.98)$$

Враховуючи формулу (9.91), для інтегральних ентальпій одержимо такі вирази:

$$H^M = \sum H_i^M x_i; \quad (9.99)$$

$$H^E = \sum H_i^E x_i \quad (9.100)$$

З урахуванням співвідношення (9.98) приходимо до висновку, що

$$H^M = H^E \quad (9.101)$$

Хімічний потенціал компонента можна представити, аналогічно виразам (9.94) і (9.97), у вигляді:

$$\bar{G}_i = G_i^o + G_{i,\text{ид}}^M + G_i^E, \quad (9.102)$$

звідки, з урахуванням виразів (9.69), (9.84) і (9.87), одержуємо:

$$G_i^M = RT \ln a_i; \quad (9.103)$$

$$G_i^E = RT \ln \gamma_i. \quad (9.104)$$

Відносна і надлишкова інтегральні мольні енергії Гібса, згідно з загальним рівнянням (9.91), будуть описуватись такими формулами:

$$G^M = RT \sum x_i \ln a_i ; \quad (9.105)$$

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i . \quad (9.106)$$

Формули (9.103)...(9.106) пов'язують відносні і надлишкові парціальні мольні і відповідні інтегральні мольні енергії Гібса з активностями і коефіцієнтами активностей компонентів.

Подивимось, як виражаються через активності і коефіцієнти активності інші властивості реального розчину.

Якщо записати рівняння (5.14) $(\partial G / \partial T)_p = -S$ для двох різних станів, а потім відняти перший вираз від другого, то можна одержати вираз $(\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S$, за допомогою якого знаходимо:

$$S_i^M = -(\partial G_i^M / \partial T)_p ; \quad (9.107)$$

$$S_i^E = -(\partial G_i^E / \partial T)_p . \quad (9.108)$$

Підставивши у (9.107) і (9.108) вирази (9.103) і (9.104) і виконавши диференціювання з урахуванням того, що $\ln a_i$ і $\ln \gamma_i$ – функції температури, одержимо:

$$S_i^M = -R \left[\ln a_i + T (\partial \ln a_i / \partial T)_p \right] ; \quad (9.109)$$

$$S_i^E = -R \left[\ln \gamma_i + T (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_p \right] . \quad (9.110)$$

На практиці часто приймають $S_i^E = 0$. Як видно із рівняння (9.110), це може мати місце в тому випадку, коли вираз, що стоїть у квадратних дужках правої частини рівняння (9.110), дорівнює нулю:

$$\ln \gamma_i + T \left(\partial \ln \gamma_i / \partial T \right)_p = 0 \quad (9.111)$$

Помножимо рівняння (9.111) на $dT/T \ln \gamma_i$:

$$dT/T + d \ln \gamma_i / \ln \gamma_i = 0 \quad (9.112)$$

Після інтегрування рівняння (9.112) і потенціювання результату одержимо:

$$T \ln \gamma_i = \text{const} \quad (9.113)$$

Рівняння (9.113) і є тією умовою, за якої $S_i^E = 0$. Оскільки величина $\ln \gamma_i$, дійсно, приблизно обернено пропорційна температурі, припущення $S_i^E = 0$ має під собою певну основу.

Зв'язок між H_i^E і γ_i можна одержати за допомогою рівняння Гібса-Гельмгольца (5.27), якщо виразити із нього H_i^E :

$$H_i^E = G_i^E - T \left(\partial G_i^E / \partial T \right)_p = -T^2 \left[\partial (G_i^E / T) / \partial T \right]_p \quad (9.114)$$

Підставивши у (9.114) значення G_i^E згідно з (9.104), після скорочення на T одержуємо:

$$H_i^E = -RT^2 \left(\partial \ln \gamma_i / \partial T \right)_p \quad (9.115)$$

З урахуванням (9.98) рівняння (9.115) справедливе і для H_i^M .

Якщо виконується умова (9.113) $T \ln \gamma_i = C$, то $(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_p = \partial (C/T) / \partial T = -C/T^2$, і згідно з (9.115),

$$H_i^E = (-RT^2)(-C/T^2) = RC = RT \ln \gamma_i, \quad (9.116)$$

тобто $H_i^E = G_i^E$ [дивись рівняння (9.104)]. Одержаний результат цілком зрозумілий, адже при $T \ln \gamma_i = \text{const}$, як ми бачили вище, $S_i^E = 0$ і, таким чином, надлишкова енергія Гібса – це і є надлишкова ентальпія.

Зауважимо, що при виконанні умови $T \ln \gamma_i = \text{const}$, згідно з (9.104) і (9.116), $H_i^E = G_i^E = \text{const}$, тобто надлишкові парціальні мольні ентальпії і енергії Гібса не залежать від температури.

Приведені формули для відносних і надлишкових властивостей розчину і для їх зв'язку з активностями і коефіцієнтами активності придатні і для випадку, коли активність компонента визначається по відношенню до стандартного стану – гіпотетичний 1%-ий розчин, для якого справедливий закон Генрі, коли $p_{i,\text{ст}} = p'_{i,\text{ст}} = 1/z_i$. Але при цьому треба мати на увазі, що стандартні значення функцій S_i° , H_i° і G_i° відносяться не до хімічно чистого компонента, а до вказаного стандартного стану і що у відповідних формулах замість мольної частки компонента повинна фігурувати концентрація C_i у масових відсотках, а замість коефіцієнта активності γ_i повинен використовуватись коефіцієнт активності f_i [див. рівняння (9.83)]. Зокрема, як і в попередньому випадку, коли $p_{i,\text{ст}} = p''_{i,\text{ст}}$, в даному разі при $p_{i,\text{ст}} = p'_{i,\text{ст}}$,

$$G_i^M = RT \ln a_i; \quad (9.117)$$

$$G_i^E = RT \ln f_i \quad (9.118)$$

Якщо прийняти умову $T \ln f_i = \text{const}$, то, як і в попередньому випадку,

$$S_i^M = S_{i,\text{id}}^M = -R \ln C_i; \quad (9.119)$$

$$S_i^E = 0; \quad (9.120)$$

$$H_i^E = G_i^E = RT \ln f_i \quad (9.121)$$

Конкретні дані про активність і коефіцієнти активності домішок металу, методи їх визначення і приклади практичного використання можна знайти у літературі [6].

9.9. Регулярний і субрегулярний розчини

9.9.1. Регулярний розчин. В теорії розчинів і в практиці розрахунків їх властивостей широко використовуються так звані регулярні розчини (термін уведений Гільдебрандом у 1929 р.).

Регулярним називається розчин, при утворенні якого шляхом змішування чистих компонентів ентропія змішування така ж, як і при утворенні досконалого розчину, а ентальпія змішування, на відміну від ентальпії змішування останнього, менше або більше нуля:

$$S_{\text{per}}^M = -R \sum x_i \ln x_i ; \quad (9.122)$$

$$H_{\text{per}}^M \neq 0. \quad (9.123)$$

Якщо $H_{\text{per}}^M < 0$, то розчин називається розчином з **від'ємним відхиленням від ідеальності**. В протилежному випадку ($H_{\text{per}}^M > 0$) будемо мати розчин з **додатним відхиленням від ідеальності** (або з додатним відхиленням від властивостей досконалого розчину).

Згідно з попереднім надлишкова мольна інтегральна ентропія регулярного розчину $S^E = 0$, і з урахуванням співвідношення $G^E = H^E - TS^E$ для регулярного розчину маємо

$$G^E = H^E \quad (9.124)$$

Концентраційну залежність G^E (або H^E) можна одержати за допомогою, наприклад, методу зв'язків. Цей метод полягає в тому, що надлишкова вільна енергія Гібса пов'язується із кількістю всіляких різнойменних зв'язків між частинками компонентів розчину. Для визначення G^E (або H^E) підраховується кількість зв'язків даного виду $i-j$, потім ця кількість множиться на енергію утворення одного зв'язку і таким чином знаходиться та частка G^E , яка припадає на даний зв'язок $i-j$. Аналогічно знаходяться частки G^E , які припадають на всі інші різнойменні зв'язки. Одержані результати підсумовуються, і знайдена у такий спосіб сума і буде представляти собою надлишкову функцію G^E .

Уявімо собі, що ми маємо довільну кількість розчину, який складається з n_1 молів першого компонента, n_2 молів другого компонента і т.ін., аж до n_k молів останнього k -го компонента.

Перший компонент буде утворювати різнойменні зв'язки з 2-им, 3-ім, ..., k -им компонентами, всього $k-1$ тип різнойменних зв'язків.

Другий компонент даватиме різнойменні зв'язки з 3-ім, 4-им, ..., k -им компонентами. Загальна кількість зв'язків при цьому буде $k-2$.

Передостанній $k-1$ -ий компонент дасть всього лише один тип різнойменних зв'язків.

Загальна кількість типів різнойменних зв'язків буде, очевидно, дорівнювати сумі перших $k-1$ членів арифметичної прогресії $1, 2, \dots, k-1, \dots$:

$$S_n = 0,5(a_1 + a_n) \cdot n = 0,5(1 + k-1)(k-1) = 0,5(k-1)k, \quad (9.125)$$

де a_1 і a_n – перший і останній члени суми;

n – кількість членів суми.

Визначимо кількість зв'язків типу $i-j$, прийнявши, що розподіл частинок хаотичний, зв'язки $i-j$ і $j-i$ однакові і що координаційне число Z (число найближчих сусідів) для будь-якої частинки одне і те ж.

Розглянемо одну частинку i . Навкруги неї буде всього Z різних частинок і стільки ж різних зв'язків, при цьому число зв'язків типу $i-j$ буде Zx_j , де x_j – мольна частка компонента j в розчині. Із цієї кількості зв'язків $i-j$ на долю частинки i припадатиме лише половина, тобто $0,5Zx_j$ зв'язків, а решта буде належати частинкам j . Всього в розчині частинок i знаходиться n_iN_0 (N_0 – число Авогадро), отже всі частинки i дадуть $0,5ZN_0n_ix_j$ зв'язків типу $i-j$.

Аналогічно знаходимо кількість зв'язків типу $j-i$, які, як ми домовились, рівноцінні зв'язкам $i-j$. Ця кількість дорівнює $0,5ZN_0n_jx_i$, де n_j – кількість молів компонента j у розчині, а x_i – мольна частка компонента i .

Загальна кількість зв'язків типу $i-j$ дорівнює $0,5ZN_0n_ix_j + 0,5ZN_0n_jx_i = 0,5ZN_0(n_ix_j + n_jx_i)$.

Якщо енергію утворення одного зв'язку типу $i-j$ за “реакцією” $0,5(i-i) + 0,5(j-j) = i-j$ позначимо через q_{ij} , то частка надлишкової вільної енергії, яка припадає на всі зв'язки типу $i-j$, буде дорівнювати, в розрахунку на моль розчину:

$$G_{ij}^E = 0,5ZN_0q_{ij}(n_ix_j + n_jx_i) / \sum n = ZN_0q_{ij}x_ix_j \quad (9.126)$$

Позначивши $Q_{ij} = ZN_0q_{ij}$, із (9.126) знаходимо:

$$G_{ij}^E = Q_{ij}x_ix_j \quad (9.127)$$

Щоб знайти G^E , треба скласти всі величини типу G_{ij}^E формули (9.127):

$$G^E = \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k Q_{ij}x_ix_j \quad (9.128)$$

Величини Q_{ij} одержали назву “енергії змішування” або “енергії взаємообміну”.

Маючи вираз (9.128) у явному вигляді, за допомогою правила, сформульованого у п. 9.3, можна знайти надлишковий хімічний потенціал будь-якого компонента розчину. Так, наприклад, для бінарного розчину формула (9.128) набуває дуже простого вигляду:

$$G^E = Q_{12}x_1x_2. \quad (9.129)$$

Згідно з вказаним правилом, як це було показано в п. 9.3, для компонентів розчину 1 і 2 одержимо:

$$G_1^E = Q_{12}x_2^2; \quad (9.130)$$

$$G_2^E = Q_{12}x_1^2. \quad (9.131)$$

Методи визначення енергій змішування і приклади практичного використання теорії регулярних розчинів наведені в роботі [6].

9.9.2. Субрегулярний розчин. *Субрегулярним* називається розчин, для якого ентропія змішування така ж, як і для регулярного розчину, а енергія змішування, на відміну від енергії змішування регулярного розчину, не є сталою величиною, а лінійно залежить від концентрації компонента. Так, наприклад, для бінарного субрегулярного розчину замість виразу (9.129) маємо:

$$G^E = (Q_{12} + Q'_{12}x_2)x_1x_2, \quad (9.132)$$

де Q_{12} і Q'_{12} – сталі величини.

Вираз, який стоїть у круглих дужках правої частини співвідношення (9.132), можна розглядати як ефективну енергію змішування, яка, як це видно із (9.132), лінійно залежить від x_2 .

Вираз (9.132) можна представити у вигляді полінома третього степеня:

$$G^E = Q_{12}x_1x_2 + Q'_{12}x_1x_2^2 \quad (9.133)$$

Що ж стосується ентропії змішування, то вона, як відмічено вище, для субрегулярного розчину така ж, як і для регулярного розчину і характеризується виразом (9.122).

Теорія субрегулярних розчинів у ряді випадків дозволяє більш коректно відображати експериментальні дані, ніж теорія регулярних розчинів. Це стосується тих випадків, коли фактичні залежності H^E і G^E від хімічного складу бінарного розчину мають несиметричний (відносно вертикалі $x_1 = x_2 = 0,5$) характер.

Як показано у п. 9.11, застосування теорії субрегулярних багатокомпонентних розчинів до металургійних шлаків дозволило побудувати математичну модель, яка задовільно характеризує залежність термодинамічних властивостей шлаку від його хімічного складу і температури.

9.10. Метод К. Вагнера

Цей метод полягає в тому, що залежність логарифма коефіцієнта активності будь-якого домішкового компонента i ($i = 2, 3, 4, \dots, k$) від хімічного складу розчину при сталій температурі одержують шляхом розкладання функції

$$\ln \gamma_i = f(x_2, x_3, \dots, x_k) \quad (9.134)$$

у степеневий ряд Маклорена, який, як відомо, є окремим випадком ряду Тейлора, коли точка, в якій беруться частинні похідні, що входять як

співмножники до складу коефіцієнтів степеневого ряду, співпадає з початковою точкою ($x_2 = x_3 = \dots = x_k = 0$; $x_1 = 1$) гіперповерхні, яка відображає функцію (9.134).

Іншими словами, вказані частинні похідні беруться у точці, яка відповідає чистому розчиннику.

Згідно з К. Вагнером

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^o + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_2} x_2 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_3} x_3 + \dots + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_2^2} x_2^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_3^2} x_3^2 + \dots + \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_2 \partial x_3} x_2 x_3 + \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_2 \partial x_4} x_2 x_4 + \dots, \quad (9.135)$$

де γ_i^o – коефіцієнт активності компонента i відносно чистої речовини i при концентраціях усіх домішок, що наближаються до нуля.

Коефіцієнти рівняння (9.135) при мольних частках компонентів одержали назву **параметрів взаємодії**: $\partial \ln \gamma_i / \partial x_2 = \varepsilon_i^{(2)}$, $\partial \ln \gamma_i / \partial x_3 = \varepsilon_i^{(3)}$, ... – параметри взаємодії першого порядку; $\partial^2 \ln \gamma_i / (2 \partial x_2^2) = \varepsilon_i^{(2,2)}$, $\partial^2 \ln \gamma_i / (\partial x_2 \partial x_3) = \varepsilon_i^{(2,3)}$, ... – параметри взаємодії другого порядку і т.ін.

В практиці розрахунків часто приймається дещо інша форма рівняння (9.135), яка відрізняється від останнього тим, що хімічний склад розчину задається не в мольних частках, а у відсотках за масою і замість натурального логарифма коефіцієнта активності використовується його десятковий логарифм:

$$\lg f_i = e_i^{(2)} [E_2] + e_i^{(3)} [E_3] + \dots + e_i^{(2,2)} [E_2]^2 + e_i^{(3,3)} [E_3]^2 + \dots + e_i^{(2,3)} [E_2][E_3] + \dots, \quad (9.136)$$

де f_i – коефіцієнт активності i -го компонента при стандартному стані – 1 %-ий розчин компонента i при дотриманні закону Генрі;

$[E_1]$, $[E]$, ... – вміст компонентів у відсотках за масою.

Коефіцієнти $e_i^{(2)}, e_i^{(2,3)}, \dots$ також називаються параметрами взаємодії відповідних порядків, як і аналогічні коефіцієнти рівняння (9.135).

При нескінченному розведенні розчину за всіма домішковими компонентами коефіцієнт активності i -го компонента дорівнює одиниці:

$$f_i^o = 1 \quad (9.137)$$

З урахуванням цієї обставини доданок $\lg f_i^o$ в правій частині рівняння (9.136) відсутній.

Між параметрами взаємодії першого порядку ε_i^j і e_i^j існує відома залежність:

$$\varepsilon_i^j = A_j (230e_i^j - 1) / A_1 + 1, \quad (9.138)$$

або

$$e_i^j = A_1 (0,004342\varepsilon_i^j - 1) / A_1 + 1, \quad (9.139)$$

де A_1 і A_j – відносні атомні маси розчинника i компонента j .

Як видно із рівнянь (9.135) і (9.136), формула К. Вагнера є повним поліномом того чи іншого степеня, за допомогою якого, як відомо, можна описати будь-яку функцію, якщо степінь полінома буде достатньо високим. Звідси випливає, що *існує принципова можливість адекватного відображення функції (9.134) за допомогою відповідного полінома Вагнера при будь-яких можливих температурах, концентраціях і числах компонентів розчину.*

Для розбавленого за домішковими компонентами розчину цілком достатньо полінома нульового степеня, а при збільшенні концентрації домішок степінь полінома повинна зростати.

Вказане положення є теоретичною основою для більш широкого практичного застосування методу Вагнера. Воно вказує на невідповідність дійсності дуже поширеного в літературі, в тому числі і в навчальній, твердження про придатність полінома Вагнера тільки до розбавлених розчинів.

Воно дозволяє також зробити висновок, що існуючі у літературі спроби встановити концентраційні залежності параметрів стану першого порядку у випадках, коли поліном Вагнера першого степеня не може дати задовільних результатів, а також спроби визначення параметрів взаємодії першого порядку окремо для розбавлених і для насичених розчинів, не мають теоретичного обґрунтування, тому що ці спроби протирічать змісту розкладання функції (9.134) в ряд Маклорена.

Способи визначення параметрів взаємодії першого і другого порядків, а також численні дані про них наведені в роботі [6].

9.11. Термодинаміка металургійних шлаків

Завданням термодинамічної теорії шлаків є визначення парціальних і інтегральних мольних властивостей шлаку в залежності від його хімічного складу і температури.

В розвиток термодинаміки металургійних шлаків значний внесок зробили Г.Шенк, Д. Чіпмен, О.О. Єсін, М.М. Чуйко, П. Герасименко, В.О. Кожеуров, О.Г. Пономаренко та інші вітчизняні і зарубіжні вчені-металурги.

Згідно з сучасними поглядами рідкий металургійний шлак є складною квантово-механічною системою, в якій між окремими атомами діють різні види зв'язку: іонний, ковалентний, полярний, металевий і ван-дер-ваальсівський. В різних місцях об'єму шлаку перманентно існують мікро угруповання атомів, в межах яких спостерігається упорядковане розташування останніх, що відповідає тим чи іншим хімічним сполукам. Області між упорядкованими мікро угрупованнями характеризуються неупорядкованим хаотичним розташуванням атомів. Чим вище температура, тим менша частина загального об'єму шлаку зайнята вказаними мікро угрупованнями і навпаки.

Термодинамічна теорія шлаку для досягнення вищезазначеної своєї мети повинна відштовхуватись від реальної фізичної картини структури шлаку і особливостей взаємодії між його частинками.

Перші спроби побудови термодинамічної теорії шлаку базувались на уявленнях **молекулярної теорії** будови шлаку, згідно з якою останній складається з окремих молекул оксидів і сульфідів як структурних одиниць. Припускалось, що прості молекули можуть утворювати складні типу силікатів, фосфатів, алюмінатів і т.ін. Компонентами шлаку вважались молекули окремих сполук. Активність компонентів приймалась рівною їх концентраціям, тобто шлаковий розчин вважався ідеальним.

Одержані у такий спосіб термодинамічні співвідношення далеко не в усіх випадках виявлялись адекватними. Для того, щоб вони відповідали дійсності, часто доводилось припускати існування гіпотетичних досить складних хімічних сполук (Чіпмен і Тейлор). Ясно, що такий шлях не був перспективним.

Аналогічний підхід здійснювався і в перших роботах прихильників **іонної теорії** будови шлаку (П. Герасименко і співробітники), які виходили з того, що шлак складається тільки з іонів і є ідеальним розчином останніх. Для припасування розрахункових даних тут теж доводилось постулювати існування гіпотетичних складних іонів.

Принципово новий підхід до побудови термодинамічної теорії металургійних шлаків здійснив В. О. Кожеуров [13], який виходив з того, що шлак є реальним розчином простих катіонів (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Si^{4+} , ...) і аніону O^{2-} , причому катіони можуть обмінюватись своїми місцями тільки з катіонами, а аніони – з аніонами. Енергії взаємодії різних катіонів з аніоном кисню приймались різними і залежними від хімічного складу шлаку. На підставі таких уявлень були одержані розрахункові формули **теорії регулярних іонних розчинів**, коефіцієнти яких – енергії взаємодії – визначались при використанні експериментальних даних.

Для кислих шлаків, мольна частка кремнезему в яких, за В. О. Кожеуровим, більше 1/3, були уведені напівемпіричні поправкові доданки, які повинні були враховувати ефект полімеризації кремнекисневих аніонів. Коефіцієнти при цих додаткових членах рівнянь залежності термодинамічних

властивостей шлаку від його хімічного складу також були знайдені шляхом обробки експериментальних даних.

Теорія В. О. Кожеурова надала змогу розраховувати коефіцієнти активності компонентів основного або кислого шлаку в залежності від його хімічного складу і температури, якщо шлак складається з шести компонентів: FeO, MnO, MgO, CaO, SiO₂ і P₂O₅. Що ж до решти компонентів (Al₂O₃, Cr₂O₃, CaF₂, FeS та інш.), то ними дана теорія нехтує, тобто при розрахунках вони просто не беруться до уваги. Це, зрозуміло, є суттєвим недоліком теорії. Але, незважаючи на вказану обмеженість області застосування теорії В. О. Кожеурова, вона досить широко використовується в практичних розрахунках.

Подальшого розвитку термодинамічна теорія шлаків набула в роботах І. Т. Сриваліна і О. О. Єсіна, а також їх співробітників. У цих роботах за структурні одиниці шлаку фактично приймалися його компоненти – оксиди і сульфіді. Формули для розрахунку коефіцієнтів активності компонентів знаходились за допомогою розглянутої в попередньому параграфі теорії субрегулярних розчинів, в якій враховуються не тільки енергії парної взаємодії компонентів, як в теорії регулярних розчинів, але, у випадку взаємодії основних оксидів з оксидом кремнію, ще й енергії взаємодії MeO·SiO₂ з SiO₂ у подвійних силікатних комплексах типу MeO·2SiO₂. Ці останні енергії додатні, завдяки чому і враховується ефект полімеризації кремнекисневих аніонів.

Розрахункові формули, забезпечені чисельними значеннями відповідних коефіцієнтів, виведені лише для деяких подвійних і окремих потрійних силікатних систем, причому одержані коефіцієнти рівнянь виявились не завжди внутрішньо узгодженими між собою. Все це ускладнює практичне використання формул для багатокомпонентних металургійних шлаків.

У роботах [20, 21 та ін.] була розроблена **теорія багатокомпонентних субрегулярних розчинів** стосовно металургійних шлаків при будь-якій кількості компонентів у них. За допомогою відповідних експериментальних даних, використовуючи запропоновані у вказаних роботах методики, були знайдені всі необхідні чисельні значення енергій парної взаємодії компонентів

дев'яти компонентного шлаку, який містить у собі такі найважливіші компоненти: FeO, MnO, MgO, CaO, SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃, Fe₂O₃ і FeS. Вказані також правила знаходження енергій взаємодії з будь-якими іншими компонентами шлаку.

Згідно з вказаною теорією багатокомпонентних субрегулярних розчинів надлишкову енергію Гібса для одного моля розчину можна представити таким спрощеним рівнянням:

$$G^E = \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k Q_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^4 Q'_{i5} x_i x_5^2, \quad (9.140)$$

де x_i , x_j – мольні частки компонентів при нумерації їх згідно з позицією компонента у вищенаведеному ряді (FeO-1, MnO-2, MgO-3, CaO-4, SiO₂-5 і т. ін.); Q_{ij} і Q'_{i5} – сталі коефіцієнти, які характеризують енергію парної взаємодії різних компонентів.

Чисельні значення коефіцієнтів рівняння (9.140) представлені у табл. 9.1. У дужках наведені гадані, поки ще точно не встановлені значення, які в приблизних розрахунках можна прийняти такими, що дорівнюють нулю.

Використовуючи приведене у п. 9.3 правило знаходження парціальних мольних енергій Гібса для будь-якого компонента шлаку, за допомогою формули (9.140) і даних табл. 9.1 можна знайти коефіцієнт активності будь-якого компонента у вказаному дев'ятикомпонентному шлаку заданого хімічного складу при заданій температурі.

Приклад. Визначити коефіцієнт активності і активність закису заліза при 1873 К у шлаку такого складу у мольних частках:

FeO	MnO	MgO	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Σx_i
0,124	0,084	0,149	0,425	0,198	0,020	1,000

Розв'язання. Згідно з рівнянням (9.140), використовуючи дані табл. 9.1, запишемо вираз мольної енергії Гібса нашого розчину:

$$\begin{aligned} G^E = & -28x_1x_4 - 13x_1x_5 + 57x_1x_5^2 - 115x_2x_5 + 138x_2x_5^2 - 184x_3x_5 + \\ & + 197x_3x_5^2 - 293x_4x_5 + 264x_4x_5^2 - 150x_1x_6 - 150x_2x_6 - \\ & - 390x_3x_6 - 390x_4x_6, \text{ кДж/моль} \end{aligned} \quad (9.141)$$

Таблиця 9.1

Значення коефіцієнтів рівняння (9.140) для шлаку, що складається з
 FeO , MnO , MgO , CaO , SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 і FeS

Компо- нент шлаку i	Значення коефіцієнтів, кДж/моль									
	Q_{ij} при j									Q'_{is}
	FeO	MnO	MgO	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeS	
FeO	0	0	0	-28	-13	-150	-29	-53	0	57
MnO		0	0	0	-115	-150	-(40)	0	-53,2	138
MgO			0	0	-184	-390	-(80)	0	0	197
CaO				0	-293	-390	-127	-152	-63,7	264
SiO ₂					0	0	-25	33	66,2	0
P ₂ O ₅						0	(≤ 0)	-56	(≥ 0)	0
Al ₂ O ₃							0	0	(≥ 0)	0
Fe ₂ O ₃								0	(≥ 0)	0
FeS									0	0

Скориставшись вищезгаданим правилом, знаходимо вираз для G_1^E :

$$\begin{aligned}
 G_1^E = & -28x_4 + 28x_1x_4 - 13x_5 + 13x_1x_5 + 57x_5^2 - 2 \cdot 57x_1x_5^2 + \\
 & + 115x_2x_5 - 2 \cdot 138x_2x_5^2 + 184x_3x_5 - 2 \cdot 197x_3x_5^2 + 293x_4x_5 - \\
 & - 2 \cdot 264x_4x_5^2 - 150x_6 + 150(x_1 + x_2)x_6 + 390(x_3 + x_4)x_6. \quad (9.142)
 \end{aligned}$$

Останнє рівняння можна спростити, привівши подібні члени:

$$\begin{aligned}
 G_1^E = & -(1-x_1)(28x_4 + 13x_5 + 150x_6) + 57x_5^2(1-2x_1) + \\
 & + (115-276x_5)x_2x_5 + (184-394x_5)x_3x_5 + \\
 & + (293-528x_5)x_4x_5 + 150x_2x_6 + 390(x_3 + x_4)x_6 \quad (9.143)
 \end{aligned}$$

Підставивши у рівняння (9.143) мольні частки компонентів і виконавши розрахунки, знаходимо $G_1^E = 11,1$ кДж/моль.

Розраховуємо γ_1 за рівнянням (9.104):

$$\gamma_1 = \exp\left[G_1^E / (RT)\right] = \exp[14200 / (8,314 \cdot 1873)] = 2,04.$$

Активність залізу $a_1 = \gamma_1 x_1 = 2,04 \cdot 0,124 = 0,25$, що задовільно узгоджується з експериментальними даними [16].

Одержаний результат означає, що в шлаку заданого хімічного складу при температурах сталеплавильного виробництва активність оксиду заліза (II) приблизно у два рази перевищує його мольну частку. Це є наслідком сильної хімічної взаємодії кислих оксидів SiO_2 і P_2O_5 з основними оксидами, особливо з CaO , що спричиняє послаблення хімічного зв'язку FeO зі шлаком.

9.12. Завдання

Розрахувати активність заданого компонента металургійного шлаку. Варіанти завдань наведені у табл. 9.2.

Таблиця 9.2

Варіанти завдань на розрахунок активності компонентів шлаку

№ варіанта	Компо- нент	Темпера- тура, К	Вміст компонента шлаку, % за масою									
			FeO	MnO	MgO	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeS	Σ
1	FeO	1873	25,0	10,0	15,0	30,0	12,0	2,0	3,0	2,0	1,0	100,0
2	MnO	1823	12,0	14,0	8,0	35,0	15,0	1,0	11,0	2,5	1,5	100,0
3	MgO	1850	10,0	12,2	6,8	41,2	20,0	1,5	6,0	1,3	1,0	100,0
4	CaO	1870	13,0	10,0	5,6	40,0	20,0	2,0	8,0	0,6	0,8	100,0
5	SiO ₂	1890	20,0	5,0	8,0	39,2	20,0	1,5	4,0	1,5	0,8	100,0
6	Al ₂ O ₃	1870	20,2	8,7	4,0	42,8	20,0	0,8	1,5	1,0	1,0	100,0
7	Fe ₂ O ₃	1860	8,7	20,2	4,0	20,0	42,8	1,5	0,8	1,5	0,5	100,0
8	FeS	1850	10,0	25,0	15,0	12,0	30,0	1,5	3,5	2,0	1,0	100,0
9	Fe ₂ O ₃	1840	14,0	12,0	8,0	15,0	35,0	1,0	10,0	3,5	1,5	100,0
10	P ₂ O ₅	1830	12,2	10,0	6,8	20,0	41,2	1,5	5,0	2,3	1,0	100,0
11	FeO	1823	12,2	12,0	4,8	41,0	20,2	1,5	6,0	1,3	1,0	100,0
12	MnO	1873	10,0	13,0	5,6	22,0	40,0	2,0	5,0	1,6	0,8	100,0
13	MgO	1850	25,0	4,0	3,0	40,0	18,0	2,5	7,0	0,3	0,2	100,0
14	CaO	1900	23,0	6,0	3,0	38,0	20,0	3,5	6,0	0,2	0,3	100,0
15	SiO ₂	1850	21,0	8,0	2,0	39,0	21,0	2,5	5,0	1,3	0,2	100,0
16	P ₂ O ₅	1823	20,0	9,0	1,5	39,5	22,0	1,5	4,0	2,2	0,3	100,0
17	Al ₂ O ₃	1873	19,0	10,0	2,0	40,0	21,0	2,0	4,0	1,0	1,0	100,0
18	Fe ₂ O ₃	1900	18,0	11,0	3,0	39,0	20,0	2,0	5,0	1,5	0,5	100,0
19	FeS	1800	17,0	12,0	2,0	40,0	21,0	1,0	5,0	1,0	1,0	100,0
20	FeO	1823	16,0	13,0	3,0	39,0	20,0	2,0	4,0	2,0	1,0	100,0
21	MnO	1873	15,0	13,0	4,0	40,0	19,0	2,5	4,5	1,5	0,5	100,0
22	MgO	1900	14,0	14,0	5,0	39,0	20,0	1,5	5,0	1,0	0,5	100,0
23	CaO	1850	15,0	13,0	5,0	40,0	19,0	2,0	4,5	0,5	1,0	100,0
24	SiO ₂	1823	10,0	13,0	5,7	40,1	19,8	2,0	8,0	0,8	0,6	100,0
25	P ₂ O ₅	1873	11,0	12,0	6,0	40,4	19,0	2,8	7,0	1,0	0,8	100,0

9.13. Запитання

1. Що називається розчином, які види розчинів існують?
2. Які існують способи завдання хімічного складу розчину?
3. Що таке мольна частка компонента і моль розчину?
4. Що називається парціальною мольною властивістю компонента розчину? Від чого вона залежить? Який її фізичний зміст?
5. Що називається хімічним потенціалом компонента розчину?
6. Дати характеристику графічного методу визначення парціальних мольних властивостей компонентів бінарних систем (методу Льюїса і Рендала).
7. Як визначається парціальна мольна властивість компонента багатокомпонентного розчину за аналітичним методом?
8. Що представляє собою рівняння Гібса-Дюгема? Як воно виводиться?
9. Що називається розбавленим розчином?
10. У чому полягає суть законів Генрі і Рауля? Навести приклади їх практичного використання.
11. Які існують співвідношення між хімічними потенціалами компонентів і їх концентраціями в розбавлених розчинах?
12. Як записується вираз константи рівноваги хімічної реакції, якщо реагенти знаходяться у розбавленому розчині?
13. Як впливає концентрація розчинника у розбавленому розчині на його температуру кипіння і замерзання?
14. В чому полягає суть закону розподілу? Навести приклади його практичного використання у металургії і ливарному виробництві.
15. Що називається досконалим розчином?
16. Як залежать від хімічного складу досконалого розчину парціальні мольні ентальпія, ентропія і енергія Гібса компонентів розчину?
17. Як записується вираз константи рівноваги хімічної реакції, якщо реагенти розчинені у досконалому розчині?
18. Що називається реальним розчином?

