

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт з дисципліни
**«Фізична хімія» та «Фізико-хімічні основи ливарного
виробництва»**

для студентів спеціальності 136 “Металургія”,
132 “Матеріалознавство” та 131 “Прикладна
механіка” всіх форм навчання

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Фізико-хімічні основи ливарного виробництва» та «Фізична хімія» для студентів спеціальності 136 “Металургія”, 132 “Матеріалознавство” та 131 “Прикладна механіка” всіх форм навчання / Укл.: С.А. Воденніков, Є.М. Парахневич, С.О. Шустов – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2020. – 69с.

Укладачі: С.А. Воденніков професор, докт.техн.наук.
Є.М. Парахневич, доцент, канд. техн. наук
С.О. Шустов, асистент

Рецензент: В.В. Кудін, доцент, канд. техн. наук

Відповідальний
за випуск: В.Г. Іванов, доцент, докт. техн. наук

Затверджено
на засіданні кафедри
“Машини і технологія
ливарного виробництва”
Протокол № 1
Від
« 18 » серпня 2020.
Рекомендовано до ви-
дання
НМК Інженерно-
фізичного факультету
Протокол № 1
від
« 08 » вересня 2020.

ВСТУП

Задача проведення лабораторних робіт полягає у вивченні основних фізико-хімічних процесів у металургії, закріпленні теоретичних знань та закріплення навичок роботи у команді.

Знання законів фізичної хімії стосовно до конкретних металургійних процесів дозволяє виявити механізм протікання хімічних реакцій в розплавах і керувати ними аж до моменту заливання розплаву в ливарну форму, створюючи тим самим сприятливі умови проведення технологічного процесу плавки. Вивчення характеру взаємодії компонентів в реальній системі, а також зв'язку між складом системи і її властивостями відкриває шляхи до розробки більш досконалих фізико-хімічних методів аналізу структури металу одержуваних виливків.

Перед початком робіт з усіма студентами проводиться вступна бесіда, а також загальний та індивідуальний інструктаж по техніці безпеки. Студенти приступають до кожної роботи тільки після ознайомлення з літературою по питанням, які необхідно вивчити. Пропущені роботи виконуються у додатковий час, згідно додаткового розкладу.

При розробці методичних вказівок використовувались матеріали доц. Міняйло Є.І. та проф.ЛуньоваВ.В.

ВКАЗІВКИ З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ

1. Перед виконанням лабораторних робіт уважно ознайомтесь із завданням, з правилами техніки безпеки, обладнанням, матеріалами та інструментом.

2. Не вмикайте і не вимикайте без дозволу викладача, асистента або учбового майстра прилади, вимикачі і рубильники.

3. Під час виконання лабораторних робіт не ходіть без потреби по лабораторії, тому що встановлене обладнання несе потенційну небезпеку.

4. Після закінчення роботи приведіть власне робоче місце і повідомте викладача про закінчення роботи і тільки після його дозволу можна залишити лабораторію.

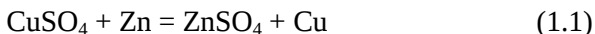
ЗМІСТ

Лабораторна робота № 1. Визначення теплового ефекту реакції..	4
Лабораторна робота № 2. Дисоціація карбонатів.....	12
Лабораторна робота №3. Реакція газифікації вуглецю.....	19
Лабораторна робота № 4. Визначення тиску (пружності) насиченої пари леткої рідини	27
Лабораторна робота № 5. Експериментальна побудова діаграми стану двокомпонентної металевої системи.....	35
Лабораторна робота № 6. Поглинання водню розплавами заліза	47
Лабораторна робота № 7. Визначення коефіцієнту розподілу речовини між двома рідинами, котрі не змішуються.....	55
Лабораторна робота № 8. Визначення поверхневого натягу металів за методом лежачої краплі	61

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОВОГО ЕФЕКТУ РЕАКЦІЇ

Мета роботи: експериментально визначити тепловий ефект реакції



У результаті виконання лабораторного заняття студенти повинні:

– знати методику визначення теплових ефектів термохімічних процесів (розчинення, нейтралізації, гідратування, заміщення та ін.), прилади, які використовуються при термохімічних вимірюваннях, основні теоретичні закономірності термохімії;

– уміти самостійно виконувати калориметричні вимірювання, пов'язані з визначенням змінення температури розчину на протязі досліджу, обчислювати теплоємність системи різного складу, визначати теплові ефекти хімічних реакцій та фізико-хімічних процесів.

Короткі теоретичні відомості

Термохімія – це розділ термодинаміки, який вивчає теплові ефекти різних хімічних та фізико-хімічних процесів.

Основним поняттям термохімії є тепловий ефект процесу – зміна внутрішньої енергії ΔU або ентальпії ΔH системи при постійних V , T , чи P , T відповідно, яка викликана протіканням процесу, в переліку на стехіометричну кількість речовин. Якщо протікання процесу не супроводжується корисною роботою A , то тепловий ефект чисельно дорівнює теплоті процесу Q .

Термохімія ґрунтується на двох законах, які є поодиноким випадком першого начала термодинаміки.

1. Закон Гесса: тепловий ефект реакції не залежить від шляху процесу, а залежить тільки від початкового і кінцевого станів системи.

Теплові ефекти утворення складних речовин з простих називаються теплотами утворення. У випадку органічних сполук користуються тепловими ефектами згоряння речовин. І теплоти утворення і теплоти згоряння відносяться до стандартних умов: $P = 1 \text{ атм}$ ($0,1 \text{ МПа}$), $T = 298 \text{ К}$.

При термохімічних розрахунках широко користуються термохімічними рівняннями. Так називаються рівняння, в яких поряд з речовинами, які беруть участь в реакціях, зазначаються також теплові ефекти реакцій. З термохімічними реакціями можна оперувати так само, як з алгебраїчними.

2. Закон Кірхгофа: температурний коефіцієнт теплового ефекту хімічної реакції дорівнює зміні теплоємності системи внаслідок протікання реакції.

Мета теплохімічних вимірювань - визначення теплових ефектів процесів. При відсутності корисної роботи $\Delta H = Q_p$, а

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \cdot dT. \text{ Внаслідок цього безпосереднє вимірювання теп-}$$

лових ефектів ґрунтується на визначенні стрибка температури, яке викликане реакцією, котра протікає в добре теплоізований посудині з відомою теплоємністю. Як правило, експериментальне визначення теплових ефектів здійснюють в спеціальних приладах - калориметрах. Різноманітність конструкцій калориметрів залежить від особливостей вивчаємих процесів. Калориметрична система - це реактор, який поміщений в оболонку.

Змінення ентальпії речовин, які знаходяться в реакторі, підвищує або знижує температуру. Змінення температури ΔT реєструється відповідним приладом. Помноживши ΔT на середню теплоємність калориметричної системи C_k , одержують кількість теплоти Q , яка виділяється або поглинається при будь-якому процесі, котрий протікає в калориметрі:

$$Q = C_k \cdot \Delta T \quad (1.2)$$

Рівняння (1.2) може бути використане для визначення теплового ефекту процесу і теплоємності системи. Для визначення теплоємності системи необхідно надати останній певну, точно виміряну, кількість теплоти і визначити підвищення температури ΔT .

Кількість наданої системі теплоти Q легко обчислити за допомогою закону Джоуля-Ленця, якщо нагрівання здійснювалось електричним струмом.

$$Q = I \cdot V \cdot t, \quad (1.3)$$

де I – величина струму, А;
 V – падіння напруги в нагрівачу, В;
 t – тривалість нагрівання, с.
 або

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t, \quad (1.4)$$

де R – опір нагрівача, Ом.

Теплоємність калориметричної системи можна обчислити підсумовуванням теплоємностей калориметричної рідини і усіх стичних з нею частин калориметра: склянки, мішалки, термометра та ін. Кожна з них дорівнює добутку відповідної питомої теплоємності C_{p_i} і маси m_i :

$$C_k = \sum C_{p_i} \cdot m_i. \quad (1.5)$$

Через те, що скло і ртуть мають досить близькі об'ємні питомі теплоємності (1,966 і 1,883 Дж/см³·К), теплоємність термометра обчислюють множенням зануреного в калориметричну рідину об'єму термометра на середню об'ємну теплоємність 1,925 Дж/см³·К. Об'єм зануреної частини термометра вимірюють в мірному циліндрі (мензурці). Відносна похибка визначення теплоємності термометра складає декілька відсотків, проте вміст її в C_k незначний.

Точне вимірювання зміни температури ΔT на протязі калориметричного досліду звичайно неможливе в силу того, що одночасно з процесами, які проходять в калориметрі, відбувається теплообмін між калориметром і навколишнім середовищем. Таким чином, зміна в системі визначається не тільки реакцією, яка відбувається в калориметрі, а й теплообміном.

Теплообмін необхідно враховувати навіть при роботі з добре теплоізольованим калориметром, оскільки температура калориметра і навколишнього середовища принципово не можуть бути однаковими протягом усього досліду. Теплообмін ураховують, спеціально вивчаючи зміну температури калориметра тоді, коли процес ще не почався.

Для спостереження температури калориметричний дослід поділяється на три періоди: початковий, основний, кінцевий (рис. 1.1).

1. Початковий період АВ, коли температура змінюється тільки внаслідок теплообміну.

Протягом початкового періоду через рівні проміжки часу вимірюється температура рідини (розчинника або розчину), яка міститься

у калориметрі і переміщується мішалкою. При цьому зміна температури може відбуватись лише за рахунок роботи мішалки і теплового обміну поміж калориметричною системою і зовнішнім середовищем.

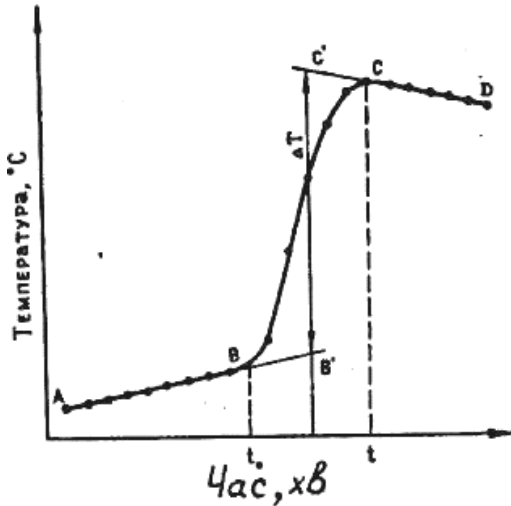


Рисунок 1.1 – Графічний метод визначення дійсної зміни температури в калориметрі при термохімічному процесі

2. Основний період ВС, коли в калориметрі виділяється або поглинається теплота внаслідок протікання процесу і одночасно йде тепловий обмін.

В деякий момент t_0 , який є початком основного періоду, в систему уводиться теплота (вмикається нагрівальний струм, проводять змішування речовин, рідини і т.п.). Теплота не може бути уведена миттєво і миттєво розподілитися по усій калориметричній системі, тому температура підвищується поступово, і основний період триває протягом деякого часу. Вимірювання температури продовжують протягом усього основного періоду, довготривалість якого залежить від швидкості реакції.

3. Кінцевий період СД, коли зміна температури знову відбувається тільки за рахунок теплового обміну.

Після того, як закінчився процес уведення теплоти і теплота рівномірно розподілилась у системі, починається кінцевий період, три-

валість якого повинна бути достатньою (не менше 5 хв.), щоб встановилась рівномірна зміна температури, як і в початковий період за рахунок роботи мішалки і теплового обміну з зовнішнім середовищем. Показання термометра записують через рівні проміжки часу до кінця досліду.

За експериментальними даними будують графік в координатах температура - час відкладаючи по осі абсцис час, а по осі ординат - температуру.

Дійсну зміну температури ΔT в калориметричному досліді знаходять таким чином (див. рис. 1.1): продовжують прямі АВ і СД до перетрещення в точках В' і С' з вертикаллю, проведеною через середину основного періоду. Тим самим до ΔT додають величину, втрачену за рахунок охолодження при тепловому обміні (точка С' лежить вище точки С), і віднімають величину придбану за рахунок нагрівання від перемішування і теплового обміну (точка В' лежить вище точки В). Відрізок В' С', виражений в градусах, покаже дійсну зміну температури ΔT з урахуванням виправлення на теплообмін. Таким чином $\Delta T = T_1 - T_2$, де T_1 і T_2 - температури, відповідні точкам В' і С'.

Обчисливши теплоту Q за рівнянням (1.2), знаходять тепловий ефект реакції - кількість теплоти, яка виділяється або поглинається внаслідок перетворення І моля речовини у стандартних умовах, за рівнянням

$$\Delta H = \frac{Q}{n} \quad (1.6)$$

де n – число молей речовини, які містяться у розчині (число молей розчиняємої солі, число грам-еквівалентів реагуючого лугу та ін.).

Лабораторне устаткування та реактиви

1. Циліндри мірні (мензурки).
2. Технічні ваги.
3. Порошкоподібний металевий цинк.
4. Розчин CuSO_4 .
5. Термометр.
6. Секундомір.
7. Калориметр.

Для визначення теплоти реакції користуємось простим калори-

метром (рис. 1.2). Він складається з внутрішньої склянки 5, зовнішньої склянки 4, кришки 3 з трьома отворами, у які вставляються мішалка 1 і термометр 2. Вільний отвір слугує для введення цинку у калориметр.

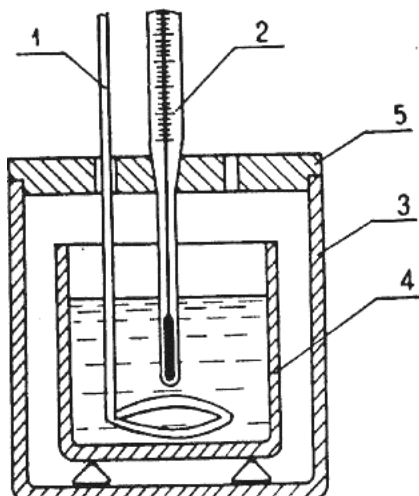


Рисунок 1.2 – Схема калориметра

На технічних вагах зважити: внутрішню склянку, мішалку, 1,5 г порошкоподібного металевих цинку.

У внутрішню склянку налити 250 мл 0,1н розчину CuSO_4 , поставити склянку у калориметр, опустити мішалку, закрити калориметр кришкою та установити термометр.