19. Що представляють собою реальні розчини з додатними і від'ємними відхиленнями від ідеальності?
20. Що називається активністю і коефіцієнтом активності компонента в розчині?
21. Що називається стандартним станом компонента, які стандартні стани найчастіше використовуються у термодинаміці розчинів?
22. Як записується вираз константи рівноваги хімічної реакції у випадку, коли реагенти розчинені в реальному розчині?
23. Що називається відносними і надлишковими парціальними і інтегральними властивостями розчину? Як вони пов'язані з активностями і коефіцієнтами активностей компонентів розчину?
24. За якої умови можна вважати $S_i^E = 0$?
25. Що називається регулярним розчином? Як виводиться для нього вираз, що характеризує залежність надлишкової мольної енергії Гібса від хімічного складу розчину?
26. Що називається субрегулярним розчином, чим він відрізняється від розчину регулярного?
27. В чому полягає метод К. Вагнера при відображенні залежності коефіцієнта активності компонента реального розчину від його хімічного складу і температури?
28. Як розраховується коефіцієнт активності компонента шлакового розчину?

РОЗДІЛ В. 10. КІНЕТИКА ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

10.1. Поняття про кінетику реакцій

Розглянута вище термодинаміка хімічних реакцій не торкається питання про їх швидкість. Взагалі в класичній термодинаміці фактор часу відсутній.

Проте для практики потрібні дані не тільки про термодинамічні характеристики реакцій, за допомогою яких визначається їх тепловий ефект, а також встановлюються можливість, напрямок і межа проходження реакцій. Необхідно, крім того, знати їх швидкість, адже від останньої залежить продуктивність того чи іншого агрегату, в якому відбуваються хімічні перетворення.

Питання швидкості хімічних перетворень розглядаються в кінетиці хімічних реакцій. Отже *кінетика хімічних реакцій – це наука про їх швидкість*.

Швидкістю хімічної реакції називається швидкість зміни концентрації речовин, які беруть участь у реакції.

Величина швидкості реакції при цьому може бути як додатною, так і від'ємною, в залежності від того, утворюється чи зникає той чи інший реагент.

Для реакції



швидкість може бути представлена однією з таких похідних:

$$v = -dC_A/d\tau \text{ (або } -dC_B/d\tau, dC_G/d\tau, dC_H/d\tau), \quad (10.2)$$

де $C_A, C_B, \dots$ - концентрації; τ - час; a, b, g і h - стехіометричні коефіцієнти (див. гл. 7).

Якщо відома швидкість зміни концентрації однієї з речовин, то за допомогою стехіометричних коефіцієнтів рівняння хімічної реакції можна визначити швидкість зміни концентрації будь-якого іншого реагента, який бере

участь у реакції. Так, якщо для реакції $2A + B = A_2V$ відома швидкість зміни концентрації речовини В, то швидкість зміни концентрації речовини А буде удвічі більшою:

$$-dC_A/d\tau = -2dC_B/d\tau$$

Розглянуті фактичні швидкості називаються **істинними**. Здебільшого істинна швидкість хімічної реакції не залишається сталою за часом, а зменшується з витрачанням початкових речовин (рис. 10.1). Тому поряд з істинною швидкістю хімічної реакції $v = \pm dC/d\tau$ розрізняють також **середню швидкість** її $\bar{v}$ за деякий скінченний проміжок часу $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ (див. рис. 10.1).

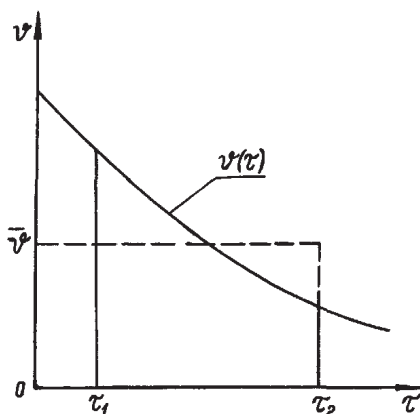


Рис. 10.1. Зміна швидкості хімічної реакції за часом

Згідно з рис. 10.1 середня швидкість реакції має визначатись такою формулою:

$$v = \int_{\tau_1}^{\tau_2} v(\tau) d\tau / (\tau_2 - \tau_1) \quad (10.3)$$

За своєю структурою формула (10.3) співпадає з формулою для визначення середньої теплоємності (3.6).

10.2. Кінетика гомогенних реакцій

На швидкість гомогенної реакції, що відбувається в однорідній системі, впливають два фактори: концентрація реагента і температура.

10.2.1. Вплив концентрації. Частинки реагентів знаходяться у стані безперервного руху і стикаються між собою. Однак далеко не всі зіткнення молекул початкових речовин приводять до утворення молекул продуктів реакції, а лише тих молекул, які мають достатній запас енергії. Тобто нові молекули утворюються тільки при зіткненні активних молекул початкових речовин.

Якщо прийняти, що при даній температурі частка активних молекул стала, то при збільшенні концентрації реагуючих речовин збільшиться одночасно і концентрація активних молекул, внаслідок чого зросте і швидкість реакції.

Досвід вказує на те, що гомогенні реакції підкоряються важливому закону: *при сталій температурі швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів, взятих у степенях, які дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам.*

Цей закон називають **законом Гульдберга і Вааге** на честь норвезьких фізико-хіміків, які відкрили його у 1867 р. Даний закон називають ще **законом діючих мас**, як і закон, який виражає константу рівноваги (див. п. 12.3).

Згідно із законом діючих мас для реакції $2A + B = A_2B$ швидкість прямої реакції

$$\vec{v} = \kappa_1 C_A^2 C_B, \quad (10.4)$$

де κ_1 – коефіцієнт пропорційності, який називається **константою швидкості**. В даному випадку це константа швидкості прямої реакції. Ця величина чисельно дорівнює швидкості реакції, коли концентрації початкових реагентів дорівнюють одиниці: $C_A = C_B = 1$.

Аналогічно швидкість зворотного процесу $A_2B = 2A + B$ буде виражатись рівнянням:

$$\bar{v} = \kappa_2 C_{A_2B}, \quad (10.5)$$

де κ_2 – константа швидкості зворотної реакції.

Константи швидкості прямої і зворотної реакцій пов'язані з константою рівноваги. Дійсно, при рівновазі швидкості прямої і зворотної реакцій однакові, тому для розглянутої вище реакції $2A + B = A_2B$ можна прирівняти праві частини рівнянь (10.4) і (10.5):

$$\kappa_1 C_A^2 C_B = \kappa_2 C_{A_2B}, \quad (10.6)$$

звідки

$$C_{A_2B} / C_A^2 \cdot C_B = \kappa_1 / \kappa_2 = K_c, \quad (10.7)$$

де K_c – константа рівноваги, виражена через рівноважні концентрації.

Таким чином, згідно з (10.7) *константа рівноваги хімічної реакції є відношенням констант швидкості прямої і зворотної реакцій*.

Рівняння (10.7) пов'язує між собою кінетичні характеристики (константи швидкості) реакції з її термодинамічною характеристикою (константою рівноваги).

Закон діючих мас придатний лише до елементарних хімічних актів і до найпростіших хімічних реакцій, коли їх формули відповідають дійсним механізмам реакцій.

Для багатостадійних хімічних перетворень швидкість всього процесу визначається швидкістю найповільнішої стадії.

В залежності від того, як в дійсності швидкість хімічної реакції пов'язана з концентраціями реагуючих речовин, розрізняють реакції нульового, першого, другого і т. ін. порядку.

Порядком реакції називають дійсну суму показників степенів, у яких концентрації реагентів входять до рівнянь швидкості реакції.

Так, якщо хімічна формула реакції $2A + B = A_2B$ відображає дійсний механізм хімічного перетворення, то пряма реакція, згідно з рівнянням (10.4), є реакцією третього порядку, а зворотна реакція, у відповідності до рівняння (10.5), є реакцією першого порядку.

Для кінетики хімічних перетворень має значення також кількість частинок, наприклад, молекул, які дійсно беруть участь в елементарному акті реакції. Ця кількість називається **молекулярністю реакції**. В елементарному акті мономолекулярної реакції бере участь одна частинка, бімолекулярної – дві частинки і т. ін. Приклад одномолекулярної реакції – $I_2 = 2I$, двомолекулярної реакції – $H_2 + I_2 = 2HI$, тримолекулярної реакції $2NO + H_2 = H_2O + N_2O$.

Молекулярність реакції, як і її порядок, визначити за рівнянням хімічної реакції важко, а іноді і неможливо.

Найбільш загальним методом визначення порядку реакції є дослідне встановлення дійсної залежності концентрації від часу при сталій температурі.

Кінетичне рівняння **реакції першого порядку** має такий вигляд:

$$v = -dC/d\tau = \kappa C \quad (10.8)$$

Для одержання залежності концентрації від часу треба рівняння (10.8) проінтегрувати, скориставшись, наприклад, методом відокремлення змінних:

$$-\int_{C_0}^C dC/C = \kappa \int_0^{\tau} d\tau, \quad (10.9)$$

звідки

$$\ln C/C_0 = -\kappa\tau, \quad (10.10)$$

де C_0 – початкова концентрація.

Після потенціювання рівняння (10.10) одержуємо:

$$C = C_0 \exp(-\kappa\tau) \quad (10.11)$$

Рівняння (10.10) можна представити у вигляді:

$$\ln C = \ln C_0 - \kappa\tau \quad (10.12)$$

Згідно з (10.12) між величинами $\ln C$ і τ має бути пряма пропорційна залежність (рис. 10.2).

Отже, якщо при обробці експериментальних даних у відповідності до рівняння (10.12) і рис. 10.2 одержуємо пряму лінію, то це є безумовною ознакою того, що досліджувана реакція є реакцією першого порядку.

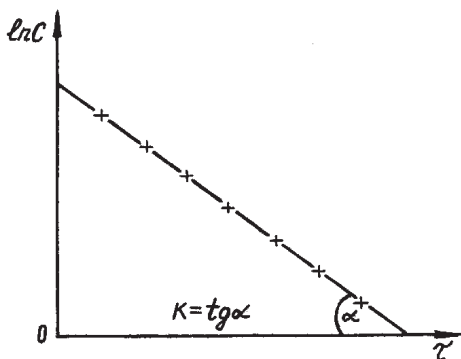


Рис. 10.2. Залежність $\ln C$ від τ
для реакції першого порядку

Таким чином, *графічною ознакою реакції першого порядку є пряма лінія в координатах $\ln C$ і τ* (див. рис. 10.2).

Тангенс кута нахилу прямої є константою швидкості κ .

Для характеристики швидкості реакції часто використовують поняття про період піврозпаду.

Періодом піврозпаду $\tau_{1/2}$ називається час, за який концентрація речовини зменшується удвічі.

Підставивши у (10.10) $C = C_0/2$ і $\tau = \tau_{1/2}$, одержимо:

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / \kappa \quad (10.13)$$

Таким чином, згідно з (10.13), період піврозпаду реакції першого порядку не залежить від початкової концентрації C_0 .

Для **реакції другого порядку** кінетичне рівняння має такий вигляд:

$$-dC/d\tau = \kappa C_1 C_2 \quad (10.14)$$

Якщо розглядати найпростіший випадок, коли концентрації обох вихідних речовин однакові ($C_1 = C_2 = C$), то кінетичне рівняння (10.14) набуває такої форми:

$$-dC/d\tau = \kappa C^2 \quad (10.15)$$

Інтегрування рівняння (10.15) дає:

$$1/C - 1/C_0 = \kappa \tau \quad (10.16)$$

Якщо в процесі обробки дослідних даних по вертикальній осі відкласти $1/C$, а по горизонтальній τ , то, згідно з рівнянням (10.16), у випадку реакції другого порядку ми маємо одержати пряму лінію (рис. 10.3).

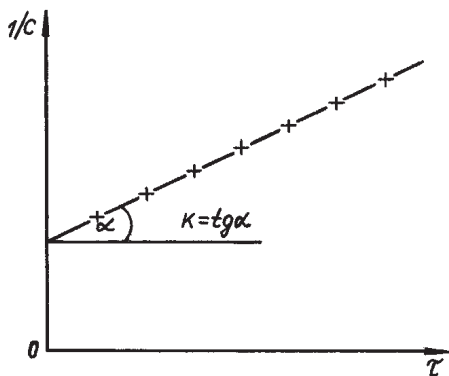


Рис. 10.3. Залежність $1/C$ від τ для реакції другого порядку

Згідно з рис. 10.3, *графічною ознакою реакції другого порядку є лінійна залежність між оберненою концентрацією і часом.*

Тангенс кута нахилу прямої, як і у випадку реакції першого порядку, є константою швидкості реакції k .

Підставивши у (10.16) $C = C_0/2$ і $\tau = \tau_{1/2}$, одержуємо:

$$\tau_{1/2} = 1/kC_0 \quad (10.17)$$

Як бачимо із (10.17), на відміну від випадку реакції першого порядку, період піврозпаду реакції другого порядку залежить обернено пропорційно від початкової концентрації C_0 .

Резюмуючи, можна відмітити, що характер залежності концентрації від часу визначається порядком реакції: для реакції першого порядку він експоненційний, а для реакції другого порядку – гіперболічний.

10.2.2. Вплив температури. З підвищенням температури при сталих концентраціях реагентів кількість хімічно активних молекул зростає завдяки збільшенню середньої кінетичної енергії молекул. Внаслідок цього кількість ефективних зіткнень молекул, які приводять до утворення продукта реакції, буде збільшуватись. Отже, швидкість хімічної реакції із зростанням температури повинна підвищуватись, що підтверджується практикою.

Кількісний зв'язок між швидкістю гомогенної хімічної реакції і температурою було визначено емпіричним шляхом. Диференціальна форма цього зв'язку має такий вигляд:

$$d\ln k / dT = E / RT^2, \quad (10.18)$$

де k – константа швидкості; E – енергія активації, Дж/моль.

Як видно із рівняння (10.18), k є зростаючою функцією температури, бо E , R і T – величини додатні, отже похідна $d\ln k / dT$ – додатна величина, тобто $\ln k$ і k збільшуються при зростанні температури.

Інтегрування рівняння (10.18) дає:

$$\ln k = -E / RT + B, \quad (10.19)$$

де B – стала інтегрування.

Згідно з отриманою формулою (10.19) при збільшенні температури константа рівноваги і швидкість хімічної реакції, відповідно, збільшуються (рис. 4.4)

Енергія активації E за своїм фізичним змістом представляє собою той мінімальний надлишок енергії частинки, в порівнянні з середнім її значенням, який частинка повинна мати, щоб бути хімічно активною.

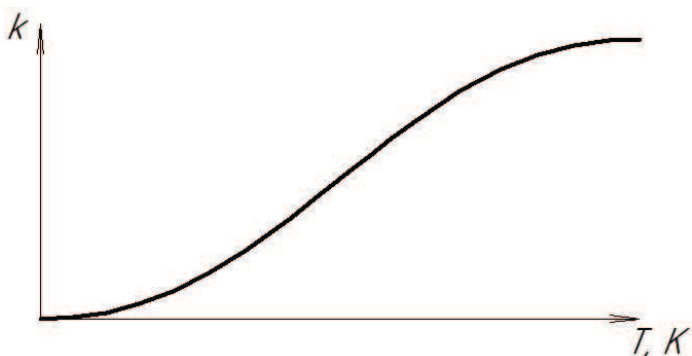


Рис. 10.4. Графік залежності (10.19) константи рівноваги хімічної реакції від температури

Графічно поняття про енергію активації можна пояснити за допомогою рис. 10.5, де пряма I характеризує середній енергетичний рівень частинок у початковому стані, а пряма II – у кінцевому стані, тобто після завершення реакції.

Графік відноситься до випадку екзотермічної реакції, коли загальний запас внутрішньої енергії системи при проходженні реакції зменшується. Різниця між енергіями, що відповідають рівням I і II, є тепловим ефектом реакції ΔU (див. рис. 10.5).

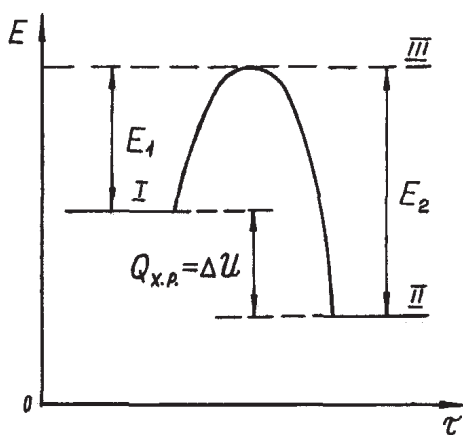


Рис. 10.5. До поняття про енергію активації

Енергія, що відповідає рівню III на рис. 10.5, характеризує той найменший запас енергії, який повинні мати молекули, щоб при їх зіткненні утворився продукт реакції.

Різниця між енергіями рівнів III і I є енергією активації прямої реакції, а рівнів III і II – зворотної.

Таким чином, на шляху із початкового стану до кінцевого система повинна подолати своєрідний енергетичний бар'єр у вигляді енергії активації.

Рівняння (10.19), представлене у вигляді:

$$\ln k = A/T + B, \quad (10.20)$$

називається **рівнянням Ареніуса** на честь шведського вченого, який саме в такому вигляді знайшов залежність між k і T .

Згідно з рівнянням (10.19), енергію активації можна знайти шляхом відповідної графічної обробки дослідних даних про залежність k від T за допомогою тангенса кута нахилу прямої $\ln k = f(1/T)$.

Якщо відомі значення константи швидкості k_1 і k_2 при двох температурах T_1 і T_2 , відповідно, то за допомогою рівняння (10.19), записавши його спочатку для температури T_1 , а потім – для T_2 і віднявши від першого виразу другий, можна одержати формулу для розрахунку енергії активації:

$$E = RT_1 T_2 \ln(k_1/k_2) / (T_1 - T_2) \quad (10.21)$$

Для визначення k при тій чи іншій температурі спочатку встановлюють порядок реакції, а потім за формулами (10.10) і (10.16) розраховують константу швидкості:

- для реакції I-го порядку $k = \ln(C_o/C)/\tau$;
- для реакції II-го порядку $k = (1/C - 1/C_o)/\tau$;

Орієнтовна оцінка впливу температури на швидкість гомогенної реакції при кімнатних температурах проводиться за допомогою **правила Вант-Гофа**: з підвищенням температури на 10° швидкість реакції збільшується у 2...4 рази.

10.3. Кінетика гетерогенних реакцій

Швидкість гетерогенної реакції, що протікає в багатофазній системі, залежить не тільки від концентрації реагентів і температури, але й від інших факторів.

Серед них треба відмітити, перш за все, величину поверхні поділу фаз, оскільки гетерогенні процеси кристалохімічних перетворень здійснюються саме на цих поверхнях. При їх збільшенні швидкість гетерогенного процесу зростає, отже, подрібнення твердих речовин, збільшуючи загальну поверхню реагування, прискорює реакцію, приводячи іноді до вибуху (вибух, наприклад, вугільного пилу, муки тощо).

На швидкість гетерогенних процесів можуть також впливати дифузійні процеси, які виникають поблизу поверхні поділу реагуючих фаз.

Розглянемо у вигляді прикладу окислення щільного куска твердого палива (рис. 10.6). Рівняння хімічної реакції при цьому має вигляд $C_{тв} + O_{2,г} = CO_{2,г}$.

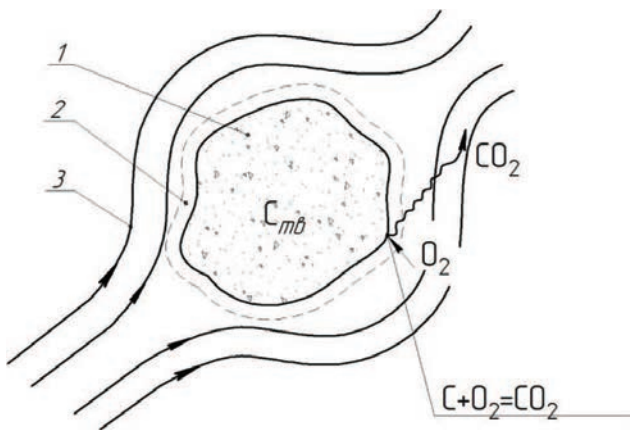


Рис. 10.6. Схема горіння коксу
(1 — $C_{тв}$, 2 — дифузійний граничний шар, 3 — O_2 , $г$)

Даний гетерогенний процес хімічного перетворення складається принаймні із трьох послідовних стадій:

- 1) перенесення кисню до реакційної поверхні;
- 2) власне хімічна реакція;
- 3) відведення продукта реакції CO_2 від реакційної поверхні до газового потоку.

Швидкість всіх вказаних стадій пропорційна величині реакційної поверхні, отже вислідна швидкість процесу пропорційна величині цієї поверхні. Швидкість гетерогенної реакції пропорційна, таким чином, відношенню поверхні поділу фаз до їх об'єму, тобто питомій поверхні поділу.

Оскільки вказані стадії здійснюються послідовно, найповільніша стадія буде визначати швидкість всього процесу. Ця стадія називається **ведучою ланкою**, або стадією, яка контролює процес (**контролюючою стадією**).

У наведеному прикладі швидкість першої і третьої стадій визначається швидкістю дифузії.

***Дифузія** – це спонтанний процес вирівнювання концентрацій речовин у системі. Рушійною силою процесу дифузії є перепад концентрацій.*

Кількість речовини dM , що проходить через деяку поверхню сталої концентрації F за час dt при градієнті концентрації dc/dl , визначається **законом Фіка**:

$$dM = -D(dc/dl)Fdt, \quad (10.22)$$

де D – коефіцієнт дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$.

Як видно із рівняння (10.22), коефіцієнт дифузії D чисельно дорівнює кількості речовини, що проходить через поверхню площею 1 м^2 за 1 секунду при градієнті концентрації, який дорівнює одиниці.

***Градієнт концентрації** – це зміна концентрації на 1 м довжини нормалі до поверхні сталої концентрації в заданій точці. Градієнт концентрації – векторна величина, направлена в сторону збільшення концентрації.*

Знак “мінус” у рівнянні (10.22) вказує на те, що речовина рухається в напрямку, протилежному напрямку градієнта концентрації.

Закон Фіка аналогічний закону Фур'є, який розглядається в частині другій даного посібника.

Величина коефіцієнта дифузії залежить від агрегатного стану тіла, де відбувається дифузія. В газах коефіцієнт дифузії найбільший і змінюється у межах $0,1 \dots 1,0 \text{ см}^2/\text{с}$. Для рідин він значно менший і становить близько $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а для твердих тіл – ще менший.

При підвищенні температури D значно зростає. Так, для рідин D збільшується приблизно на 2,6 % на кожний градус температури.

Для газів

$$D_T = D_0 T^n / 273, \quad (10.23)$$

де D_0 – коефіцієнт дифузії при $0 \text{ }^\circ\text{C}$; T – абсолютна температура, K ; n – показник степеня, який дорівнює $1,7 \dots 2,0$.

Вплив температури на швидкість дифузії ілюструє такий факт. При щільному зіткненні свинцю і золота помітна взаємна дифузія настає при $40 \text{ }^\circ\text{C}$ тільки через місяць, а при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ – вже через декілька годин.

Швидкість дифузії в багатьох випадках визначає швидкість і результат металургійних процесів, таких як розкислення сталі, знеуглецювання її в процесі плавки, науглецювання металу при цементації або при плавці у вагранці, поверхневе легування металів і т. ін.

При вивченні гетерогенних процесів важливо знати співвідношення між швидкістю хімічної реакції (або кристалохімічного перетворення) і швидкістю дифузії.

При порівняно малих температурах ($\sim < 700^\circ\text{C}$) (область 1 на рис. 10.7) швидкість дифузії значно перевищує швидкість хімічної реакції. За цих умов ведучою ланкою є хімічна реакція. Про такий процес кажуть, що він знаходиться в **кінетичній області реагування**. Для прискорення такого процесу необхідно

прискорити саме хімічне перетворення, для чого треба підвищити температуру і концентрацію, наприклад, кисню – в реакції горіння твердого вуглецю.

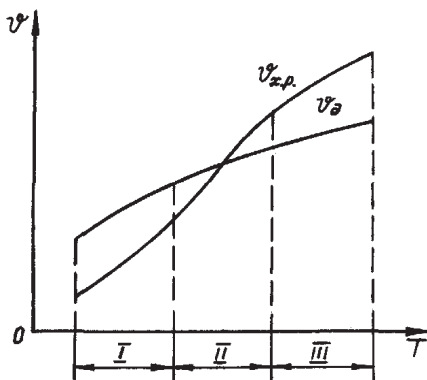


Рис. 10.7. Залежність швидкості хімічної реакції і швидкості дифузії від температури (I, II, III – відповідно, кінетична, перехідна і дифузійна області реагування)

Область II (див. рис. 10.7) **перехідна**, або проміжна. В ній швидкості $v_{x.p.}$ і v_d приблизно однакові.

При порівняно високих температурах ($\sim > 900^\circ\text{C}$) (область III на рис. 10.6) контролюючою стадією є дифузійна, тому про процес в цих умовах кажуть, що він знаходиться в **дифузійній області реагування**. Щоб прискорити такий процес, треба прискорити дифузійну ланку, а для цього необхідно підвищити температуру і концентрацію (в нашому випадку – концентрацію O_2), а також збільшити швидкість газового потоку, що призведе до зменшення товщини пограничного газового шару (див. рис. 10.6) і, як наслідок, до зменшення дифузійного опору і прискорення процесів дифузії.

10.4. Каталіз

Швидкість хімічних реакцій в деяких випадках може бути значно збільшена завдяки каталізу (від грецького *katalysis* – руйнування).

Каталіз – це зміна швидкості хімічних реакцій в присутності речовин-каталізаторів, які активно взаємодіють з реагентами, але в кінці реакції залишаються хімічно незмінними.

Збільшення швидкості реакції за рахунок каталізаторів може становити сотні тисяч, а іноді – мільйони разів.

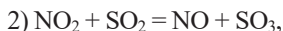
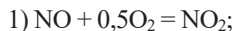
Якщо швидкість реакції при використанні каталізатора збільшується, то такий каталіз називається **позитивним**. При зменшенні швидкості реакції – **негативним**.

Каталізатори змінюють тільки швидкість реакції, але не її константу рівноваги, тому що каталізатор в однаковій мірі прискорює як пряму, так і зворотну реакції. Отже, якщо система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги, то ніякі каталізатори неспроможні направити дану реакцію у той чи інший бік. Тобто каталізатор не може впливати на величину константи рівноваги, яка, як відомо, залежить тільки від температури (див. гл. 12).

Каталіз може бути гомогенний і гетерогенний.

У випадку **гомогенного каталізу** каталізатор знаходиться в тому ж агрегатному стані, що і реагуючі речовини. Випадки гомогенного каталізу зустрічаються відносно рідко. Прикладом гомогенного каталізу є прискорення окислення SO_2 за реакцією $\text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{SO}_3$ при виробництві сірчаної кислоти за допомогою оксиду азоту NO .

При цьому реакція окислення іде у дві стадії:



причому швидкості цих стадій значно вище за швидкість самої реакції окиснення SO_2 , за рахунок чого і відбувається прискорення реакції.

Гетерогенний каталіз здійснюється здебільшого через тверду поверхню. При цьому каталізатор є самостійною фазою, тобто має свою поверхню поділу, на якій і відбувається взаємодія реагентів. Тому при гетерогенному каталізі важливу роль відіграє пористість і дисперсність каталізатора, тобто розвиненість його

поверхні. Але при цьому важливі не тільки розміри поверхні каталізатора, але і її структура і стан.

Каталізатори є специфічними, тобто для кожної хімічної реакції існують свої каталізатори, які не підходять для інших реакцій.

У зв'язку з тим, що каталіз вивчений недостатньо, закони для вибору каталізаторів поки що відсутні.

Суттєве значення має не тільки вибір каталізатора, але і спосіб його приготування. Як правило, збільшення кількості каталізатора підвищує ефективність його дії. В деяких випадках дія каталізатора може бути посилена шляхом уведення так званих **промоторів**, тобто посилювачів каталізаторів. Наприклад, синтез аміаку здійснюється на залізному каталізаторі, промотованому малими кількостями K_2O і Al_2O_3 .

Негативні каталізатори називаються **інгібіторами**.

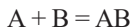
Гетерогенний каталіз пов'язаний з адсорбцією реагентів на твердій поверхні каталізатора. Збільшення концентрації адсорбованої речовини на поверхні сорбента підвищує швидкість реакції, збільшення ж поверхні сорбента активує більші маси реагуючих речовин.

З часом каталізатори можуть втрачати свою здатність прискорювати хімічні реакції. Це явище “старіння” або “отруєння” каталізатора здебільшого пов'язане з рекристалізацією поверхні.

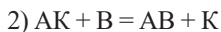
Іноді каталізатором хімічної реакції є один із її продуктів. Це явище називається **автокаталізом**. Швидкість реакції при автокаталізі інтенсивно зростає, а потім також інтенсивно падає. Це пояснюється тим, що на початку реакції швидко збільшується кількість каталізатора, а наприкінці її різко зменшується концентрація початкових речовин.

Вичерпної теорії каталізу, як вже зазначалось вище, поки що немає. Однак доведено, що уведення каталізатора в багатьох випадках різко зменшує енергію активації хімічних реакцій, що сприяє збільшенню їх швидкості. Але часто одним лише зменшенням енергії активації пояснити виключно велике збільшення швидкості реакції неможливо. Доведено, наприклад, як це було вже відмічено, що

часто на поверхні каталізаторів утворюються проміжні сполуки, котрі в наступних етапах реакції відновлюють каталізатор і утворюють нові сполуки. У відповідності до теорії проміжних сполук схема дії каталізатора така. Без участі каталізатора реакція між речовинами А і В іде за схемою:



При участі ж каталізатора схема реакції має такий вигляд:



Тут К – каталізатор.

Швидкість наведених реакцій за участю каталізатора в багато разів перевищує швидкість реакції між А і В.

Явище каталізу, не дивлячись на його недостатню вивченість, широко використовується в хімічній промисловості, при крекінгу нафти, виробництві штучного рідкого палива тощо.

З каталітичними реакціями пов'язані і деякі металургійні процеси. Так, наприклад, реакція $2CO = C + CO_2$ іде в доменній печі з великою швидкістю завдяки присутності свіжовідновленого заліза, яке для даної реакції є каталізатором.

Для реакцій окислення S і C каталізатором є водяна пара.

10.5. Ланцюгові реакції

В кінетиці хімічних реакцій особливе місце посідають так звані **ланцюгові реакції**.

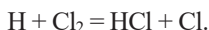
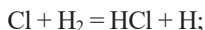
У звичайних реакціях елементарні акти хімічної реакції незалежні один від одного.

Ланцюгові реакції відрізняються тим, що в них кожний наступний акт хімічної реакції викликає один або декілька інших її актів.

Ланцюгові реакції – це великий клас процесів, які мають велике практичне значення: горіння, крекінг нафти, виробництво пластмас, атомна енергетика тощо.

Ці реакції були відкриті при вивченні фотохімічних процесів. Ще в позаминулому столітті було відомо, що при інтенсивному освітлюванні суміші хлора і водню швидкість утворення хлористого водню настільки зростає, що за певних умов процес може набути характеру вибуху.

Механізм утворення HCl має при цьому такий вигляд:



Таким чином, при протіканні ланцюгової реакції виникає ряд пов'язаних між собою проміжних процесів, завдяки яким утворюються не тільки продукти реакції, але й активні проміжні частинки (здебільшого газ в атомарному стані і радикали, тобто валентно ненасичені частинки).

При цьому одна активна частинка може започаткувати утворення однієї, двох або більшої кількості активних частинок. В останніх випадках ланцюгова реакція називається **реакцією з розгалуженими ланцюгами** (рис. 10.8).

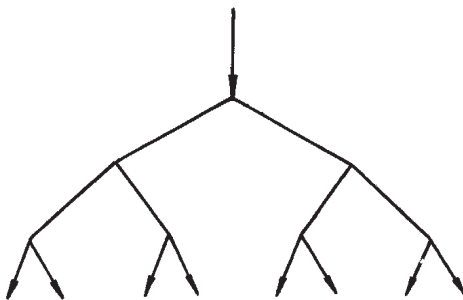


Рис. 10.8. Схема реакції з розгалуженими ланцюгами

Ланцюгові реакції можуть розвиватись по двох видах ланцюгів – матеріальному і енергетичному.

Прикладом розвитку матеріального ланцюга є розглянута реакція $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ завдяки дії фотонів. В даному випадку енергія активації потрібна лише для

розщеплення першої молекули хлора на атоми. Подальший хід реакції забезпечується участю в ній активних частинок – атомарних H і Cl з початковими речовинами H_2 і Cl_2 .

В енергетичному ланцюгу утворюються частинки продуктів реакції, які характеризуються підвищеною енергією і активують інші частинки початкових речовин. Підвищену енергію продукти реакції одержують за рахунок теплоти реакції і енергії активації реагуючих речовин.

Припинення реакції, або як кажуть, обрив ланцюга може спричинятись різними факторами, які приводять до загибелі активних частинок. До таких факторів відносяться: зіткнення частинок із стінками посудини, в якій іде реакція; присутність деяких речовин – інгібіторів тощо. Наприклад, присутність слідів кисню в суміші водню і хлору перешкоджає ходу реакції утворення HCl.

Довжина ланцюга – це кількість молекул даної початкової речовини, які прореагували внаслідок одного акту зародження ланцюга.

10.6. Запитання

1. Що називається кінетикою хімічних реакцій?
2. Як визначається поняття про швидкість хімічної реакції?
3. Що таке істинна швидкість і середня швидкість реакції? За якою формулою визначається середня за даний інтервал часу швидкість хімічної реакції?
4. Від яких факторів залежить швидкість гомогенної реакції?
5. У чому полягає суть закону Гульдберга і Вааге?
6. Що таке константа швидкості хімічної реакції?
7. Як пов'язані між собою константи швидкості прямої і зворотної реакцій, а також константа рівноваги даної реакції?
8. Що називається порядком реакції?
9. Які існують графічні ознаки реакцій першого і другого порядків?
10. Що називається періодом піврозпаду?
11. За якими формулами розраховується період піврозпаду реакцій першого і другого порядків?