Зібраний прилад залишити у спокої на 10 хв.

Почати заміри температури, відліковуючи за секундоміром або годинником з секундною стрілкою.

Записати перше показання термометра, пустити секундомір і почати перемішувати розчин мішалкою. Після закінчення першої хвилини знову записати показання термометра, причому не перестаючи перемішувати розчин мішалкою. Такі заміри проводити протягом 9 хвилин. На десятій хвилині замір не робити, а в середній отвір засипати цинк та продовжувати перемішування. На 11-й хвилині знову записати показання термометра і такі операції повторювати до тих пір, поки температура у калориметрі не почне змінюватись рівномірно.

Обробка експериментальних даних

1. За одержаними даними побудувати графік (на міліметровому папері) $T = \varphi(\tau)$, з якого визначити дійсну зміну температури в калориметричному досліді.

2. Обчислити теплоємність калориметричної системи за рівнянням:

$$C_k = C_p \cdot m_p + C_{Zn} \cdot m_{Zn} + C_{Cu} \cdot m_{Cu} + C_{скл} \cdot m_{скл} + C_M \cdot m_M + 1,925V$$

де C_p – питома теплоємність водного розчину $CuSO_4$, Дж/г·К;

m_p^* – маса розчину, г;

C_{Zn} – питома теплоємність цинку, Дж/г·К;

m_{Zn} – маса цинку, що залишився опісля реакції, г;

C_{Cu} – питома теплоємність міді, Дж/г·К;

m_{Cu} – маса міді, що виділилася в результаті реакції, г;

$C_{скл}$ – питома теплоємність склянки, Дж/г·К;

$m_{скл}$ – маса склянки, г;

C_M – питома теплоємність мішалки, Дж/г·К;

m_M – маса мішалки, г;

V – об'єм зануреної частини термометра, см³.

Питомі теплоємності узяти з таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Питомі теплоємності

Матеріал	Питома теплоємність, Дж/гК
Розчин у воді	4,021
Цинк	0,381
Мідь	0,393
Скло	0,785

3. Обчислити кількість теплоти, що виділилася внаслідок реакції за рівнянням (1.2).

4. Розрахувати тепловий ефект реакції за рівнянням (1.6), де n - число молей, які містяться в 250 мл 0,1 н розчину $CuSO_4$.

Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Краткий опис основ термохімічних розрахунків (основні теоретичні відомості).
3. Схема і опис калориметра.
4. Графік $T = \varphi(\tau)$.
5. Повні розрахунки.
6. Висновки по роботі.

Контрольні запитання

1. Які процеси вивчає термохімія і якими законами вона користується?
2. Якими приладами користуються при виконанні термохімічних дослідів?
3. Дайте визначення теплоємності. Чи є вона функцією стану системи?
4. Як впливає теплообмін з навколишнім середовищем на величину значення ΔT ?
5. Сформулюйте основні закони термохімії.
6. Дайте визначення теплового ефекту реакції (процесу). Від чого він залежить?
7. Як обчислити тепловий ефект реакції за теплотами утворення і теплотами згоряння речовин?
8. Які знаки теплових ефектів прийняті в термохімії?
9. Чи можна відразу виміряти температуру процесу?
10. Як залежать теплові ефекти реакції від температури?
11. Яка залежність теплоємності від температури?
12. Чи впливають фазові та агрегатні перетворювання на величину теплового ефекту реакції? Наведіть рівняння для визначення ΔH_T , яке б підтверджувало це твердження.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ДИСОЦІАЦІЯ КАРБОНАТІВ

Мета роботи: експериментально визначити рівноважний тиск вугільного ангідриду над вибраним карбонатом (тобто пружність дисоціації карбонату) при різних температурах.

У результаті виконання лабораторного заняття студенти повинні:

– знати методику визначення пружності термічної дисоціації сполуки та лабораторне устаткування, яке при цьому використовується, зв'язок між пружністю і міцністю сполуки, теоретичні закономірності термічної дисоціації сполук (карбонатів, оксидів, сульфідів);

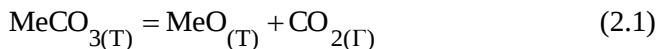
– уміти самостійно визначати пружність дисоціації сполуки, числові значення коефіцієнтів А і В рівняння температурної залежності константи рівноваги

$$\lg K = \frac{A}{T} + B.$$

Короткі теоретичні відомості

При нагріванні молекули хімічних сполук розкладаються на менш складні молекули або атоми. Такі процеси називаються термічною дисоціацією.

Дисоціація карбонатів, тобто розклад твердих вуглекислих солей до оксиду металу та CO_2 :



має велике значення при випалі та агломерації руд під час доменної плавки, а також виробництві сталі у різних металургійних агрегатах. При цьому відбувається розклад конденсованої речовини.

Константа рівноваги реакції дисоціації карбонату в загальному вигляді враховує можливість утворення твердих розчинів. У цьому випадку рівняння для константи рівноваги має вигляд:

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{MeO}}}{a_{\text{MeCO}_3}}, \quad (2.2)$$

де a_{MeO} і a_{MeCO_3} – активності оксиду металу та карбонату у розчині;

P_{CO_2} – парціальний тиск діоксиду вуглецю.

Газоподібний продукт дисоціації вважається ідеальним газом, а його парціальний тиск у стані рівноваги називається пружністю дисоціації. В металургії чорних металів найчастіше зустрічаються з дисоціацією карбонату кальцію, який входить до складу шихтових матеріалів під час агломерації, у доменному та сталеплавильному виробництвах. Заслужують уваги також процеси розкладу карбонатів магнію, заліза, марганцю, доломіту ($\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$) та ін.

Згідно існуючим даним, взаємна розчинність твердих карбонатів та оксидів металу у вказаних системах дуже мала, тому при тиску $P < 10$ МПа активності цих речовин близькі до одиниці ($a_{\text{MeO}} \approx a_{\text{MeCO}_3} \approx 1$) внаслідок чого константа рівноваги чисельно співпадає з пружністю дисоціації, яка виражена в атмосферах:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}.$$

Таким чином, кількісною характеристикою реакції дисоціації карбонату є рівноважний тиск вугільного ангідриду, так звана пружність дисоціації.

Система з трьох речовин (MeCO_3 , MeO , CO_2) з одною хімічною рівновагою є двокомпонентною і трифазною. Тому згідно з правилом фаз Гіббса ($C = K - \Phi + n$) вона має одну ступінь вільності ($C = 2 - 3 + 2 = 1$). Це означає, що у стані рівноваги з двох параметрів (P_{CO_2} і T) змінювати довільно можна тільки один. Другий параметр визначається з рівняння зв'язку:

$$K_p = P_{\text{CO}_2} = \varphi(T) \quad (2.4)$$

Пружність дисоціації карбонату перебуває у простому співвідношенні із стандартною зміною енергії Гіббса реакції

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln P_{\text{CO}_2} \quad (2.5)$$

і може бути мірою хімічної стійкості карбонату при заданій температурі.

Дисоціація карбонату протікає з поглинанням тепла ($\Delta H > 0$) отже, K і P_{CO_2} збільшуються з підвищенням температури. Температурна залежність константи рівноваги має вигляд:

$$\lg K_p = \frac{A}{T} + B \quad (2.6)$$

де A і B – числові коефіцієнти, які установлені з дослідних даних для певного температурного інтервалу.

В свою чергу

$$A = -\frac{\Delta H}{19,147} \quad (2.7)$$

Крім температури і концентрації, при утворенні твердого розчину на величину пружності дисоціації карбонату має вплив ступінь дисперсності реагуючих речовин. Надлишкова поверхнева енергія дрібнокристалічних речовин у порівнянні з крупнокристалічними обумовлює залежність їхніх термодинамічних властивостей не тільки від температури, але й від самих кристалів.

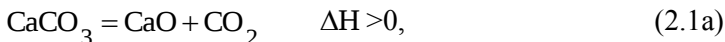
Підвищення дисперсності кристалів карбонату зменшує його міцність та відповідно збільшує рівноважний тиск діоксиду вуглецю. Навпаки, збільшення кристалів карбонату викликає зниження пружності дисоціації, тобто підвищує його міцність.

На основі термодинамічного аналізу реакцій дисоціації карбонатів виявляють необхідні умови для практичного проведення процесу розкладу вуглекислих солей.

Дисоціація карбонату при певній температурі можлива у тому випадку, якщо парціальний тиск діоксиду вуглецю в оточуючій атмосфері буде меншим за пружність дисоціації карбонату при цій же температурі.

Пружність дисоціації карбонатів при низьких температурах (до 400-500°C) дуже мала; при підвищенні температури вона зростає і в залежності від міцності карбонату досягає досить великих величин при певних температурах, причому не однакових для різних карбонатів. Інтенсивний розклад карбонатів починається при температурі, коли пружність дисоціації карбонату стає більшою за атмосферний тиск.

Під час розкладу карбонату кальцію, який протікає за реакцією



пружність дисоціації для різних температур може бути розрахована за рівнянням:

$$\lg P_{\text{CO}_2} = -\frac{9300}{T} + 7,85 \quad (2.8)$$

При тиску діоксиду вуглецю, рівному 1 ат (0,1 МПа), температура початку розкладу карбонату кальцію дорівнює 912°C (~ 1185 K).

Усе це можна перенести на систему дисоціюючого оксиду металу тільки з тією різницею, що газоподібною фазою буде молекулярний кисень, тиск якого підпорядковується усім вказаним вище закономірностям.

Лабораторне устаткування та реактиви

1. Карбонати.
2. Фарфорові човники.
3. Прилад для вивчення дисоціації карбонатів.

В основу експериментального вивчення реакції дисоціації карбонату покладено манометричний метод дослідження рівноваг у гетерогенних системах.

Карбонат нагрівають у реакційній посудині, із якої перед цим ретельно видалене повітря. Тиск діоксиду вуглецю, який утворюється внаслідок дисоціації карбонату, фіксують за допомогою манометру, який з'єднаний з реакційним простором.

Схема приладу для вивчення дисоціації карбонату показана на рис. 2.1. Прилад складається з реакційної трубки 1, з'єднаної з манометром 3, та печі опору 4. У середині реакційної трубки розміщують фарфоровий човник з шматочками досліджуваного карбонату і включають піч опору. Температура печі регулюється за допомогою автотрансформатора і контролюється термopарою 5 з гальванометром.

Якісне проведення досліду залежить від повноти видалення повітря з реакційного простору. Для цієї мети використовують вакуумний насос. Поворотом вакуумного шліфа 2 можна сполучити реакційну трубку з атмосферою.

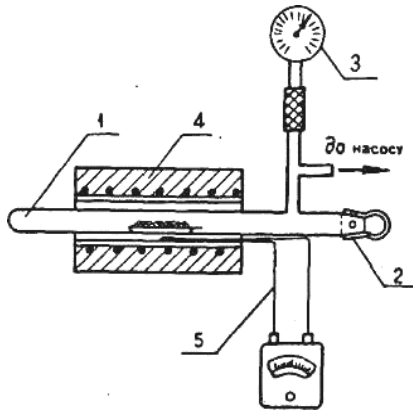


Рисунок 2.1 – Схема приладу для вивчення дисоціації карбонату

Порядок виконання роботи

1. Одержати у викладача фарфорові човники з досліджуваними карбонатами.

2. Розмістити фарфоровий човник з першим карбонатом у середині реакційної трубки та закрити останню шліфом.

3. Ретельно вивести повітря з реакційного простору за допомогою вакуумного насосу, попередньо з'єднавши реакційну трубку з вакуумним насосом за допомогою крана. Після досягнення розрідження у реакційній трубці відокремити останню від вакуумного насосу за допомогою крана.

4. Відключити вакуумний насос.

5. Ввімкнути в мережу піч опору. Послідовно підвищувати температуру, регулюючи її автотрансформатором.

6. Перше вимірювання температури виконати при досягненні тиску 20 мм.рт.ст. Далі тиск вимірюють при різних заданих температурах (через 20-25°C). Внаслідок того, що тиск діоксиду вуглецю встановлюється не відразу, потрібна витримка при заданій температурі і тільки після цього вимірюють тиск. Дослід закінчують після досягнення тиску CO_2 у реакційній трубці 760 мм.рт.ст.

7. Провести дослід з іншим карбонатом.

У процесі виконання досліду заповнюють таблицю експериментальних даних (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Експериментальні дані

Карбонат	Температура		Пружність дисоціації P_{CO_2} , м.рт.ст.	$\lg P_{CO_2}$	$1/T \cdot 10^{-3}$
	$^{\circ}C$	K			

Обробка експериментальних даних

1. Побудувати графік (на міліметровому папері) залежності пружності дисоціації досліджуваних карбонатів від температури $P_{CO_2} = \varphi(T)$.

2. Побудувати графік в напівлогарифмічних координатах $\lg P_{CO_2} = \varphi(1/T)$. Визначити числові значення коефіцієнтів рівняння температурної залежності тиску діоксиду вуглецю (для кожного карбонату):

$$\lg P_{CO_2} = \frac{A}{T} + B.$$

3. З дослідних даних для кожного з карбонатів знайти середню величину теплового ефекту реакції та температуру, при якій $P_{CO_2} = 1$ ат (0,1МПа).

4. Порівнюючи пружності дисоціації досліджуваних карбонатів зробити висновок про їх міцність.

Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Схема і опис приладу.
3. Обробка експериментальних даних
4. Графіки $P_{CO_2} = \varphi(T)$ та $\lg P_{CO_2} = \varphi(1/T)$
5. Висновки по роботі.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення константи хімічної рівноваги. Вкажіть, як можна виразити константу рівноваги.

2. Які величини можуть слугувати мірою міцності карбонатів, оксидів?

3. Як визначається величина пружності дисоціації та від яких факторів вона залежить?

4. Як, виходячи з рівняння ізобари-ізохори, передбачити вплив температури на константу рівноваги?

5. В чому сутність принципу Ле-Шательє? Використайте його до реакції дисоціації карбонату.

6. Який зв'язок між зміною ізобарно-ізотермічного стандартного термодинамічного потенціалу (зміною енергії Гіббса) та константою рівноваги хімічної реакції?

7. Накресліть діаграму, яка б ілюструвала залежність пружності дисоціації карбонату від температури. Визначте напрям реакції у кожній області, виявіть умови утворення та дисоціації хімічної сполуки.