12. Як впливає температура на швидкість гомогенної реакції?
13. Що представляє собою енергія активації хімічної реакції?
14. Як виводиться рівняння Ареніуса? Як знаходиться енергія активації за експериментальними даними?
15. Від чого залежить швидкість гетерогенної реакції?
16. Що таке дифузія? Що представляє собою закон Фіка?
17. Що означають дифузійна, кінетична і перехідна області реагування? Які фактори сприяють прискоренню реакцій, що знаходяться в цих областях реагування?
18. Що таке каталіз?
19. Що представляють собою ланцюгові реакції?

РОЗДІЛ Г. ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ЛИВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА

11. ТЕРМІЧНА ДИСОЦІАЦІЯ

Термічна дисоціація – хімічна реакція розкладання речовини під дією зміни температури. При цьому з одної речовини утворюється одна або декілька простіших хімічних сполук.

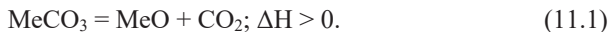
Багато процесів термічної дисоціації є реакціями внутрішньомолекулярного окислення-відновлення. Оборотно́сть термічної дисоціації відрізняє її від термічного розкладання (термолізу).

Термічну дисоціацію описують законом діючих мас і характеризують або константою рівноваги, або ступенем дисоціації (відношенням числа дисоційованих молекул до загального числа молекул). Здебільшого термічна дисоціація супроводжується поглинанням енергії, тому відповідно до принципу Потилицина – Ле Шательє – Брауна (див. гл. 6) нагрів збільшує ступінь дисоціації і зміщує рівновагу в напрямку продуктів розкладання. У тих реакціях термічної дисоціації, в яких теплота виділяється, підвищення температури зменшує ступінь дисоціації і зміщує рівновагу в бік вихідної речовини.

11.1. Термодинаміка дисоціації карбонатів

Процеси дисоціації карбонатів мають велике розповсюдження в металургії (відпал вапняку, доломіту, сидеритових руд, розкладання вапняку в доменних і сталеплавильних печах, у вагранках, тощо). Тому вивчення термодинамічних і кінетичних закономірностей цих процесів має велике значення.

Дисоціація карбонатів в загальному вигляді відбувається за ендотермічною реакцією:



Ця реакція оборотна і її константа рівноваги в загальному випадку визначається за формулою:

$$K_p = \frac{a_{\text{MeO}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{MeCO}_3}}, \quad (11.2)$$

де a_{MeO} , a_{MeCO_3} – рівноважні активності оксиду і карбонату;

p_{CO_2} – рівноважний парціальний тиск CO_2 (пружність дисоціації карбонату MeCO_3).

Якщо карбонат і оксид – хімічно чисті речовини, що знаходяться в розчині, то їх активності рівні одиниці. Тоді константа рівноваги цієї реакції визначається тільки пружністю дисоціації карбонату MeCO_3 :

$$K_p = p_{\text{CO}_2}. \quad (11.3)$$

Взаємозв'язок між числом термодинамічних ступенів свободи рівноважної системи C , числом незалежних компонентів K і кількістю фаз f встановлюється за допомогою рівняння правила фаз Гібса:

$$C = K + 2 - f. \quad (11.4)$$

У даному випадку система складається з двох незалежних компонентів ($K = 2$) за наявності трьох фаз ($f = 3$) (двох конденсованих – MeO і MeCO_3 і однієї газової – CO_2) має один ступінь свободи:

$$C = K + 2 - f = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Це означає, що значення рівноважного парціального тиску p_{CO_2} буде залежати тільки від температури:

$$p_{\text{CO}_2} = f(T) = K_p. \quad (11.5)$$

Характер цієї залежності встановлюється рівнянням ізобари реакції:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (11.6)$$

Оскільки для даної реакції ΔH^0 має додатне значення, то функція $K_p = p_{\text{CO}_2} = f(T)$ повинна бути зростаючою функцією температури. Явний вигляд даної функції можна отримати двома способами:

Перший спосіб. Згідно з виразом (8.25) маємо:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}. \quad (11.7)$$

В свою чергу, оскільки $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$ (див. вираз (7.26)), то:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (11.8)$$

Після потенціювання виразу (11.8), та з урахуванням (11.5) маємо:

$$p_{\text{CO}_2} = K_p = \exp \left\{ -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \right\}. \quad (11.8)$$

Другий спосіб. Проінтегруємо вираз (11.6) в межах $T \in (0; \infty)$:

$$\int d \ln p_{\text{CO}_2} = \int \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT; \quad (11.9)$$

$$\ln p_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const}. \quad (11.10)$$

Згідно із фізичним змістом сталою інтегрування у виразі (11.10) буде логарифм константи рівноваги при нескінченно високій температурі $\ln p_{\text{CO}_2}^\infty$ (при $T \rightarrow \infty$), який в свою чергу рівний:

$$\ln p_{\text{CO}_2}^\infty = \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (11.11)$$

Підставивши (11.11) в (11.10) отримаємо:

$$\ln p_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}, \quad (11.12)$$

або

$$p_{\text{CO}_2} = \exp \left\{ -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \right\}. \quad (11.13)$$

Графічна залежність пружності дисоціації карбонату від температури виразу (11.13) представлена на рис. 11.1.

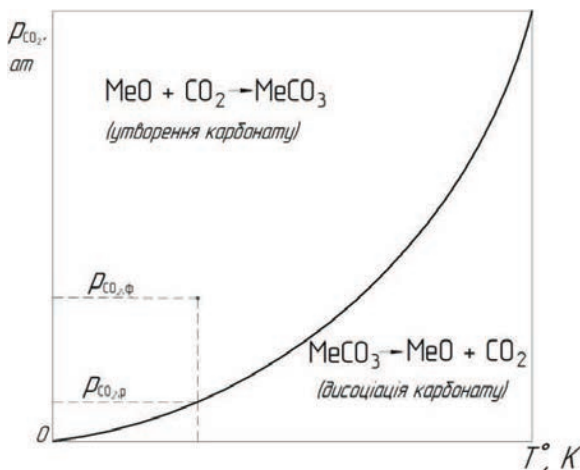


Рис. 11.1. Графік залежності пружності дисоціації карбонату від температури

Для аналізу реакції дисоціації карбонату $\text{MeCO}_3 = \text{MeO} + \text{CO}_2$ і визначення можливого її напрямку залежно від зовнішніх умов використовують перетворене рівняння ізотерми Вант-Гоффа:

$$\Delta G = -RT(\ln p_{\text{CO}_2,p} - \ln p_{\text{CO}_2,\phi}), \quad (11.14)$$

де $p_{\text{CO}_2,p}$, $p_{\text{CO}_2,\phi}$ – відповідно, рівноважний і фактичний парціальні тиски CO_2 в газовій фазі (див. рис. 11.1).

Напрямок процесу залежатиме від співвідношення між цими величинами. Якщо $p_{\text{CO}_2,p} < p_{\text{CO}_2,\phi}$, тобто тиск CO_2 в системі вищий рівноважного, то $\Delta G > 0$ і реакція протікати в зворотному напрямку, у бік утворення карбонату. Якщо $p_{\text{CO}_2,p} > p_{\text{CO}_2,\phi}$, тобто тиск CO_2 в системі менший за рівноважний, то $\Delta G < 0$ і реакція повинна йти у прямому напрямку розкладання карбонату.

У випадку $p_{\text{CO}_2,p} = p_{\text{CO}_2,\phi}$ система буде знаходитись у стані рівноваги. Ці співвідношення показані на рис. 11.1.

За допомогою даної діаграми можна визначити напрям процесу при будь-яких температурах і парціальному тиску CO_2 .

Температура, при якій пружність дисоціації карбонату стає рівною парціальному тиску CO_2 в навколишньому середовищі, є температурою початку дисоціації карбонату. При всіх температурах вище даної відбувається розкладання карбонатів, а при нижчих – утворення карбонату.

Також напрямок протікання процесу можна визначити скориставшись слідствами з принципа Потилицина – Ле-Шательє – Брауна:

1. При нагріванні в системі повинен йти ендотермічний процес, який супроводжується поглинанням теплоти, тобто процес розкладу карбонату, а при охолодженні – екзотермічний, тобто процес, при якому теплота виділяється – утворення карбонату.

2. При збільшенні тиску в системі, повинен йти процес, який супроводжується зменшенням числа газоподібних молекул – процес утворення

карбонату. І навпаки, при зменшенні тиску в системі має проходити процес, що супроводжується збільшенням числа газоподібних молекул – процес розкладу карбонату з утворенням CO_2 .

Для характеристики дисоціації карбонатів також використовується поняття температури хімічного кипіння. При цій температурі пружність дисоціації карбонату стає рівною загальному тиску газу, при якому настає інтенсивне розкладання карбонату. Для CaCO_3 температура хімічного кипіння на повітрі при загальному тиску 101,3 кПа рівна 1114 К або 841 °С.

Порівняння різних карбонатів між собою за їх міцністю проводяться за допомогою значень їх пружностей дисоціації. Чим вища пружність дисоціації карбонату при одній і тій же фіксованій температурі, тим слабкіший карбонат, і навпаки (рис. 11.2).

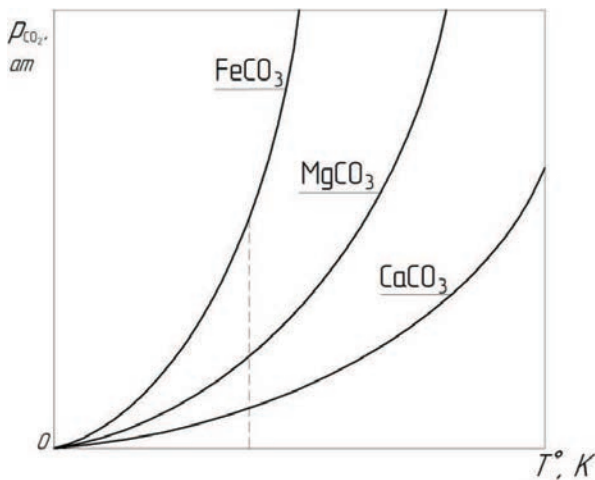


Рис. 11.2. До порівняння міцності різних карбонатів

З рис. 11.2 видно, що CaCO_3 найміцніший а FeCO_3 найслабкіший.

Порівняння міцності карбонатів можна здійснити за допомогою вільної енергії Гібса. Запишемо вирази вільної енергії Гібса для різних карбонатів скориставшись виразом (7.26) та додатком 1, адже при $\Delta G_T^0 = 0$ буде починатись хімічне кипіння карбонату:

$$\text{FeCO}_3 = \text{FeO} + \text{CO}_2; \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = 79790 - 179,01 T; T_{\text{х.к.}} = 446 \text{ K};$$

$$\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2; \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = 100550 - 175,63 T; T_{\text{х.к.}} = 574 \text{ K};$$

$$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2; \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = 178230 - 160,02 T; T_{\text{х.к.}} = 1114 \text{ K}.$$

За допомогою одержаних формул можна розв'язувати практично важливі задачі.

Приклад. Визначити, при якій температурі починається розклад вапняку на повітрі і у вагранці, якщо канцентрації вуглекислого газу у повітрі і у колошниковому газі становлять $\% \text{CO}_2, \text{ пов.} = 0,03\%$, $\% \text{CO}_2, \text{ вагр.} = 16\%$, відповідно.

Розв'язання. З формул (7.26) і (8.25) маємо:

$$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln p_{\text{CO}_2}, \text{ звідки } T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln p_{\text{CO}_2}}.$$

$$\text{Тоді } T_1 = \frac{178230}{160,02 - 8,314 \cdot \ln 0,03 \cdot 10^{-2}} = 783 \text{ K} = 510^\circ \text{C};$$

$$T_2 = \frac{178230}{160,02 - 8,314 \cdot \ln 16 \cdot 10^{-2}} = 1013 \text{ K} = 740^\circ \text{C}.$$

Одержаний результат означає, що карбонат кальцію на повітрі розкладатись не буде. Лише при температурах вище 510°C цей розклад можливий. У вагранці розклад CaCO_3 починається лише при температурах вище 740°C .

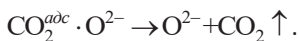
11.2. Механізм і кінетика розкладу карбонатів

Процес дисоціації карбонату можна розділити на ряд послідовних стадій:

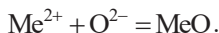
1. Розклад аніону CO_3^{2-} з утворенням аніона кисню O^{2-} і адсорбованого на твердій поверхні CO_2 :



2. Десорбція молекул CO_2 в газову фазу:



3. В результаті протікання першої і другої стадій утворились іони O^{2-} і Me^{2+} , які утворюють нову кристалічну структуру:



Таким чином стадії 1, 2, 3 представляють собою кристало-хімічне перетворення, що починається з розпаду іона CO_3 на аніон кисню O^{2-} і молекулу CO_2 і закінчується перебудовою решітки MeCO_3 в решітку MeO , в якій вузли зайняті катіонами металу і аніонами O^{2-} .

4. Дифузія газоподібного CO_2 від реакційної поверхні до газової фази.

Схематичне зображення процесу розкладу карбонату представлено на рис. 11.3.

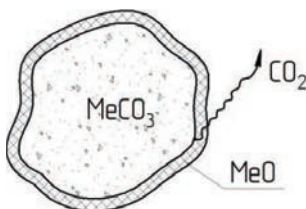


Рис. 11.3. Дисоціація карбонату

Враховуючи ту обставину, що розклад карбонатів відбувається при температурах менших $700 \dots 900 \text{ }^\circ\text{C}$, то можна зробити висновок, що цей процес протікає в кінетичній області реагування (див. гл. 10). Тому для підвищення швидкості розкладу карбонату необхідно:

- 1) підвищувати температуру;
- 2) зменшувати концентрацію CO_2 в газовій фазі шляхом вакуумування або обдування повітрям;
- 3) подрібнювати шматки карбонату.

Типовий розвиток автокаталітичного процесу до якого відноситься

розклад карбонату, зображений на рис. 11.4.

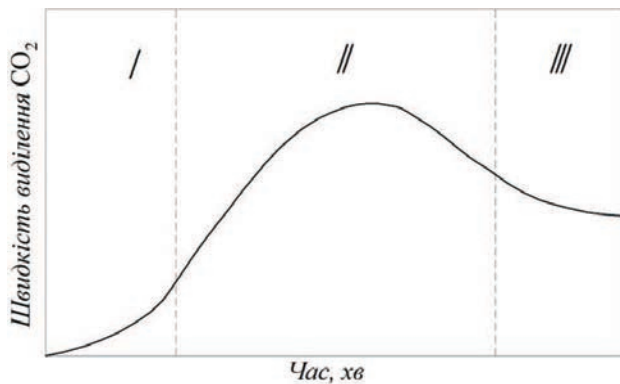


Рис. 11.3. Зміна швидкості реакції дисоціації карбонату в часі

У початковий I (індукційний) період швидкість кристалохімічного перетворення невелика, оскільки відбувається зародження нової фази (MeO), в основному, в найбільш ослаблених вузлах – дефектних місцях решітки і по її краях. Потім настає II (автокаталітичний) період при якому швидкість процесу різко збільшується, що пов'язано з появою нової поверхні MeO , яка весь час збільшується. III період усередненого фронту починається тоді, коли поверхні окремих частинок нової фази зливаються в одну поверхню.

В подальшому процес локалізується на поверхнях поділу фаз. Із збільшенням поверхні поділу швидкість процесу в цілому визначається швидкістю стадії, що протікає найповільніше. При постійному відведенні газу CO_2 (обдування повітрям) останні дві стадії не є найповільнішими в процесі дисоціації, тобто швидкість процесу в цілому визначатиметься швидкістю кристалохімічного перетворення.

При нагріванні атмосферного повітря дисоціація може мати місце лише в тому випадку, якщо пружність дисоціації буде більше парціального тиску CO_2 , в повітрі (0,0003 атм). При кімнатній температурі карбонат кальцію на повітрі не дисоціює. Дисоціація починається при температурі близько 540°C , якій відповідає пружність дисоціації 0,0003 атм., але швидкість процесу при цій

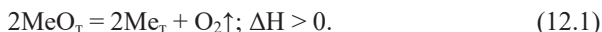
температурі невелика, і лише при високих температурах розкладання протікає зі значною швидкістю.

11.3. Запитання

1. Що називається пружністю дисоціації карбонату?
2. Від чого залежить пружність дисоціації карбонату?
3. У чому полягає статичний метод експериментального визначення пружності дисоціації?
4. Як за допомогою експериментальних даних по залежності пружності дисоціації карбонату від температури можна визначити зміну ентальпії і зміну ентропії при протіканні реакції дисоціації?
5. Як визначити, в якому напрямку протікає реакція дисоціації карбонату при заданій температурі?
6. Що дозволяє визначити застосування правила фаз Гібса до системи $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$?
7. Як за допомогою рівняння ізотерми Вант-Гоффа можна визначити напрямок протікання процесу дисоціації карбонату?
8. Що таке хімічне кипіння карбонату?
9. Як зміна зовнішнього тиску і температури впливають на зміщення рівноваги системи $\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$?
10. З яких послідовних стадій складається процес дисоціації карбонату?
11. Чим пояснюється типовий хід процесу дисоціації карбонату (рис. 11.3)?
12. Яка з трьох послідовних стадій процесу дисоціації карбонату є лімітуючою?
13. Як впливає середній розмір фракції карбонату на швидкість його розкладання?
14. Як визначається енергія активації процесу дисоціації карбонату?

12. ДИСОЦІАЦІЯ ОКСИДІВ

Дисоціація оксидів – це процес, зворотній окисленню. В загальному вигляді процес дисоціації двовалентного металу відбувається за ендотермічною реакцією:



12.1. Термодинаміка процесів дисоціації оксидів

Реакція (12.1) оборотна і її константа рівноваги в загальному випадку визначається за формулою:

$$K_p = \frac{a_{\text{Me}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{MeO}}^2}, \quad (12.2)$$

де a_{MeO} , a_{Me} – рівноважні активності оксиду і металу;

p_{O_2} – рівноважний парціальний тиск O_2 (пружність дисоціації оксиду MeO).

Якщо метал і оксид – хімічно чисті речовини, що знаходяться в розчині, то їх активності рівні одиниці. Тоді константа рівноваги цієї реакції визначається тільки пружністю дисоціації оксиду MeO :

$$K_p = p_{\text{O}_2}. \quad (12.3)$$

Аналогічно попередньому (див. гл. 11), заємозв'язок між числом термодинамічних ступенів свободи рівноважної системи C , числом незалежних компонентів K і кількістю фаз f встановлюється за допомогою рівняння правила фаз Гібса:

$$C = K + 2 - f. \quad (12.4)$$

У даному випадку система складається з двох незалежних компонентів ($K=2$) за наявності трьох фаз ($f=3$) (двох конденсованих – MeO і Me і однієї газової – O₂) має один ступінь свободи:

$$C = K + 2 - f = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Це означає, що значення рівноважного парціального тиску p_{O_2} буде залежати тільки від температури:

$$p_{O_2} = f(T) = K_p. \quad (12.5)$$

Явний вигляд даної функції отримуємо згідно з методикою, описаною в гл.11:

$$p_{O_2} = K_p = \exp \left\{ -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right\}, \quad (12.6)$$

де ΔH° , ΔS° - відповідно, стандартні ентальпія і ентропія реакції дисоціації оксиду металу.

Графічна залежність пружності дисоціації оксиду металу від температури виразу (12.6) представлена на рис. 12.1. Дана залежність представляє собою зростаючу криву. Для кожного оксиду буде своя крива, але характер цієї кривої буде однаковим.

Кожна точка на кривій (рис.12.1) відповідає тому чи іншому стану рівноваги. В т. 1 – реакція протікає в зворотному напрямку, відбувається процес окислення; в т. 2 – рівновага; в т. 3 – реакція протікає в прямому напрямку, відбувається процес відновлення (дисоціації) оксиду металу.

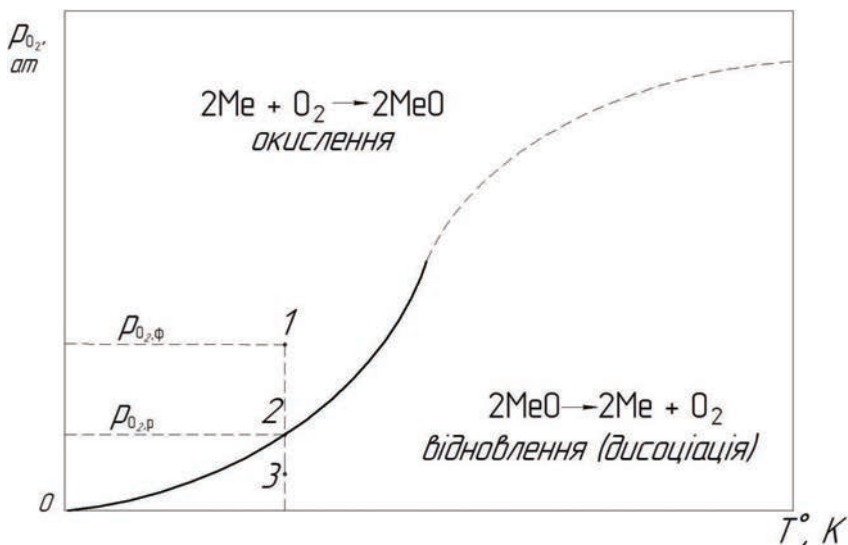


Рис. 12.1. Графік залежності пружності дисоціації оксиду від температури

Для аналізу реакції дисоціації оксиду $2\text{MeO} = 2\text{Me} + \text{O}_2$ і визначення можливого її напрямку залежно від зовнішніх умов, аналогічно попередньому, використовуємо перетворене рівняння ізотерми Вант-Гоффа:

$$\Delta G = -RT(\ln p_{\text{O}_2, \text{р}} - \ln p_{\text{O}_2, \text{ф}}), \quad (12.14)$$

де $p_{\text{O}_2, \text{р}}$, $p_{\text{O}_2, \text{ф}}$ – відповідно, рівноважний і фактичний парціальні тиски O_2 в газовій фазі (див. рис. 12.1).

Напрямок процесу залежатиме від співвідношення між цими величинами. Якщо $p_{\text{O}_2, \text{р}} < p_{\text{O}_2, \text{ф}}$, тобто тиск O_2 в системі вищий рівноважного (т. 1, рис. 12.1), то $\Delta G > 0$ і реакція буде протікати в зворотному напрямку, у бік утворення оксиду металу. Якщо $p_{\text{O}_2, \text{р}} > p_{\text{O}_2, \text{ф}}$, тобто тиск O_2 в системі менший за рівноважний (т. 3, рис. 12.1), то $\Delta G < 0$ і реакція повинна йти у прямому напрямку дисоціації оксиду металу.

У випадку $p_{\text{O}_2,p} = p_{\text{O}_2,f}$ (т. 2, рис.12.1) система буде знаходитись у стані рівноваги.

За допомогою даної діаграми можна визначити напрям процесу при будь-яких температурах і парціальному тиску O_2 .

Температура, при якій пружність дисоціації карбонату стає рівною парціальному тиску O_2 в навколишньому середовищі, є температурою початку дисоціації оксиду. При всіх температурах вище даної відбувається дисоціація оксидів, а при нижчих – окислення.

Також напрямок протікання процесу можна визначити скориставшись слідствами з принципа Потилицина – Ле-Шательє – Брауна:

1. При нагріванні в системі повинен йти ендотермічний процес, який супроводжується поглинанням теплоти, тобто процес дисоціації оксиду, а при охолодженні – екзотермічний, тобто процес, при якому теплота виділяється – процес окислення.

2. При збільшенні тиску в системі, повинен йти процес, який супроводжується зменшенням числа газоподібних молекул – процес окислення. І навпаки, при зменшенні тиску в системі має проходити процес, що супроводжується збільшенням числа газоподібних молекул – процес дисоціації оксиду з утворенням O_2 .

Порівняння різних карбонатів між собою за їх міцністю проводяться за допомогою значень їх пружностей дисоціації. Чим вища пружність дисоціації карбонату при одній і тій же фіксованій температурі, тим слабкіший карбонат, і навпаки (рис. 12.2).

Чим вище розташована крива (рис.12.2), тим слабкіший оксид і менша спорідненість відповідного металу до кисню.

Якщо метали розташувати в ряд в залежності від їх спорідненості до кисню, то одержимо:



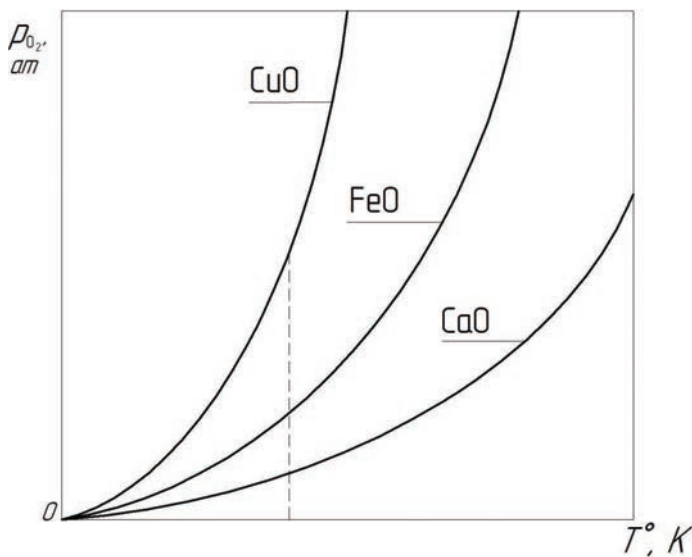


Рис. 12.2. До порівняння міцності різних оксидів

З рис. 12.2 видно, що CaO найміцніший а CuO найслабкіший.

12.2. Термодинаміка процесів дисоціації оксидів заліза

Залізо відноситься до тих багатьох елементів, які можуть утворювати різні оксиди Fe_2O_3 – гематит, Fe_3O_4 – магнетит і оксид змінного складу – вюстит, що умовно позначається як FeO.

Послідовність дисоціації за наявності декількох оксидів або інших з'єднань підкоряється принципу послідовності перетворень О.О. Байкова, по якому хімічні перетворення здійснюються послідовно, скачками через хімічні сполуки, що існують в даній системі, тобто від вищого оксиду до нижчого через проміжні сполуки.

Fe_2O_3 , Fe_3O_4 – існують в природі в чистому вигляді і на діаграмі стану Fe – O їм відповідають вертикальні лінії. Оксид FeO в чистому вигляді не існує, але замість нього на діаграмі стану Fe – O існує однофазна область вюститу твердого розчину кисню в FeO (розчин заміщення). Цей вюстит існує тільки

при температурах, вищих за 570° (843 K), а при менших температурах вюстит термодинамічно не стійкий – він розкладається.

Дисоціація оксидів заліза відбувається за наступними реакціями:

- 1) $6 \text{Fe}_2\text{O}_3 = 4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ – реакція дисоціації найвищого оксиду з утворенням нижчого і вільного кисню;
- 2) $2 \text{Fe}_3\text{O}_4 = 6 \text{FeO} + \text{O}_2$
- 3) $2 \text{FeO} = 2 \text{Fe} + \text{O}_2$ реакції 2 і 3 протікають при температурах вищих 570 °C;
- 4) При температурах нижче 570 °C протікає реакція $1/2 \text{Fe}_3\text{O}_4 = 3/2 \text{Fe} + \text{O}_2$

На рис. 12.3 показані залежності пружності дисоціації оксидів заліза від температури.

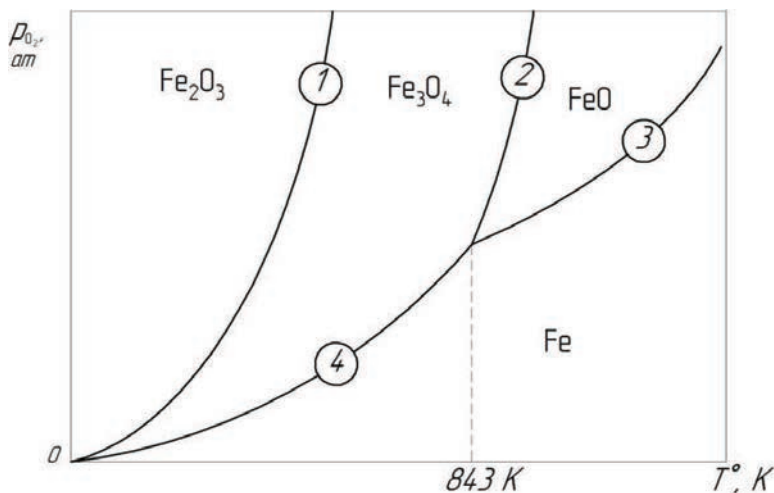


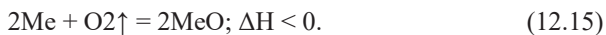
Рис. 12.3. Залежності пружності дисоціації оксидів заліза від температури

Цифри на кривих (рис. 12.3) відповідають описаним вище реакціям дисоціації оксидів заліза 1, 2, 3, 4.

З діаграми видно, що при збільшенні температури область термодинамічної стійкості заліза значно розширюється. Це вказує на те, що існує принципова можливість одержання чистого заліза із його оксидів при високих температурах і низьких парціальних тисках кисню в газовій фазі.

12.3. Механізм і кінетика окислення металів

Окислення – процес зворотній дисоціації оксиду. В загальному вигляді процес окислення двовалентного металу відбувається за екзотермічною реакцією:



Кінетика даного процесу характеризується наступними послідовними стадіями:

- 1) Зовнішня дифузія кисню через шар газу (атмосфери);
- 2) Внутрішня дифузія кисню через шар оксиду
- 3) Кристало-хімічне перетворення.

Схематичне зображення процесу окислення металу представлено на рис.

12.4.

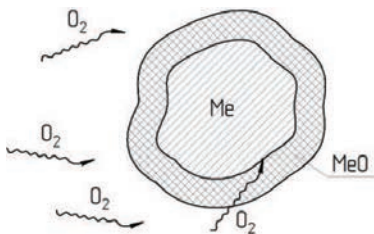


Рис. 12.4. Окислення металу

Сумарний процес окислення для одних металів проходить дуже швидко, а для інших дуже повільно. Справа полягає у відносному об'ємі і щільності окалини. Якщо об'єм окалини більший за об'єм металу $V_{\text{ок}} > V_{\text{м}}$ – то тоді окалина покриває об'єм металу щільним шаром і не дозволяє проникнення кисню до реакційної поверхні. Окислення практично припиняється. До таких металів відносяться алюміній, мідь, хром, нікель, титан, благородні метали.

Якщо ж об'єм окалини буде меншим за об'єм металу $V_{\text{ок}} < V_{\text{м}}$ – в цьому випадку доставка кисню до реакційної поверхні здійснюється безперешкодно і

процес окислення протікає дуже швидко. До таких металів відносяться магній, кальцій, тощо.

У випадку, коли відносні об'єми металу і окалини однакові $V_{\text{ок}} = V_{\text{м}}$, процес окислення буде протікати з середньою швидкістю. Типовим представником такого металу є залізо.

12.4. Запитання

1. Що називається пружністю дисоціації оксиду?
2. Від чого залежить пружність дисоціації оксиду?
3. Як визначити, в якому напрямку протікає реакція дисоціації оксиду при заданій температурі?
4. Як за допомогою рівняння ізотерми Вант-Гоффа можна визначити напрямок протікання процесу дисоціації оксиду?
5. Як зміна зовнішнього тиску і температури впливають на зміщення рівноваги системи $\text{Me} - \text{MeO} - \text{O}_2$?
6. Від чого залежить міцність оксиду?
7. Які реакції дисоціації оксидів заліза можливі при температурах нижче 570°C (рис. 11.3)?
8. Від чого залежить швидкість окислення металу?
9. Як зміна температури впливає на процес окислення металу?

13. ТЕОРІЯ ГОРІННЯ

Горіння – процес швидкого окислення того чи іншого матеріалу. Горіння за сучасними уявленнями – складний фізико-хімічний процес на основі екзотермічних реакцій окислення-відновлення, який відзначається значною швидкістю перебігу, виділенням великої кількості тепла і світла, масообміном з навколишнім середовищем. Під час горіння, здебільшого, утворюється полум'я. Горіння може початися зненацька внаслідок самозаймання або бути спонукане запалюванням.

13.1. Термодинаміка горіння водню і окису вуглецю

Термодинамічний аналіз процесів горіння водню H_2 і окису вуглецю CO можна здійснити за допомогою вільної енергії Гібса. Запишемо вирази вільної енергії Гібса для реакцій горіння скориставшись виразом (7.26) та додатком 1:

$$2CO + O_2 = 2CO_2; \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = -562290 + 169,42 T, \text{ Дж/моль}; \quad (13.1)$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O; \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = -495300 + 111,99 T, \text{ Дж/моль}. \quad (13.2)$$

Згідно з отриманими рівняннями (13.1) і (13.2) температурної залежності $\Delta G_T^\circ = f(T)$ можна зробити висновок, що обидві реакції екзотермічні, на що вказують від'ємні значення ентальпії.

При збільшенні температури величина ΔG_T° зростає. Причому, спочатку вона від'ємна, і лише після досягнення відповідних температур вільна енергія Гібса змінює свій знак на протилежний. Для реакції горіння окису вуглецю CO ця температура дорівнює 3250 К, а для реакції горіння водню H_2 – 4300 К.