8. Сформулюйте правило фаз Гіббса і застосуйте його до вивчаємої реакції. Скільки ступенів вільності вона має?

9. Що називається температурою початку дисоціації хімічної сполуки?

10. Визначте температуру початку дисоціації карбонатів кальція та магнія в атмосферних умовах ($P_{\text{CO}_2} = 0,0003$ атм., $P_{\text{заг}} = 1$ атм.),

якщо відомо, що

$$\lg P_{\text{CO}_2}(\text{CaCO}_3) = -\frac{9300}{T} + 7,85 \quad (2.9)$$

$$\lg P_{\text{CO}_2}(\text{MgCO}_3) = -\frac{6200}{T} + 6,8 \quad (2.10)$$

На основі одержаних даних порівняйте міцності карбонатів.

11. При яких умовах можливий інтенсивний розклад карбонатів?

12. Як розрахувати температуру початку розкладу карбонату при заданому вмісті CO_2 в газовій фазі, з якою взаємодіє карбонат?

13. Як розрахувати тепловий ефект реакції дисоціації карбонату за значеннями пружності дисоціації карбонату при декількох температурах?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

РЕАКЦІЯ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЮ

Мета роботи: експериментально вивчити термодинамічні характеристики реакції газифікації вуглецю; визначити склад газової фази при різних температурах, встановити температурні залежності константи рівноваги $\lg K_p = \varphi(T)$.

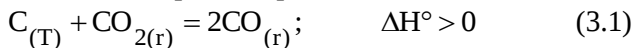
У результаті виконання лабораторного заняття студенти повинні:

- знати методику визначення складу газової фази реакції газифікації вуглецю та лабораторне устаткування, яке при цьому використовується, основні термодинамічні закономірності вивчаємої реакції;
- уміти самостійно визначати рівноважний склад газової фази реакції газифікації вуглецю, числові значення коефіцієнтів А і В рівняння температурної залежності константи рівноваги

$$\lg K = \frac{A}{T} + B.$$

Короткі теоретичні відомості

Газифікація твердого вуглецю протікає у ряді металургійних процесів (доменному, ваграночному, прямого одержання заліза, при одержанні генераторного газу та ін.). Взаємодія твердого вуглецю з діоксидом CO_2 відбувається за оборотною реакцією:



Константа рівноваги реакції відображається рівнянням:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \cdot a_C, \quad (3.2)$$

де P_{CO} і P_{CO_2} – рівноважні тиски відповідних газів;

a_C – активність вуглецю.

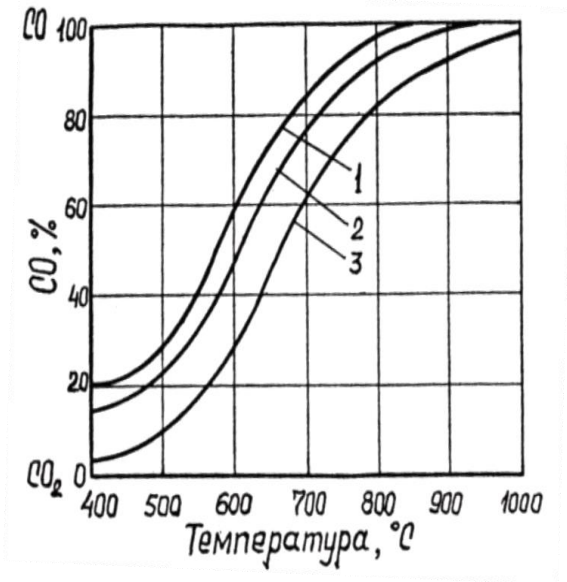
Константу рівноваги вивчаємої реакції можна розрахувати, якщо відомий склад рівноважної газової суміші $\text{CO} - \text{CO}_2$:

$$K_p = \frac{[100 - (\%CO_2)]^2 \cdot P_{\text{заг.}}}{(\%CO_2)}, \quad (3.3)$$

де $P_{\text{заг.}}$ – загальний тиск в системі.

Реакція газифікації вуглецю протікає з поглинанням тепла та збільшенням числа молей газоподібних продуктів. Ця обставина обумовлює вплив зовнішніх факторів на рівновагу.

У відповідності з принципом зміщення рівноваги збільшення температури та зменшення тиску у системі сприяє збагаченню газової фази монооксидом вуглецю CO (рис. 3.1).



1 – 0,1 атм (0,01 МПа); 2 – 0,4 атм (0,04 МПа); 3 – 1 атм (0,1 МПа).

Рисунок 3.1 – Рівноважний склад газової фази реакції газифікації вуглецю у залежності від температури та тиску

Зниження температури зміщує рівновагу у протилежному напрямі, сприяючи розкладу C_2O з утворенням сажистого вуглецю. При цьому потрібно мати на увазі, що із зниженням температури реакція уповільнюється і рівноважний стан досягається за більш тривалий час.

При порівняно низьких температурах (400-600°C) реакція дисоціації CO з виділенням сажистого вуглецю протікає з малою швидкістю. Процес прискорюється за рахунок каталізаторів, якими можуть слугувати залізо, нікель, кобальт. Достатньо активним каталізатором є свіжевідновлене залізо з його оксидів.

Величина теплового ефекту реакції (3.1) та склад газової фази змінюються у залежності від різновидів вуглецю, які мають різну активність a_C . Стабільною модифікацією вуглецю є графіт, для якого активність вуглецю прийнята рівною одиниці. Так званий аморфний вуглець (кокс, деревне вугілля, сажа) являє собою високодисперсний графіт і забезпечує одержання газової фази, більш багатой монооксидом CO. Підвищена активність аморфного вуглецю ($a_C > 1$) обумовлена додатковою величиною його поверхневої енергії.

У відповідності з правилом фаз рівноваги системи, яка складається з двох фаз (при двох компонентах), визначається двома незалежними змінними:

$$C = K + 2 - \Phi = 2 \quad (3.4)$$

Незалежні змінні (температура і тиск) одночасно визначають залежну величину - рівноважну концентрацію монооксиду вуглецю (див. рис. 3.1) у газовій фазі, тобто $\%CO = \varphi(T, P)$.

Повна графічна картина рівноваги може бути зображена у просторі у вигляді поверхні, будь-яка точка якої дає залежність складу газової фази від температури і тиску: $N_{CO} = \varphi(T, P)$.

Звичайно користуються графічним зображенням на площині, приймаючи одне із змінних за постійне, і таким чином одержуємо ізобару або ізохору рівноваги реакції газифікації вуглецю.

Температурна залежність константи рівноваги реакції газифікації вуглецю у порівняно невеликому температурному інтервалі виражається рівнянням:

$$\lg K_p = \frac{A}{T} + B \quad (3.5)$$

За допомогою констант рівноваги при різних температурах можна визначити стандартну зміну енергії Гіббса ΔG_T° :

$$\Delta G_T^\circ = -RT \lg K_p = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (3.6)$$

Взаємодія вуглецю з діоксидом CO_2 складається з декількох стадій і в залежності від лімітуючої ланки може протікати у кінетичному, дифузійному або дифузійно-кінетичному режимі. Кінетичний режим взаємодії характерний для порівняно низьких температур, високих швидкостей газового потоку і малих розмірів частинок вуглецю. Дифузійний режим взаємодії властивий для високих температур, малих швидкостей газового потоку і значних розмірів частинок вуглецю. В дифузійно-кінетичному режимі взаємодії швидкість хімічної реакції порівняна із швидкістю масопереносу. Швидкість реакції газифікації вуглецю при високих температурах залежить як від поверхневої, так і від внутрішньої взаємодії, тобто від взаємодії CO_2 у об'ємі пор, тріщин та інших внутрішніх дефектів грудочок вуглецю. Встановлено активізуючу дію оксидів та солей деяких металів на реакцію газифікації вуглецю. Оксиди та карбонати лужних та лужноземельних металів, а також оксиди заліза, нікеля та марганця прискорюють процес газифікації вуглецю.

Лабораторне устаткування та реактиви

1. Прилад для вивчення реакції газифікації вуглецю динамічним методом.

2. Графіт.

3. Балон з діоксидом вуглецю.

При вивченні реакції газифікації вуглецю динамічним методом діоксид вуглецю з невеликою заданою швидкістю при визначеній температурі проходить над розжареним графітом (рис. 3.2). Мала швидкість діоксиду вуглецю повинна забезпечити повноту процесу газифікації вуглецю. Газоподібні продукти реакції безперервно відводяться із системи. Зміни у складі газової фази внаслідок її взаємодії з графітом встановлюють шляхом періодичного відбору проб газу та їхнього аналізу. Реакційна кварцева трубка 3 нагрівається електричною піччю опору 2. Для виміру температури реагуючого графіту слугує термопара 10, гарячий спай якої міститься у заглибленні реакційної трубки. Реометр 1 дає можливість вимірювати швидкість надходження діоксиду вуглецю у реакційний простір і підтримувати її на заданому рівні. Вихідний газ за допомогою триходового крану 5 спрямовується на вихід через промивну склянку 7 або у вимірювальну бюретку 6 рідинного газоаналізатору, який включає окрім бюретки 6 з зрівняльною склянкою 9, ще дві поглинальні посудини 8 з розчином лугу (аналіз на CO_2) і аміачним розчином однохлористої міді (аналіз на CO).

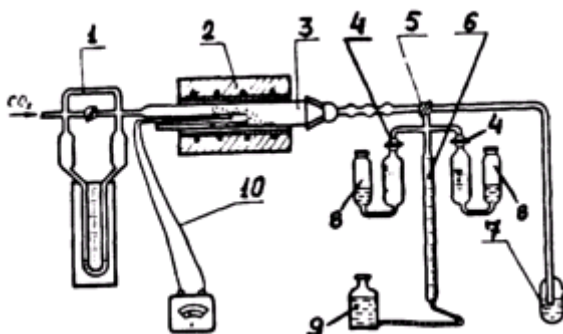


Рисунок 3.2 – Схема приладу для вивчення реакції газифікації вуглецю

Відомий об'єм газу, відібраний у бюретку, переводять спочатку у поглинач з розчином лугу (KOH або NaOH), а потім - у поглинач з аміачним розчином однохлористої міді. Внаслідок того, що газова фаза складається майже із моно- та діоксиду вуглецю, під час її аналізу можна обмежитися тільки визначенням діоксиду вуглецю.

Діоксид вуглецю у деякий мірі розчиняється у воді. Тому рідиною у зрівняльній посудині слугує слабкий розчин сірчаної кислоти, у якому розчинність газу значно знижена.

Порядок виконання роботи

1. Встановити кран 5 на вихід газу з приладу крізь промивну склянку 7 у атмосферу і на протязі 10-15 хвилин пропускати з невеликою швидкістю діоксид вуглецю.

Повноту витіснення повітря, яке видаляється таким чином, можна перевірити шляхом аналізу газової проби.

2. Ввімкнути у мережу трубчасту піч 2 і нагріти реакційну трубку до заданої викладачем температури (400-500°C), яку необхідно підтримувати незмінною на протязі досліду. Кожний дослід проводиться з невеликою заданою швидкістю доступу в прилад та проходження над графітом діоксиду вуглецю, який контролюється реометром 1.

3. Повернути триходовий кран 5 у таке положення, щоб з'єднати реакційну трубку 3 з вимірювальною бюреткою 6. Опустити рівень рідини у вимірювальній бюретці до нижнього положення шкали, після чого встановити триходовий кран 5 на вихід газу з приладу, відокре-

мивши при цьому вимірювальну бюретку від виходу в атмосферу.

4. Привести до однієї горизонтальної позначки рівні рідин у вимірювальній бюретці 6 та в зрівняльній склянці 9, записати за допомогою шкали бюретки узятий на аналіз об'єм газу $V_{\text{ан.}}$. Потім бережно відкрити кран 4 у поглинальної посудини 8 з розчином лугу, повільно підняти зрівняльну склянку, витісняючи з бюретки узятий на аналіз газ у поглинальну посудину 8. Після того, як довели рівень рідини у бюретці 5 до верхньої контрольної позначки, повільно опустити зрівняльну склянку 9 до тих пір, поки розчин лугу не підійде до верхньої контрольної позначки (неприпустимо, щоб луг потрапив у кран 4 та бюретку 6).

Повторити цю операцію 8-10 разів, потім довести розчин лугу у поглинальній посудині 8 до верхньої контрольної позначки і закрити кран 4. Знову привести до одного горизонтального рівня рідини у бюретці 6 та у зрівняльній склянці 9. Після цього по шкалі бюретки зробити відлік об'єму газу $V_{\text{зал(1)}}$, який залишився після поглинання CO_2 . Записати об'єм поглиненого діоксиду CO_2 :

$$V_{\text{CO}_2} = V_{\text{ан.}} - V_{\text{зал(1)}} \quad (3.7)$$

5. Після цього залишок проби газу витіснити з вимірювальної бюретки 6 у поглинальну посудину 8 з аміачним розчином однохлористої міді, відкривши кран 4 у цієї посудини. Так як поглинання CO цим розчином відбувається повільно, то число прокачок збільшити до 20-30. Записати об'єм газу $V_{\text{зал(2)}}$, який залишився після поглинання CO та об'єм монооксиду вуглецю CO V_{CO} , який поглинувся:

$$V_{\text{CO}} = V_{\text{зал(1)}} - V_{\text{зал(2)}} \quad (3.8)$$

6. Розрахувати вміст в досліджуваному газі $\% \text{CO}$ та $\% \text{CO}_2$ і записати їх у таблицю 3.1:

$$\% \text{CO} = (V_{\text{CO}} / V_{\text{ан.}}) \cdot 100\% ; \quad (3.9)$$

$$\% \text{CO}_2 = (V_{\text{CO}_2} / V_{\text{ан.}}) \cdot 100\% . \quad (3.10)$$

Повторити дослід при інших температурах.

Таблиця 3.1

Температура		$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	Склад газу, %		$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$	$\lg K_p$
°C	K		CO	CO ₂		

Доцільно перед кожним аналізом перші дві порції газу витиснути з вимірювальної бюретки через промивну склянку в атмосферу та аналізувати тільки наступні проби.