Температурні залежності $\Delta G_T^\circ = f(T)$ (13.1) і (13.2) можна представити графічно (рис. 13.1)

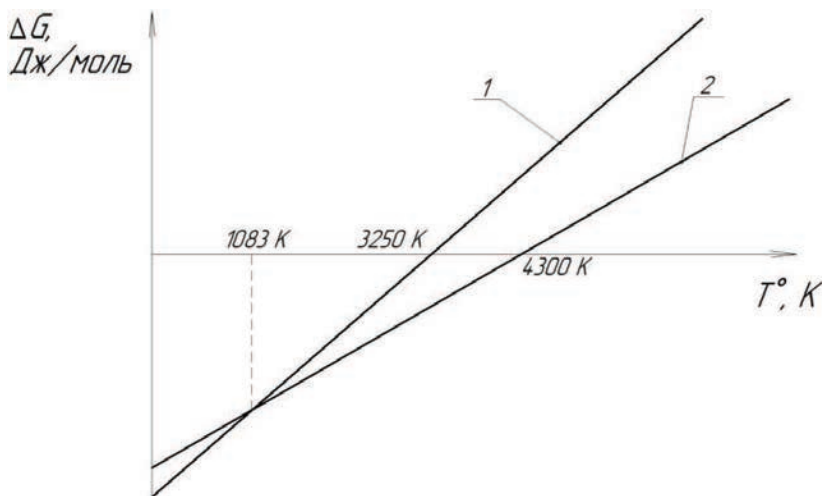


Рис. 13.1. Графіки залежності $\Delta G_T^\circ = f(T)$ для реакцій горіння CO (1) і H₂ (2)

На отриманих графіках (рис 13.1) можна побачити, що при температурі 1083 К обидві прямі перетинаються в одній точці. Це означає що в цій точці ізобарно-ізотермічні потенціали обох реакцій горіння однакові: $\Delta G^{\circ 1} = \Delta G^{\circ 2}$. Це, в свою чергу означає, що при температурі 1083 К спорідненість до кисню у CO і H₂ – однакові.

При температурах менше 1083 К пряма 1 розташована нижче прямої 2. Це означає, що при $T < 1083$ К оксид CO₂ міцніший за H₂O.

При температурах більше 1083 К – навпаки H₂O буде міцніший за CO₂.

Рівновага реакцій горіння CO і H₂ настає при температурі 3250К для реакції (13.1) і 4300 К для реакції (13.2), відповідно. Таким чином обидві реакції є практично не оборотними, тобто при температурах ливарного виробництва вони йдуть повністю вправо до кінця.

13.2. Кінетика горіння CO і H₂.

*Суміш двох газів H₂ і O₂ називають **грімучим газом**.*

При певних температурах реакція горіння гримучого газу проходить вибухоподібно.

Особливості поведінки гримучого газу при нагріванні різними величинами співвідношень швидкостей двох процесів: 1) процес виділення теплоти внаслідок протікання екзотермічної реакції; 2) процес тепловіддачі від посудини в якій знаходиться газова суміш до навколишнього середовища. На рис.13.2 показані співвідношення швидкостей цих процесів залежно від температури в системі.

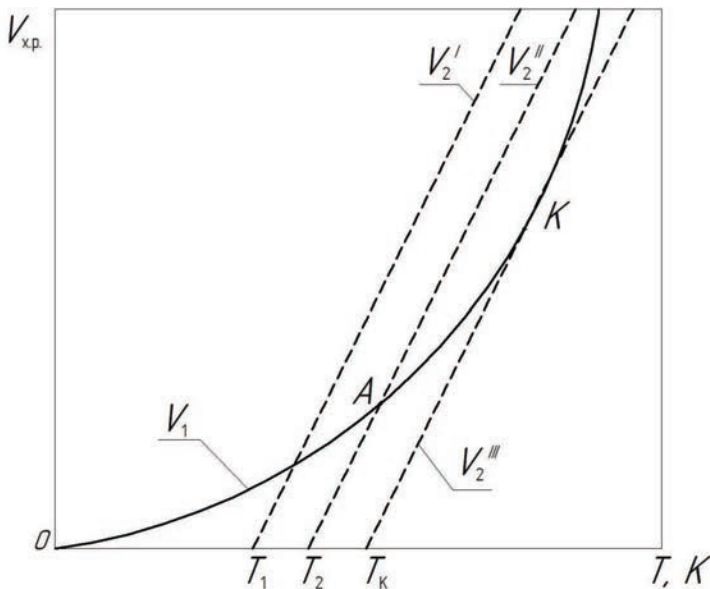


Рис. 13.2. Співвідношення швидкостей процесів виділення теплоти V_1 і тепловіддачі V_2 при різних температурах

На рис 13.2 криві тепловіддачі V_2^I , V_2^{II} , V_2^{III} відповідають температурам T_1 , T_2 , T_K . При температурі T_2 на перетині кривих процесів виділення теплоти V_1 і V_2^{II} є точка А, в якій швидкості виділення теплоти та тепловіддачі будуть однаковими. В системі встановлена тепла рівновага, яка є стабільною (стійкою). При температурі T_K також є точка К, яка відповідає тепловій рівновазі. Проте, дана рівновага є нестабільною. При незначному підвищенні

температури, яка відповідає точці K , швидкість віддачі тепла в середовище буде меншою швидкості виділення тепла. Почнеться лавиноподібний процес, який призведе до вибуху. Цю температуру T_K називають температурою самозаймання. Вона залежить від форми, розмірів і теплопровідності стінок посудини в якій знаходиться газова суміш. Для гримучого газу температура самозаймання знаходиться в межах 600...700 °С.

13.3. Горіння твердого вуглецю

Особливістю $C_{\text{ТВ}}$ є те, що при його взаємодії з киснем може утворюватися два оксиди – CO і CO₂. Тому можна записати декілька реакцій, які відповідають процесу горіння вуглецю.

Термодинамічний аналіз процесів горіння вуглецю можна здійснити згідно описаної вище методики скориставшись виразом (7.26) та додатком 1 за допомогою вільної енергії Гібса:

$$C + O_2 = CO_2; \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = -395610 - 1,9 T, \text{ Дж/моль}; \quad (13.3)$$

$$2C + O_2 = 2CO; \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = -114467 - 85,23 T, \text{ Дж/моль}; \quad (13.4)$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2; \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = -281144 + 84,74 T, \text{ Дж/моль}; \quad (13.5)$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2; \Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ = 166217 - 170,57 T, \text{ Дж/моль}. \quad (13.6)$$

При горінні твердого вуглецю на поверхні куска $C_{\text{ТВ}}$ спочатку повинна йти реакція (13.4), тому що на реакційній поверхні існує кисневий голод (не вистачає кисню). Потім, утворений CO дифундує в газовий потік, де багато кисню і відбувається реакція догорання – реакція (13.5) з утворенням CO₂. Реакція (13.3) є сумою реакцій (13.4) і (13.5). Реакція (13.6) протікає в умовах контакту газоподібного CO₂ з розжареним твердим вуглецем.

Реакції (13.3), (13.4) і (13.5) – екзотермічні, на що вказують від’ємні значення ентальпії.

Реакція (13.6) ендотермічна, $\Delta H_T^0 > 0$.

Реакції (13.3), (13.4) – необоротні.

Реакція (13.5) – для температур ливарного виробництва практично необоротна (див. попередній пункт).

Реакції (13.6) – оборотна.

Реакція газифікації твердого вуглецю (13.6) протікає у всіх випадках горіння палива в шарі, а також при отриманні генераторного газу.

Перетворення твердого вуглецю в газоподібний окис вуглецю або зворотний процес розкладання з виділенням вуглецю здійснюється за оборотною реакцією (реакцією Будуара): $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO} - Q$, константа рівноваги якої:

$$K_P = \frac{p_{\text{CO}}^2}{a_{\text{C}} \cdot p_{\text{CO}_2}}, \quad (13.7)$$

де p_{CO} , p_{CO_2} – рівноважні парціальні тиски CO і CO₂ в газовій суміші;

a_{C} – активність розчиненого вуглецю при рівновазі.

Якщо вуглець знаходиться не у вигляді розчину, а у вигляді чистого твердого компоненту, то його активність $a_{\text{C}} = 1$ і константу рівноваги виражають лише через рівноважні парціальні тиски CO і CO₂:

$$K_P = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}, \quad (13.8)$$

Склад газу зазвичай виражають у об'ємних відсотках. Тоді, замінюючи парціальні тиски p_{CO} і p_{CO_2} їх об'ємними концентраціями, отримаємо:

$$K_P = \frac{(\% \text{CO})^2 \cdot P_{\text{заг}}}{(\% \text{CO}_2) \cdot 100}. \quad (13.9)$$

Дана система є двокомпонентною і складається з двох фаз: твердої (вуглець) і газоподібної (суміш CO і CO_2). Відповідно до правила фаз Гібса, стан рівноваги реакції газифікації вуглецю визначається двома ступенями свободи:

$$C = K + 2 - f = 2 + 2 - 2 = 2, \quad (13.10)$$

тобто незалежні параметри – тиск, температура – однозначно визначають залежну величину – рівноважну концентрацію окису вуглецю в газовій фазі.

Реакція утворення окису вуглецю протікає з поглинанням тепла та із збільшенням кількості молів газоподібних продуктів. Ця обставина обумовлює вплив зовнішніх факторів на рівновагу.

Відповідно до принципу зміщення рівноваги Потиліцина-Ле-Шательє-Брауна, підвищення температури викликає збільшення концентрації окису вуглецю і сприяє зміщенню реакції газифікації вправо, в прямому напрямку; зниження температури зміщує рівновагу в протилежному напрямку, сприяючи розкладанню окису вуглецю CO з утворенням сажистого вуглецю C і вуглекислого газу CO_2 . При порівняно низьких температурах (400...600 °C) реакція розпаду окису вуглецю CO з виділенням сажистого вуглецю C сповільнюється, і рівноважний стан досягається через достатньо тривалий час. Процес прискорюється каталізаторами, якими можуть служити залізо, нікель, кобальт. Оксиди лужних і лужноземельних металів, заліза, марганцю і нікелю, навпаки, прискорюють процес газифікації вуглецю.

Реакція газифікації вуглецю протікає із збільшенням кількості газоподібних молекул. Виходячи з другого слідства з принципу Потиліцина-Ле-Шательє-Брауна, зниження тиску реагуючих газів призводить до зміщення рівноваги у бік збільшення кількості газоподібних молекул, тобто збільшення концентрації окису вуглецю CO ; підвищення тиску в системі, навпаки, приводить до зменшення кількості газоподібних молекул, тобто зменшення

вмісту окису вуглецю в газовій фазі (рис. 13.3). Таким чином, інтенсифікації процесу газифікації вуглецю (пряма реакція) сприяє підвищення температури і зниження тиску.

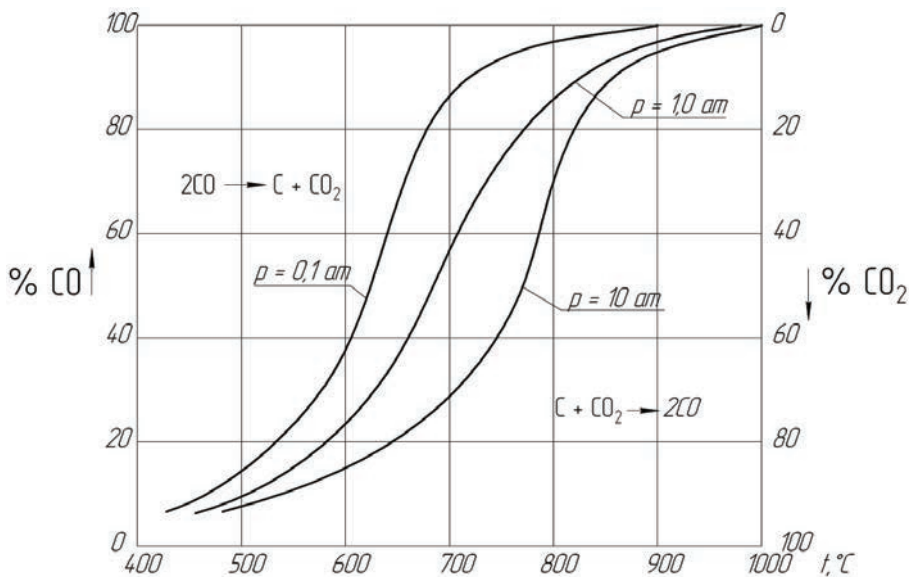


Рис. 13.3. Рівновага реакції газифікації вуглецю при різних тисках і температурах

Закономірності реакції газифікації вуглецю виявляються і в тому випадку, коли вуглець знаходиться в зв'язаному стані у вигляді карбіду, або входить до складу розчинів. Причому на стан рівноваги також буде впливати характер зв'язку вуглецю в розчині.

Найповніша графічна картина рівноваги даної реакції може бути представлена в просторі в виді поверхні, будь-яка точка якої дає залежність складу газової фази від температури і тиску:

$$\%CO = f(t, p). \quad (13.11)$$

Зазвичай, використовують графічне відображення функції (13.11),

приймаючи один із незалежних параметрів за постійну величину і одержують ізобару або ізотерму рівноваги реакції газифікації вуглецю (див. рис. 13.3).

13.4. Дослідження реакції горіння вуглецю коксу у вагранці

Вагранка має висоту, яка значно перевищує її поперечний розмір. Дана обставина, а також рух матеріалів, що завантажуються в піч, зверху вниз і рух продуктів згорання палива знизу вверх за принципом протитечії створюють сприятливі умови для тепло- і масообміну, тому вагранка має високий тепловий коефіцієнт корисної дії (більше 50 %). Завдяки цьому вагранка залишається поширеним чавуноплавильним агрегатом ливарних цехів підприємств сільськогосподарського машинобудування, інших галузей народного господарства як в Україні, так і у всьому світі.

Незважаючи на поважний вік ваграночного процесу, існує ряд невирішених проблем, однією з яких є розрахунок горіння вуглецю коксу у вагранці з урахуванням таких параметрів її роботи, як кількість та хімічний склад коксу і дуття, температура дуття, вміст кисню в дутті.

Розрахунок горіння палива є основою для подальших розрахунків матеріального і теплового балансів та дозволяє вирішити такі задачі, як знаходження кількості повітря, необхідного для спалювання одиничної кількості палива, визначення кількості та хімічного складу колошникового газу, знаходження кількості теплоти, що виділяється при горінні палива.

Основним рівнянням, що характеризує процес горіння коксу у вагранці є рівняння реакції неповного горіння вуглецю коксу [26, 27]:



Коефіцієнт надлишку повітря, необхідний для користування рівнянням (1), знайдено теоретично [27]:

$$\alpha = 6,75 \cdot 10^{-3} L'_a B / m_c g_{\text{ч}}, \quad (13.13)$$

де L'_a – питома витрата повітря дуття, $\text{нм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{хв}$;

B – вихід рідкого чавуну, % від маси металозавалки;

m_c – відносна витрата вуглецю коксу, % від маси металозавалки;

$g_{\text{ч}}$ – питома продуктивність вагранки, $\text{т}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$.

Також параметр α можна визначити по вмісту в колошниковому газі CO і CO_2 . Так, згідно з рівнянням (13.12), маємо:

$$\frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO}} = \frac{\alpha - 0,5}{1 - \alpha}. \quad (13.14)$$

В роботі [28] представлено графічну залежність коефіцієнту згорання палива η_v від відносної витрати вуглецю коксу m_c . З іншого боку коефіцієнт згорання палива рівний:

$$\eta_v = \frac{\% \text{CO}_2}{\% \text{CO} + \% \text{CO}_2} \cdot 100\%. \quad (13.15)$$

Якщо в формулі (13.15) концентрації CO і CO_2 виразити у відповідності з рівнянням реакції неповного горіння вуглецю коксу (13.12), то отримаємо:

$$\eta_v = \frac{2(\alpha - 0,5)}{2(\alpha - 0,5) + 2(1 - \alpha)} \cdot 100\%, \quad (13.16)$$

$$\text{звідки } \alpha = \frac{\eta_v + 100}{200}. \quad (13.17)$$

Розрахунки величини α , виконані за рівнянням (13.13) при використанні даних із номограми Патерсона [29], показали, що найбільший і вирішальний вплив на величину α чинить параметр m_c . Решта параметрів виразу (13.13) на α практично не впливають. Крім того, питома продуктивність вагранки та вихід

рідкого чавуну, рівно як і вміст в колошниковому газі CO і CO_2 , є вихідними параметрами і не можуть виступати у якості початкових даних для розрахунку.

Очевидно, параметр α необхідно відшукувати у вигляді залежності від вхідних параметрів. Крім того, як з'ясувалося в попередніх дослідженнях даної проблеми [26, 27], між m_K і α існує жорстке співвідношення. Вияснюючи характер даної залежності, слід зауважити, що в реальному ваграночному процесі колошникові гази завжди мають у своєму складі чадний газ CO , а це є ознакою того, що має місце хімічний недопал вуглецю і що $\alpha < 1$. Отже, в реальному ваграночному процесі завжди $\alpha < 1$. Тепер уявимо, що витрата коксу m_K безперервно збільшується від деякого реального значення, наприклад, $m_K = 12$ % від маси металозавалки, до $m_K = \infty$ (коли вагранка перетворюється фактично у газогенератор). Тоді, якщо вуглець буде окислюватись тільки до CO (ідеальний газогенераторний процес), то згідно з реакцією $\text{C} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}$, коефіцієнт надлишку повітря буде рівний при $m_K = \infty$, $\alpha = 0,5$.

Реальний же генераторний газ містить в собі крім $24 \div 28$ % об'єму CO , також $5 \div 8$ % об'єму CO_2 . А це означає, що у реальному газогенераторі $\alpha > 0,5$. Отже в реальному ваграночному процесі згідно з реакцією (13.12), коефіцієнт надлишку повітря α змінюється від 0,5 до 1: $0,5 < \alpha < 1$.

Згідно з рівнянням (13.14), вказаним концентраціям CO і CO_2 у генераторному газі відповідають значення $\alpha = 0,56 \dots 0,6$, у середньому $\alpha = 0,58$.

На Кіровоградському заводі “Червона зірка” в ливарному цеху, згідно з нашими експериментальними даними, середні значення відносної витрати коксу склали 22 % та 20,3 % від маси металозавалки, а вміст в колошниковому газі CO_2 і CO – 7 % і 17 % об'єму (для $m_K = 22$ %) та 11,25 % і 16,87 % об'єму (для $m_K = 20,3$ %), відповідно. Згідно з рівнянням (13.14), цим даним відповідають значення $\alpha = 0,65$ (для $m_K = 22$ %) та $\alpha = 0,7$ (для $m_K = 20,3$ %).

Для отримання більш точної залежності $\alpha = f(m_K)$, проаналізуємо дані різних літературних джерел.

В роботі [30] наведено дані по вмісту в колошникових газах CO і CO₂ для конкретних значень m_K при використанні холодного і гарячого дуття, які дозволяють за формулою (13.14) розрахувати коефіцієнт надлишку повітря.

В роботі [28] представлено залежність коефіцієнту згорання η_v від відносної витрати коксу m_K . За допомогою формули (13.16) розраховуємо параметр α для конкретних значень m_K .

Отримані дані представлені в табл. 13.1.

По отриманим даним будуюмо графіки залежності $\alpha = f(m_K)$ для холодного і гарячого дуття (рис. 13.4).

Таблиця 13.1 – Значення коефіцієнту надлишку повітря α при різних значеннях відносної витрати коксу m_K та температури дуття t_d за літературними даними

Літературне джерело	Дуття	m_K , % від маси м/з	Вміст в колошниковому газі, % об'єму		η_v , %	α
			CO	CO ₂		
[30]	Холодне $t_d=20\text{ }^\circ\text{C}$	10	10	13,75	-	0,79
		12	12	12,75	-	0,76
		14	15	10,75	-	0,71
	Гаряче $t_d=400\text{ }^\circ\text{C}$	8	10	13,75	-	0,79
		10	13	12,00	-	0,74
		12	17	9,25	-	0,67
		14	20	7,75	-	0,64
[28]	Холодне $t_d=20\text{ }^\circ\text{C}$	7,32	-	-	80	0,90
		10,4	-	-	60	0,80
		12,8	-	-	50	0,75
		17	-	-	40	0,70

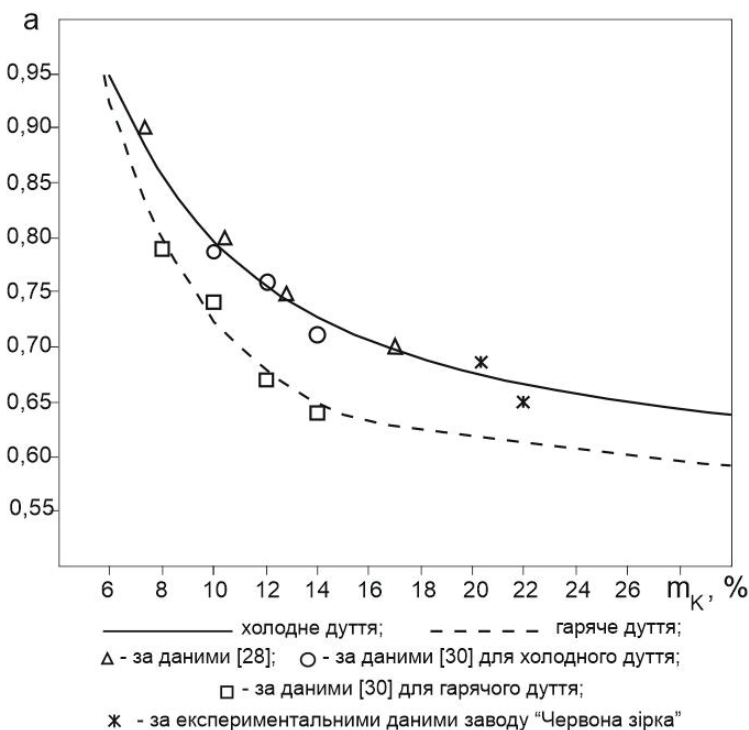


Рис. 13.4. Графіки залежності $\alpha = f(m_K)$ для холодного і гарячого дуття.

Як видно з рис. 13.4, залежність між m_K і α має гіперболічний характер:

$$\alpha = \frac{A}{m_K} + B. \quad (13.18)$$

Величина B при холодному дутті, очевидно, дорівнює 0,58, тому що при $m_K = \infty - \alpha = 0,58$. Що стосується гарячого дуття, то в цьому випадку коефіцієнт надлишку повітря дещо нижчий, ніж при холодному дутті (див. рис. 13.4). Для розрахунку приймемо мінімально можливе значення параметру α при гарячому дутті рівним 0,56 (при $m_K = \infty$). Тоді величина B при гарячому дутті буде рівна 0,56.

Представивши рівняння $\alpha = \frac{A}{m_K} + B$ у вигляді $Y = AX$, де $Y = \alpha - B$, $X = 1/m_K$,

отримаємо рівняння прямої, яка проходить через початок координат. Лінеаризація дає можливість визначити коефіцієнт A , як тангенс кута між отриманою прямою та віссю абсцис.

Дані, необхідні для побудови вищеописаної прямої представлені в табл. 13.2, 13.3.

Таблиця 13.2 – Значення m_K і α залежності $\alpha = f(m_K)$ та значення $Y = \alpha - 0,58$ і $X = 1/m_K$ для холодного дуття.

m_K , % маси м/з	7,32	10,0	10,4	12,0	12,8	14,0	17,0	20,3	22,0	∞
α	0,9	0,79	0,8	0,76	0,75	0,71	0,7	0,7	0,65	0,58
X	0,137	0,1	0,096	0,083	0,078	0,071	0,059	0,049	0,045	0
Y	0,32	0,21	0,22	0,18	0,17	0,13	0,12	0,12	0,07	0

Таблиця 13.3 – Значення m_K і α' залежності $\alpha' = f(m_K)$ та значення $Y' = \alpha' - 0,56$ і $X' = 1/m_K$ для гарячого дуття.

m_K , % від маси м/з	8	10	12	14	∞
α'	0,79	0,74	0,67	0,64	0,56
X'	0,125	0,1	0,083	0,071	0
Y'	0,23	0,18	0,11	0,08	0

По отриманим даним будемо графіки залежностей $Y = AX$ та $Y' = A' X'$ для холодного і гарячого дуття (рис. 13.5, 13.6).

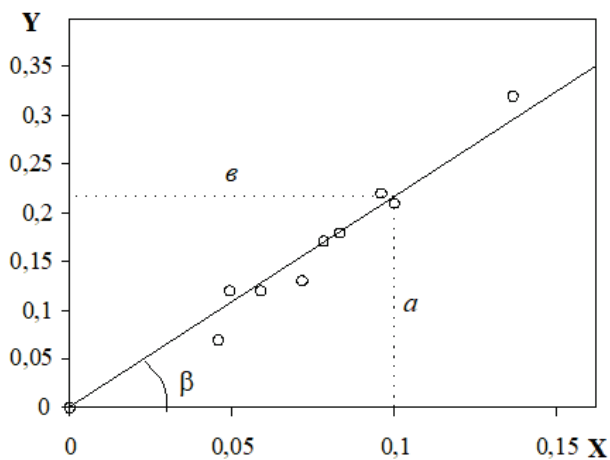


Рис. 13.5. Графік залежності $Y=AX$ для холодного дуття.

Для холодного дуття коефіцієнт $A = \operatorname{tg} \beta = \frac{a}{b} = \frac{0,22}{0,1} = 2,2$.

Таким чином, відшукувана залежність має вигляд:

$$\alpha = \frac{2,2}{m_K} + 0,58. \quad (13.19)$$

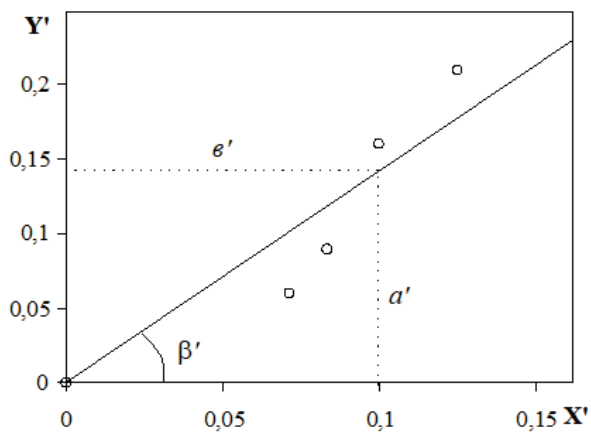


Рис. 13.6. Графік залежності $Y' = A' X'$ для гарячого дуття.

Для гарячого дуття коефіцієнт $A' = \operatorname{tg} \beta' = \frac{a'}{b'} = \frac{0,145}{0,1} = 1,45$.

Таким чином, для гарячого дуття відшукувана залежність має вигляд:

$$\alpha' = \frac{1,45}{m_K} + 0,56. \quad (13.20)$$

Слід зауважити, що залежності (13.19) і (13.20) виведені по експериментальним даним, отриманим при використанні якісного коксу, який задовольняє всі вимоги, що висуваються до ваграночного палива.

Але в деяких випадках на виробництві використовується паливо низької якості. Фактор відхилення технологічного процесу від норми у випадку вимушеного використання неякісного палива може бути врахований в математичному описі шляхом введення додаткового коефіцієнту.

В роботі [28], на основі експериментальних даних авторами отримана формула залежності коефіцієнту згорання від відносної витрати вуглецю для коксу різної фракційності:

$$\eta_v = R \left(\frac{386,5}{m_c} + 15 \right), \quad (13.21)$$

де R – коефіцієнт відхилення від норми розмірів кусків коксу.

В табл. 13.4 наведено значення коефіцієнту R в залежності від розміру куска коксу.

Таблиця 13.4 – Залежність коефіцієнту R від розміру куска коксу

Розмір куска коксу, мм	30 – 50	50 – 70	70 – 90	90 – 110	110 – 130	130 – 150
Значення коефіцієнту R	0,56	0,66	0,83	1,0	1,1	1,2

При підстановці значення η_v виразу (13.16) в формулу (13.21), отримаємо:

$$\alpha = (R(386,5 / m_c + 15) + 100) / 200. \quad (13.22)$$

При використанні коксу з розмірами кусків 90...110 мм ($R=1$) з вмістом вуглецю $C=83\%$, формула (13.22) після перетворень набуває вигляду:

$$\alpha = \frac{2,33}{m_k} + 0,575. \quad (13.23)$$

Рівняння (13.23) практично співпадає з виразом (13.19).

Таким чином, шляхом обробки надійних експериментальних даних отримано залежності коефіцієнту надлишку повітря від відносної витрати коксу для холодного і гарячого дуття при використанні коксу різної фракційності та хімічного складу, які можуть бути використані при розрахунках горіння коксу, матеріального та теплового балансів плавки.

13.5. Запитання

1. Дати визначення поняттю гримучий газ.
2. Як впливає зміна зовнішніх факторів (температури і тиску) на зміщення рівноваги реакції Будуара?
3. Чим досягається збільшення швидкості газифікації вуглецю?
4. Як визначити числові значення теплового ефекту ΔH^0 і ентропії ΔS^0 досліджуваної реакції, використовуючи графік залежності $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$?
5. Що таке температура самозаймання? Від чого вона залежить?
6. Чому процес горіння вуглецю може протікати за різними реакціями? Від чого це залежить?
7. В чому полягають особливості горіння вуглецю коксу у вагранці?
8. Що таке коефіцієнт надлишку повітря? Від чого він залежить?
9. В яких межах знаходиться коефіцієнт надлишку повітря при горінні вуглецю коксу у вагранці?

14. ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

В загальному вигляді процес відновлення металу відбувається за реакцією:



де B – відновлювач; BO – оксид відновлювача.

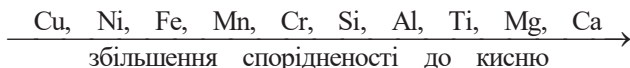
В якості відновлювача можуть використовуватись:

- 1) Метали (металотермія);
- 2) Гази (CO, H₂) – непряме відновлення;
- 3) Твердий вуглець – пряме відновлення.

14.1. Металотермія

Металотермія – це процес відновлення металів з їхніх оксидів активнішими металами, який протікає з виділенням теплоти.

По відношенню до заданого оксиду відновлювачем може бути метал, який має більшу спорідненість до кисню, ніж відновлюваний метал:



Таким чином, по відношенню, наприклад, до оксидів заліза відновлювачами можуть бути всі елементи в даному ряді розташовані праворуч від заліза. Чим далі від заліза розташований елемент, тим кращій відновлювач.

14.2. Непряме відновлення оксидів металів

Процеси непрямого відновлення оксидів металів газами мають велике значення в ливарному виробництві та металургії. Наприклад, в доменних печах 2/3 заліза отримують шляхом непрямого відновлення в якому основним відновлювачем є окис вуглецю CO.

В загальному вигляді процес відновлення металу відбувається за реакцією:



Тепловий ефект реакції (14.2) може бути як додатним, так і від'ємним, залежно від виду металу.

Константа рівноваги реакції (14.2) визначається за формулою:

$$K_p = \frac{a_{\text{Me}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{MeO}} \cdot p_{\text{CO}}}, \quad (14.3)$$

де a_{MeO} , a_{Me} – рівноважні активності оксиду і металу;

p_{CO_2} , p_{CO} – рівноважні парціальні тиски CO_2 і CO (пружність дисоціації оксиду MeO).

Якщо метал і оксид – хімічно чисті речовини, що знаходяться в розчині, то їх активності рівні одиниці. Тоді константа рівноваги цієї реакції визначається тільки відношенням парціальних тисків CO_2 і CO :

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}. \quad (14.4)$$

Аналогічно попередньому (див. гл. 11), взаємозв'язок між числом термодинамічних ступенів свободи рівноважної системи C , числом незалежних компонентів K і кількістю фаз f встановлюється за допомогою рівняння правила фаз Гібса:

$$C = K + 2 - f. \quad (14.5)$$

У даному випадку система складається з трьох незалежних компонентів ($K=3$) за наявності трьох фаз ($f=3$) (двох конденсованих – MeO і Me і однієї газової суміші CO і CO_2) має два ступеня свободи:

$$C = K + 2 - f = 3 + 2 - 3 = 2.$$

Це означає, що значення визначення рівноважного стану необхідно вказати два параметри – і тиск і температуру. Проте, якщо прийняти $p = \text{const}$, то система стане одно варіантною і константа рівноваги буде функцією лише температури $K_p = f(T)$.

Явний вигляд даної функції отримуємо з методикою, описаною в гл.11:

$$K_p = \exp \left\{ -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \right\}, \quad (14.6)$$

де ΔH° , ΔS° - відповідно, стандартні ентальпія і ентропія реакції непрямого відновлення оксиду металу.

Графічна залежність константи рівноваги реакції непрямого відновлення оксиду металу від температури виразу (14.6) представлена на рис. 14.1. Дана залежність буде представляти собою зростаючу криву для екзотермічних реакцій ($\Delta H^\circ < 0$) і спадаючу – для ендотермічних реакцій ($\Delta H^\circ > 0$). Для кожного оксиду буде своя крива, але характер цієї кривої буде однаковим (рис.14.1).

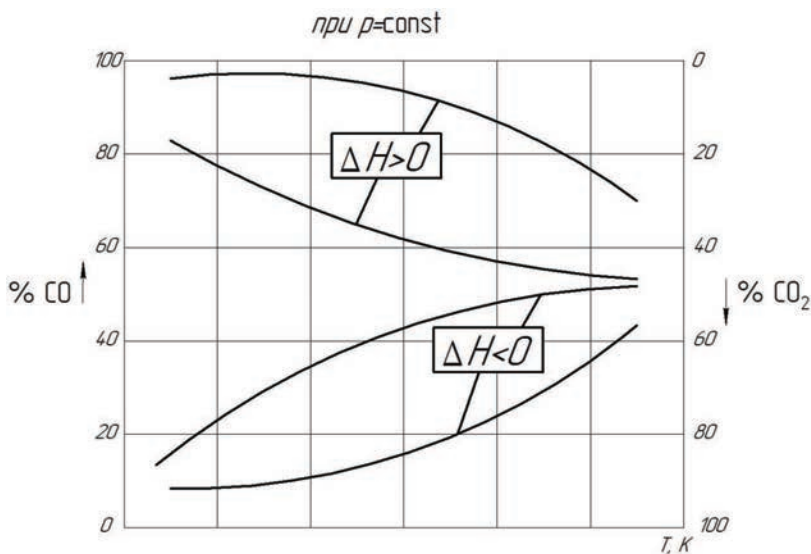


Рис. 14.1. Графік залежності константи рівноваги екзотермічних та ендотермічних реакцій непрямого відновлення оксидів

З рис.14.1 видно, що при протіканні екзотермічних реакцій ($\Delta H^\circ < 0$) підвищення температури зміщує рівновагу реакції в напрямку підвищення концентрації CO і зменшення концентрації CO₂, тобто вліво. При протіканні ендотермічних реакцій ($\Delta H^\circ > 0$), навпаки, підвищення температури зміщує рівновагу реакції в напрямку підвищення концентрації CO₂ і зменшення концентрації CO, тобто в прямому напрямку. Це повністю узгоджується з принципом Потиліцина – Ле-Шательє – Брауна.