Обробка експериментальних даних

1. На основі одержаних даних побудувати графік залежності рівноважного складу газової фази від температури $\%CO = \varphi(T)$, порівнявши з літературними даними (0,1 МПа).

2. Обчислити константу рівноваги для заданих температур та порівняти з літературними даними.

3. Побудувати графік у напівлогарифмічних координатах $\lg K_p = \varphi(1/T)$. Визначити числові значення коефіцієнтів рівняння температурної залежності константи рівноваги:

$$\lg K_p = \frac{A}{T} + B.$$

Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Схема і опис приладу.
3. Обробка експериментальних даних
4. Графіки $\%CO = \varphi(T)$ та $\lg K_p = \varphi(1/T)$.
5. Висновки по роботі.

Контрольні запитання

1. Які термодинамічні особливості реакції газифікації вуглецю?
2. Які фактори впливають на термодинамічну рівновагу реакції газифікації вуглецю?
3. Яким чином контролюється склад газу?
4. Як впливають температура і тиск на рівноважний склад газу?

5. Скільки змінних необхідно задати для опису рівноваги в системі? Що характеризує момент досягнення рівноваги?
6. Як змінюються властивості газоподібної фази зі зміною її складу?
7. Які хімічні реакції мають місце в системі С-О? Яка роль кожної з них в умовах металургійних агрегатів?
8. Якими реакціями визначається рівноважний склад продуктів горіння, якщо процес відбувається: 1) в умовах надлишку вуглецю; 2) в умовах надлишку кисню?
9. Які величини розраховують в роботі за експериментальними даними?
10. Для яких металургійних процесів має важливе значення реакція газифікації вуглецю?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

ВИЗНАЧЕННЯ ТИСКУ (ПРУЖНОСТІ) НАСИЧЕНОЇ ПАРИ ЛЕТКОЇ РІДИНИ

Мета роботи: вивчити залежність тиску насиченої пари від температури; визначити молярну теплоту випаровування, зміни ентропії у процесі випаровування 1 моля речовини при нормальній температурі кипіння, ебуліоскопічну сталу рідини.

У результаті виконання лабораторного заняття студенти повинні:

- знати методику визначення тиску насиченої пари легкої рідини, та лабораторне устаткування, яке при цьому використовується, основні теоретичні закономірності рівноваги рідина-пар;

- уміти самостійно визначати тиск насиченої пари легкої рідини при різних температурах, визначати молярну теплоту випаровування графічним та розрахунковим методом.

Короткі теоретичні відомості

Насиченим звється пар, який знаходиться у рівновазі з конденсованою фазою (рідиною або твердим тілом) при даній температурі. Тиск насиченої пари будь-якої речовини залежить від її природи, температури і не залежить від об'єму пари і від тиску інших газоподібних домішок, якщо вони важко розчиняються у даній рідині або у даному твердому тілі.

Рівновага між рідиною (твердим тілом) та парою є динамічна: між ними безперервно проходить обмін частинками (молекулами, атомами), причому за одиницю часу з поверхні поділу вилітає у пар стільки часинток, скільки їх повертається у рідину.

Тиск насиченої пари зростає із зростанням температури. Кількісно ця залежність виражається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT^2}, \quad (4.1)$$

де P – тиск насиченої пари, мм. рт. ст;

T – абсолютна температура, К;

$\Delta H_{\text{вип}}$ – молярна теплота випаровування, Дж/моль;

R – універсальна газова стала (дорівнює 8,314 Дж/мольК).

Діаграма стану однокомпонентної системи має вигляд, наведений на рис. 4.1. Кожна точка на цій діаграмі вказує на умови (температура і тиск), при яких існує система.

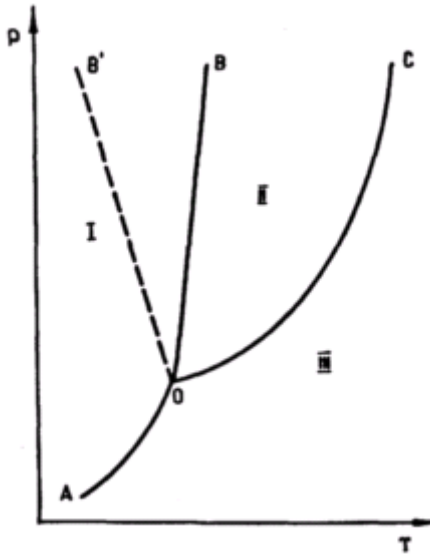


Рисунок 4.1 – Діаграма стану однокомпонентної системи

На діаграмі виділені три області, які відповідають твердому I, рідкому II та газоподібному III станам. Таким чином, за допомогою діаграми легко відповісти на питання про те, в якому стані при даних умовах перебуває система. Наприклад, фігуративна точка, що міститься в області I, II або III вказує на умови існування речовини в твердому, рідкому або газоподібному стані відповідно. Лінії OA, OB (OB¹) та OC, які розділяють суміжні області, вказують на співіснування двох фаз. Точка O вказує на умови існування твердої, рідкої і газоподібної фази, які перебувають у рівновазі.

Крива OA виражає залежність тиску насиченої пари над твердим тілом від температури і має назву кривої возгонки (сублімації).

Лінія ОС, яка розмежовує рідкий і газоподібний стан, є кривою тиску насиченої пари над рідиною при різних температурах, тобто це крива випаровування (конденсації). Закінчується крива ОС в критичній точці С. Лінія ОВ (ОВ¹) показує при яких умовах рідина перебуває в рівновазі з твердим тілом, вона носить назву кривої плавлення (кристалізації).

Теплота випаровування $\Delta H_{\text{вип}}$ та возгонки $\Delta H_{\text{возг.}}$ залежать від температури, з підвищенням температури ці величини зменшуються. При критичній температурі теплота випаровування дорівнює ($\Delta H_{\text{вип}} = 0$). У невеличкому проміжку температур $\Delta H_{\text{вип}}$ і $\Delta H_{\text{возг.}}$ можна вважати постійними.

Якщо припустити, що теплота випаровування не залежить від температури, то після інтегрування рівняння (4.1) матимемо

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{RT} + \text{const} \quad (4.2)$$

Рівнянню (4.2) часто надають вигляд

$$\lg P = A - \frac{B}{T} \quad (4.3)$$

де $A = \text{const}/2,303$;

$$B = \Delta H_{\text{вип.}} / 2,303 \cdot R = \Delta H_{\text{вип.}} / 19,147.$$

Після інтегрування рівняння (4.1) від P_1 при T_1 до P_2 при T_2 при умові $\Delta H_{\text{вип}} = \text{const}$, одержимо

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.4)$$

або в десяткових логарифмах і при $R = 8,314$ Дж/моль · К

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{19,147} \cdot \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right). \quad (4.5)$$

Якщо дослідним шляхом знайдені значення тиску пари P_1 і P_2 , відповідні температурам T_1 і T_2 , то із рівняння (4.5) можна обчислити

теплоту випаровування $\Delta H_{\text{вип}}$. Її можна знайти також з графіку $\lg P = \varphi(1/T)$.

Рівняння (4.3) відповідає лінійній залежності $\lg P - 1/T$ (рис. 4.2). За кутом нахилу прямої до осі абсцис можна обчислити молярну теплоту випаровування:

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{19,147} \quad (4.6)$$

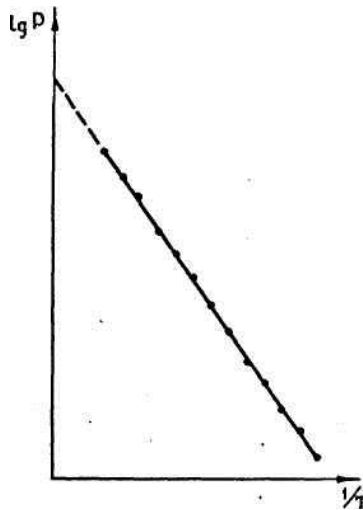


Рисунок 4.2 – Залежність тиску насиченої пари в координатах $\lg P - 1/T$

Лінійну залежність $\lg P$ від $1/T$ можна також використати для графічного визначення температури випаровування (кипіння) рідини при будь-якому тиску. Для цього на осі ординат графіка (рис. 4.2) знаходять точку, яка відповідає логарифму вибраного тиску. Із неї проводять горизонтальну лінію до перетворення з прямою, одержаною на основі дослідних даних. Абсциса точки перетворення дає значення $1/T_{\text{вип.}}$ ($T_{\text{вип.}}$ - шукана температура випарування).

Визначивши $\Delta H_{\text{вип}}$ і враховуючи, що $\Delta H_{\text{вип.}} \approx \Delta H_{\text{вип.}}^{\circ}$ (в невеличкому температурному інтервалі величина $\Delta H_{\text{вип}}$ залишається

практично постійною і мало відрізняється від величини $\Delta H^\circ_{\text{вип}}$ при нормальній температурі випарування T°), можна обчислити ебуліоскопічну сталу K_e , знання якої необхідне для визначення молекулярної маси розчиненої речовини при використанні ебуліоскопічного методу:

$$K_e = \frac{R \cdot (T^\circ_{\text{вип.}})^2 \cdot M}{\Delta H^\circ_{\text{вип.}} \cdot 1000} \quad (4.7)$$

де M - молекулярна маса розчинника.

Зміну ентропії ΔS у процесі випаровування 1 моля речовини при нормальній температурі випарування (у першому наближенні можна припустити, що $\Delta S = \Delta S^\circ_{298}$) можна обчислити за рівнянням

$$\Delta S = \frac{\Delta H^\circ_{\text{вип.}}}{T^\circ_{\text{вип.}}} \quad (4.8)$$

Лабораторне устаткування та реактиви

1. Досліджувана рідина.
2. Термометр.
3. Прилад для вимірювання тиску насиченої пари.
4. Мірний циліндр.
5. Нагрівач.

Схема приладу, яким користуються для визначення тиску насиченої пари, наведена на рис. 4.3. У кип'ятильник 13 через верхній патрубок наливають досліджувану рідину так, щоб її висота приблизно дорівнювала діаметру посудини, і вставляють на шліфі термометр 5. Резервуар термометра треба обв'язати ватою або марлею, щоб остання була частково занурена у рідину. Така оболонка необхідна для того, щоб випаровування (кипіння) проходило безпосередньо на поверхні резервуара. Це запобігає неправильному відліку температури внаслідок перегрівання рідини.

За допомогою масляного форвакуумного насоса 1 систему відкачують, для чого насос з'єднують з вакуумною лінією поворотом кра-

ну 2. Кран 3 повинен бути повернутим у праве положення, а крани 8 і 9 - у положення, при якому прилад з'єднується з вакуумною системою.

Після цього включають вакуумний насос 1, який за допомогою штуцера 4 з'єднаний з приладом, і роблять відкачування системи до залишкового тиску, який на 20-30 мм рт. ст. перевищує тиск, при якому досліджувана рідина кипить при кімнатній температурі (для води при 18-20°C до тиску 35-45 мм рт. ст.). Потім перекривають прилад кранами 3 і 8, виключають вакуумний насос і відразу ж кран 2 вакуумної лінії з'єднують з повітрям.

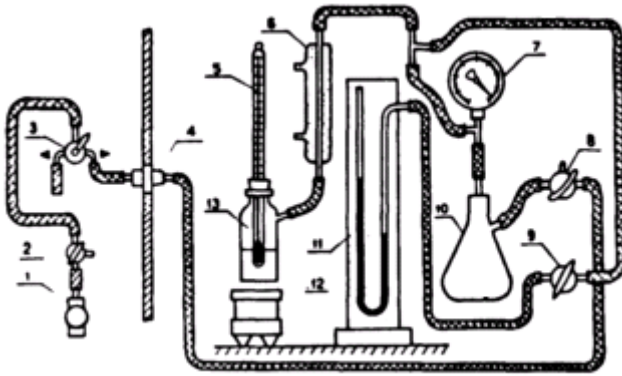


Рисунок 4.3 – Схема приладу для визначення тиску насиченої пари легкої рідини

Перевіряють герметичність системи. Вона вважається достатньою, якщо за 10-15 хвилин тиск за ручним манометром 11 підвищиться не більше ніж на 1-2 мм рт. ст. Включають нагрівач 12 і регулюють швидкість нагрівання рідини (вона повинна бути $\sim 5^\circ\text{C}/\text{хв.}$). Коли піднімання ртуті в термометрі 5 припиниться (це указує на кипіння рідини), записують показання манометра 11.

Потім обережно відчиняють кран 8, з'єднуючи прилад з атмосферою, і впускають повітря, щоб тиск підвищився на 10-15 мм рт. ст. Включають нагрівач. При цьому ртуть у термометрі підвищується і зупиняється при температурі кипіння, відповідному новому тиску.

Таким чином, тиск у приладі поступово доводять до встановленого викладачем, роблячи 15-25 відліків.

Водяний холодильник 6 слугує для конденсації пари. Склянка

10 - це додаткова ємність, яка дозволяє регулювати наповнення евакуйованої системи повітрям через кран 8.

Точність роботи залежить в основному від характеру кипіння рідини: воно повинно бути спокійним, не треба доводити до викидання рідини (останнє часто спостерігається спочатку, коли система сильне відкачана).

Порядок виконання роботи

1. Наповнити кип'ятильник досліджуваною рідиною.
 2. Вставити в кип'ятильник термометр так, щоб він не торкався дна та стінок кип'ятильника, а ртутний термометр повністю був занурений у рідину.
 3. Відкачати систему до залишкового тиску, указанного викладачем .
 4. Перевірити герметичність системи.
 5. Включити нагрівач і довести рідину в кип'ятильнику до кипіння.
 6. Підвищити тиск в системі на 10-15 мм рт. ст. і довести рідину знову до кипіння.
- Повторювати цю операцію до тих пір, поки тиск у приладі не досягне рівня, указанного викладачем.
7. Експериментальні дані занести у таблицю 4.1.

Таблиця 4.1

Температура		Р, мм рт. ст.	lg P	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$
°C	К			

Обробка експериментальних даних

1. На основі одержаних даних побудувати графіки (на міліметровому папері) $P = \varphi(T)$ і $\lg P = \varphi(1/T)$.
2. Визначити молярну теплоту випарування графічно та за рівнянням (4.5).
3. Визначити графічно температуру кипіння рідини при нормальному тиску (760 мм рт. ст.).

4. Розрахувати зміну ентропії 1 моля речовини при нормальній температурі кипіння.