Зазвичай, екзотермічними є процеси непрямого відновлення відносно слабких оксидів (мають малу спорідненість до кисню), а ендотермічними – процеси непрямого відновлення міцних оксидів металів.

На рис.14.2 представлені порівняльні графіки константи рівноваги процесів непрямого відновлення слабких і міцних оксидів.

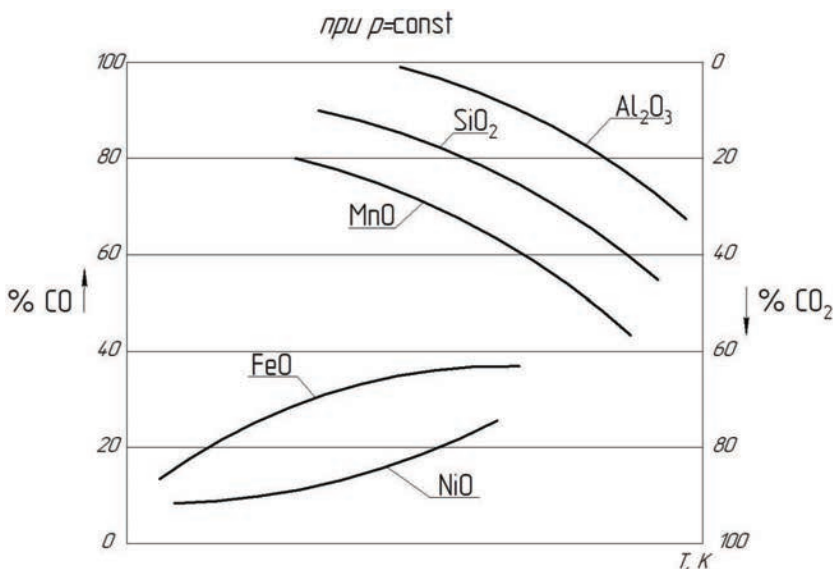


Рис. 14.2. Порівняльні графіки залежності константи рівноваги процесів непрямого відновлення слабких (NiO, FeO) і міцних оксидів (MnO, SiO₂, Al₂O₃)

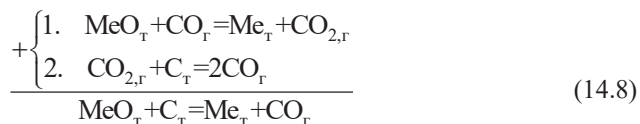
З рис.14.2 видно, що чим слабкіший оксид (має меншу спорідненість до кисню), тим нижче розташовується крива рівноважної концентрації CO і CO₂, і тим легше буде його відновити.

14.3. Пряме відновлення оксидів металів

В загальному вигляді процес прямого відновлення оксиду металу вуглецем відбувається за реакцією:



Цю реакцію О.О. Байков, М.О. Павлов запропонували розглядати як суму двох реакцій:



Константа рівноваги реакції (14.8) визначається за формулою:

$$K_p = \frac{a_{\text{Me}} \cdot p_{\text{CO}}}{a_{\text{MeO}} \cdot a_{\text{C}}}, \quad (14.9)$$

де a_{MeO} , a_{Me} , a_{C} – рівноважні активності оксиду, металу і вуглецю;

p_{CO} – рівноважний парціальний тиск CO.

Якщо вуглець, метал і оксид – хімічно чисті речовини, то їх активності рівні одиниці. Тоді константа рівноваги цієї реакції визначається тільки парціальним тиском CO в газовій фазі:

$$K_p = p_{\text{CO}}. \quad (14.10)$$

Аналогічно попередньому (див. гл. 11), взаємозв'язок між числом термодинамічних ступенів свободи рівноважної системи S , числом незалежних компонентів K і кількістю фаз f встановлюється за допомогою рівняння правила фаз Гібса:

$$C = K + 2 - f. \quad (14.11)$$

У даному випадку система складається з трьох незалежних компонентів ($K = 3$) за наявності чотирьох фаз ($f = 4$) (трьох конденсованих – C , MeO і Me і однієї газової суміші CO і CO_2) має один ступінь свободи:

$$C = K + 2 - f = 3 + 2 - 4 = 1.$$

Якщо прийняти $p = \text{const}$, то система стане нонваріантною.

Це означає, що стану рівноваги відповідає одна єдина точка при рівноважній температурі T_p і парціальному тиску CO . За межами цієї точки система буде нерівноважною (рис.14.3).

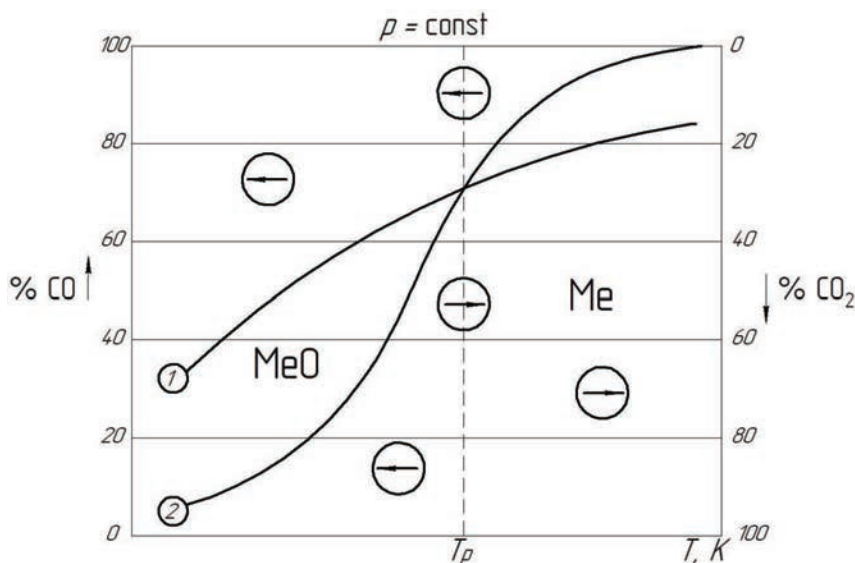


Рис. 14.3. До визначення стану рівноваги процесу прямого відновлення оксидів

На рис 14.3 стрілочками показані можливі напрямки протікання реакції (14.8) за межами рівноважної точки.

Над рівноважною точкою при $T = T_p$ – система нерівноважна і в ній вміст CO є більшим за рівноважний. У відповідності з принципом Потилицина – Ле-

Шательє – Брауна процес буде йти вліво – тобто в напрямку утворення оксиду металу. Під рівноважною точкою, при $T = T_p$ навпаки, буде йти процес відновлення.

При $T < T_p$ в умовах надлишку твердого вуглецю C_T , рівноважний стан газової фази буде характеризуватись положенням кривої (2), яка тут розташована над кривою (1). Це означає, що реакція (1) буде йти в прямому напрямку, тобто буде йти процес відновлення металу з оксиду.

При $T > T_p$ в умовах надлишку вуглецю C_T крива (2) розташована під кривою (1), тобто в області стійкості оксиду металу – буде йти зворотна реакція утворення оксиду металу.

Оскільки крива (2) постійна для всіх оксидів то, щоб охарактеризувати даний оксид потрібна крива (1). Тобто кожен оксид має свою криву (1) і свою рівноважну температуру (рис.14.4).

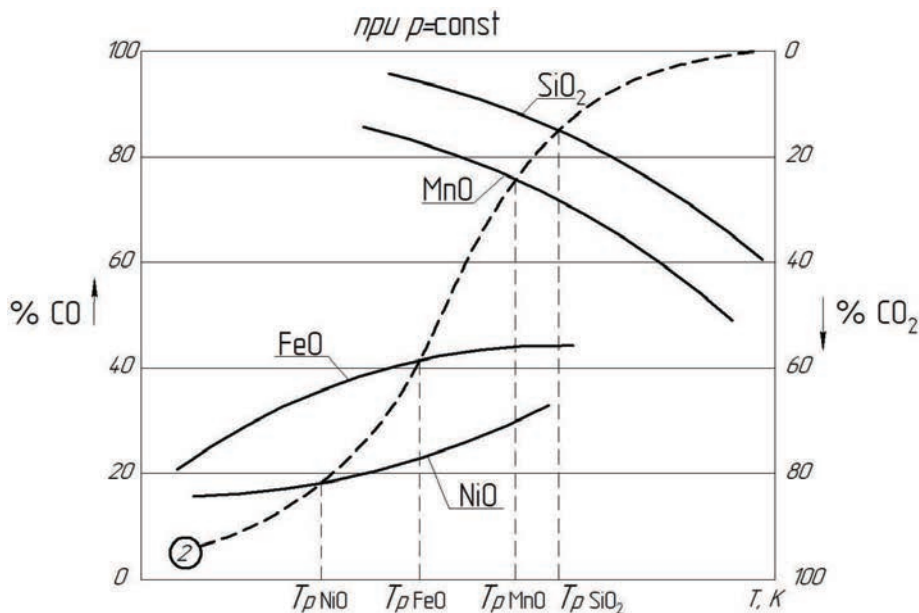


Рис. 14.4. До порівняння процесів прямого відновлення різних оксидів металів

В табл. 14.1 наведені значення рівноважної температури процесу прямого відновлення для деяких оксидів при зовнішньому тиску $p = 1$ ат.

Таблиця 14.1 – Рівноважні температури реакцій прямого відновлення деяких оксидів.

Оксид	FeO	Cr ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO
$t_p, ^\circ\text{C}$	760	1230	1420	1540	1700	1880	2050	2140

Як видно з табл. 14.1 чим більша у метала його спорідненість до кисню, тим вищою є рівноважна температура, і тим важче його відновити.

Слід також зазначити, що за допомогою твердого вуглецю можна відновити будь-які оксиди.

14.4. Відновлення оксидів заліза

14.4.1. Непряме відновлення оксидів заліза. У якості відновлювачів зазвичай використовують чадний газ CO та водень H₂.

Процес непрямого відновлення оксидів заліза за допомогою CO відбувається за наступними реакціями:

- 5) $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$; $\Delta H^\circ = -15050$ кал/моль – реакція відновлення найвищого оксиду з утворенням нижчого і CO₂;
- 6) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3 \text{FeO} + \text{CO}_2$; $\Delta H^\circ = 5350$ кал/моль;
- 7) $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$; $\Delta H^\circ = -3150$ кал/моль – Оскільки FeO при $t < 570^\circ\text{C}$ термодинамічно нестійкий, реакції 2 і 3 можуть протікати лише при температурах вищих 570°C ;
- 8) При температурах нижче 570°C протікає реакція $1/4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3/4 \text{Fe} + \text{CO}_2$; $\Delta H^\circ = -1025$ кал/моль.

Аналогічно, процес непрямого відновлення оксидів заліза за допомогою H₂ відбувається за наступними реакціями:

- 1') $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H^\circ = -5210$ кал/моль – реакція відновлення найвищого оксиду з утворенням нижчого і H₂O;

2') $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3 \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H^\circ = 15190$ кал/моль;

3') $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H^\circ = 6690$ кал/моль – Оскільки FeO при $t < 570^\circ\text{C}$ термодинамічно нестійкий, реакції 2 і 3 можуть протікати лише при температурах вищих 570°C ;

4') При температурах нижче 570°C протікає реакція $1/4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3/4 \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H^\circ = 8815$ кал/моль.

На рис. 14.5 показані графіки залежності константи рівноваги процесів непрямого відновлення оксидів заліза за допомогою чадного газу CO за реакціями (1), (2), (3), (4) та за допомогою водню H_2 за реакціями (1'), (2'), (3'), (4').

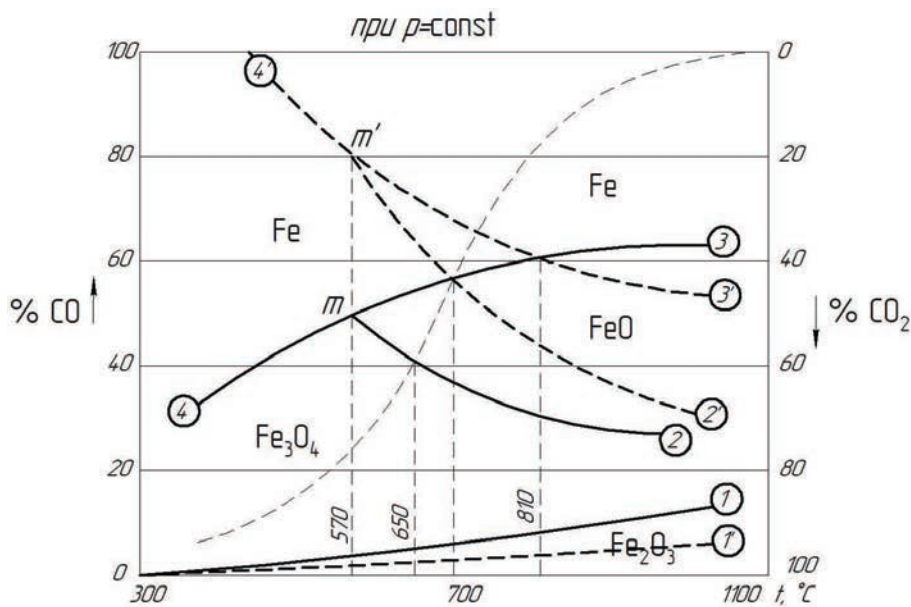


Рис. 14.5. До порівняння процесів непрямого відновлення оксидів заліза за допомогою CO і H_2

На рис.14.5 основними лініями показані процеси відновлення оксидів заліза за допомогою CO, а штриховими – за допомогою H_2 . Номер кривої відповідає номеру реакції відновлення (див. вище). Також тонкою штриховою

зображена крива газифікації твердого вуглецю, яка визначає стан рівноваги процесу відновлення при $p = \text{const}$.

Криві розділяють все координатне поле на чотири області, в яких стабільною є якась певна фаза:

- 1) Область вище кривої 4-m-3 – область стабільності заліза Fe;
- 2) Між кривими m-3 і m-2 – стабільним є вюстит FeO;
- 3) Між кривими 4-m-2 і 0-1 – область стабільного Fe₃O₄;
- 4) Під кривою 0-1 – стабільним є вищий оксид заліза Fe₂O₃.

Аналогічні області утворюються при непрямому відновленні оксидів заліза воднем – штрихові криві (рис. 14.5).

При температурах нижче 810 °C пунктирні криві розташовані вище суцільних (рис. 14.5). Це означає, що CO за цих умов є кращим відновлювачем, ніж H₂. При температурах вище 810 °C навпаки – водень краще відновлює оксиди заліза, ніж CO. При $t = 810$ °C обидва відновлювачі рівноцінні.

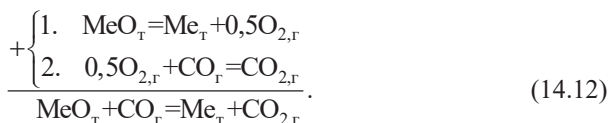
14.4.2. Пряме відновлення оксидів заліза. Як зазначалося раніше реакцію прямого відновлення О.О. Байков, М.О. Павлов запропонували розглядати як суму двох реакцій: непрямого відновлення за допомогою CO та реакції газифікації твердого вуглецю за допомогою CO₂ (див. рівняння (14.8)). Тому характеристика процесів прямого відновлення оксидів заліза буде визначатись аналогічно згідно з рис.14.5, але визначальними при цьому будуть рівноважні температури:

1. При температурах менше 650 °C крива газифікації твердого вуглецю (тонка штрихова крива (рис. 14.5)) проходить через область стабільності нижчого оксиду Fe₃O₄. Це означає, що при $t < 650$ °C буде утворюватися саме цей оксид.
2. При температурах від 650 °C до 700 °C – стабільним є вюстит FeO.
3. При температурах вище 700 °C – область стабільності чистого заліза Fe.

14.5. Механізм і кінетика процесу відновлення оксидів металів

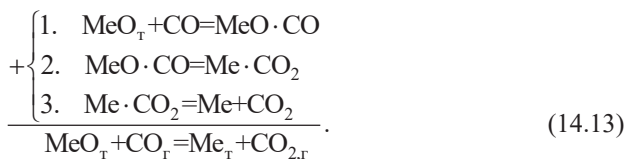
Загальний процес відновлення оксиду металу (рівняння 14.2) може мати два варіанти механізму протікання реакцій:

1. Дисоціаційний. В цьому випадку на першому етапі відбувається термічна дисоціація оксиду з утворенням металу і чистого кисню. На другому етапі утворений кисень реагує з газом CO, утворюючи CO₂:



Даний механізм (14.12) є малоймовірним тому що процес дисоціації – перша стадія – на практиці протікає дуже повільно, тоді як в реальних умовах весь процес відбувається за лічені хвилини.

2. Адсорбційно-автокаталітичний. На відміну від попереднього механізму, даний процес протікає не в газовій фазі, а на поверхні оксиду. Спочатку відбувається адсорбція газу CO в оксид металу. На другому етапі відбувається кристалохімічне перетворення з утворенням чистого металу і газу CO₂. Заключною стадією є десорбція CO₂ з реакційної поверхні в газову фазу:



Оскільки швидкості окремих стадій другого механізму співмірна зі швидкістю реального процесу відновлення, можна зробити висновок, що адсорбційно-автокаталітичний механізм відновлення оксидів металів відповідає дійсності.

14.6. Запитання

1. Що може бути відновлювачем при відновленні оксидів металів?
2. Як спорідненість металу до кисню пов'язана з міцністю його оксиду?
3. Які види відновлення оксидів металів існують?
4. Процеси непрямого відновлення оксидів металів є ендотермічними чи екзотермічними?
4. З яких етапів складається процес прямого відновлення оксидів металів?
5. Від чого і як залежить напрям протікання процесу прямого відновлення оксидів металів?
6. Чим відрізняються процеси непрямого відновлення оксидів металів за допомогою чадного газу CO та водню H_2 ?
7. Опишіть досоціаційний механізм відновлення оксидів металів. В чому його особливості?
8. Опишіть адсорбційно-автокаталітичний механізм відновлення оксидів металів. В чому його особливості?

15. ТЕРМОДИНАМІКА МЕТАЛУРГІЙНИХ РЕАКЦІЙ ПРИ ПЛАВЦІ СТАЛІ В ЕЛЕКТРОДУГОВІЙ ПЕЧІ З ОСНОВНОЮ ФУТЕРОВКОЮ

15.1. Технологічний процес плавки сталі [23]

Головною металургійною особливістю основних сталеплавильних печей є те, що в них, завдяки можливості наведення основних шлаків, можна видаляти із металу шкідливі домішки – сірку і фосфор.

В залежності від якості шихти і марки сталі, що виплавляється, плавка в основній печі може вестись, головним чином, трьома способами: переплавом, з окисленням домішок металу, з окисленням і відновленням.

Плавка переплавом ведеться тоді, коли шихта порівняно чиста по фосфору і сірці, а сталь, що виплавляється – вуглецева звичайна рядова або вуглецева якісна (25Л, 35Л, 45Л і т.д.). В цьому випадку плавка складається з таких періодів: заправка, завалка, плавлення, розкислення і випуск.

Плавка з окисленням є найбільш поширеною. Вона проводиться в такій послідовності: заправка, завалка, плавлення, доводка, розкислення і випуск. Тобто, в порівнянні з попередньою технологією, додається період доводки, призначення якого – проведення окислювального рафінування:

- дефосфорації металу, тобто видалення із нього фосфору;
- десульфурації металу, тобто видалення з металу сірки;
- зневуглецювання металу, тобто видалення із нього певної кількості надлишкового вуглецю;
- видалення зайвої кількості Mn, Si (за необхідності);
- нагрівання металу до заданої температури перед розкисленням і випуском.

Доводка складається із двох частин: рудне кипіння (або поліровка) і чисте кипіння.

Під час рудного кипіння видаляється фосфор із металу в шлак шляхом його окислення за реакцією:



Ця реакція екзотермічна, тому, згідно з принципом Ле-Шательє, її треба проводити зразу ж після розплавлення ванни, коли остання порівняно “холодна”. Шлак в період дефосфорації має бути залізистим, високоосновним і достатньо рідкоплинним. З цією метою на шлак завантажується високоякісна залізна руда (або ковальська пресова окалина) і вапняк (краще – свіжовипалене вапно). При цьому активність фосфору в шлаку різко зменшується і, згідно з законом розподілу, фосфор переходить із металу в шлак, де міцно утримується.

Якщо в шихті дуже багато фосфору, то щоб запобігти можливому процесу рефосфорації під час розкислення і випуску, при поліровці проводиться часткове скачування високофосфористого шлаку в шлакову чашу і наведення нового шлаку шляхом завантаження у ванну шлакоутворюючих добавок (вапняк чи вапно, залізна руда, плавииковий шпат і т. ін.). В рідких випадках проводиться два і більше скачувань шлаку.

В перший період доводки одночасно з фосфором іде окислення вуглецю:



Завдяки утворенню за цією реакцією газоподібного CO, який виділяється у вигляді пухирців, на протязі всієї доводки спостерігається “кипіння” ванни.

Останні 20 – 30 хвилин доводки у ванну нічого не завантажується (окрім плавиикового шпату, якщо шлак загустіває), ванна кипить по всій поверхні рівним пухирцем. Пухирці CO зароджуються на поду і укосах ванни, проходять через метал і шлак, перемішуючи їх, і переходять у газову фазу робочого простору. Ця частина доводки називається чистим кипінням. Під час чистого кипіння метал очищається від неметалевих включень і газів, а температура металу піднімається синхронно із процесом його зневуглицювання. Таким чином, наприкінці доводки отримують чистий рідкий метал з необхідним вмістом вуглецю і з необхідною температурою.

Останній період плавки з окисленням – осадочне розкислення і випуск. Осадочне розкислення проводиться для того, щоб хімічно зв'язати розчинений в металі кисень, вміст якого в кінці доводки виявляється значним з огляду на високу температуру металу і порівняно низький вміст вуглецю в металі.

Осадочне розкислення є найбільш поширеним способом розкислення. Воно проводиться в дві стадії: попереднє розкислення в печі і остаточне розкислення – в ковші. Попереднє розкислення проводиться шляхом завантаження у ванну розкислювачів: спочатку доменного феромарганцю з 70 % Mn, потім через декілька хвилин після перемішування ванни – доменного феросиліцію з 13 % Si. Приблизно через п'ять хвилин після початку розкислення пробивається випускний отвір, і плавка випускається в розливний ківш, куди заздалегідь завантажуються розраховані кількості електропічного феросиліцію з 45, 75 або 90 відсотками кремнію. Чушковий алюміній закидається в ківш під струмінь металу.

Достоїнства осадочного розкислення:

- забезпечення низького вмісту кисню в металі;
- мала тривалість процесу.

Недоліки осадочного розкислення:

- підвищена забрудненість металу неметалевими включеннями;
- високий угар розкислювачів і легуючих.

Під час доводки іде також десульфурація металу за реакцією:



згідно з якою для протікання цього процесу в бажаному напрямку, тобто вправо, необхідно мати високоосновний шлак, низький вміст (FeO) в шлаку і активний рідкоплинний шлак, для чого потрібна висока температура ванни.

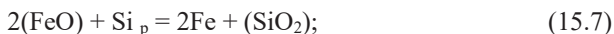
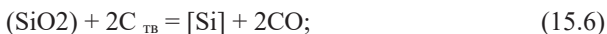
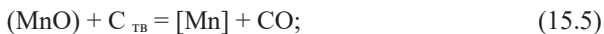
Десульфурація іде краще в кінці доводки, тому що дві із трьох вказаних умов успішного протікання десульфурації (високий вміст (CaO) і висока температура) виконуються саме в кінці доводки. Однак третя умова – низький

вміст в шлаку закису заліза – в плавці з окисленням не виконується, тому десульфуріяція при такому варіанті технології плавки іде кволо. Отже при сильному забрудненні сіркою шихти і при жорстких умовах щодо вмісту сірки в готовій сталі процес з окисленням є неприйнятним.

Плавка з окисленням і відновленням. Цей процес відрізняється від попереднього тим, що звичайне осадочне розкислення після завершення доводки замінюється дифузійним розкисленням, для чого окислювальний шлак кінця доводки повністю скачується і наводиться новий відновлювальний шлак, головні вимоги до якого такі:

- висока основність;
- дуже низький вміст FeO і MnO;
- наявність в шлаку відновлювачів ($C_{\text{тв}}$, Si, Al і т. ін.).

У відповідності з цим для наведення відновлювального шлаку використовується свіжовипалене вапно, плавиковий шпат, шамотний бій, мелений кокс з низьким вмістом сірки, мелений феросиліцій і т. ін. Після завантаження в піч і розплавлення цих матеріалів утворюється рідкий шлак, який задовольняє вищезазначеним вимогам. Ванна не кипить, вона “мертва”. В ній ідуть процеси розкислення і десульфуріяції:



В умовах “мертвої” ванни процеси ідуть дуже повільно, тому відновлювальний період триває годину і більше. За цей час метал практично повністю очищується від кисню і сірки. Так, якщо в готовій сталі, одержаній методом переплаву чи плавкою з окисленням, вміст сірки дорівнює 0,03 – 0,04

%, то в сталі, одержаній плавкою з окисленням і відновленням, вміст сірки на порядок менший і становить 0,005 – 0,008 % і менше. Як показали дослідження, виконані під керівництвом Ю.А. Шульте, така сталь з надзвичайно низьким вмістом сірки необхідна для виготовлення деталей машин, які працюють в умовах Далекої Півночі при дуже низьких температурах.

Головне достоїнство дифузійного розкислення – одержання металу, чистого по неметалевим включенням, тому що вони утворюються при розкисленні цим способом не в об'ємі металу, як при осадочному розкисленні, а в шлаку.

Недоліки дифузійного розкислення – дуже низька швидкість процесу і суттєве зменшення продуктивності печі.

15.2. Термодинаміка окислювального рафінування металів

Окислювальним рафінуванням називають процес очищення металів під час їх плавки від шкідливих і зайвих домішок. Наприклад, при плавці сталі в будь-якому плавильному агрегаті метал очищується від таких шкідливих домішок як фосфор, сірка, від зайвого вуглецю, марганцю, кремнію, причому це очищення відбувається шляхом окислення домішок.

Із практики відомо, що не всі домішки металу можуть із нього видалятися шляхом окислювального рафінування. Так, наприклад, не можна окислювати такі домішки в сталі, як Ni, Co, Mo, Cu, оскільки вони мають меншу спорідненість до кисню, ніж залізо.

Кисень для процесу окислювального рафінування може поступати з таких джерел:

- 1) Кисень газової фази печі (O_2 , CO_2 , CO , SO_2 , $H_2O...$);
- 2) Кисень оксидів залізної руди (Fe_2O_3 , Fe_3O_4);
- 3) Кисень повітря, або чистий газоподібний кисень, який за допомогою спеціальних фурм вдувається в рідкий метал.

В загальному вигляді процес окислювального рафінування металу відбувається за реакціями:



де (MeO) – маломіцний оксид, що перебуває у шлаку;

$[\text{O}]$ – кисень, розчинений в металі;

$[\text{E}]$ – домішка, розчинена в металі;

(EO) – оксид домішки, який виводиться у шлак за рахунок утворення маломіцного оксиду у шлаку (наприклад FeO).

Константа рівноваги реакції (15.10) визначається за формулою:

$$K_p = \frac{a_{[\text{Me}]} \cdot a_{(\text{EO})}}{a_{(\text{MeO})} \cdot a_{[\text{E}]}} \quad (15.12)$$

де $a_{[\text{Me}]}$, $a_{(\text{EO})}$, $a_{(\text{MeO})}$, $a_{[\text{E}]}$ – відповідно, рівноважні активності металу, оксиду домішки, оксиду металу і домішки.

Якщо метал і домішка – хімічно чисті речовини, що знаходяться в розчині, то їх активності рівні одиниці. Тоді константа рівноваги цієї реакції визначається тільки відношенням активностей оксиду домішки і оксиду металу:

$$K_p = \frac{a_{(\text{EO})}}{a_{(\text{MeO})}} \quad (15.13)$$

Виходячи із принципу Потилицина – Ле-Шатьєс – Брауна, для того щоб концентрація домішок у металі була мінімальною, необхідно:

1. Концентрацію оксиду домішки у шлаку робити якомога меншою.

Цього можна досягти двома методами:

- наводити в печі достатню кількість шлаку;

- періодично або постійно викачувати шлак та наводити новий шляхом введення свіжої шлакової суміші.

2. Коефіцієнт активності оксиду домішки у шлаку повинен бути низьким. Цього можна досягти, якщо оксид, який переходить у шлак буде зв'язаний з іншими оксидами в міцні хімічні сполуки або асоціати. Це відбувається, якщо природа оксидів різна. Наприклад: активність кислотного оксиду буде низькою в шлаках з високою основністю, тобто де багато CaO , і навпаки, активність основного оксиду буде низькою в кислих шлаках, тобто де багато SiO_2 .

3. Концентрація маломіцного оксиду (MeO) у шлаку має бути по можливості високою, тобто шлак має бути для домішки окислювальним.

4. При підвищенні температури в системі повинні інтенсифікуватися ендотермічні процеси, які супроводжуються поглинанням теплоти, а при охолодженні, навпаки – інтенсифікуються екзотермічні процеси. Всі реакції окислювального рафінування є екзотермічними (за винятком реакції $(\text{FeO}) + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$). Таким чином, процес окислювального рафінування необхідно проводити на початку плавки відразу після розплавлення металу, коли ванна відносно холодна.

5. При підвищенні загального тиску в газовій фазі ідуть процеси, які супроводжуються зменшенням числа газоподібних молекул і навпаки. В даному випадку тиск практично не впливає на нашу реакцію (15.10), тому що серед реагентів немає газових компонентів.

15.3. Механізм і кінетика процесів окислювального рафінування

Процеси окислювального рафінування відбуваються на границях розподілу фаз: шлак – метал, метал – тверда футеровка печі, газова фаза – рідкий метал, газова фаза – шлак, тощо.

Процеси окислювального рафінування протікають при порівняно високих температурах (вище $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) в дифузійній області реагування (див. гл. 10). Щоб прискорити такі процеси, треба прискорити дифузійну ланку, а для цього

необхідно підвищити температуру і концентрацію (в нашому випадку – доставка елементи (FeO) до вказаних міжфазних поверхонь і видалення оксиду EO). Також необхідно збільшити швидкість потоку, що призведе до зменшення товщини пограничного шару (див. рис. 10.6) і, як наслідок, до зменшення дифузійного опору і прискорення процесів дифузії.

Таким чином, оскільки процеси окислювального рафінування протікають при високих температурах і знаходяться в дифузійній області реагування, то для їх прискорення необхідно:

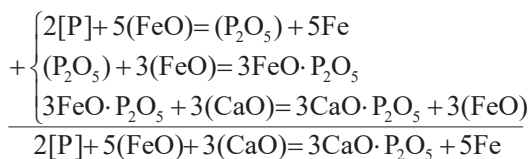
- 1) Збільшувати величину міжфазних поверхонь реагування;
- 2) Збільшувати температуру (по можливості);
- 3) Збільшувати концентрації відповідних реагентів (FeO);
- 4) Збільшувати швидкість руху струменя, яким продувається ванна.

15.4. Дефосфорація

Дефосфорація – це процес видалення фосфору з металу. Фосфор в чавуні і сталі є шкідливою домішкою, яка негативно впливає на механічні властивості сплаву.

Під час плавки сталі фосфор видаляється з металу відразу після розплавлення металу (на початку доводки), коли ванна печі ще порівняно холодна.

Процес видалення фосфору з розплаву складається таких етапів. Спочатку розчинений у розплаві фосфор реагує з оксидом заліза за реакцією $2[P]+5(FeO)=(P_2O_5)+5Fe$. Далі окислений фосфор зв'язується з оксидом заліза шлаку за реакцією $(P_2O_5)+3(FeO)=3FeO \cdot P_2O_5$. Потім оксид фосфору зв'язується з оксидом кальцію шлаку за реакцією $3FeO \cdot P_2O_5+3CaO=3CaO \cdot P_2O_5+3(FeO)$, вивільнюючи оксид заліза, який знову вступає в реакцію з фосфором. Результуючою буде реакція:



Розрахунки проводимо за допомогою програми REAGENT (див. гл. 8), яка значно полегшує цю задачу. Для розрахунку необхідно вибрати назви хімічних сполук, які є в рівнянні хімічної реакції, їхні стехіометричні коефіцієнти у відповідну частину рівняння (праву чи ліву). Результати розрахунків представлені на рис. 15.1 – 15.4.

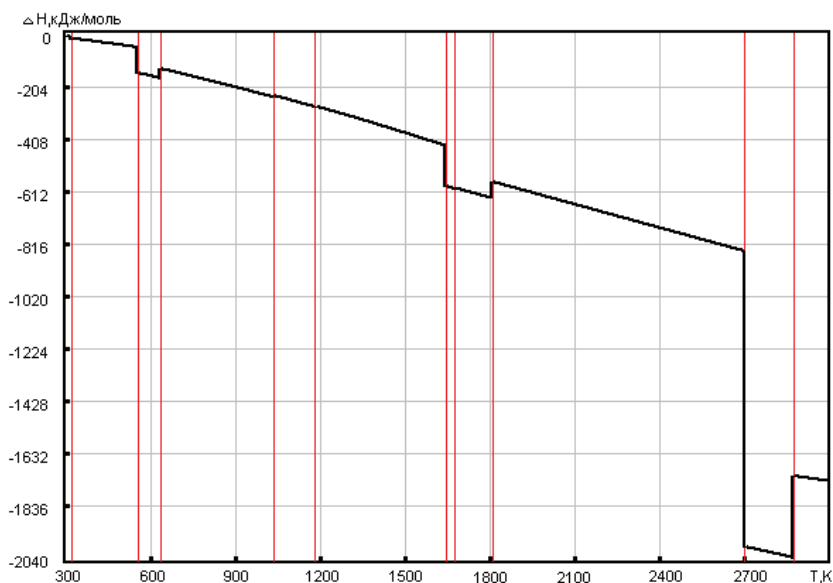
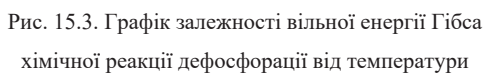


Рис. 15.1. Графік залежності ентальпії хімічної реакції дефосфорації від температури



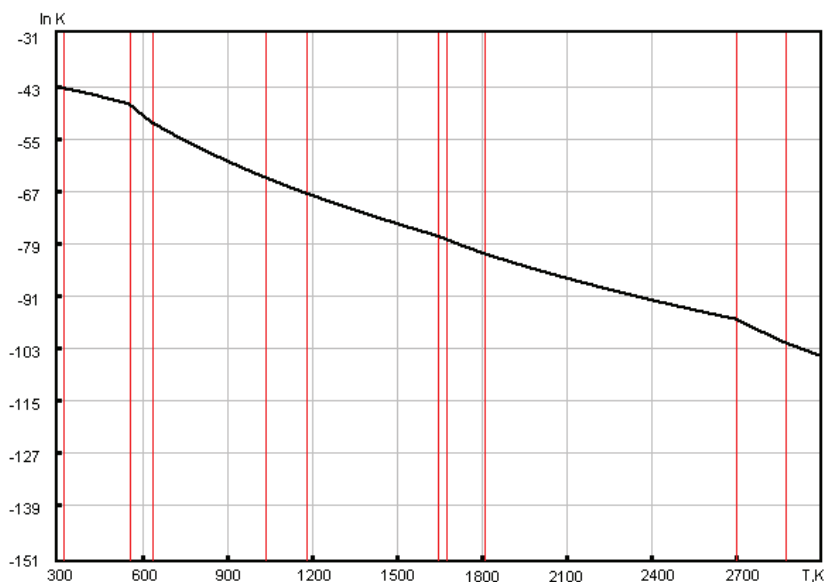


Рис. 15.4. Графік залежності логарифму константи рівноваги хімічної реакції дефосфорації від температури

З графіка залежності ентальпії хімічної реакції від температури (рис 15.1) видно, що реакція є екзотермічною (з виділенням теплоти) на всьому температурному інтервалі. Це значить, що у відповідності із принципом Потилицина – Лс-Шательє – Брауна, підвищення температури буде гальмувати реакцію дефосфорації. Фазовим перетворенням реагентів відповідають стрибки при відповідних значеннях температур.

Також, згідно із слідством з принципу Потилицина – Лс-Шательє – Брауна, зменшення концентрації CaO у шлаку також буде гальмувати реакцію дефосфорації. Це видно з виразу константи рівноваги хімічної реакції:

$$K = \frac{(\text{CaO})_b \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Fe}^5}{\text{P}^2 \cdot (\text{FeO})^5 \cdot (\text{CaO})^3}.$$

Таким чином, можна зробити висновок, що дефосфорацію необхідно проводити відразу після отримання рідкого розплаву, коли його температура

мінімальна. Крім того, необхідно наводити основний шлак з високим вмістом у ньому CaO , необхідного для зв'язування оксиду фосфору та підтримки активності шлаку.

15.5. Десульфуріяція

Десульфуріяція – це процес видалення сірки з металу. Сірка (як і фосфор) в чавуні і сталі є шкідливою домішкою, яка негативно впливає на механічні властивості сплаву.

Процес видалення сірки з розплаву відбувається за реакцією $\text{FeS} + (\text{CaO}) = (\text{CaS}) + (\text{FeO})$.

Розрахунки проводимо також за допомогою програми REAGENT. Результати розрахунків представлені на рис. 15.5 – 15.8.

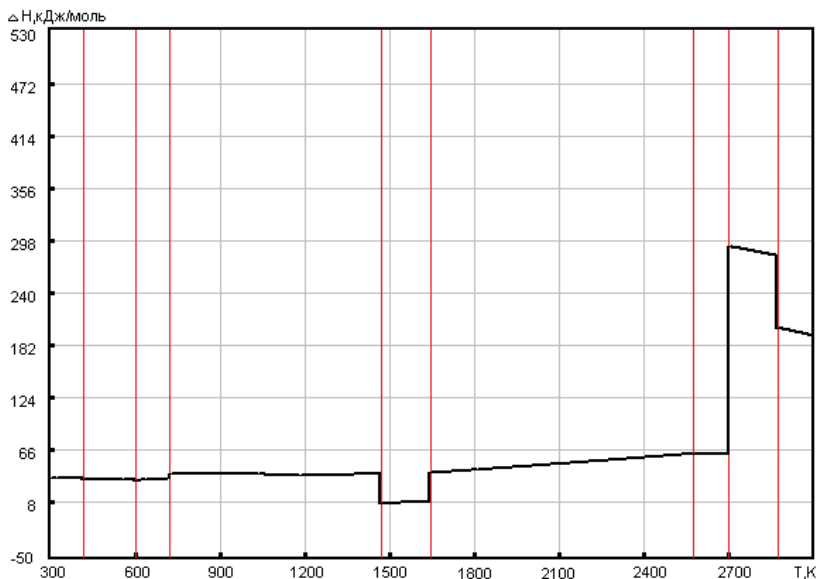


Рис. 15.5. Графік залежності ентальпії хімічної реакції десульфурії від температури

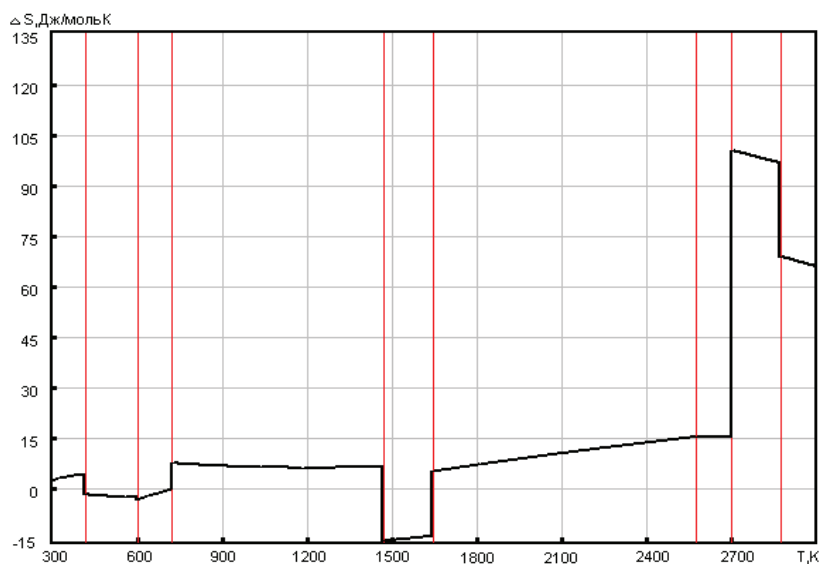


Рис. 15.6. Графік залежності ентропії хімічної реакції десульфурації від температури

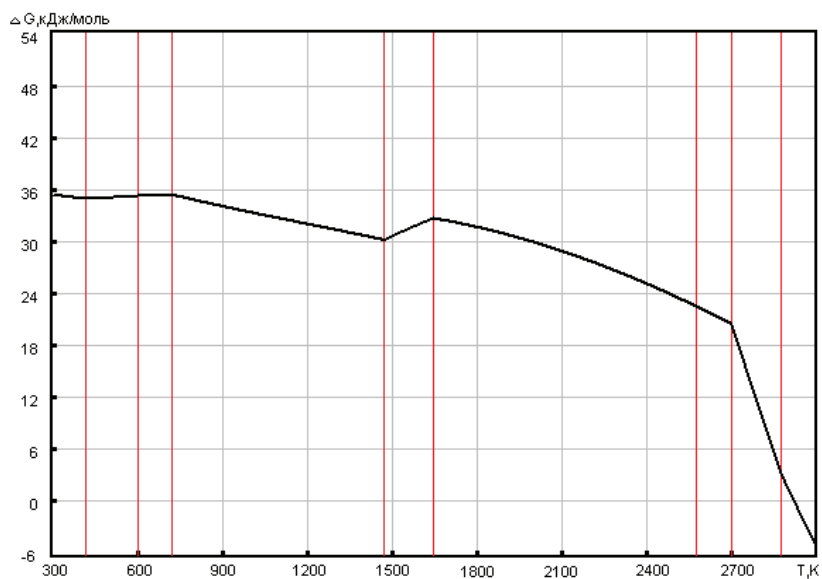


Рис. 15.7. Графік залежності вільної енергії Гібса хімічної реакції десульфурації від температури

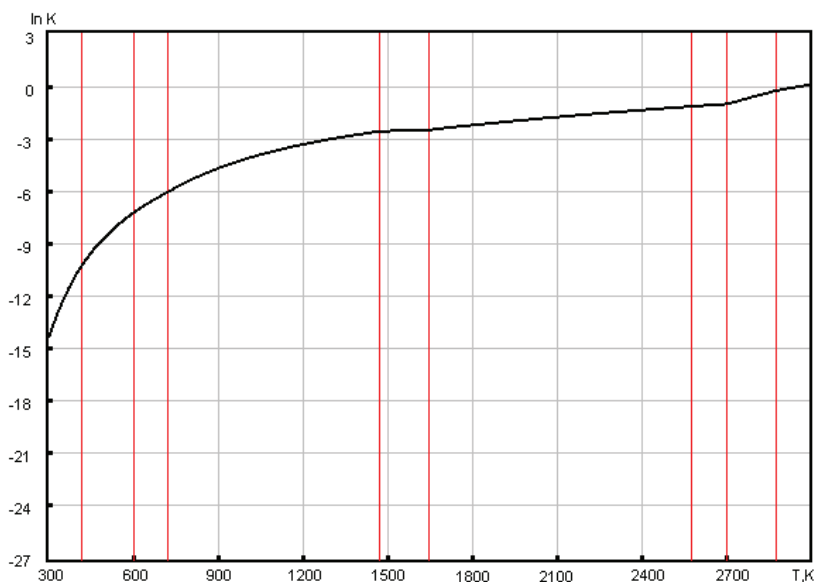


Рис. 15.8. Графік залежності логарифму константи рівноваги хімічної реакції десульфурації від температури

З графіка залежності ентальпії хімічної реакції від температури (рис 15.5) видно, що реакція є ендотермічною (з поглинанням теплоти) на всьому температурному інтервалі. Це значить, що у відповідності із принципом Потилицина – Ле-Шательє – Брауна підвищення температури буде сприяти протіканню реакції десульфурації. Фазовим перетворенням реагентів відповідають стрибки при відповідних значеннях температур.

З графіка залежності вільної енергії Гібса хімічної реакції від температури (рис 15.7) видно, що реакція необоротна і протікає з початкового стану вправо повністю до кінця на всьому температурному інтервалі.

Також, згідно із слідством з принципу Потилицина – Ле-Шательє – Брауна збільшення концентрації CaO у шлаку також буде сприяти протіканню реакції десульфурації. Це видно з виразу константи рівноваги хімічної реакції:

$$K = \frac{(\text{CaS}) \cdot (\text{FeO})}{[\text{FeS}] \cdot (\text{CaO})}.$$

Таким чином, можна зробити висновок, що десульфурацію необхідно проводити в кінці плавки, коли температура рідкого чавуну максимальна. Крім того, необхідно також наводити основний шлак з високим вмістом у ньому CaO, необхідного для сприятливого протікання реакції десульфурації.

15.6. Розкислення металів

Розкислення – це процес видалення із рідкого металу розчиненого в ньому кисню.

Розкислення проводиться в кінці плавки. Якщо розкислення не проводити, то при заливці металу в форму під час охолодження металу розчинність в ньому кисню буде зменшуватись. Як наслідок, кисень почне виділятися в об'ємі металу у вигляді газу. В цьому випадку метал «росте» як тісто на дріжджах і повністю йде в брак за газовими раковинами і пористістю.

В кінці доводки сталі рідкий метал виявляється насиченим киснем. Кисень поступає в метал в результаті окислювального рафінування (див. попередні глави), а також із газової фази печі, та через шлак (рис.15.9).

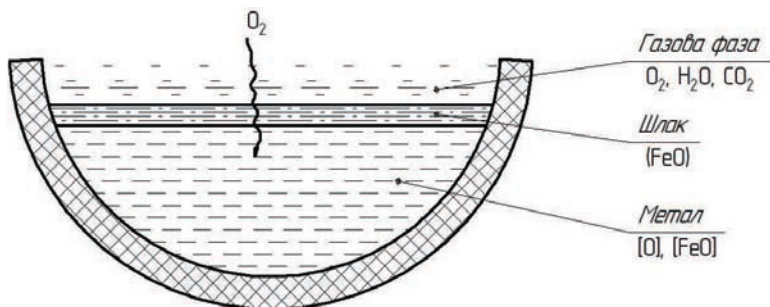


Рис. 15.9. Джерела надходження кисню в метал

Насиченню металу киснем в кінці плавки сприяють два фактори:

1. В процесі доводки вміст вуглецю в металі зменшується, що сприяє збільшенню вмісту кисню. Це обумовлено протіканням наступної реакції:



де $[\text{O}]$ – кисень, розчинений в металі;

$[\text{C}]$ – вуглець, розчинений в металі;

CO – оксид вуглецю, який виводиться у газову фазу.

Константа рівноваги реакції (15.14) визначається за формулою:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{a_{[\text{O}]} \cdot a_{[\text{C}]}} \quad (15.15)$$

де $a_{[\text{O}]}$, $a_{[\text{C}]}$, – відповідно, рівноважні активності кисню і вуглецю в металі;

p_{CO} – рівноважний парціальний тиск CO в газовій фазі.

Оскільки кисень і вуглець знаходяться в металі в розчиненому стані, і їх концентрація при цьому відносно низька, то такий розчин можна вважати розбавленим (див. гл. 9). Згідно з цим, у виразі константи рівноваги компоненти розбавленого розчину будуть представлені у вигляді концентрацій, піднесених до відповідного степеня стехіометричного коефіцієнта компонента:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}}{[\text{C}] \cdot [\text{O}]}, \quad (15.16)$$

де $[\text{C}]$, $[\text{O}]$ – відповідно, концентрації вуглецю і кисню в рідкому металі в масових відсотках.

Оскільки парціальний тиск CO можна вважати сталим $p_{\text{CO}} = \text{const}$, то константа рівноваги і, як слідство, добуток концентрацій розчинених в металі вуглецю і кисню будуть функцією лише температури:

$$\text{при } p_{\text{CO}} = \text{const: } K_p = f(T); \quad [C] \cdot [O] = f(T). \quad (15.17)$$

З виразу (15.17) слідує, що при $T = \text{const}$ добуток концентрацій розчинених в металі вуглецю і кисню буде також сталою величиною $[C] \cdot [O] = \text{const}$. Так при температурі сталі $t = 1600^\circ\text{C}$ і зовнішньому тиску $p = 1$ ат, $[C] \cdot [O] = 0,0025$. Це в свою чергу означає, що $p = \text{const}$ і $T = \text{const}$ між концентраціями розчинених в металі вуглецю і кисню існує обернено пропорційна залежність (рис. 15.10).

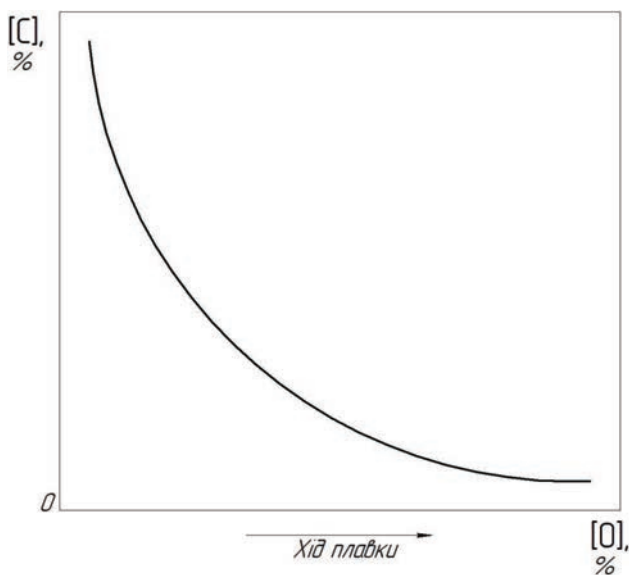


Рис. 15.10. Взаємозв'язок між концентраціями розчинених в металі вуглецю і кисню

2. Другим фактором насичення металу киснем є температура. Збільшення температури також сприяє збільшенню вмісту кисню в металі. Причина полягає в тому, що має місце процес переходу кисню із шлаку в метал за реакцією:



З виразу (15.18) видно що ентальпія процесу переходу оксиду заліза із шлаку в метал дорівнює $\Delta H^\circ = 121$ Дж/моль, є додатною. Це означає, що реакція (15.18) ендотермічна, протікає з поглинанням теплоти. Згідно із слідством Потилицина – Ле-Шательє – Брауна, підвищення температури буде сприяти протіканню даної реакції в прямому напрямку.

З виразу (15.18) з урахуванням (8.25) впливає:

$$\lg K_p = \lg [\%O] = -\frac{6320}{T} + 2,734. \quad (15.16)$$

З виразу (15.16) також видно, що підвищення температури буде сприяти збільшенню концентрації кисню $[\%O]$ в металі.

В даний час існує декілька способів розкислення:

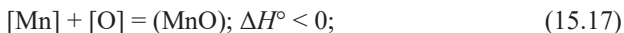
1. Осадочне розкислення.
2. Дифузійне розкислення.
3. Вакуумне розкислення.

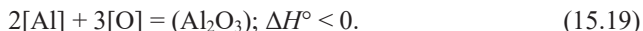
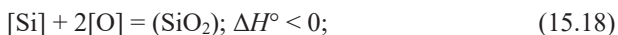
15.6.1. Осадочне розкислення – проводиться в кінці доводки шляхом введення у розплав розкислювачів – феросиліцію Fe-Si, феромарганцю Fe-Mn, алюмінію Al. Осадочне розкислення є найбільш поширеним способом розкислення. Воно проводиться в два етапи:

1. Попереднє розкислення в печі – проводиться шляхом завантаження у ванну розкислювачів: спочатку доменного феромарганцю з 70 % Mn, потім через декілька хвилин після перемішування ванни – доменного феросиліцію з 10...15 % Si. Загальний час попереднього розкислення становить 3...5 хв.

2. Завершальне розкислення в ковші – проводиться шляхом закидання під струмінь металу збагаченого електропідного феросиліцію з 45, 75 або 90 відсотками кремнію і чушкового алюмінію.

При осадочному розкисленні відбуваються такі реакції:





Ентальпія реакцій (15.17) – (15.19) менше нуля, тобто вказані реакції екзотермічні. Таким чином, щоб реакції осадочного розкислення протікали інтенсивніше, необхідно зменшувати температуру (по можливості).

Недоліком осадочного розкислення є те, що продукти реакцій розкислення виділяються в об'ємі рідкого металу, що призводить до його забруднення. Щоб це забруднення зменшити, розплав необхідно вистояти для вспливання включень на поверхню.

Швидкість спливання неметалевих включень в рідкому металі кристалізується формулою **Стокса**:

$$W = \frac{d^2 \cdot (\rho_m - \rho_{\text{вкл}}) \cdot g}{18 \cdot \mu}, \quad (15.20)$$

де d – діаметр неметалевого включення, м;

$\rho_m \approx 7200$ – густина рідкого металу, кг/м^3 ;

$\rho_{\text{вкл}} \approx 3000$ – густина включення, кг/м^3 ;

μ – динамічна в'язкість рідкого металу.

Величина μ залежить від температури металу – чим вище температура, тим менше вязкість рідкого металу і тим більшою буде швидкість спливання неметалевих включень.

З формули (15.20) видно, що збільшенню швидкості спливання неметалевих включень також сприяє збільшення діаметру включень. Ми зацікавленні в тому, щоб включення укрупнювались, що сприяє прискоренню їх спливання.

Це укрупнення може відбуватись двома шляхами :

1. **Коагуляція** – злипання частинок при їхньому зіткненні в процесі теплового (броунівського) руху, перемішування або напрямленого переміщення в зовнішньому силовому полі.

2. **Коалесценція** – злиття крапель рідини або газових (повітряних) бульбашок при їхньому зіткненні всередині середовища, яке рухається (рідина, газ), або на поверхні будь-якого тіла, після чого відбувається зміна фазових границь, що зумовлює зменшення загальної поверхні.

В обох випадках треба щоб частинки включень були або рідкими (що краще) або тістоподібними. Для цього треба щоб ці частинки мали низьку температуру плавлення. Значення температур плавлення деяких неметалевих включень представлені в табл. 15.1.

Таблиця 15.1 – Температура плавлення включень

Включення	Al_2O_3	MnO	SiO_2	FeO	MnSiO_3	FeSiO_3
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	2050	1785	1710	1370	1272	1280

Для цього попереднє розкислення повинно проводитись в такій послідовності. Спочатку завантажують Fe-Mn, і вже потім, Fe-Si а не навпаки.

Таким чином, як зазначалося раніше, основними перевагами осадочного розкислення, є забезпечення виведення кисню з металу та висока швидкість процесу; основними недоліками – підвищена забрудненість металу неметалевими включеннями і високий угар розкислювачів та легуючих елементів.

15.6.2. Дифузійне розкислення ґрунтується на законі розподілу (див. гл. 9) і полягає в тому, що спочатку зменшується концентрація кисню в шлаку шляхом його розкислення додаванням на поверхню шлаку меленого коксу з низьким вмістом сірки, меленого феросиліцію, тощо, або наводиться новий відновлювальний шлак. При цьому протікають реакції (15.4) – (15.9). Другою стадією дифузійного розкислення є перерозподіл розчиненого в металі кисню до шлаку, де його концентрація знову зменшується завдяки відновникам. Чим довше буде відбуватись такий перерозподіл, тим менше кисню буде в металі.

Зазвичай, дифузійне розкислення може тривати від 30 хв до 1 год і більше. Дана обставина є основним недоліком цього способу розкислення.

Основною перевагою дифузійного розкислення є те, що продукти розкислення виділяються не в металі а в шлаку, що дозволяє отримувати чистий від неметалевих включень метал.

Дифузійне розкислення використовується при виготовленні відповідальних високолегованих марок сталей.

15.6.3. Вакуумне розкислення. Безпосереднє видалення із сталі розчиненого в ній кисню шляхом вакуумування здійснити практично неможливо, оскільки для цього необхідно забезпечити дуже низький тиск у вакуумній камері. Вакуумне розкислення ґрунтується на взаємодії розчиненого в металі кисню з розчиненим в металі вуглецем з утворенням чадного газу за реакцією:



Газ CO відкачується вакуумом. Згідно з слідством із принципу Потилицина – Ле-Шательє – Брауна, зменшення тиску (вакуумування) сприяє протіканню реакцій, що супроводжуються збільшенням кількості газоподібних молекул. Рівновага реакції (15.21) зміщується вправо, в бажаному нам напрямку. В результаті вміст кисню в металі зменшується.

15.7. Гази в металах

Гази (водень, азот, кисень та інші) мають здатність розчинятись в твердих і рідких металах, погіршуючи, як правило, їх властивості. Так, водень в сталі викликає флокени (мікротріщини) і сприяє дендритній неоднорідності металу. Азот підвищує чутливість металу до деформаційного старіння і холодноламкості. Тому вивчення закономірностей розчинення газів в металах і зворотного процесу їх дегазації має велике практичне і теоретичне значення.

В метал гази заносяться з шихтовими матеріалами, флюсами, феросплавами, легуючими добавками, а також потрапляють з газової фази робочого простору печі, з футеровки, з атмосфери при випуску і розливці металу.

Процес розчинення газів в металах складається з ряду послідовних стадій: адсорбції газу на поверхні металу, дисоціації молекул газу на атоми і розчинення їх в металі, вирівнювання концентрації розчиненого газу в об'ємі металу шляхом дифузії і конвективного масопереносу, що відіграє значну роль в рідких металах.

При вивченні даного процесу важливим є розчинність газів в металах. Розчинність газу представляє собою рівноважну концентрацією газу в металі і виражається у відсотках за масою, або в мілілітрах газу на 100 г металу.

Розчинність газів залежить від їх фізико-хімічних властивостей, а також від температури і тиску.

Вплив різних факторів на термодинаміку процесу розчинення газу в металі можна встановити, скориставшись правилом фаз Гібса.

У найпростішому випадку утворення бінарного розчину газу в металі, число ступенів свободи дорівнює:

$$C = K + 2 + f = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Система є двох варіантною, отже розчинність газу в металі є функцією двох зовнішніх факторів: тиску газу і температури.

Ізотермічне розчинення в металі двоатомних газів підкоряється "закону квадратного кореня" (закону Сівертса) [див. гл. 9], який можна вивести з виразу константи рівноваги процесу розчинення газу. Так, для водню:

$$\frac{1}{2} \text{H}_{2, \text{газ}} = [\text{H}]; \quad (15.22)$$

$$K = \frac{[H]}{p_{H_2}^{1/2}}; \quad (15.23)$$

$$[H] = K \sqrt{p_{H_2}}. \quad (15.24)$$

У цих співвідношеннях $[H]$, % – процентний вміст водню в металі при рівновазі (розчинність водню в металі), p_{H_2} – парціальний тиск водню в газовій фазі над металом, атм; K – константа рівноваги процесу розчинення.

У загальному випадку закон квадратного кореня має вигляд:

$$S_i = K \sqrt{p_i}, \quad (15.25)$$

де S_i – розчинність i -го газу;

K – константа рівноваги;

p_i – парціальний тиск i -го газу над металом при рівновазі.

Параболічна залежність між парціальним тиском газу і його розчинністю в металі, яка встановлюється законом квадратного кореня, є результатом того, що при розчиненні двохатомних газів в металі відбувається дисоціація молекул на атоми з наступним переходом частинок газу в метал в атомарному стані.

Процес розчинення водню і азоту в рідкому залізі є ендотермічним, оскільки на розрив зв'язків між атомами в молекулах газів енергії витрачається більше, ніж її виділяється при хімічній взаємодії атомів металу і газу. Дефіцит енергії компенсується за рахунок теплоти, що надходить з оточуючого середовища.

Відповідно до принципу Потилицина-Ле-Шательє-Брауна підвищення температури сприяє протіканню ендотермічних процесів і у випадку, що розглядається, призводить до збільшення розчинності газу в металі.

Кількісно дана залежність встановлюється рівнянням ізобари, яке при застосуванні для процесів типу (15.22) має вигляд:

$$d \ln \frac{[\%G]}{p_G^{1/2}} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad (15.26)$$

де $[\%G]$ – розчинність газу і металі;

p_G – рівноважний парціальний тиск газу над металом;

ΔH^0 – стандартна зміна ентальпії реакції (15.22),

При $p_G = 1$ атм. рівняння (15.26) після інтегрування і потенціювання має вигляд:

$$[\%G] = C \cdot e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}}, \quad (15.27)$$

де C – стала, що відповідає розчинності газу в металі при $T \rightarrow \infty$;

e – основа натурального логарифму.

У системі "газ-метал" можливі більш складніші випадки, коли газ, що розчиняється в металі, утворює з ним або з його домішками хімічні сполуки.

При утворенні хімічної сполуки газу з металом-розчинником кількість компонентів в системі $K = 2$, кількість фаз – $f = 3$ і рівновага системи характеризуватиметься вже одним ступенем свободи:

$$C = 2 + 2 - 3 = 1,$$

тобто концентрація газу в металі при заданій температурі – величина постійна, що не залежить від тиску газової фази. У цьому випадку рівноважний парціальний тиск газу над металом представлятиме пружність дисоціації хімічної сполуки газу з металом, яка цілком визначається температурою.

Виділення хімічної сполуки газу з металом-розчинником вказує на сильну хімічну взаємодію в системі. У таких випадках кількість теплоти, що виділяється внаслідок вказаного хімічного перетворення, може перевищити кількість поглинутої енергії дисоціації молекул газу. У результаті, розчинення газу в металі буде супроводжуватись виділенням теплоти, і, відповідно до

принципу Потилицина-Ле-Шательє-Брауна, з підвищенням температури розчинність газу в металі буде зменшуватись.

Таким чином, в залежності від величини сумарної зміни ентальпії системи при розчиненні, розчинність газів може підвищуватись або знижуватись із збільшенням температури металу. Так, наприклад, розчинність водню в металах, що утворюють міцні гідриди (Ti, Zr, Nb, Th, Ta, тощо), зменшується з підвищенням температури в металах; розчинність водню в металах, що не утворюють гідриди (Fe, Ni, Cr, Co, тощо) підвищується із зростанням температури. Аналогічно, розчинність азоту в металах, що утворюють міцні нітриди (Cr, Al, Ti), з підвищенням температури зменшується, і збільшується в металах, що характеризуються порівняно слабкою хімічною спорідненістю до азоту (Fe, Mn, тощо).

Вплив третього елемента R на розчинність водню у рідкому залізі визначається енергією і характером взаємодії атомів H, Fe і R між собою.

Багато d - і f - перехідних металів (Ti, Zr, V, Nb, Th, La, Nd, Pr, тощо), відрізняючись високою хімічною спорідненістю і до водню, і до заліза, підсилюють зв'язок атомів водню з розплавом, підвищуючи розчинність водню в рідкому залізі.

Інші d - перехідні метали (Mn, Ni, Co, Cr, тощо) близькі за фізико-хімічними властивостями до заліза, несуттєво впливають на розчинність водню в рідкому залізі.

Більшість p - елементів (B, C, Si, Al, P, O, Ge, тощо) сильно взаємодіють з залізом і мають невисоку хімічну спорідненість з воднем. Дана обставина сприяє послабленню зв'язку атомів водню з розплавом, як би витісняючи з нього водень. Це призводить до зменшення розчинності водню в розплаві при постійних p_{H_2} і T .

Розчинність газів зазнає суттєвих змін в точці плавлення або фазового перетворення однієї модифікації металу в іншу.

Для запобігання насичення металу газами застосовують такі технологічні методи:

1. Всі матеріали, які завантажуються в піч повинні бути сухими, без слідів мастила та вологи. Флюси, феросплави, боксити перед завантаженням в піч прожарюють.

2. Товщина шару шлаку повинна бути достатньою (10...15 см у спокійному стані), щоб захищати рідкий метал від газової фази печі.

В наш час дегазацію металу проводять вакуумуванням. Існує три найпоширеніші способи вакуумування металу:

1. Вакуумування металу в ковші. Даний спосіб технічно найбільш простіший. Але в нього є суттєві недоліки. По перше, при даному способі вакуумуванню піддаються тільки верхні шари металу (1...1,5 м). Метал нижче цього рівня практично не вакуумується. Також під час вакуумування метал охолоджується, отже в печі його необхідно сильніше перегрівати. Третім недоліком є те, що під час розливки металу, його струмінь контактує з навколишнім повітрям і відбувається зворотній процес насичення металу газами із повітря.

2. Вакуумування рідкого металу шляхом переливання його із одного ковша в інший. Перевагою даного способу в порівнянні з попереднім є те, що вакуумується весь метал повністю. Решта недоліків зберігається. Охолодження ж металу завдяки використанню двох ковшів ще більше, ніж при першому способі обробки.

3. Вакуумування під час заливки металу в форму. Даний спосіб має найбільше переваг. Метал вакуумується увесь повністю. Охолодження металу при цьому способі мінімальне.

15.8. Запитання

1. Що називають доводкою сталі? Навіщо її проводять?
2. Що таке дефосфорація?
3. В який період плавки сталі доцільно проводити десульфурацию?
4. Що називають «кипінням» ванни розплаву? Чим воно обумовлене?
5. Що називають розкисненням металів?
6. Які бувають види розкиснення металів?
7. Що називають окислювальним рафінуванням металів?
8. Які заходи необхідно здійснювати для інтенсифікації процесу окислювального рафінування сталі?
9. Що таке дифузійне розкиснення? Які його основні переваги та недоліки?
10. Який вплив на властивості металів здійснюють розчинені в них водень, азот, кисень і інші гази?
11. Джерела насичення газами металів.
12. З яких послідовних стадій складається процес розчинення газу в металі?
13. Які особливості термодинаміки розчинення газів в різних металах?
14. Яка сутність закону квадратного кореня і межі його застосування?
15. Як впливає температура на розчинність газів в металах?

16. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ЕНТАЛЬПІЇ РІДКОГО ЧАВУНУ ВІД ЙОГО ТЕМПЕРАТУРИ І ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

Для визначення температури чавуну на виході із вагранки необхідно знати ентальпії чавуну та шлаку, адже тепловміст чавуну та шлаку залежать від температури чавуну:

$$\begin{aligned} Q_q = f(t_q); Q_{ш} = f(t_{ш}) = f(t_q), \text{ бо } t_{ш} = f(t_q); \Rightarrow Q_q + Q_{ш} = f(t_q), \\ \text{або } t_q = f(Q_q + Q_{ш}). \end{aligned} \quad (16.1)$$

Згідно з даними [31] ентальпія чавуну залежить як від температури, так і від структури чавуну (кількості структурних складових), адже теплоємність графіту в 1,5...2 рази більша, ніж у фериту і в 1,5...2,5 рази більша, ніж у цементиту. Хімічний склад, форма графітових і цементитних включень та їх дисперсність на теплоємність практично не впливають. З підвищенням температури теплоємність графіту суттєво зростає і не дуже змінюється для фериту і цементиту. Теплоємність чистого заліза (фериту) менше, ніж структурних складових – цементиту і графіту.

Це стосується твердого чавуну з визначеною структурою. Але, що стосується рідкого чавуну, то він не має визначених структурних компонентів. Розплав представляє собою вуглецево-залізисті комплекси, які можуть об'єднуватись у відносно великі макромолекули (довгий час в СРСР вважалося, що розплав являє собою двофазну колоїдну систему). Останні залишаються в розчині і не являються фазою.

Таким чином, для рідкого чавуну, на відміну від твердого, його теплоємність буде залежати лише від температури і несуттєво від хімічного складу.

Проаналізуємо дані по ентальпії рідкого чавуну різних авторів.