5. Розрахувати значення ебуліоскопічної сталої досліджуваної рідини.

Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Схема та опис приладу.
3. Обробка експериментальних даних,
4. Графіки $P = \varphi(T)$ і $\lg P = \varphi(1/T)$.
5. Висновки по роботі.

Контрольні запитання

1. Яка пара зветься насиченою?
2. Від яких факторів залежить тиск (пружність) насиченої пари?
3. Що таке фаза, компонент, ступінь вільності? Як записується рівняння правила фаз Гіббса?
4. Для однокомпонентної системи у рівновазі співіснують газ, тверда та рідка речовина. Визначте число ступенів вільності на площині, на лініях і в потрійній точці.
5. Фізичний зміст теплоти випаровування?
6. Від яких факторів залежить температура кипіння (пароутворення) речовини, розчину?
7. Фізичний зміст універсальної газової сталої, її розмірність?
8. Що називається критичним станом речовини?
9. Що зветься розчином?
10. Яке рівняння описує залежність тиску насиченої пари від температури?
11. Як формулюється закон Рауля?
12. Які існують наслідки із закону Рауля, яке їх практичне значення?
13. Що таке ебуліоскопічна стала, від чого залежить її величина?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПОБУДОВА ДІАГРАМИ СТАНУ ДВОКОМПОНЕНТНОЇ МЕТАЛЕВОЇ СИСТЕМИ

Мета роботи: ознайомитись з методами термічного аналізу, побудувати діаграму стану двокомпонентної системи та визначити склад незнайомого сплаву.

У результаті виконання лабораторного заняття студенти повинні:

- знати методику проведення термічного аналізу, принципи побудови діаграм стану двокомпонентних систем, основні теоретичні відомості стосовно фазових процесів та фазових рівноваг, правило фаз Гіббса, лабораторне устаткування, яке використовується при термічному аналізі;

- уміти самостійно визначати температури фазових перетворень, будувати діаграми стану двокомпонентної системи та застосовувати правило фаз Гіббса для їх аналізу, знаходити склади незнайомих систем.

Короткі теоретичні відомості

Діаграма стану або фазова діаграма являє собою графічну залежність стану системи і фазових рівноваг в ній від зовнішніх умов або від складу системи. Вона дає відповідь на питання із скількох і яких фаз складається система даного складу при даних умовах.

Кожна фаза двокомпонентної системи може бути охарактеризована трьома змінними: температурою T , тиском P та концентрацією компонентів (у масових або молярних відсотках).

Для графічного зображення функції ϕ (T , P , концентрація) необхідна система координат у просторі трьох вимірів. Відкладаючи по трьом взаємно перпендикулярним осям експериментальні значення температур, тиску і концентрацій, можна побудувати повну (об'ємну) діаграму складу даної системи (рис. 5.1). Проте побудова повних діаграм стану пов'язана з великими експериментальними труднощами і поки здійснима лише для небагатьох систем. Якщо система конденсована, то невеликі зміни тиску мало відбиваються на рівновазі.

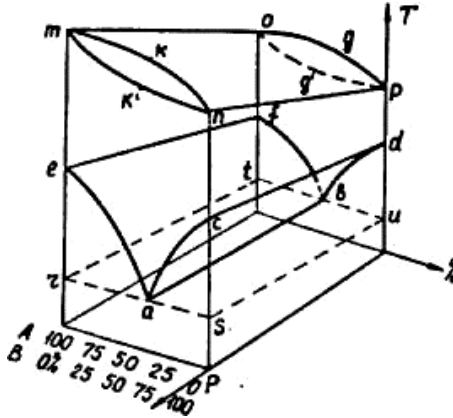
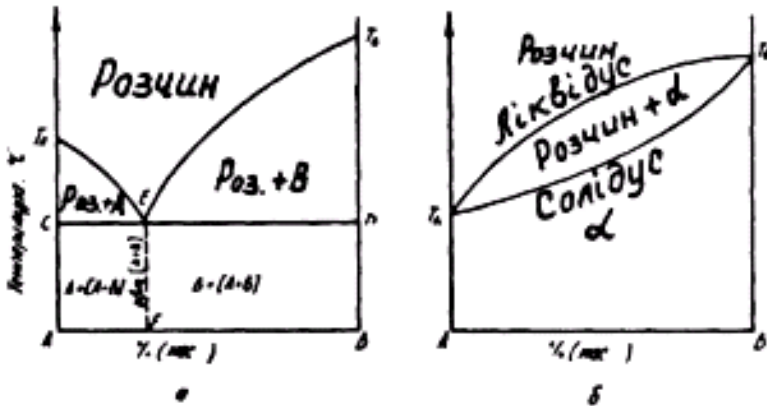


Рисунок 5.1 – Повна діаграма стану двокомпонентної системи.

Тому при дослідженні конденсованих систем при атмосферному тиску можна без відчутної похибки прийняти тиск постійним. Якщо розглядати властивості системи при $P = \text{const}$ і прийняти цей тиск більшим, ніж тиск насичених парів сумішей будь-якого складу, то в системі не буде газоподібної фази. При цьому число змінних зменшиться з трьох до двох і графічна залежність між ними може бути зображена на площині в координатах $T - \% \text{ склад}$ (рис. 5.2.).



а - першого типу; б - другого типу

Рисунок 5.2 – Діаграми стану

Такі діаграми зображують рівноваги між усіма рідкими і твердими фазами, які утворюються компонентами системи при різних концентраціях і температурах, а також постійному тиску. При побудові цих діаграм системи вивчають в усьому інтервалі концентрацій, тобто від чистої речовини А до чистої роговини В. Інтервал температур, в якому здійснюється дослідження, вибирають так, щоб на діаграмі відображались як рівноваги рідких фаз з іншими рідкими і твердими фазами, так і перетворення, які мають місце в системі при температурах нижчих її повного твердіння.

Отож, діаграма складу дозволяє для конкретних сплавів прослідкувати за перетвореннями, які відбуваються при їх нагріванні і охолодженні, визначити температуру початку і кінця плавлення (тверднення) сплаву.

Ці питання особливо цікавлять ливарників, так як при відомих відповідях на них, можна не тільки назначати температуру розплавлення металу, а й передбачати наскільки сплав виявиться однорідним, які будуть його рідинотекучість, пористість та інші властивості.

Відомості про структурні перетворення та їх особливостях, структури, що одержують внаслідок цих перетворень, температурах, при яких починаються і закінчуються ці перетворення, і т.п., необхідні при розробці технології термічної обробки деталей із цього сплаву. Ці та інші відомості потрібні також при розробці технології гарячої обробки і зварюванні, виборі того чи іншого сплаву для виготовлення із нього виробів. Крім якісної оцінки структури, за допомогою діаграми стану можна визначати кількісне співвідношення між рідкою і твердою фазами сплаву при даній температурі.

В залежності від характеру будови сплаву (у рідкому стані обидва компоненти необмежено розчиняються один в одному, утворюючи однорідний рідкий розчин) розрізняють такі основні типи діаграм стану двокомпонентних систем:

- 1) без хімічних сполук і твердих розчинів (вірніше, з дуже незначною розчинністю), тобто з простою евтектикою;
- 2) з необмеженою розчинністю компонентів у твердому стані;
- 3) з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані;
- 4) з утворенням стійкої хімічної сполуки (конгруентне плавлення) ;
- 5) з утворенням нестійкої хімічної сполуки (інконгруентне плавлення);
- 6) з обмеженою розчинністю у рідкому стані.

В основі систематизації і фізико-хімічного аналізу рівноваг таких складних систем (які складаються з багатьох фаз і компонентів) лежить правило фаз Гіббса. Фізико-хімічний аналіз - учення про залежність властивостей складних систем від їх складу, основоположником якого вважають М.С. Курнакова, набуло широкого розповсюдження в різних галузях хімії і прикладних науках. При рівновазі багатокомпонентних систем перш за все необхідно знати число фаз при рівновазі та зміну цього числа при змінненні якого-небудь параметра. Саме правило фаз Гіббса виражає залежність між кількістю фаз, числом компонентів і числом ступенів вільності системи:

$$C = K + 2 - \Phi \quad (5.1)$$

де C - число ступенів вільності;

K - число компонентів;

Φ - число фаз.

Число 2 ураховує такі параметри стану системи, як температура і тиск.

Число ступенів вільності характеризує варіантність системи, тобто число незалежних змінних (тиск, температура і концентрація компонентів), які можна змінювати в деяких межах так, щоб число і природа фаз залишались попередніми (тобто незмінними). Числом компонентів зветься найменше число індивідуальних речовин, з котрих можуть бути одержані усі фази рівноважної системи.

Фаза - це сукупність гомогенних частин гетерогенної системи, однакових за складом, хімічними і фізичними властивостями та відокремлених від інших фаз фізичною поверхнею поділу.

Для металічних систем тиск в виробничих умовах змінюється в таких невеликих межах, що не впливає суттєво на фазові переходи і процеси, які відбуваються в твердих і рідких фазах. Через це для таких випадків правило фаз можна залишити у вигляді:

$$C = K + I - \Phi \quad (5.2)$$

Одним з найпоширеніших методів фізико-хімічного аналізу є термічний аналіз, який являє собою сукупність експериментальних методів визначення температури, при котрій в рівноважній системі змінюється число фаз. Якщо при охолодженні системи не відбувається ніяких перетворень, що супроводжуються виділенням або поглинанням тепла, то температура буде безперервно знижуватись. Графічне

зображення результатів процесу в координатах час охолодження - температура дає криву, для якої характерна безперервна зміна куту нахилу дотичної до осі абсцис - так звану криву охолодження (крива 0, рис. 5.3). Ця безперервність у ході кривої охолодження порушується, якщо в системі має місце яке-небудь перетворення, супроводжуване тепловим ефектом. Таке перетворення може бути пов'язане з появою нової фази в системі, наприклад, з кристалізацією. При цьому можуть бути два випадки: склад розчину, з якого йде кристалізація, залишається постійним або безперервно змінюється. В першому випадку температура залишається незмінною, поки відбувається перетворення, і на кривій охолодження з'являється горизонтальна ділянка, відповідна температурі даного перетворення. В другому випадку температура перетворення не буде незмінною і тепло, яке виділяється при кристалізації, тільки змінить хід кривої охолодження в області температур, відповідних даному перетворюванню, отже, всякий злам на кривій охолодження указує параметри початку деяких перетворень: $T_{\text{крист}}$,

склад (криві 1, 2, 3, 4, 9). На основі кривих охолодження ряду систем різного складу можна побудувати діаграму стану вивчаємої системи.

Розглянемо діаграму плавкості двох неізоморфно кристалізуючихся речовин з простою евтектикою і прослідкуємо за змінами, які відбуваються з рідинами різного складу при їх охолодженні (рис. 5.3).

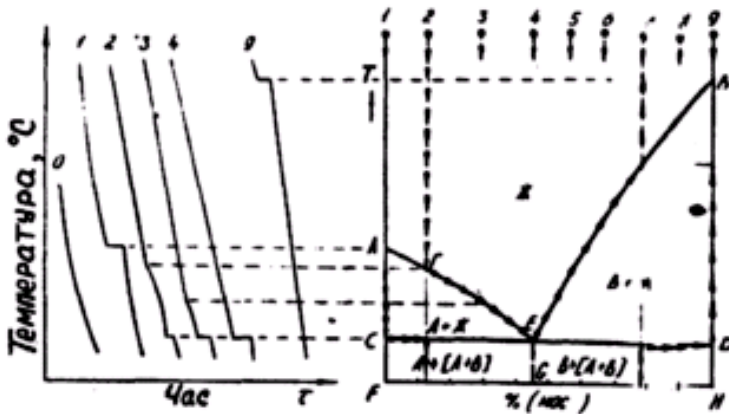


Рисунок 5.3 – Криві охолодження і діаграма стану двох неізоморфно кристалізуючихся речовин з простою евтектикою

Речовини А і В необмежено розчиняються у рідкому стані, не утворюють хімічних сполук, не зазнають поліморфних перетворень і кристалізуються з рідини у вигляді чистих компонентів. Системи, що лежать вище ліній АЕ і ВЕ, біваріантні, тому тут два компоненти і одна рідка фаза. Криві АЕ і ВЕ відображають залежність температури початку кристалізації від складу суміші і називаються лініями ліквідуса.

На цих кривих системи моноваріантні. Температури кінця кристалізації лежать на прямій CD, так званій лінії солідуса. В точці перехрещення кривих ліквідуса Е обидві тверді фази А і В (тобто кристали А і В) знаходяться в рівновазі з рідким розплавом складу, відповідному точці Е. Нижче температури точки Е (тобто нижче лінії CD) можуть існувати тільки тверді фази. Серед усіх комбінацій компонентів А і В розплав складу, відповідного точці Е, має саму низьку температуру кристалізації. Точка Е називається евтектичною, а суміш кристалів двох речовин А і В (двох твердих фаз), яка одночасно випадає при температурі точки Е із розплаву, називається твердою евтектикою, або евтектичною сумішшю. Евтектика має певну характерну структуру і утворюється при охолодженні розплавів, насичених відносно усіх компонентів, що входять до їх складу. Температура T_E , яка відповідає точці Е, називається евтектичною температурою. Отже, евтектична суміш може існувати тільки при фіксованих умовах (температура, склад). Складові частини евтектики добре видно під мікроскопом і можуть бути відокремлені одна від одної механічним способом або за допомогою розчинників.

Евтектична точка Е і система уздовж лінії CD (окрім крайніх точок) інваріантна. Тут три фази: дві тверді (А і В) і одна рідка (евтектичного складу). Область, яка лежить нижче евтектичної температури, відповідає твердим сумішам кристалів А і В, причому область CEGF - сумішам кристалів А + евтектика (доевтектичні сплави), область EDHG - сумішам кристалів В + евтектика (заевтектичні сплави).

Криві ліквідусу можна розглядати як криві залежності розчинності кожного чистого компонента в розчині від температури.