У [32] наведено графік залежності ентальпії чавуну від його температури. Тепловміст рідкого чавуну складу: 4,22 %C, 1,48 %Si, 0,73 %Mn, 0,12 %P, 0,023 %S при різних температурах має такі значення (таблиця 16.1):

Таблиця 16.1 – Залежність тепловмісту чавуну від температури

$t_{\text{ч}}, ^\circ\text{C}$	1150	1200	1400	1600	1800
$\Delta H, \text{кДж/кг}$	1059	1102	1275	1448	1621

$$\Delta H_{1150_{\text{мг}}} = 864 \text{ кДж/кг},$$

$$\Delta H_{1150_{\text{р}}} = 1059 \text{ кДж/кг},$$

$$L_{\text{пл}} = 1059 - 864 = 195 \text{ кДж/кг}.$$

Цим даним відповідає залежність, отримана шляхом побудови композиційного плану для п'яти точок:

$$\Delta H_{\text{ч}}^P = 0,865 \cdot t_{\text{ч}} + 64, \text{ кДж/кг}. \quad (16.2)$$

В той же час у [33] приводиться інша формула:

$$\Delta H_{\text{ч}}^P = 0,879 \cdot t_{\text{ч}} + 104,7, \text{ кДж/кг}. \quad (16.3)$$

Як бачимо, розбіжності між формулами (16.2) і (16.3) досить суттєві.

Спробуємо за допомогою даних, наведених у [34, 19], визначити тепловміст рідкого чавуну.

Дані по ентальпіях різних компонентів чавуну для різних температур запишемо у вигляді таблиці:

Таблиця 16.2 – Залежність ентальпій компонентів чавуну від температури

T, K	1500	1600	1700	1800	1900	2000
$\Delta H_{\text{Fe}}, \frac{\text{Дж}}{\text{г} - \text{ат}}$	45900	49269	54167	58311	77901	82297
$\Delta H_{\text{Mn}}, \frac{\text{Дж}}{\text{г} - \text{ат}}$	49311	68567	73171	77776	82380	86985
$\Delta H_{\text{Si}},$	30680	33446	86818	89413	91967	94520
$\Delta H_{\text{C}}, \frac{\text{Дж}}{\text{г} - \text{ат}}$	23282	25710	28163	30641	33153	35664

$$Si_{me}=[Si] \quad \Delta G^{\circ} = -119301 - 25,49T, \text{ Дж/г-ат}, \quad (16.4)$$

$$C_{cp}=[C] \quad \Delta G^{\circ} = 21348,6 - 41,86T, \text{ Дж/г-ат}, \quad (16.5)$$

$$Mn_{me}=[Mn] \quad \Delta G^{\circ} = -38,13T, \text{ Дж/г-ат}. \quad (16.6)$$

Цих даних достатньо, щоб розрахувати ентальпію рідкого чавуну при різних температурах і різних концентраціях домішок.

Оскільки чавун рідкий, всі компоненти (за будь-якої температури в межах $1200 \div 1700$ °C), крім вуглецю, беремо у рідкому стані. При цьому, якщо чистий компонент при заданій температурі, наприклад 1200 °C, знаходиться в твердому стані, то приймаємо, що він знаходиться у переохолодженому стані (переохолоджена рідина). Вуглець же завжди вважаємо твердим. Ентальпію чистої рідкої переохолодженої речовини знаходимо як суму ентальпії твердої речовини при заданій температурі і ентальпії плавлення. Це буде відповідати припущенню про те, що, по-перше, ентальпія плавлення не залежить від температури і, по-друге, що теплоємності твердої і рідкої фаз однакові.

Необхідно зробити зауваження відносно марганцю. Оскільки цей елемент за своїми властивостями близький до заліза (див. табл. 16.2), то його просто ототожнюємо з залізом, тобто не звертаємо на нього уваги. Тим більше, що його вміст невеликий – близько 1 % за масою.

Формула розрахунку ентальпії рідкого чавуну при температурі T , K буде мати вигляд:

$$\Delta H_y^0 = 0,001 \cdot [(\Delta H_{Fe,T}^0 + 15069) \cdot 0,1786 \cdot \%Fe + (\Delta H_{Si,T}^0 - 68609) \cdot 0,3571 \cdot \%Si + (\Delta H_{C,T}^0 + 21348,6) \cdot 0,8333 \cdot \%C], \quad \kappa \text{ Дж} / \kappa \text{ г} \quad (16.7)$$

причому, якщо при температурі T елемент рідкий, то ентальпія плавлення не враховується.

Результати розрахунку за формулою (16.7) представлені на рис. 16.1.

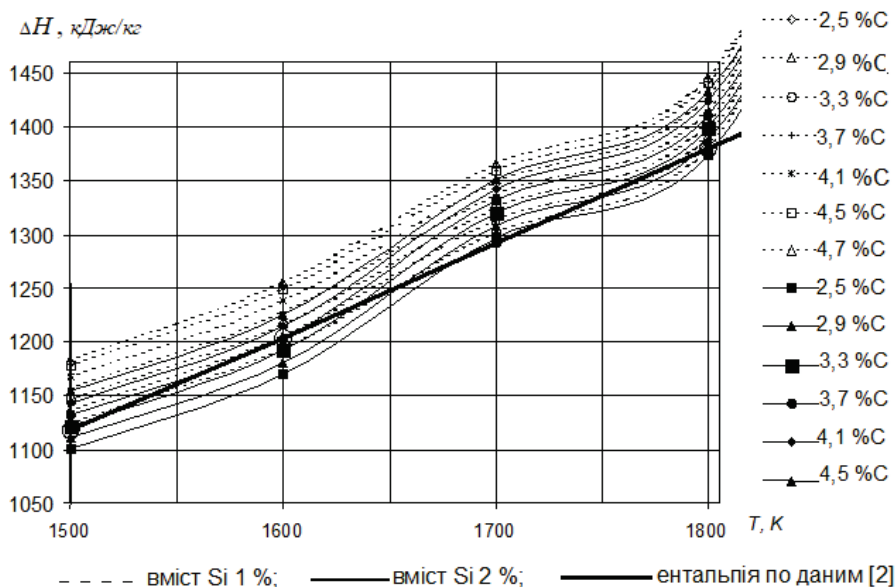


Рис. 16.1. Залежність ентальпії чавуну від температури та хімічного складу

Для порівняння з даними [32] знайдемо формулу для розрахунку ентальпії чавуну складу 4,22 %C, 1,48 %Si, 0,73 %Mn, 0,12 %P, 0,023 %S:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{чав},T}^0 &= A + BT \\ \begin{cases} 1186 = A + 1600B \\ 1521 = A + 2000B \end{cases} &\Rightarrow B = \frac{335}{400} = 0,8375 \\ \frac{335}{400} &= 0,8375 \\ A &= 1186 - 1600 \cdot 0,8375 = -154 \\ \Delta H_{\text{чав},T}^0 &= -154 + 0,8375T \\ \Delta H_{\text{чав},t}^0 &= 74,6 + 0,8375t \end{aligned}$$

$$\text{або приблизно: } \Delta H_{\text{чав},t}^0 = 0,84t + 75, \text{ кДж/кг.} \quad (16.8)$$

Аналізуючи залежність ентальпії рідкого чавуну від його хімічного складу (див. рис. 16.1), можна зробити висновок, що чим вище вміст вуглецю в чавуні, тим більше його ентальпія. Збільшення ж вмісту кремнію в рідкому чавуні, навпаки, зменшує його тепловміст.

Зміна вмісту вуглецю і кремнію для ваграночних чавунів в межах коливання цих величин, несуттєво впливає на їх тепловміст.

Як видно з рис. 16.2, одержана нами формула (16.8) значно ближче до даних [32] (рівняння (16.2)), ніж до даних [33] (рівняння (16.3)).

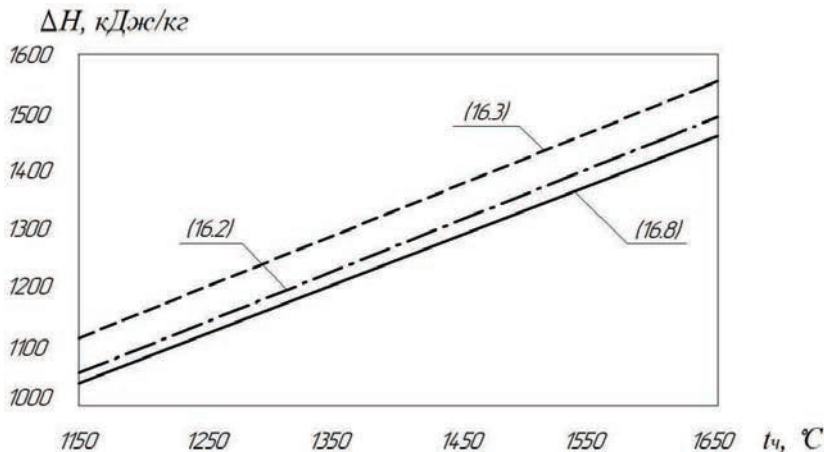


Рис. 16.2. Результати розрахунку ентальпії чавуну за формулами

Крім того, графічне визначення даних, вносить деяку похибку. Більш точно ентальпію чавуну $\Delta H_{\text{чав},t}^0$ можна визначити за даними [32], в яких наводяться цифрові значення $\Delta H_{\text{чав},t}^0 = f(t_{\text{чав}})$ для рідкого чавуну:

Таблиця 16.3 – Залежність ентальпії чавуну від температури за даними [32] (табличні значення)

$t_{\text{чав}}, ^\circ\text{C}$	1200	1255	1311	1368	1422	1477	1533	1588	1644	1700
$\Delta H_{\text{чав}}, \text{кДж/кг}$	1089	1143	1193	1235	1290	1340	1382	1428	1474	1528

Оскільки $\Delta H_{\text{чав}} = \int C_p \cdot dT + \text{const}$, а $C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T$ – при лінійній залежності $C_p = f(t)$, то залежність $\Delta H_{\text{чав},t}^0 = f(t_{\text{чав}})$ доцільно відшукувати у вигляді квадратики: $\Delta H_{\text{чав},t}^0 = A + B \cdot t + C \cdot t^2$.

Якщо мова йде про твердий чавун, то при $t = 0$ – $\Delta H_{\text{чав},t}^0 = 0$, $A = 0$.

У випадку рідкого металу параметр A відмінний від нуля і рівний сумі теплот плавлення чавуну, теплот перетворення структурних компонентів, теплот розчинення тощо.

Після обробки даних шляхом побудови композиційного плану для дев'яти точок за методикою, описаною в [35], як видно з таблиці 3, розрахункові значення добре узгоджуються з експериментальними при розрахунку за формулою:

$$\Delta H_{\text{чав},t}^0 = 0,87 \cdot t + 50, \text{ кДж/кг}. \quad (16.9)$$

Крім того, були також отримані формули залежності ентальпії рідкого чавуну від температури у вигляді багаточленів другого і третього порядку:

$$\Delta H_{\text{чав},t}^0 = -1,48 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 1,29 \cdot t - 248, \text{ кДж/кг}, \quad (16.10)$$

$$\Delta H_{\text{чав},t}^0 = -3,54 \cdot 10^{-8} \cdot t^3 + 2,87 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 1,08 \cdot t - 148, \text{ кДж/кг}. \quad (16.11)$$

Ці формули хоча й більш точні, але занадто громіздкі і складні. Для практичних же цілей зручніше користуватись формулою (16.9).

Таким чином, шляхом обробки надійних експериментальних даних отримано залежності ентальпії рідкого чавуну від температури; досліджено вплив вмісту вуглецю та кремнію в чавуні на його тепловміст.

17. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ЕНТАЛЬПІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ШЛАКІВ ВІД ЇХ ТЕМПЕРАТУРИ І ХІМІЧНОГО СКЛАДУ

Дослідженню ентальпії металургійних шлаків присвячено досить багато робіт як вітчизняних так і зарубіжних вчених. Але, незважаючи на вивченість цього питання, дані по ентальпіях шлаку різних літературних джерел суттєво відрізняються між собою (рис. 17.1).

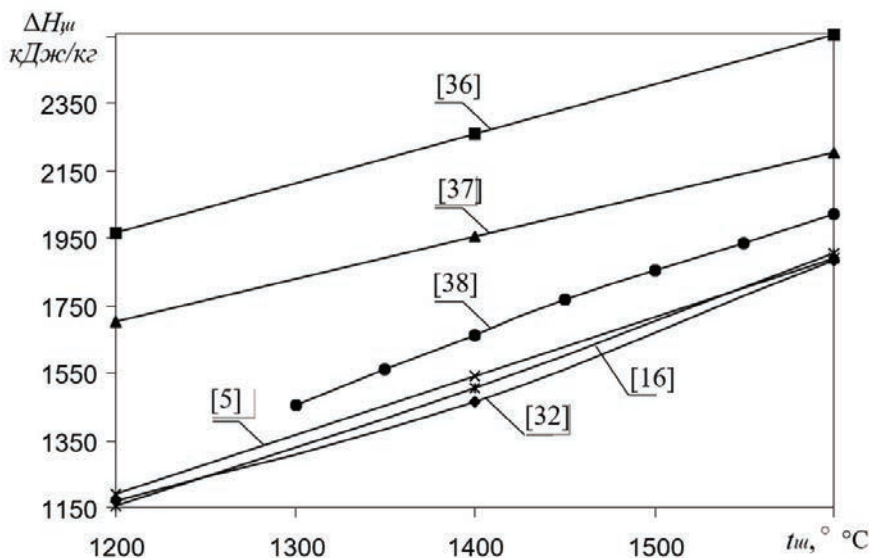


Рис. 17.1. Залежність ентальпії шлаку від температури за даними літературних джерел

Як видно з рисунка 17.1, дані по ентальпіях шлаку джерел [32], [5] і [16], близькі між собою, на відміну від решти даних.

Для отримання математичного описання залежності ентальпії шлаку від температури скористаємося експериментальними даними американських авторів [32], отриманими калориметричним методом (табл. 17.1, рис. 17.2). У цій роботі наведено дані щодо ентальпії основного мартенівського шлаку наступного хімічного складу, % за масою: $13,0 \div 20,3 \text{ SiO}_2$, $10,2 \div 24,3 \text{ FeO}$, $35,7 \div 49,1 \text{ CaO}$.

Таблиця 17.1 – Залежність ентальпії шлаку від температури за даними [32]

$t_u, ^\circ\text{C}$	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600
$\Delta H, \text{кДж/кг}$	0	146,4	313,8	502,1	711,3	920,5	1172	1485	1904

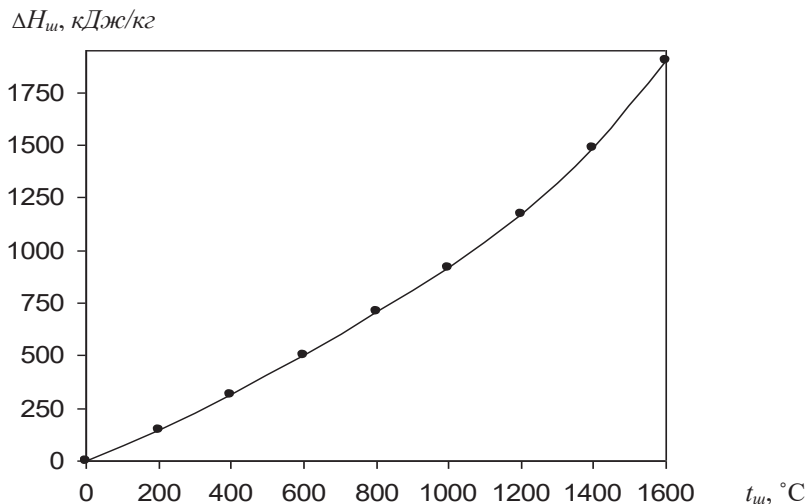


Рис. 17.2. Залежність ентальпії шлаку від температури за даними [32]

Використовуючи методику, викладену в роботі [35], залежність, що розглядається, можна подати у вигляді наступного многочлена:

$$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 \dots, \quad (17.1)$$

де x – кодовані значення температури шлаку, що визначаються за формулою:

$$x = (t_{ui} - t_{u0}) / \Delta t_u, \quad (17.2)$$

t_{ui} – значення температури шлаку в точці i , $^\circ\text{C}$;

t_{u0} – значення температури шлаку в центрі плану, $^\circ\text{C}$;

$\Delta t_{ш}$ – крок варіювання температури шлаку, °C.

Коефіцієнти a_0, a_1, a_2, a_3 рівняння (17.1) знаходимо за формулою:

$$a_i = y_i a'_i / c_i, \quad (17.3)$$

де y_i – вектор результатів дослідів в точці i ;

a'_i, c_i – відповідно, вектор і коефіцієнт, необхідні для визначення a_i , значення яких наведені в [35].

З урахуванням даних табл. 17.1, залежність $\Delta H_{ш} = f(t_{ш})$ відшукуємо у вигляді поліномів другого та третього степеня. З цією метою будемо план експерименту для дев'яти точок (табл. 17.2).

Таблиця 17.2 – План експерименту для визначення залежності $\Delta H_{ш} = f(t)$

№ досл.	$t_{ш},$ °C	x	$y_{\text{експ.}},$ $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$y_p,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ (рівн. 2-го порядку)	$\delta,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$\delta, \%$	$y_p,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ (рівн. 3-го порядку)	$\delta,$ $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$\delta, \%$
1	0	-4	0	23,027	-23,027	-	-10,398	10,398	-
2	200	-3	146,4	143,121	3,326	2,271	159,835	-13,388	9,142
3	400	-2	313,8	294,455	19,345	6,165	325,494	-11,694	3,727
4	600	-1	502,1	477,029	25,075	4,994	498,517	3,587	0,714
5	800	0	711,3	690,843	20,467	2,877	690,843	20,467	2,877
6	1000	1	920,5	935,897	-15,377	1,670	914,409	6,111	0,664
7	1200	2	1172	1212,191	-40,615	3,467	1181,152	-9,576	0,817
8	1400	3	1485	1519,725	-34,325	2,311	1503,011	-17,611	1,186
9	1600	4	1904	1858,499	45,301	2,380	1891,924	11,876	0,624

Після обробки даних отримано дві формули, за якими розрахунки добре узгоджуються з експериментальними даними:

$$\Delta H_{ш} = 0,523 \cdot t_{ш} + 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot t_{ш}^2, \quad \text{кДж/кг} \quad (17.4)$$

$$\Delta H_{ш} = 0,88 \cdot t_{ш} - 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot t_{ш}^2 + 2,4 \cdot 10^{-7} \cdot t_{ш}^3, \quad \text{кДж/кг} \quad (17.5)$$

Похибка розрахунку за формулою (17.4) 3,182 %; за формулою (17.5) – 2,025 % (розрахункові значення ентальпії шлаку першого досліді не враховувалися, як свідомо хибні). Як бачимо, формула (17.5) точніша порівняно з формулою (17.4). Однак для практичних цілей цілком можна користуватися формулою (17.4), як більш простішою.

Вплив окремих компонентів на ентальпію шлаку, за аналогією з ентальпією чавуну (див. попередню главу), досліджено на основі принципу адитивності [4].

Вихідні дані, необхідні для розрахунку запишемо у вигляді табл. 17.3:

Таблиця 17.3 – Термодинамічні властивості компонентів шлаку за даними [19].

Оксид	$-\Delta H_{\text{утв}}^0$ кДж/моль	S^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	T_n , K	L_n , кДж/моль	Коефіцієнти р-ння $C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$, Дж/(моль · K)		
					a	b	c
CaO _т	635,1	39,8	2860	75	41,86	20,26	-4,52
CaO _р	-	-	-	-	100	-	-
MgO _т	602,23	26,8	3075	77,5	45,47	5,01	-8,74
MgO _р	-	-	-	-	65	-	-
MnO _т	385,2	59,75	2058	54,4	46,52	8,12	-3,68
MnO _р	-	-	-	-	56,6	-	-
FeO _т	266,7	54,0	1641	31,4	38,81	20,10	-
FeO _р	-	-	-	-	60,7	-	-
SiO _{2, α}	880,1	42,12	856	0,63	46,98	34,33	-11,3
SiO _{2, β}	-	-	1883	8,54	60,33	8,12	-
SiO _{2, р}	-	-	-	-	84	-	-
Al ₂ O _{3, т}	1675,6	51,02	2300	109	109,36	18,37	-30,434
Al ₂ O _{3, р}	-	-	-	-	138	-	-

Ентальпію компонентів шлаку можна визначити за формулою (7.18).

Результати розрахунку за формулою (7.18) представлені в табл. 17.4.

Таблиця 17.4 – Залежність ентальпій компонентів шлаку від температури за формулою (7.18) для їх рідкого стану.

Оксид	Ентальпія рідких оксидів, кДж/моль, при температурах T, K								
	2298	2498	2698	2898	3098	3298	3498	3698	3898
FeO	149,57	161,71	173,85	185,99	198,13	-	-	-	-
MnO	165,64	176,96	188,28	199,60	210,92	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	226,08	239,08	252,08	265,08	278,08
CaO	-	-	-	266,65	286,65	306,65	326,65	346,65	-
SiO ₂	152,21	169,01	185,81	202,61	219,41	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	394,15	421,75	449,35	476,95	504,55	-	-	-

Щоб визначити ентальпію рідкого шлаку припускаємо, що всі компоненти знаходяться у рідкому стані.

За допомогою даних, представлених у табл. 17.4, знайдемо рівняння, які характеризують залежність ентальпії рідких оксидів від їх температури:

$$\Delta H_{\text{CaO}, T}^p = -23,15 + 0,1 \cdot T, \quad \text{кДж/моль} \quad (17.6)$$

$$\Delta H_{\text{MgO}, T}^p = 24,71 + 0,065 \cdot T, \quad \text{кДж/моль} \quad (17.7)$$

$$\Delta H_{\text{MnO}, T}^p = 35,5732 + 0,0566 \cdot T, \quad \text{кДж/моль} \quad (17.8)$$

$$\Delta H_{\text{FeO}, T}^p = 10,0814 + 0,0607 \cdot T, \quad \text{кДж/моль} \quad (17.9)$$

$$\Delta H_{\text{SiO}_2, T}^p = -40,822 + 0,084 \cdot T, \quad \text{кДж/моль} \quad (17.10)$$

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3, T}^p = 49,426 + 0,138 \cdot T, \quad \text{кДж/моль} \quad (17.11)$$

За принципом адитивності, ентальпія рідкого шлаку при заданій температурі буде рівна сумі ентальпій компонентів шлаку (для рідкого стану) та ентальпії змішування цих компонентів (ентальпії шлакоутворення).

Ентальпію шлакоутворення можна визначити, застосувавши для шлакового розплаву теорію субрегулярного розчину, згідно з якою $H^M = G^E$, а

останню величину – надлишкову мольну енергію Гібса, – можна визначити за формулою, представленою в гл. 9, формула (9.140):

$$G^E = \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k Q_{i,j} x_i x_j + \sum_{i=1}^4 Q_{i55} x_i x_5^2, \quad \kappa \text{Дж/моль} \quad (17.12)$$

де x_i, x_j, x_5 – мольні частки компонентів шлаку; Q_{ij}, Q_{i55} – коефіцієнти, пов’язані з енергією утворення відповідної квазімолекули, $\kappa \text{Дж/моль}$. В рівнянні (17.12) нумерація компонентів шлаку проводиться згідно з порядком їх розташування у ряді: FeO, MnO, MgO, CaO, SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeS... Для шести компонентного шлаку це рівняння набуває вигляду:

$$G^E = -10x_1x_4 - 20x_1x_5 + 60x_1x_5^2 - 20x_1x_7 - 115x_2x_5 + 138x_2x_5^2 - 50x_2x_7 - \\ - 180x_3x_5 + 195x_3x_5^2 - 80x_3x_7 - 290x_4x_5 + 260x_4x_5^2 - 127x_4x_7 - 18x_5x_7, \quad \kappa \text{Дж/моль} \quad (17.13)$$

Цих даних достатньо, щоб розрахувати ентальпію шлаку при різних температурах і різних концентраціях компонентів. Слід зауважити, що для практичних розрахунків зручніше користуватись одиницями вимірювання не $\kappa \text{Дж/моль}$, а $\kappa \text{Дж/кг}$. Щоб перевести ентальпію змішування у вищезазначену розмірність, необхідно знати масу одного моля шлаку. Цю величину знаходимо за формулою:

$$g_{ш} = \sum x_i M_i, \quad \text{г/моль} \quad (17.14)$$

де M_i – відносна молекулярна маса i -го компоненту шлаку, г/моль .

Враховуючи рівняння (17.6)-(17.11) та (17.13)-(17.14), формула для розрахунку ентальпії шлаку при температурі T , K і різних концентраціях домішок буде мати вигляд:

$$\Delta H_{ш} = \left[(\Delta H_{CaO} \cdot \frac{\%CaO}{56} + \Delta H_{MgO} \cdot \frac{\%MgO}{40} + \Delta H_{MnO} \cdot \frac{\%MnO}{71} + \Delta H_{FeO} \cdot \frac{\%FeO}{72} + \right. \\ \left. + \Delta H_{Al_2O_3} \cdot \frac{\%Al_2O_3}{102} + \Delta H_{SiO_2} \cdot \frac{\%SiO_2}{60}) \cdot 0,01 + \frac{G^E}{g_{ш}} \right] \cdot 1000, \text{ кДж/кг} \quad (17.15)$$

Для оцінки адекватності залежності (17.15) виконаємо розрахунок ентальпії вагранкового шлаку наступного хімічного складу: 41,08% SiO₂, 10,2% Al₂O₃, 35,75% CaO, 2,86% MnO, 0,26% MgO, 9,85% FeO. Результати розрахунку за формулою (17.15) представлені у табл. 2.12. У цій же таблиці представлені значення ентальпії мартенівського шлаку за експериментальними даними [32].

Таблиця 17.5 – Порівняння значень ентальпії вагранкового шлаку, розрахованих за формулою (17.15), з експериментальними даними [32]

$t_{ш}, ^\circ\text{C}$		1000	1200	1400	1600
$\Delta H_{ш}^{расч.}, \text{кДж/кг}$		949,0	1241,0	1533,6	1826,0
$\Delta H_{ш}^{эксп.}, \text{кДж/кг}$		920,5	1171,6	1500,4	1903,8
Різниця	кДж/кг	28,5	69,4	33,2	77,8
	%	3,1	5,9	2,2	4,0

Як видно з табл. 17.5 значення ентальпії вагранкового шлаку, розраховані за формулою (17.15), задовільно узгоджуються з експериментальними даними [32]. З того, що ентальпія ваграночного шлаку практично така сама, як і ентальпія основного мартенівського шлаку, можна дійти невтішного висновку, що хімічний склад металургійних шлаків несуттєво впливає на їх ентальпію.

Таким чином, шляхом обробки надійних експериментальних даних отримано залежності ентальпії металургійних шлаків від температури; теоретично виведено адекватну математичну модель залежності ентальпії рідкого шлаку від його температури та хімічного складу; запропонований принципово новий підхід до розрахунку ентальпії рідкого шлаку може бути використаний щодо теплофізичних властивостей інших аналогічних систем.

18. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ РАФІНУЮЧИХ ПРЕПАРАТІВ НА ІНТЕНСИВНІСТЬ ПРОЦЕСУ РАФІНУВАННЯ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

Алюмінієві сплави широко використовуються в промисловості. Оскільки, при плавці алюмінієвих сплавів для очищення розплаву від включень і газів проводять рафінування, дослідження, спрямовані на удосконалення цих процесів є актуальними. Аналіз термодинамічних характеристик хімічних реакцій, що протікають під час рафінування дозволяє вирішувати задачі впливу зовнішніх факторів на інтенсивність процесу, розробляти рекомендації по спрямуванню процесу в необхідному напрямку.

Дослідити вплив хімічного складу рафінуючих препаратів на інтенсивність процесу рафінування алюмінієвих сплавів можна застосувавши до термодинамічної системи принцип адитивності. Згідно з цим принципом будь-яка екстенсивна характеристика системи, наприклад ентальпія, буде визначатись з урахуванням аналогічних характеристик компонентів системи та їх кількості.

Для прикладу розглянемо процес рафінування алюмінієвих сплавів за допомогою флюсу, який складається з двох компонентів: хлористого цинку $ZnCl_2$ і хлористого марганцю $MnCl_2$. Причому процентне співвідношення цих компонентів у суміші може змінюватись.

Ентальпія процесу рафінування алюмінієвих сплавів згідно з реакціями $3ZnCl_2 + 2Al = 2AlCl_3 + 3Zn$, $3MnCl_2 + 2Al = 2AlCl_3 + 3Mn$ з урахуванням кількості кожного з компонентів рафінуючого препарату:

$$\Delta H_{сум} = \sum \Delta H_i \cdot X_i, \text{ Дж/моль}, \quad (18.1)$$

де ΔH_i – ентальпія процесу рафінування i -го компонента рафінуючого флюсу; X_i – мольна частка i -го компонента рафінуючого флюсу.

Тоді, для двокомпонентного рафінуючого препарату:

$$\Delta H_{\text{сум}} = \Delta H_{\text{ZnCl}_2} \cdot X_{\text{ZnCl}_2} + \Delta H_{\text{MnCl}_2} \cdot X_{\text{MnCl}_2}, \text{ Дж/моль}, \quad (18.2)$$

де, відповідно, ΔH_{ZnCl_2} , ΔH_{MnCl_2} – ентальпії процесів рафінування алюмінію хлористим цинком і хлористим марганцем; X_{ZnCl_2} , X_{MnCl_2} – їх мольні частки.

Аналогічно розраховують ентропію ΔS , вільну енергію Гібса ΔG , логарифм константи рівноваги $\ln K_p$ вказаного процесу. Розрахунок здійснюємо для різних співвідношень компонентів рафінуючого флюсу в інтервалі температур 298...1198 К скориставшись довідковими даними термодинамічних властивостей реагентів (додаток 1). Методика розрахунку описана в главах 7 і 8. Результати розрахунку представлено на рис. 17.1 – 17.4.

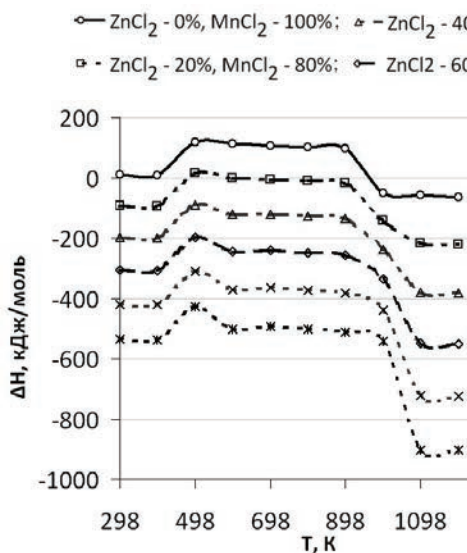


Рис. 18.1. Графік залежності ентальпії процесу від температури

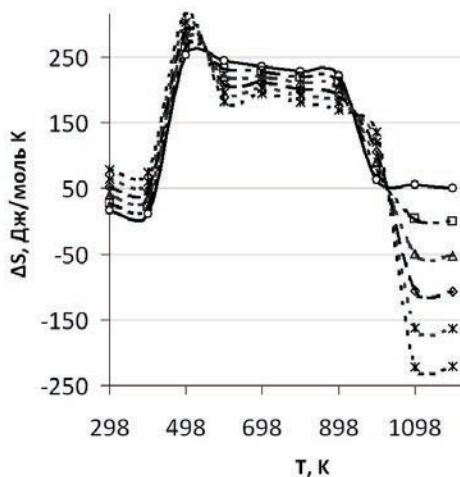


Рис. 18.2. Графік залежності ентропії процесу від температури

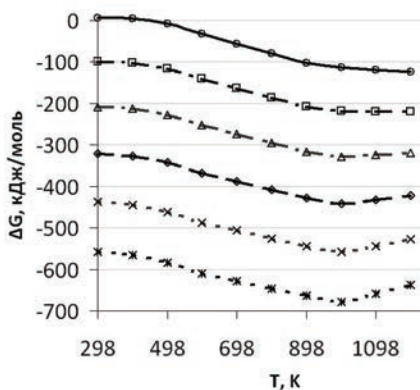


Рис. 18.3. Графік залежності енергії Гібса процесу від температури

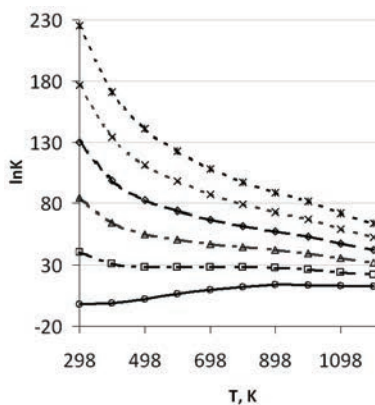


Рис. 18.4. Графік залежності логарифму K_p процесу від температури

З графіка залежності $\Delta H = f(T)$ (рис. 18.1) видно, що реакція екзотермічна, про що свідчать від'ємні значення ентальпії. Характер залежності ентропії (рис. 18.2) в цілому такий же, як і у ентальпії. Виходячи з першого слідства з принципу Потилицина–Ле-Шалельє–Брауна підвищення температури буде гальмувати протікання даної реакції. Отже рафінування необхідно проводити при відносно невисокій температурі металу. Вільна енергія Гібса від'ємна на всьому температурному інтервалі, спадаюча функція з мінімальним значенням при температурі 1005 К (732 °С). Збільшення вмісту хлористого цинку в суміші сприяє зменшенню значення вільної енергії Гібса (рис. 18.3). Отже, чим більший вміст хлористого цинку в рафінуючому препараті, тим інтенсивніше буде протікати процес рафінування. Це також підтверджується більшими значеннями логарифму константи рівноваги (рис. 18.4). З другого слідства з принципу Потилицина–Ле-Шалельє–Брауна слідує, що при зменшенні тиску в системі повинен проходити процес, який супроводжується збільшенням кількості газоподібних молекул і навпаки. Оскільки, згідно з реакціями відбувається збільшення кількості газоподібних молекул, а саме AlCl_3 , то для інтенсифікації даного процесу необхідно зменшувати тиск і рафінування доцільно поєднувати з вакуумуванням.