Розглянемо процеси охолодження деяких сумішей і чистих компонентів:

Точка 1. Система вище точки А одноваріантна, відбувається безперервне зниження температури згідно закону Ньютона:

$$\frac{dT}{dt} = K(T_{\text{сист.}} - T_{\text{навок.сер.}}) \quad (5.3)$$

Поява в точці А твердої фази робить систему інваріантною. Це відповідає температурній зупинці на кривій охолодження. При цьому виділяється теплота плавлення і температура залишається незмінною і рівною температурі плавлення до кінця кристалізації (горизонтальна ділянка). Подальше охолодження твердого компонента А описується плавною кривою. Аналогічно веде себе система, яка означена точкою 9.

Точка 2. Система вище точки Г двоваріантна, тобто для характеристики подібної системи необхідно зафіксувати температуру і склад. В точці Г починається кристалізація речовини А. Виділення теплоти кристалізації уповільнює охолодження системи. По мірі збільшення кількості твердої фази А розплав збагачується речовиною В, внаслідок чого температура кристалізації безперервно знижується. Оскільки з моменту утворення твердої фази система стала одноваріантною, то між температурою і складом насичених розчинів буде існувати залежність, котра і виражається кривою АЕ. Отже, позначаючи температуру початку кристалізації, тим самим встановлюють склад; навпаки, кожному складу відповідає одна тільки температура рівноваги тверде тіло А - розплав. При досягненні температури евтектики розплав буде насичений обома речовинами; з'являється нова фаза - тверда речовина В і система стає інваріантною. При температурі евтектики обидві речовини випадають у співвідношенні, яке відповідає складу залишившоїся рідини, тому рідина кристалізується без зміни складу. Кристалізація евтектичного розплаву змінює склад твердої маси, тому, що остання поповнюється не тільки речовиною А, а й речовиною В. При зникненні останньої краплі рідини склад твердої маси співпадає з складом початкового розплаву. Після цього температура починає падати, тому що з зникненням рідини система стає одноваріантною. Для точки 2 показаний процес охолодження, по лінії ліквідуса - зміна складу рідкої фази, по лінії солідуса - зміна складу твердої маси. Тверда маса складається з двох фаз: компонента А і компонента В.

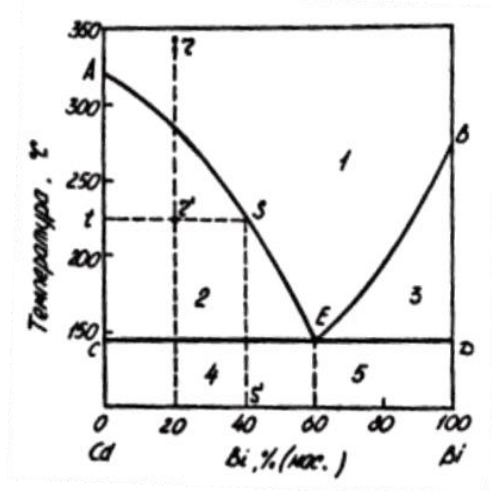
Процеси охолодження сумішей, указаних точками 3, 5, 6, 7, 8, аналогічні процесу охолодження суміші 2. В суміші складу точки 3 первісно кристалізується компонент А; у сумішах 5-8 - компонент В.

Для суміші 7 показано процес нагрівання (див. рис. 5.3).

Точка 4. Обидві речовини будуть кристалізуватися одночасно і

тривалість евтектичної зупинки, а значить і величина горизонтальної ділянки на кривій охолодження будуть максимальні.

За допомогою діаграм стану можна визначати не тільки склади рівноважних фаз, але й їх кількість. Наприклад, сплав, який містить 20% Bi і 80% Cd при 225°C (фігуративна точка r') представляє собою систему 2, яка складається з кристалічної і рідкої фаз (рис. 5.4). Щоб визначити склади цих фаз, необхідно провести горизонталь (коноду) через точку r' до перехрещення з межами області, в якій лежить ця точка. Перпендикуляр, який опушений з точки t , покаже склад кристалічної фази (в даному випадку це кристали чистого кадмію), а перпендикуляр, який опушений на вісь абсцис із точки S - склад розплавленої фази, збагаченої вісмутом відносно первісно взятої суміші (40% Bi і 60% Cd).



- 1 - рідкий розплав обох речовин;
- 2 - кристали Cd + рідкий розплав обох речовин;
- 3 - кристали Bi + рідкий розплав обох речовин;
- 4 - твердий евтектичний склад з надлишком кристалів Cd;
- 5 - твердий евтектичний склад з надлишком кристалів Bi.

Рисунок 5.4 – Діаграма плавкості системи Cd- Bi

Відносні кількості співіснуючих при рівновазі фаз можна визначити за допомогою правила відрізків (важеля): фігуративна точка, яка відповідає сумарному складу системи, ділить коноду на частки обернено пропорційні кількості цих фаз.

Відношення мас розплавленої (рідкої) фази $q_{\text{рід}}$ і кристалічної $q_{\text{кр}}$ дорівнює відношенню відрізків tr і rs :

$$\frac{q_{\text{рід}}}{q_{\text{кр}}} = \frac{tr}{rs} \quad (5.4)$$

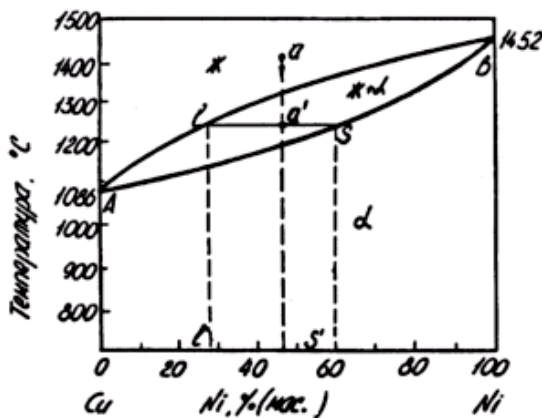
Отже, кількість твердої фази (у відсотках) визначиться відношенням відрізка rs до довжини коноди ts :

$$q_{\text{кр}} = \frac{rs}{ts} \cdot 100\%, \quad (5.5)$$

$$q_{\text{рід}} = \frac{tr}{ts} \cdot 100\% \quad (5.6)$$

Очевидно, що чим ближче склад розплаву до евтектичного, тим більша частка рідкої фази при даній температурі. Внаслідок цього горизонтальні ділянки на кривих охолодження при температурі евтектики тім більші, чим ближче склад розплаву до евтектичного, тобто чим більше рідини при цій температурі.

Приклад застосування правила відрізків стосовно діаграми стану сплаву з необмеженою розчинністю компонентів у твердому стані наведено на рис. 5.5.



- 1 - рідкий розплав обох речовин;
- 2 - твердий розчин α + рідкий розплав обох речовин;
- 3 - твердий розчин α .

Рисунок 5.5 – Діаграма плавкості системи Cu-Ni

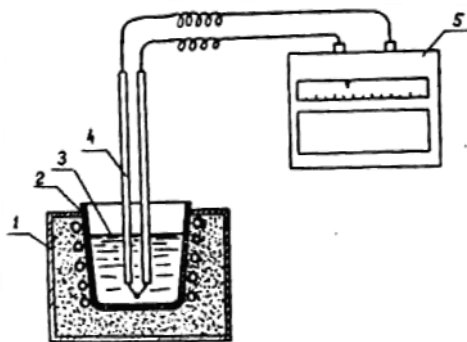
$$q_{\text{тв}} = \frac{la'}{ls} \cdot 100\%$$

$$q_{\text{рід}} = \frac{a's}{ls} \cdot 100\%$$

Лабораторне устаткування та реактиви

1. Набір тиглів з сплавами і чистими компонентами.
2. Нагрівальна піч опору.
3. Термопара.
4. Самопишучий потенціометр.
5. Азбестова підставка.
6. Щипці.

Криві охолодження двох чистих речовин і декількох сплавів заданого складу, які необхідні для побудови діаграми стану двокомпонентної системи, одержують за допомогою приладу, схема якого показана на рис. 5.6.



- 1 - нагрівальна піч опору;
- 2 - вогнетривкий тигель;
- 3 - розплавлений метал;
- 4 - термопара;
- 5 - самопишучий потенціометр.

Рисунок 5.6 – Прилад для одержання кривих охолодження

Порядок виконання роботи

1. Підготувати необхідну кількість вогнетривких тигельків з певними сплавами і чистими металами.

2. Тигель № 1 з відповідним сплавом установити в піч і підключити її до електричної мережі. Після розплавлення сплаву перенести тигель щипцями на азбестову підставку, занурити термопару в розплав, закріпити її в штативі і включити самопишучий потенціометр.

3. Кінець термопару повинен знаходитись в розплаві майже у дна тигля і не торкатися його стінок.

4. Після закінчення кристалізації сплаву запис кривої охолодження закінчують, виключають самопишучий потенціометр.

5. Встановити тигель № 1 знову в піч, розплавити сплав і витягнути з нього термопару. Виставити тигель на азбестову підставку.

6. Повторити операції п. 2-4 з рештою сплавів, записуючи криві охолодження.

7. Після закінчення дослідження усіх сплавів занести в таблицю 5.1 температури відповідних фазових перетворень.

Таблиця 5.1

Номер сплаву (тигля)	Склад сплаву, % за масою		Температура, °C	
	А	В	Початку кристалізації	Кінця кристалізації

Обробка експериментальних даних

1. Побудувати криві охолодження в координатах температура - час, відмічаючи на них точки, відповідні фазовим перетворенням.

2. За одержаними даними побудувати діаграму плавкості досліджуваної двокомпонентної системи. По осі абсцис відкладають склад сплавів, по осі ординат - температуру початку і кінця кристалізації сплавів.

3. Зробити висновок про приналежність досліджуваної двокомпонентної металічної системи до певного типу діаграми.

Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Короткі теоретичні відомості з фазових рівноваг.
3. Схема і опис приладу.
4. Таблиця експериментальних даних.
5. Графічне зображення кривих охолодження і діаграми стану досліджуваної системи.
6. Висновки по роботі.

Контрольні запитання

1. Що характеризує фазова діаграма? У яких координатах будують діаграми стану одно- і двокомпонентних систем?
2. Що називається фазою, компонентом, числом ступенів вільності?
3. В чому суть термічного аналізу? Чи можна передбачити характер охолодження, знаючи склад сплаву?
4. У чому різниця кривих охолодження для чистих речовин і їх сумішей, яка причина цієї різниці?
5. Сплави якого складу для металічної системи мають постійну температуру кристалізації (плавлення)?
6. Що таке лінії ліквідус і солідус? Що таке евтектика, сплав доевтектичний і заевтектичний?
7. Запишіть і проаналізуйте рівняння правила фаз Гіббса.
8. Охарактеризуйте особливості фазових рівноваг.
9. Скільки фаз і ступенів вільності на площині, на лініях і у потрійній точці на діаграмі стану двокомпонентного сплаву? При яких умовах система має мінімум ступенів вільності і чому він дорівнює?
10. Сформулюйте правило важеля (відрізків). Що таке конода? Як у будь-якій точці діаграми визначити склад фаз і їх масовий процент?
11. Який вигляд мають діаграми рівноваги двох речовин: 1) з простою евтектикою; 2) необмежено розчинених один в одному у твердому стані; 3) з обмеженою взаємною розчинністю у твердому стані; 4) які утворюють стійкі хімічні сполуки; 5) які утворюють нестійкі хімічні сполуки; 6) з обмеженою розчинністю у рідкому стані.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

ПОГЛИНАННЯ ВОДНЮ РОЗПЛАВАМИ ЗАЛІЗА

Мета роботи: експериментально визначити вміст водню в пробах сплавів на основі заліза.

У результаті виконання лабораторного заняття студенти повинні:

— знати методику визначення водню в сплавах на основі заліза та лабораторне устаткування, яке при цьому використовується; зв'язок між складом сплаву і розчинністю водню в ньому, температурну залежність розчинності водню в сплавах на основі заліза;

— уміти самостійно визначати вміст водню у пробах сплаву на основі заліза.

Короткі теоретичні відомості

Чисті метали та їх сплави як у твердому, так і в рідкому стані здатні розчиняти водень. Поглинання водню відбувається в процесі виплавки та розливки металів. Під час виплавки сталі спостерігається складна взаємодія металевої, шлакової та газоподібної фаз. При взаємодії металу з газовою атмосферою, яка як правило вміщує N_2 , H_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , відбувається помітне розчинення азоту, водню та кисню у металі. Шлак в залежності від його хімічного складу та фізичних властивостей виконує захисну дію, але повністю не ізолює метал від поглинання газів. Крім газової атмосфери того чи іншого металургійного агрегату, джерелом газів в металі є шихтові матеріали та добавки - чавун, скрап, феросплави, флюси та ін.

Ступінь поглинання водню металом залежить від характеру і тривалості взаємодії газової фази з металом, складом газової фази, складу газів, вмісту газів та вологи у шихтових матеріалах, складу та властивостей шлаку та ін.

При кристалізації відбувається часткове виділення газів, проте залишкова кількість газу має суттєвий вплив на властивості та якість металу. Так присутній у сталі водень негативно відбивається на властивостях сталі: викликає флокени та сприяє розвитку дендритної неоднорідності металу.

Процес розчинення газів у 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. Ці стадії характерні для випадку утворення атомарного розчину. Можлива також взаємодія азоту і водню з металами, яка супроводжується утворенням хімічних сполук - нітридів і гідридів. Розчинення газів у металі відбувається протягом якогось часу з постійним досягненням стану рівноваги:

$$\text{H}_2 = 2 [\text{H}] \quad (6.1)$$

$$\text{N}_2 = 2 [\text{N}] \quad (6.2)$$

Стан рівноваги при даній температурі прийнято оцінювати величиною розчинності газу, тобто масовою часткою розчиненого газу (у відсотках). Крім цього, для водню розчинність досить часто виражають об'ємом (см^3) розчиненого газу, приведенного до нормальних умов (0,1 МПа то 25°C) та віднесеного до 100 г металу ($\text{см}^3/100\text{г}$). Кількість розчиненого газу визначається природою металу та газу і істотно змінюється із зміною температури та тиску. У найпростішому випадку при утворенні атомарного розчину константи рівноваги реакцій (6.1) та (6.2) мають вигляд:

$$K_{\text{H}} = a_{[\text{H}]}^2 / P_{\text{H}_2} = f_{[\text{H}]}^2 \cdot [\%\text{H}]^2 / P_{\text{H}_2} ; \quad (6.3)$$

$$K_{\text{N}} = a_{[\text{N}]}^2 / P_{\text{N}_2} = f_{[\text{N}]}^2 \cdot [\%\text{N}]^2 / P_{\text{N}_2} , \quad (6.4)$$

тобто розчинність водню та азоту у цьому випадку підпорядковується закону квадратного кореня (закону Сивертса):

$$[\%\text{H}] = K'_{\text{H}} \sqrt{P_{\text{H}_2}} ; \quad (6.5)$$

$$[\%\text{N}] = K'_{\text{N}} \sqrt{P_{\text{N}_2}} . \quad (6.6)$$

Водень та азот утворюють атомарні розчини з залізом, нікелем, хромом, алюмінієм, сріблом та ін. Розчинність водню в цих металах порівняно невелика: від >1 до $>10 \text{ см}^3/100 \text{ г. металу}$. У відповідності з правилом фаз число ступенів вільності даної двохфазної системи: газ - атомарний розчин дорівнює $C = 2 + 2 - 2 = 2$. Якщо температура підтримується постійною, то концентрація газу залежить від його парціального тиску.

У системі газ - метал можливе утворення хімічної сполуки, розчинної або нерозчинної у металі. Так, міцні нітриди і гідриди утворюють титан, цирконій, ніобій, ванадій і інші метали. Розчинність водню в цих металах при звичайних температурах складає 10^3 - 10^4 см³/100 г металу.

При виділенні хімічної сполуки у вигляді самостійної фази система складається з трьох фаз і її рівновага характеризується однією ступенню вільності: $C = 2 + 2 - 3 = 1$. У цьому випадку концентрація газу в металі при даній температурі є сталою величиною і не залежить від тиску газової фази.

При утворенні розчинної у металі хімічної сполуки виникає рівновага між двома фазами, і система визначається двома ступенями вільності. У цьому випадку концентрація газу в металі при сталій температурі залежить від тиску газової фази. Слід враховувати можливість дисоціації хімічної сполуки газу з металом, що значно ускладнює процес розчинення. При дисоціації хімічної сполуки частина газу знаходиться в металі у вигляді атомарного розчину, друга частина - у вигляді розчинної або нерозчинної хімічної сполуки.

На розчинність газу в металі суттєво впливає температура. При утворенні атомарного розчину газу розчинність збільшується з підвищенням температури, тому що процес супроводжується поглинанням тепла. При цьому абсолютне значення теплоти розчинення газу в металі звичайно невелике.

Розчинність газів зазнає різкої зміни в точці плавлення або перетворення однієї модифікації металу в другу, тобто пов'язана з формою кристалічної ґратки.

Швидкість розчинення газів у твердих металах в основному визначається дифузією газу в метал і швидкістю хімічної реакції, а в рідких металах - швидкістю відведення частинок розчиненого газу від поверхні в об'єм металу.

Величини розчинності водню в чистому залізі для різних температур можуть бути обчислені з наступних рівнянь:

$$\lg K_{\text{Fe}_{\text{pid}}} = \lg \frac{[\%H]}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} = -\frac{1590}{T} - 1,74; \quad (6.7)$$

$$\lg K_{\text{Fe}_{\alpha,\beta}} = -\frac{1575}{T} - 2,156; \quad (6.8)$$

$$\lg K_{\text{Fe}_\gamma} = -\frac{1585}{T} - 2,037. \quad (6.9)$$

При температурі 1550°C у рідкому залізі розчиняється водню 26-27,5 см³/100 г металу або 0,00248 %. Розчинність водню змінюється при присутності в залізі домішок: вуглець і кремній знижують, а марганець, ванадій, титан, ніобій і цирконій підвищують розчинність. Помітно знижується розчинність водню у залізі в присутності розчиненого кисню.

В процесі окислювальної плавки водень розчиняється в металі внаслідок взаємодії заліза з водяною парою та воднем, присутніми в газовій атмосфері.

Крім того, джерелом водяної пари є волога шихтових матеріалів; найбільш інтенсивно водень поглинається металом під час безпосереднього контакту рідкої ванни з атмосферою печі. Шлак чинить гальмуючу дію, причому кислі шлаки більш непроникливі для водню, ніж основні.

На протязі плавки відбувається зміна змісту вуглецю, що є наслідком двох одночасно протікаючих процесів: з одного боку - поглинання, з другого - виділення водню з металу. Виділенню водню з металу сприяє інтенсивне окислення вуглецю; бульбашки оксиду вуглецю, що виділяються, адсорбуючи водень, сприяють дегазації металу. Під час випуску металу з печі у ківш та при розливці вміст водню змінюється порівняно мало. У більшій мірі спостерігається зниження вмісту водню в процесі формування кристалічної структури зливка внаслідок різкого зниження розчинності при твердінні металу.

Методи визначення вмісту водню ґрунтуються на залежності розчинності від парціального тиску водню в газовій фазі, що стикається з металом. Водень з металу можна достатньо повно вилучити, якщо тиск його в газовій фазі буде невеликим; наприклад, якщо проба металу буде витримана необхідний час в умовах високого вакууму. Однак при наявності вакууму вирішальний вплив на повноту екстракції водню із металу буде чинити температура, від якої залежить швидкість дифузії водню. Високої швидкості дифузії водню досягає при температурі близькій перетворенню $\alpha - \gamma$, тобто вище 900°C. Але проводити екстракцію водню при високих температурах недоцільно, тому що в цих умовах разом із воднем з проби виділяються інші гази, голо-

вним чином оксид вуглецю. Поряд з цим при високих температурах збільшується проникність апаратури, тобто зростає холоста поправка приладу. Найбільш оптимальними є температури 450-600°C. За цих умов газу, які виділяються із проби металу, складаються на 90-95% з водню, що забезпечує достатню точність визначення водню в металі.

Лабораторне устаткування та реактиви

1. Досліджувані проби металу.
2. Прилад для визначення вмісту водню екстрагуємого з проби металу.
3. Чотирьохлористий вуглець або дихлоретан.
4. Спирт.
5. Ефір.
6. Термометр.

Визначення вмісту водню в сплавах на основі заліза здійснюється за допомогою методу вакуумнагрівання, суть якого полягає в тому, що екстракцію водню з проб металу ведуть у вакуумі при температурі 450-600°C. Операція визначення складається з відбору та підготовки проб металу, екстракції водню з проб та розрахунку кількості екстрагованого водню. Під час відбору проб необхідно забезпечити повне утримання вихідної кількості розчиненого у рідкому металі водню, тобто потрібно запобігти виділенню водню в процесі кристалізації та охолодження проби, а також при її підготовці до аналізу та під час її зберігання. З цією метою проводять швидке охолодження (гартування) проби металу. Звичайно рідкий метал заливають у товстостінну рознімну виливницю та відразу ж після твердіння пробу швидко охолоджують у воді. Для одержання щільної проби метал розкислюють алюмінієм. Після підготовки та зважування роблять аналіз проб на водень, причому, для одержання співставимих результатів проміжок часу від відборі проб до аналізу повинен бути постійним (не більше 2 годин), або необхідно зберігати проби у посудині Дюара з рідким азотом або вуглекислою.

Визначення вмісту водню в металі здійснюється за допомогою приладу, схема якого показана на рис. 6.1. Прилад складається з реакційної трубки 1, яка через водоохолоджувальний шліф 2 і потрійний кран 3 з'єднана з закритим ртутним манометром 4. Крізь отвір 5 потрійного крану уся система з'єднується з вакуумним насосом. Нагрі-

вання проб металу 7 здійснюється електропічкою опору 6. Для вимірювання тиску водню манометр має шкалу. Вимірювання температури здійснюється термопарою 9 з'єднаною з гальванометром 8.

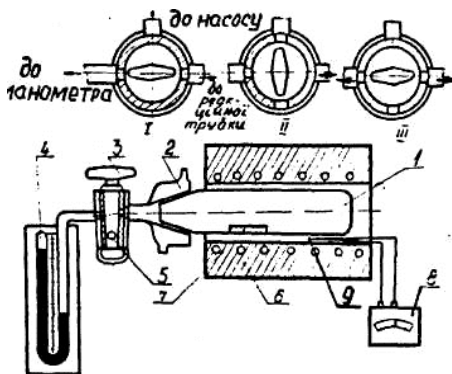


Рисунок 6.1 – Схема приладу для визначення вмісту водню в металі.

Порядок виконання роботи

По ходу окислювальної плавки, яка здійснюється згідно заданого режиму в індукційній печі, через певні проміжки часу відбирають проби металу у виливницю і швидко охолоджують їх у воді. Проби металу можна також відібрати безпосередньо з тиглю печі засмоктуванням у кварцову трубочку.

Під час відбору проб проводять розкислення металу алюмінієм. Проби старанно зачищають: вони повинні мати чисту поверхню, не припустима наявність пор, раковин та інших дефектів.

Перед завантаженням у прилад проби зважують та промивають послідовно у наступних розчинниках: чотирихлористому вуглеці або дихлоретані (знежирювання), спирті (видалення волоgi), ефірі (видалення спирту).

Після збирання приладу і встановлення триходового крану в положення 1, яке забезпечує з'єднання форвакуумного насоса з ртутним манометром і порожниною реакційної трубки, включають насос. Насос працює до тих пір, поки рівні ртуті у відгалуженнях манометру не зрівняються. Потім триходовим краном відокремлюють реакційну трубку від насоса та ртутного манометру (положення 2), виключають насос і на реакційну трубку насувають електропіч, яку заздалегідь на-

гріли до 450-500°C. Після закінчення екстракції водню з проби металу піч знімають з реакційної, трубки і охолоджують останню до кімнатної температури. Після цього триходовий кран ставиться у положення 3, яке забезпечує з'єднання реакційної трубки тільки з ртутним манометром, і відмічають показники останнього*.

Обробка експериментальних даних

Вміст водню у пробі металу розрахувати за рівнянням

$$[H] = \frac{V \cdot P \cdot 273 \cdot 100}{760 \cdot m \cdot (273 + t)}, \text{ см}^3/100\text{г.} \quad (6.10)$$

де V - об'єм приладу (тобто порожнини реакційної трубки), см³;

P - тиск водню у приладі після охолодження реакційної трубки, мм рт. ст.;

m - маса проби, г;

t - температура оточуючого середовища, °C.

Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Короткі теоретичні відомості стосовно розчинності водню в металах.
3. Схема і опис приладу.
4. Обробка експериментальних даних.
5. Висновки по роботі.

Контрольні запитання

1. У якій формі існують гази в розплавах на основі заліза? Суть закону Сиверта.
2. Чому розчинність газів в рідинах і металах підпорядковується різним законам? Сформулюйте їх і наведіть рівняння цих законів.
3. Від яких факторів залежить розчинність газів у сплавах на основі заліза?

* Приведення приладу у початковий стан виконується тільки викладачем.

4. Чому при підвищенні температури відбувається стрибкоподібна зміна розчинності водню в залізі?
5. Які джерела надходження водню в метал під час плавки?
6. Чи впливає ступінь легування розплаву на основі заліза на розчинність водню у ньому?
7. Яким методом визначається вміст водню в пробах твердого заліза і на чому він заснований?
8. В яких одиницях прийнято виражати розчинність газів в металах?
9. Яка температура екстракції водню із проби металу? Чому недоцільно проводити екстракцію при температурі вище 900°C?
10. Чому перед завантаженням проб у прилад їх промивають в різних розчинниках?
11. В чому виявляється шкідливий вплив водню на властивості сталі? Заходи боротьби з воднем.
12. Чи впливають домішки, які присутні у рідкому залізі, на розчинність водню у ньому?
13. Від яких факторів залежить гранична (максимальна) розчинність водню у киплячій металічній ванні?
14. Яким чином фіксують розчинений водень в пробах розплавленого металу?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

ВИЗНАЧЕННЯ КОЕФІЦІЄНТУ РОЗПОДІЛУ РЕЧОВИНИ МІЖ ДВОМА РІДИНАМИ, КОТРІ НЕ ЗМІШУЮТЬСЯ

Мета роботи: експериментально визначити коефіцієнт розподілу речовини (йоду) в двофазній рідкій системі (дистильована вода-чотирихлористий вуглець).

У результаті виконання лабораторного заняття студенти повинні:

- знати методику визначення коефіцієнту розподілу та лабораторне устаткування, яке при цьому використовується, закон розподілу Нернста-Шилова, причини та механізм розподілу речовини між двома рідинами, котрі не змішуються;

- уміти самостійно визначати коефіцієнт розподілу речовини між двома рідинами, котрі не змішуються, та опрацьовувати експериментальні дані.

Короткі теоретичні відомості

Здатність речовини розчинятися в тому чи іншому розчиннику залежить від природи останнього, тому що визначається характером взаємодії часточок розчинника та розчиняємої речовини. Тому, якщо в систему з двох рідин, котрі не змішуються унести речовину, яка здатна розчинитися як в одній, так і в другій рідині, та ретельно перемішати усю суміш, то уведена речовина в певному порядку розподілиться між двох розчинників. При усталеній рівновазі та незмінній температурі відношення концентрацій розподіляємої речовини в першій C_1 та другій C_2 рідинах є величина стала, яка не залежить від кількості розчинників та розподіляємої речовини (в межах її розчинності). Ця стала зветься коефіцієнтом розподілу, а сама закономірність - законом розподілу.

В найпростішому випадку, коли молекулярна маса розподіляємої речовини однакова в обох розчинниках (тобто не спостерігається асоціація чи дисоціація її молекул), закон розподілу Нернста можна записати у такому вигляді:

$$K = \frac{C_1}{C_2}, \quad (7.1)$$

де K - коефіцієнт (стала) розподілу;

C_1, C_2 - концентрації третьої (розподілюємої) речовини в першому та другому розчинниках.

В такому стані закон розподілу достатньо точно дотримується тільки в мало розведених розчинах та коли розподілюєма речовина утворює з кожним із розчинників розчини, близькі до ідеальних.

Коли при розчиненні речовини (або при переході із однієї фази в іншу) її структурні одиниці зазнають асоціацію або дисоціації, то це відношення буде постійним тільки у тому випадку, коли концентрацію, відповідну фазі, де молекулярна маса речовини менша, узяти в ступені, яка рівняється n , де $n = M_1/M_2$ (M_1 і M_2 - молекулярна маса розчиняємої речовини у першому та другому розчинниках). Це виправлення було уведено М.А. Шиловим.