Таким чином, змінюючи хімічний склад рафінуючих препаратів в суміші можна регулювати інтенсивність процесу рафінування: при підвищенні вмісту ZnCl_2 , інтенсивність процесу рафінування збільшується, при підвищенні вмісту MnCl_2 , інтенсивність процесу рафінування зменшується.

Описана методика дозволяє отримувати аналогічні співвідношення для довільної кількості компонентів рафінуючого флюсу.

19. ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ЗАСТОСУВАННЯ ГАЗИФІКУЮЧИХ АГЕНТІВ В ГАЗОГЕНЕРАТОРНОМУ ПРОЦЕСІ

Загальносвітова тенденція зростання вартості паливно-енергетичних ресурсів спонукає до пошуку більш дешевих альтернативних енергоносіїв. Актуальним є отримання енергії шляхом газифікації твердого палива місцевого походження.

Основними реакціями газогенераторного процесу є реакції газифікації вуглецю, що міститься в твердому паливі (вугілля, кокс) за допомогою газифікуючих агентів.

В якості газифікуючих агентів зазвичай використовують кисень (19.1), водяну пару (19.2), вуглекислий газ (19.3) та їх суміші:



Для вирішення задач прогнозування і оптимізації газогенераторного процесу на основі дослідження взаємозв'язку між його параметрами а також розрахунку матеріального і теплового балансів газогенератора важливим є розрахунок термодинамічних характеристик вказаних реакцій. З цією метою на кафедрі матеріалознавства та ливарного виробництва ЦНТУ розроблена комп'ютерна програма REAGENT [22]. Методика розрахунку описана в главі 8. Результати розрахунку термодинамічних характеристик хімічних реакцій (19.1) – (19.3) представлені на рис. 19.1 – 19.4.

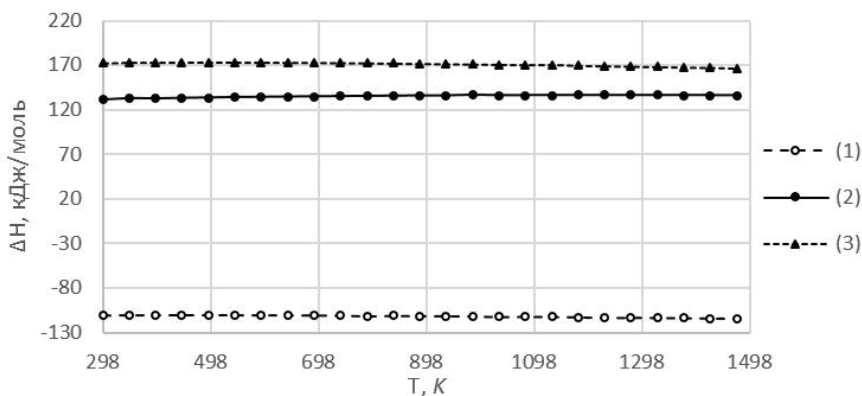


Рис. 19.1. Графіки залежності ентальпії реакцій (19.1) – (19.3) від температури

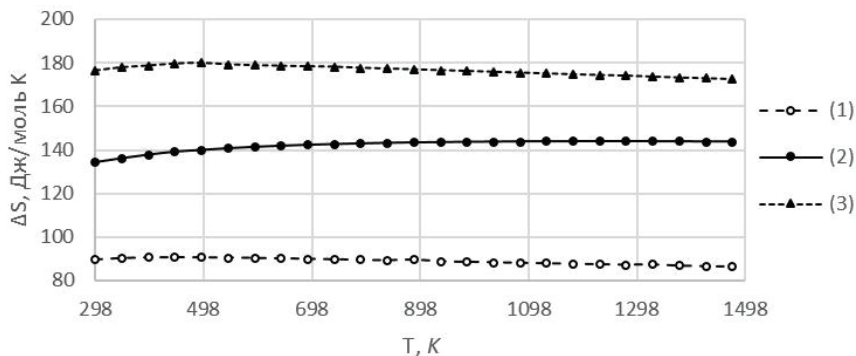


Рис. 19.2. Графіки залежності ентропії реакцій (19.1) – (19.3) від температури

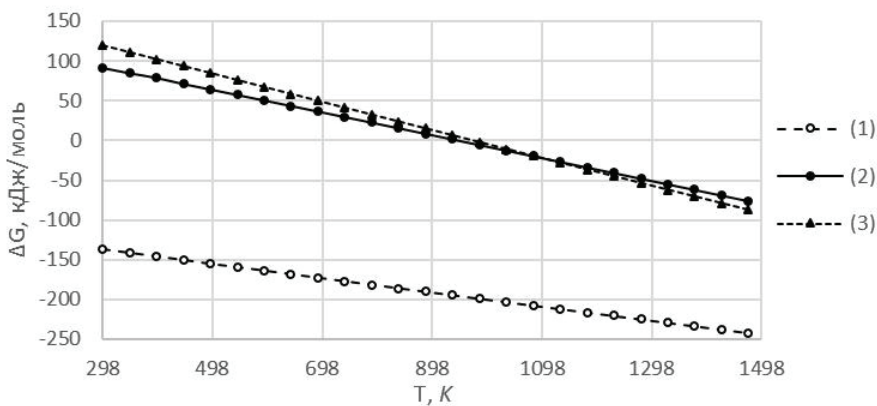


Рис. 19.3. Графіки залежності вільної енергії Гібса реакцій (19.1) – (19.3) від температури

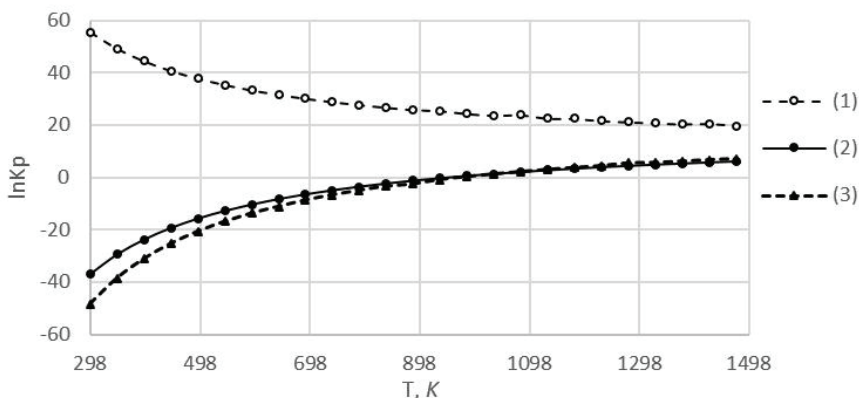


Рис. 19.4. Графіки залежності логарифма константи рівноваги (19.1) – (19.3) від температури

За результатами розрахунку можна зробити наступні висновки:

З рис. 19.1 видно, що реакція (19.1) екзотермічна (протікає з виділенням теплоти), а реакції (19.2) – (19.3) ендотермічні (протікають з поглинанням теплоти) на всьому температурному інтервалі, про що свідчать додатні значення ентальпії. Характер залежності ентропії (рис. 19.2) в цілому такий же, як і у ентальпії.

З графіків залежності вільної енергії Гібса (рис. 19.3) видно, що для реакції (19.1) $\Delta G < 0$ на всьому температурному інтервалі. Що стосується реакцій (19.2) – (19.3), то при $T < 948$ К, $\Delta G > 0$ – реакція протікає в зворотному напрямку. При $T = 948$ К, $\Delta G = 0$ – настає рівновага. При $T > 948$ К, $\Delta G < 0$, і реакція йде в прямому, бажаному нам напрямку. Отже, для спрямування даних реакції в бажаному напрямку необхідно підтримувати температуру вище 948 К. Це також узгоджується із слідством з принципу Потиліцина-Ле-Шательє-Брауна – підвищення температури стимулює протікання ендотермічних процесів.

Логарифм константи рівноваги (рис. 19.4) для реакцій (19.2) – (19.3) є зростаючою функцією, проходячи через нуль при температурі 948 К, що також вказує на оборотність цих процесів.

Згідно із другим слідством з принципу Потилицина-Ле-Шательє-Брауна зменшення тиску призводить до зміщення рівноваги в бік збільшення кількості газоподібних молекул, тобто в бажаному нам напрямку. Зважаючи на цю обставину газогенератори на тягових пристроях і димососах працюють краще за пристрої нагнітання дуття (повітрорудки, вентилятори).

Третє слідство з принципу Потилицина-Ле-Шательє-Брауна вказує на те, що зміщення рівноваги в бажаному напрямку досягається шляхом підвищення активної концентрації початкових реагентів. Це можливо при збільшенні площі реакційної поверхні шляхом подрібнення кусків палива.

Оскільки реакція газифікації вуглецю за допомогою кисню (19.1) є екзотермічною, то виділену при цьому теплоту доцільно використовувати для проведення ендотермічних процесів (19.2) – (19.3). Тобто, одночасно з киснем в дутті доцільно використовувати водяну пару та вуглекислий газ у кількості, необхідній для поглинання виділеної за реакцією (19.1) теплоти. Цю кількість можна визначити склавши матеріальний і тепловий баланси газогенераторного процесу.

20. ВИКОРИСТАННЯ ГЕНЕРАТОРНОГО ГАЗУ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ

В останній час як в Україні так і в усьому світі спостерігається постійне зростання дефіциту металовмісної сировини. Особливо гостро проблема нестачі металу відчувається в ливарному виробництві. Оскільки процеси отримання металів є енергоємними, дослідження спрямовані на підвищення енергоефективності цих процесів є актуальними.

Процес відновлення металів схематично можна представити реакцією:



де MeO – оксид металу; B – відновлювач; Me – метал; BO – оксид відновлювача.

В якості відновлювачів можуть використовуватись метали (металотермія), вуглець (пряме відновлення), гази CO , H_2 (непряме відновлення).

Оскільки основними продуктами газогенераторного процесу є CO і H_2 , генераторний газ доцільно використовувати для відновлення оксидів металів:



Згідно з правилом фаз Гібса число термодинамічних ступенів свободи процесу $c = k + n - f = 3 + 2 - 3 = 2$. Оскільки процеси відновлення здійснюються переважно при сталому тиску то у попередньому виразі $n = 1$ і $c = 1$. Це означає, що для визначення системи необхідно вказати лише один параметр – температуру. Тоді константа рівноваги буде функцією температури: $K_p = f(T)$.

Оскільки $K_p = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}$, а $p_{\text{CO}} = f(p_{\text{CO}_2})$, то можна розрахувавши K_p для різних температур, визначити хімічний склад газової фази для цих температур.

Для прикладу розглянемо процес відновлення оксиду заліза за реакцією:



Константу рівноваги можна виразити також через концентрації реагентів в газовій фазі $K_p = \% \text{CO}_2 / \% \text{CO}$. Оскільки $\% \text{CO} + \% \text{CO}_2 = 100\%$, то $K_p = (1 - p_{\text{CO}}) / p_{\text{CO}} = (100\% - \% \text{CO}) / \% \text{CO}$, звідки $\% \text{CO} = 100 / (K_p + 1)$.

Розрахунки термодинамічних характеристик хімічної реакції (20.3) виконуємо в інтервалі температур 298...1698 K за допомогою комп'ютерної програми Reagent за методикою, описаною в главі 8. Результати розрахунку представлено в табл. 20.1 і на рис.20.1.

Таблиця 20.1 – Результати розрахунку термодинамічних характеристик хімічної реакції $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$

T, K	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/моль K	$\Delta G,$ кДж/моль	$\ln K_p$	K_p	%CO	%CO ₂
298,00	-13,95	-13,20	-10,70	4,64	103,54	0,96	99,04
396,00	-14,85	-15,67	-8,65	2,63	13,83	6,74	93,26
494,00	-15,41	-16,94	-7,42	1,72	5,56	15,25	84,75
543,00	-15,60	-17,30	-6,20	1,37	3,95	20,20	79,80
641,00	-15,81	-17,66	-4,49	0,84	2,32	30,11	69,89
739,00	-15,83	-17,69	-2,75	0,45	1,57	38,98	61,02
837,00	-15,68	-17,51	-1,26	0,15	1,16	46,33	53,67
935,00	-15,37	-17,16	0,67	-0,09	0,92	52,17	47,83
1033,00	-14,91	-16,69	2,33	-0,27	0,76	56,76	43,24
1131,00	-12,87	-14,73	3,79	-0,40	0,67	59,94	40,06
1226,00	-12,14	-14,10	5,15	-0,51	0,60	62,39	37,61
1318,00	-12,74	-14,58	6,47	-0,59	0,55	64,36	35,64
1410,00	-13,36	-15,32	7,84	-0,67	0,51	66,11	33,89
1502,00	-14,00	-15,47	9,24	-0,74	0,48	67,70	32,30
1594,00	-14,65	-15,89	10,68	-0,81	0,45	69,13	30,87
1641,00	-14,99	-16,10	11,43	-0,84	0,43	69,80	30,20
1674,00	-46,26	-35,16	12,59	-0,91	0,40	71,20	28,80

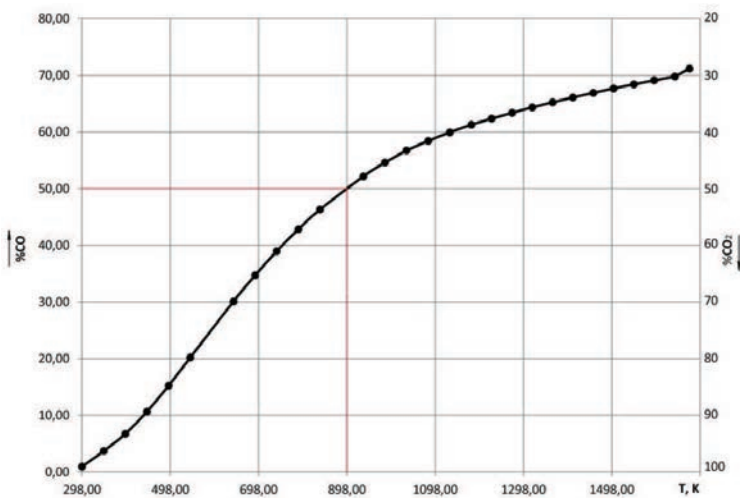


Рис. 20.1. Графік залежності рівноважного хімічного складу газової фази реакції $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ від температури

З результатів розрахунку (див. табл. 20.1) видно, що ентальпія ΔH від'ємна на всьому температурному інтервалі. Це означає, що реакція екзотермічна, протікає з виділенням теплоти. Виходячи з першого слідства з принципу Потилицина–Ле-Шалельє–Брауна підвищення температури буде гальмувати протікання даної реакції зміщуючи рівновагу вліво. З графіку залежності (див. рис. 20.1) видно, що в інтервалі температур 298...898 K в газовій фазі переважає CO_2 – реакція протікає вправо, в бажаному напрямку; при температурі 898 K – рівновага; при температурі вище 898 K в газовій фазі переважає CO – реакція протікає вліво в зворотному напрямку. Отже, для протікання реакції відновлення оксиду заліза в бажаному напрямку необхідно здійснювати процес в інтервалі температур 298...898 K.

Згідно з другим слідством з принципу Потилицина–Ле-Шалельє–Брауна зміна тиску на зміщення рівноваги даної реакції практично не впливає, оскільки кількість газоподібних молекул не змінюється.

Виходячи з третього слідства з принципу Потилицина–Ле-Шалельс–Брауна зміщенню рівноваги в бажаному напрямку буде сприяти підвищення активної концентрації початкових речовин. Це можливо досягти збільшенням площі реакційної поверхні шляхом подрібнення оксиду заліза.

Аналіз результатів термодинамічних розрахунків підтвердив доцільність використання генераторного газу для відновлення оксидів. Розроблена комп'ютерна програма дозволяє розраховувати термодинамічні характеристики металургійних реакцій при різних температурах та розробляти рекомендації по інтенсифікації відновлювальних процесів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Беляев Н.М. Основы теплопередачи: Учебник для студентов университетов и вузов. – Киев: Вища школа, 1989. – 343 с.
2. Вукалович М.П., Новиков И.И. Термодинамика: Учебное пособие для вузов – М.: Машиностроение, 1972 – 672 с.
3. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник для студентов металлургических специальностей вузов. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
4. Конончук С.В., Сабірязнов Т.Г. Дослідження залежності ентальпії рідкого чавуну від його температури і хімічного складу // Збірник наукових праць Кіровоградського національного технічного університету. – В.14. – Кіровоград: КНТУ, 2004. – С. 195-200.
5. Нащокин В.В. Техническая термодинамика и теплопередача: Учебное пособие для неэнергетических специальностей вузов. – М.: Высшая школа, 1975. – 496 с.
6. Сабирязнов Т.Г. Термодинамика металлургических реакций: Учебное пособие для студентов специальности «Машины и технология литейного производства». – Киев: УМК ВО, 1990. – 56 с.
7. Теплотехника: Учебник для студентов технических вузов легкой промышленности / А.Н. Алабовский, С.М. Константинов, И.А. Недужий. Под ред. С.М. Константинова. – К.: Вища школа, 1986. – 255 с.
8. Теплотехника: Учебник для студентов вузов / Под общ. ред. В.И. Крутова. – М.: Машиностроение, 1986. – 432 с.
9. Юдаев Б.Н. Теплопередача: Учебник для студентов машиностроительных специальностей вузов. – М.: Высшая школа, 1973. – 360 с.
10. Базаров И.П. Термодинамика: Учебное пособие для студентов университетов. – М.: Высшая школа, 1976. – 447 с.
11. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика: Учебное пособие для студентов химических специальностей вузов. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
12. Киреев В.А. Курс физической химии: Учебник для студентов химических специальностей вузов. – М.: Химия, 1975. – 776 с.

13. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск: Металлургиздат, 1955. – 163 с.
14. Г. Льюис, М. Рендалл. Химическая термодинамика: Учебное пособие для университетов. / Перевод с англ. А.Н. Лукницкого. Под ред. П.А. Ребиндера. – Л.: ОНТИ – Химтеорет, 1936. – 532 с.
15. Матвеев А.И. Молекулярная физика: Учебник для студентов физических специальностей вузов. – М.: Высшая школа, 1987. – 360 с.
16. Меджибожський М.Я., Харлашин П.С. Основи термодинаміки і кінетики сталеплавильних процесів: Підручник. – К.: Вища школа, 1993. – 327 с.
17. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / А.Н.Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное пособие в 4-х томах / Гуревич Л.В. и др. – М.: Наука: 1978.
19. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / У.Д.Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др. Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
20. Сабирзянов Т.Г. К термодинамике расплавов FeO-CaO-SiO_2 // ЖФХ. – 1986. – Т.60. – В.10. – С. 2574 – 2577.
21. Сабирзянов Т.Г. К расчету равновесного распределения серы между металлом и шлаком. // Изв. высш. уч. заведений. Черная металлургия. – 1989. – № 5. – С. 1 – 4.
- 22.С.В. Конончук, В.І. Кравченко, В.В. Клименко та ін. Програма розрахунку термодинамічних характеристик реакцій газогенераторного процесу // Збірник тез доповідей Міжнар. наук.-практ. конф. “Проблеми енергоефективності та автоматизації в промисловості та сільському господарстві”. - Кіровоград: КНТУ, 2015. – С. 47-50.
- 23.Сабирзянов Т.Г. Печі ливарних цехів: Навчальний посібник для студентів-ливарників вищих навчальних закладів III–IV рівнів акредитації. – Кіровоград: КНТУ, 2007. – 182 с.

24. 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.
25. Конончук, С. В. Термодинамічні дослідження металургійних процесів : метод. вказ. до виконання лаб. робіт з курсу «Фізико-хімічні основи ливарного виробництва» : для студ.-ливарників спец. 131 “Прикладна механіка”, 133 “Галузеве машинобудування” / С. В. Конончук, О. В. Скрипник. - Кропивницький : ЦНТУ, 2020. – 44 с.
26. С.В. Конончук, Т.Г. Сабірзянов. Дослідження реакції горіння вуглецю коксу у вагранці // Збірник наукових праць КНТУ: Техніка в сільськогосподарському виробництві, галузеве машинобудування, автоматизація. – Кіровоград: КНТУ, 2005. – В. 16. – С. 86 – 91.
27. Т.Г. Сабірзянов, С.В. Конончук. Метод розрахунку горіння коксу у вагранці // Наукові записки. – Вип. 4. – Кіровоград: КДТУ, 2003. – С. 158 – 168.
28. Мариенбах Л.М., Шапиро А.М. Механизация и автоматизация процессов плавки чугуна в вагранке. – М.: Машиностроение, 1968. – 104 с.
29. Долотов Г.П., Кондаков Е.А. Литейные печи и сушила. – М.: Машиностроение, 1990. – 304 с.
30. Справочник по чугунному литью. 3-е изд. пер. и доп. / Под ред. д.т.н., проф. Н.Г. Гиршовича. – Л.: Машиностроение, 1978. – 758 с.
31. Чугун: Справочное издание / Под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. М.: Металлургия, 1991. – 576 с.
32. Производство стали в основной мартеновской печи. – 2-ое изд. / Пер. с англ. В.К.Половко, В.В.Ховрина, под ред. М.Н.Королева. – М.: Металлургиздат, 1959. – 709 с.
33. Минаев А.Н., Шипилин Б.М. Литейные печи и сушила. – М.: Машгиз, 1959. – 472 с.

34. Термохимия сталеплавильных процессов. / Д. Эллиот, М. Глейвер, В. Рамакришна. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
35. Рафалес-Ламарка Э.Э., Николаев В.Г. Некоторые методы планирования и математического анализа биологических экспериментов. – К.: Наукова думка, 1971. – 119 с.
36. Сабірзянов Т.Г. Теплотехніка ливарних процесів [Навчальний посібник для студентів-ливарників] / Т.Г. Сабірзянов, В.М. Кропівний. – Кіровоград: КНТУ, 2005. – 402с.
37. Ойкс Г.Н., Иоффе Х.М. Производство стали. – М.: Металлургия, 1975. – 480 с.
38. Жидкие металлы и шлаки: Справочник / Андронов В.Н., Чекин Б.В., Нестеренко С.В. – М.: Металлургия, 1977. – 128 с.
39. Сабірзянов Т.Г. Сучасний стан термодинаміки металургійних розплавів та її практичне використання // Наукові праці Кіровоградського державного технічного університету. – 1999. – В.5. – С. 221-224.
40. Конончук С.В. Принципи побудови математичної моделі ваграночного процесу / С.В. Конончук, Т.Г. Сабірзянов // Загальнодержавний міжвідомчий науково-технічний збірник: Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин. – Кіровоград: КДТУ, 2003. – В. 33. – С. 255 – 263.
41. Конончук С.В. Исследование зависимости энтальпии ваграночных шлаков от их температуры и химического состава / С.В. Конончук, Т.Г. Сабирзянов // Процессы литья. – Киев: ФТИМС, 2005. – № 2. – С. 20 – 25.
42. Конончук С.В. Дослідження залежності ентальпії рідкого чавуну від його температури і хімічного складу / С.В. Конончук // Наука виробництву – 2004: Збірник наукових праць за матеріалами доповідей XXXVIII наукової конференції студентів, магістрантів та аспірантів, присвяченої до Дня науки 22 квітня 2004 р. – Кіровоград: КНТУ, 2004. – С. 197 – 200.
43. Конончук С.В. Компьютерные технологии и повышение экономики ваграночного процесса / С.В. Конончук, Т.Г. Сабирзянов // Тезисы докладов VIII международной конференции: Пути повышения качества и

- экономичности литейных процессов. 9 – 11 сентября 2004 г. – Одесса: ОНПУ, 2004. – С. 41 – 42.
44. Конончук С.В. Усовершенствование работы коксовой вагранки на основании исследования взаимосвязей между основными параметрами ваграночного процесса / С.В. Конончук // Тезисы докладов международной выставки-конференции «Литье-2007». 28 – 30 марта 2007 г. – Запорожье: ЗТТП, 2007. – С. 96-97.
45. Конончук С.В. Основные параметры ваграночного процесса, влияющие на горение кокса в вагранке / С.В. Конончук, Т.Г. Сабирзянов, // Тезисы докладов I международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве». 7 – 11 сентября 2008 г. – Краматорск: ДГМА, 2008. – С. 41-42.
46. Конончук С.В. Способ повышения эффективности горения кокса в вагранке / С.В. Конончук, Т.Г. Сабирзянов, А.В. Скрипник // Тезисы докладов Международной выставки-конференции «Литье-2009». 28 – 30 марта 2009 г. – Запорожье: ЗТТП, 2009. – С. 76-77.
47. Твердопаливна вагранка: Патент на винахід UA 74082 C2 МПК 7 F27B1/10, C21B11/02 // С.В. Конончук, Т.Г. Сабірзянов, В.М. Кропівний. – № 2004021123; заявлено 17.02.2004; Опубл. 17.10.2005. Бюл. 10.
48. Конончук С.В. Влияние температуры дутья и содержания в нем кислорода на полноту горения кокса в вагранке / С.В. Конончук // Материалы Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейной индустрии», г. Киев: ФТИМС, 2010 г. – С. 126-127.
49. Конончук С.В. Исследование ваграночного процесса в условиях литейного цеха ПАТ «Красная Звезда» / С.В. Конончук // Материалы Международной научно-практической конференции «Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология», г. Киев: ФТИМС, 2011 г. – С. 126-127.

50. Конончук С.В. Особенности плавки чугуна в твердотопливной вагранке / С.В. Конончук, Т.Г. Сабирзянов // Материалы II Международной научно-практической конференции «Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология», г. Киев: ФТИМС, 2012 г. – С. 162-164.
51. Конончук С.В. Особенности плавки чугуна в твердотопливной вагранке / С.В. Конончук, Т.Г. Сабирзянов // Процессы литья. – Киев: ФТИМС, 2013. – № 1. – С. 20 – 25.
52. Конончук С.В. Улучшение работы коксовой вагранки на основе исследования взаимосвязи между параметрами ваграночного процесса / С.В. Конончук, Т.Г. Сабирзянов // Металлургия машиностроения, 2013. – № 1. – С. 5-7.
53. Конончук С.В. Теплосодержание колошниковых газов при плавке чугуна в вагранке / С.В. Конончук, Т.Г. Сабирзянов, // Тезисы докладов II международной научно-технической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве». 7 – 11 сентября 2009 г. – Краматорск: ДГМА, 2009. – С. 120-121.
54. Конончук С.В. Особенности плавки чугуна в коксовой вагранке при использовании подогретого и обогащенного кислородом дутья / С.В. Конончук, Т.Г. Сабирзянов, В.В. Пукалов // Литво. Металургія. 2014: Матеріали Ювілейної Х Міжнар. наук.- практ. конф. (24-26 травня 2014 р., м. Запоріжжя). – Запоріжжя: ЗТПП, 2014. – С. 104-107.
55. Конончук С.В., Пукалов В.В. Лабораторна установка для дослідження термодинамічних характеристик безкисневого газогенераторного процесу // Литво. Металургія. 2015: Матеріали XI Міжнар. наук.- практ. конф (26-28 травня 2015 р., м. Запоріжжя). – Запоріжжя: ЗТПП, 2015. – С. 133-135.
56. Конончук С.В. Використання генераторного газу для відновлення оксидів / С.В. Конончук, В.В. Пукалов, О.В. Скрипник // Литво. Металургія. 2016: Матеріали XII Міжнар. наук.- практ. конф (24-26 травня 2016 р., м. Запоріжжя). – Запоріжжя: ЗТПП, 2016. – С. 124-127.

57. Конончук С.В., Пукалов В.В. Дослідження термодинамічних характеристик процесу рафінування алюмінієвих сплавів хлористим цинком // Литво. Металургія. 2017: Матеріали XIII Міжнар. наук.-практ. конф. (23-25 травня 2017 р., м. Запоріжжя). – Запоріжжя: ЗТПП, 2017. – С. 137-139.
58. Конончук С.В., Пукалов В.В. Шляхи підвищення ефективності горіння коксу в вагранці // Литво. Металургія. 2018: Матеріали XIV Міжнар. наук.-практ. конф. (22-24 травня 2018 р., м. Запоріжжя). – Запоріжжя: ЗТПП, 2018. – С. 117 – 118.
59. Конончук С.В., Пукалов В.В. Удосконалення процесу лиття в кокіль алюмінієвих сплавів // Литво. Металургія. 2018: Матеріали XIV Міжнар. наук.-практ. конф. (22-24 травня 2018 р., м. Запоріжжя). – Запоріжжя: ЗТПП, 2018. – С. 119 – 120.
60. Конончук С.В. Принципи побудови математичної моделі газогенераторного процесу / С.В. Конончук, О.В. Скрипник, В.В. Свяцький // Центральноукраїнський науковий вісник: Технічні науки, вип. 1(32). – Кропивницький :ЦНТУ, 2019. – С. 131-137.
61. Конончук С.В. Дослідження впливу хімічного складу рафінуючих препаратів на інтенсивність процесу рафінування алюмінієвих сплавів / С.В. Конончук, В.В. Пукалов, О.В. Скрипник // Литво. Металургія. 2019: Матеріали XV Міжнар. наук.-практ. конф. – Під заг. ред. д.т.н., проф. Пономаренко О.І. – Запоріжжя: АА ТанDEM, 2019. – С. 111-114.
62. Конончук С. Порівняльний аналіз застосування газифікуючих агентів в газогенераторному процесі / С. Конончук, В. Клименко, В. Пукалов // Збірник тез доповідей Міжнар. наук.-практ. on-line конф. “Проблеми енергоефективності та автоматизації в промисловості та сільському господарстві”. – Кропивницький: ЦНТУ, 2020. – С. 111 – 113.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Термодинамічні властивості деяких хімічних елементів і сполук

Елемент або спо- лука	$-\Delta H^{\circ}_{\text{ств}},$ кДж/ моль	$S^{\circ}_{298},$ Дж/ моль · К	$T_{\text{пр}}, \text{ К}$	$\Delta H_{\text{пр}},$ кДж/ 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
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 _T	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
CaC _{2,α}	59,03	70,34	720	5,57	68,66	11,89	-8,66
CaC _{2,β}	-	-	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 _p	-	-	3200	314	33,49	0	0
Ce ₂ O _{3,T}	1820,84	140,26	1960	83,73	96,29	37,68	0
Ce ₂ O _{3,p}	-	-	3500	334,94	154,91	0	0
CeO _{2,T}	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 _p	-	-	3173	382,67	37,68	0	0
Co _г	-	-	-	-	39,77	0	0
CoO _T	239,06	52,96	2078	-	48,31	8,54	1,67
Co ₃ O _{4,T}	905,60	106,34	-	-	129,12	71,51	-23,95

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6	7	8
Cr _T	0	23,78	2123	19,26	24,45	9,88	-3,68
Cr _p	-	-	2773	386,44	39,35	0	0
Cr _r	-	-	-	-	20,81	0	0
Cr ₂ O _{3,T}	1130,43	81,22	2538	104,67	119,45	9,22	-15,66
Cu _r	0	33,37	1356	12,98	82,65	6,28	0
Cu _p	-	-	2843	306,89	31,40	0	0
Cu _r	-	-	-	-	20,81	0	0
Cu ₂ O _T	167,47	93,99	1720	55,68	62,38	23,86	0
Cu ₂ O _p	-	-	розкл.	-	56,1	0	0
CuO _T	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 _p	-	-	3043	354,28	41,87	0	0
FeO _T	269,21	56,10	1641	31,40	38,81	20,09	0
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,T}	748,18	92,94	розкл.	-	48,69	112,20	-
H _{2,r}	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 _r	241,99	188,95	-	-	30,02	10,72	0,33
H ₂ S _r	20,09	205,57	-	-	29,39	15,41	0
Mg _r	0	32,53	923	8,79	22,31	10,26	-0,43
Mg _p	-	-	1378	140,67	32,99	0	0
Mg _r	-	-	-	-	20,85	0	0
MgO _r	601,64	26,96	3078	77,45	42,62	7,28	6,19
MgS _T	347,50	42,70	-	-	-	0	0
MgCO _{3,T}	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 _r	-	-	-	-	20,81	0	0
MnO _T	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,г}	960,45	110,53	розкл.	-	103,54	35,08	-13,52
MnS _г	205,15	78,29	1803	26,37	47,73	7,53	0
MnS _p	-	-	-	-	66,98	0	0
MnCO _{3,г}	895,55	85,83	розкл.	-	92,07	38,94	-19,63
Mo _г	0	28,59	2883	27,63	22,94	5,44	0
Mo _p	-	-	5823	506,60	-	0	0
MoO _{3,г}	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 _г	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 _г	416,2	72,9	1193	29,7	65,73	22,61	-
Na ₂ O _ж	-	-	розкл.	-	92,0	0	0
Na ₂ S _г	386,86	98,39	1223	6,7	82,94	6,87	0
Nb _г	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,г}	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 _г	242,83	38,60	2230	50,66	57,32	3,47	-12,20
NiO _p	-	-	розкл.	-	59,87	0	0
O _{2,г}	0	205,40	-	-	29,97	4,1868	-1,67
P _г	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 _г	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

Продовження додатку 1

1	2	3	4	5	6	7	8
SiO _{2,p}	-	-	2250	-	83,73	0	0
Sr _T	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 _T	-	-	-	-	20,81	0	0
SrO _T	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 _T	-	-	-	-	20,80	0	0
TiO _{2,T}	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
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,T}	-	-	-	-	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,T}	-	-	-	-	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

Навчальне видання

КОНОНЧУК Сергій Васильович
КРОПІВНИЙ Володимир Миколайович
СКРИПНИК Олександр Вікторович

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ЛИВАРНОГО ВИРОБНИЦТВА

Навчальний посібник

Під загальною редакцією професора Кропівного В.М.

Формат 60x84 1/16. Ум. друк. арк. 19,65. Тираж 300. Зам. № 115.

Виготовлювач СПД ФО Лисенко В. Ф.
25029, м. Кропивницький, вул. Пацаєва, 14, корп. 1, кв. 101. Тел.: (0522) 322-326
Свідцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3904 від 22.10.2010E-mail:
kod@kod.kr.ua