Таким чином, аналітично закон розподілу Нернста-Шилова можна виразити рівнянням:

$$K = \frac{C_1}{C_2^n}, \quad (7.2)$$

в якому n залежить від температури і природи усіх трьох речовин, які утворюють дану систему.

Якщо одна з фаз водна, то концентрацію речовини в ній легко визначити титруванням водними розчинами.

Закон розподілу має велике практичне значення для металургійних та інших процесів. Так, вивчення розподілу речовини між двох розчинників, котрі не змішуються, може дати цінні відомості, необхідні для здійснення екстракції, а також може указати на наявність дисоціації або інших хімічних реакцій розчиненої у розчині речовини. Закон розподілу широко використовують для очищення чорних та кольорових металів від шкідливих домішок - фосфору, сірки, кисню та інших.

Лабораторне устаткування та реактиви

1. Колби з притертими пробками.
2. Колби конічні.
3. Циліндри мірні (мензурки).

4. Піпетки.
5. Бюретки.
6. Посудини - відстійники.
7. Розчин йоду у чотирехлористому вуглеці
8. Дистильована вода.
9. Чотирехлористий вуглець.
10. Розчини для титрування.
11. Розчин крохмалю.
12. Прилад для збовтування колб.

Порядок виконання роботи

1. З 0,05 Н розчину йоду у чотирехлористому вуглеці, а також чистого чотирехлористого вуглецю і дистильованої води приготувати чотири суміші, за складом наведеним у таблиці 7.1. Помістити ці суміші в окремі колби з притертими пробками.

Таблиця 7.1

Номер суміші	Об'єм, мл		
	Основного розчину йоду у чотири-хлористому вуглеці	Чистого чотири-хлористого вуглецю	Дистильованої води
1	5	15	100
2	10	10	100
3	12	8	100
4	15	5	100

2. Колби щільно закрити пробками і закріпити в рамці приладу для збовтування. Збовтування здійснювати протягом 25-40 хвилин.

3. Після закінчення збовтування (установлення рівноваги розподілу) вилити вміст колб в спеціальні посудини - відстійники, і дати суміші відстоятися до повного поділу фаз. Час до розшарування рідин 15-20 хвилин. Розчин йоду у чотирехлористому вуглеці збереться в нижній частині посудини, а в воді буде знаходитись зверху.

4. Після повного поділу фаз за допомогою пробкового крану, який знаходиться у нижній частині посудини, відібрати 5 мл розчину йоду у чотирехлористому вуглеці і влити в колбу для титрування, яка вже містить 25 мл дистильованої води.

5. Для визначення концентрації йоду у пробі її титрують 0,05Н розчином гіпосульфиту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при наявності крохмалю до зникнення синього кольору.

Титрувати три проби і взяти середнє значення.

6. Залишок розчину йода в чотирохлористому вуглєці злити з посудини - відстійника. Відібрати з посудини 25 мл водного розчину йоду і влити в колбу для титрування.

7. Для визначення концентрації йоду у пробі її титрують 0,01Н розчином гіпосульфиту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутності крохмалю.

Титрувати три проби водного розчину йода і взяти середнє значення.

Під час дослїду заповнюється таблиця експериментальних даних (табл.7.2).

Таблиця 7.2

Номер суміші	Чотирохлористий вуглєць			Водний шар			$\lg C_1$	$\lg C_2$	n	K
	Обєм проби узятї для титрування, мл	Обєм 0,05Н гіпосульфїту, який пішов на титрування, мл	Концентрація йоду в чотирохлористому вуглєці, C_2	Обєм проби узятї для титрування, мл	Обєм 0,01Н гіпосульфїту, який пішов на титрування, мл	Концентрація йоду в чотирохлористому вуглєці, C_1				

Обробка експериментальних даних

1. Розрахувати концентрації йоду C_1 та C_2 для кожної суміші за рівнянням:

$$C \cdot U = V \cdot N \quad (7.3)$$

де N - нормальність розчину гіпосульфїту для титрування (0,05; 0,01);

U - об'єм проби, узятої для титрування, мл;

V - об'єм розчину гипосульфїту, який пішов на титрування однієї проби, мл.

2. Знайти значення логарифмів C_1 та C_2 і побудувати графік (на міліметровому папері) у координатах $\lg C_1 = \varphi(\lg C_2)$. Тангенс кута нахилу прямої лінії до осі XX буде рівнятись n .

3. Знаючи C_1 , C_2 , розрахувати коефіцієнт розподілу для усіх чотирьох сумішей. Порівнюючи обчислені сталі розподілу K_1 , K_2 , K_3 та K_4 , зробити висновок щодо справедливості закону розподілу і обчислити середнє значення коефіцієнту розподілу K_{cp} йоду між дистильованною водою та чотирьохлористим вуглецем.

Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Опис лабораторного обладнання.
3. Обробка експериментальних даних.
4. Графік.
5. Висновки по роботі.

Контрольні запитання

1. В чому зміст закону розподілу?
2. Напишіть закон розподілу у загальному вигляді. Дати характеристику величин, які входять у рівняння.
3. Від яких факторів залежить і не залежить стала розподілу?
4. Чим пояснити відхилення від закону розподілу?
5. Поясніть фізичний зміст виправлення Шилова. Від яких факторів вона залежить?
6. Напишіть та поясніть рівняння, яке описує вплив температури на сталу розподілу.
7. Як треба вести процес екстрагування, щоб досягти самої великої повноти вилучення розчиненої речовини даним об'ємом розчинника (екстрагента).
8. Покажіть значення закону розподілу для металургійних процесів.
9. Розкажіть про сутність зонної плавки. Для якої мети вона використовується?

10. Для екстрагування речовини, яка міститься у розчині, можуть бути використані два розчинники А і В. При використанні розчинника А стала розподілу $K_A = 3$, а при використанні розчинника В – $K_B = 10,5$. В якому випадку вилучення буде більш повним?

11. В якому випадку вилучення екстрагуємої речовини буде більш повним, якщо увесь об'єм розчинника розподілити на порції чи екстрагувати усім об'ємом розчинника (тобто треба вести багато- чи однократне екстрагування)?

12. У сплаві містяться домішки речовин А і В. Сталі розподілу їх між твердою і рідкою фазами дорівнюють: для речовини А $K_A = 0,1$; для речовини В $K_B = 3,2$. Яка із цих речовин може бути вилучена із сплаву методом зонної плавки?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8

ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ МЕТАЛІВ ЗА МЕТОДОМ ЛЕЖАЧОЇ КРАПЛІ

Мета роботи: експериментально визначити поверхневий натяг у пробах сплавів на основі заліза на підкладці з певного вогнетривкого матеріалу.

У результаті виконання лабораторного заняття студенти повинні:

- знати методику визначення поверхневого натягу металів методом лежачої краплі та лабораторне устаткування, яке при цьому використовується; основні теоретичні закономірності залежності поверхневого натягу від температури і складу металу (розплава), а також матеріалу підкладки;

- уміти самостійно визначати розміри краплі металу на твердій підкладці та робити необхідні розрахунки по визначенню поверхневого натягу.

Короткі теоретичні відомості

Поверхневі явища у рідких металічних і неметалічних розплавах, на межі поділу розплав - тверда фаза та у високодисперсних твердих тілах мають велике значення для багатьох технологічних процесів чорної та кольорової металургії, порошкової металургії, технології зварювання, паяння та інших областей, тому що суттєво впливають на термодинаміку та кінетику гетерогенних процесів. Результати дослідження поверхневих явищ широко використовуються при вирішенні теоретичних та практичних питань жароміцності, повзучості, спікання, насичення, модифікування, рафінування металів, відновлення оксидів, позапічної обробки та ін.

Поверхневий натяг зумовлений силами притягіння між молекулами. У середині рідини сили притягіння між молекулами взаємно компенсуються, а на молекули поверхневого шару діє нескомпенсована результуюча сила, яка спрямована у середину від поверхні рідини. Тому, щоб перемістити молекулу з глибини на поверхню рідини, треба виконати роботу проти цієї сили. У результаті молекули на поверхні рідини володіють певною потенціальною енергією, яку називають

поверхневою енергією. Стосовно межі рідини з насиченою парою або інертним газом ця надлишкова енергія, яку звичайно відносять до одиниці поверхні, називається питомою вільною енергією σ (Дж/м², МДж/м²) або поверхневим натягом, (Н/м).

$$\sigma = \frac{-\Delta A}{\Delta S}, \quad (8.1)$$

тому що $A_{p,t} = -\Delta\sigma$, то поверхневий натяг це питомий ізобарно-ізотермічний потенціал

$$\sigma = \frac{\Delta\sigma}{\Delta S}, \quad (8.2)$$

де ΔS - приріст площі.

Якщо на тіло не діють зовнішні сили, то значення поверхневої енергії мінімальне, при цьому мінімальна і площа самої поверхні. Краплі рідини у невагомості мають форму кульок (мінімальна площа поверхні). Ототожнення вільної енергії (скалярної величини) з поверхневим натягом (тензорною величиною) можливе тільки у ізотропних середовищах.

Поверхневий натяг - це одна із структурно-чутливих властивостей металічних розплавів, яка характеризує міцність міжчастинкових зв'язків. Значення поверхневого натягу, його залежність від температури та складу розплава дають можливість визначити ентропію взаємодії частинок, розрахувати роботу адгезії, а також адсорбцію компонентів, що необхідно при аналізі кінетики процесів. Так, робота, яка витрачається проти сил міжчастинкової взаємодії під час оборотного ізотермічного розриву стовпа рідини перетином 1 м² називається когезією A_k (Дж/м²):

$$A_k = 2\sigma_{p-g}. \quad (8.3)$$

Когезія спостерігається у твердих і рідких тілах. При дуже низьких температурах або великих тисках, тобто коли відстань між молекулами газу стає достатньо малою, когезія виникає і в газах.

Сили притягання між різнорідними молекулами, які знаходяться у різних фазах, називається адгезією. Питома робота адгезії A_a (Дж/м) дорівнює кількості енергії, яка потрібна для поділу фаз, тобто сумі їх вільних поверхневих енергій після поділу за вирахуванням суми поверхневих енергій до поділу:

$$A_a = \sigma_{p1-\Gamma} + \sigma_{p2-\Gamma} - \sigma_{p1-p2}. \quad (8.4)$$

Якщо, наприклад, необхідно відокремити шлак від металу, то питома робота адгезії

$$A_{m-\text{ш}} = \sigma_{m-\Gamma} + \sigma_{\text{ш}-\Gamma} - \sigma_{m-\text{ш}}. \quad (8.5)$$

Якщо підкладкою вважати метал, то, виходячи з умови рівноваги сил поверхневого натягу при утворенні краплі шлаку на даній підкладці, можна записати:

$$\sigma_{m-\text{ш}} = \sigma_{m-\Gamma} - \sigma_{\text{ш}-\Gamma} \cdot \cos\theta. \quad (8.6)$$

Отже, після відповідних перетворень рівняння (8.5) матиме вигляд:

$$A_{m-\text{ш}} = \sigma_{\text{ш}-\Gamma} \cdot (1 + \cos\theta). \quad (8.7)$$

Чим більший крайовий кут змочування θ (незначне змочування металу шлаком), тим менший $\cos\theta$ та робота адгезії, тобто легше відокремлюється шлак від металу. Так, якщо $\theta = 180^\circ$ (повне незмочування), то $\cos\theta = -1$ і $A_{m-\text{ш}} = \sigma_{\text{ш}-\Gamma} \cdot (1-1) = 0$. При $\theta = 0$ (повне змочування) $\cos\theta = 1$ і $A_{m-\text{ш}} = \sigma_{\text{ш}-\Gamma} \cdot (1+1) = 2\sigma_{\text{ш}-\Gamma}$.

Таким чином, для кращого відокремлення шлаку від металу бажано, щоб міжфазовий натяг був максимальним. Це досягається при незначному змочуванні металу шлаком, тобто при великому (близькому до 180°) значенні крайового кута θ .

Явищем адгезії пояснюється заплутування металу у шлаку (втрати його у вигляді корольків при скачуванні шлаку) і неметалевих включень у металі.

В таблиці 8.1 наведені експериментальні значення поверхневого натягу рідких металів при температурах їх плавлення. Для різних металів вони становлять від 101 МДж/м² для калія до 2300 МДж/м² у вольфрама. Поверхневий натяг заліза дорівнює 1860 МДж/м² і характеризує порівняно міцні міжчастинкові зв'язки у розплаві. Більшість елементів, розчинених у залізі, знижує його поверхневий натяг (рис. 8.1). Вельми високою поверхневою активністю володіють кисень, сірка та азот. З інших компонентів найбільш суттєво впливає марганець. Значно слабше впливають на поверхневий натяг вуглець, фосфор, хром та кремній. Титан, ванадій та молібден інактивні у залізі.

Таблиця 8.1- Поверхневий натяг рідких металів при температурі плавлення

Елемент	Поверхневий натяг σ , мДж/м ²	$d\sigma/dT$ мДж/(м ² ·К)	Температура плавлення, К	Густина, кг/м ³	
				при 20°	при T _{пл}
Ag	930	-0,13	1133	10500	9300
Al	914	-0,35	933	2900	2360
Bi	390	-0,065	544	9800	10060
Cd	558	-	594	8640	8020
Co	1870	-0,2	1763	8800	7930
Cr	1608	-0,2	2133	7190	6100
Cu	1351	-0,2	1355	8930	9370
Fe	1860	-0,5	1801	7860	7230
K	101	-0,11	337	860	830
Mg	569	-0,29	924	1740	1570
Na	191	-0,1	371	970	930
Ni	1810	-0,2	1725	8800	7950
Pb	480	-0,24	600	11340	10600
Pt	1740	-	2046	21400	19700
Sb	384	-0,025	904	6690	6510
Si	860	-	1713	2300	-
Ti	1390	-	1941	4510	-
W	2300	-	3633	19320	-
Sn	811	-0,22	693	7140	6920
Zr	1400	-	2118	6490	-

З підвищенням температури поверхневий натяг більшості металів лінійно знижується у відповідності з рівнянням

$$\sigma = \sigma_0 + (d\sigma/dT) \cdot (T - T_{\text{пл}}). \quad (8.8)$$

Значення температурних коефіцієнтів $d\sigma/dT$ для перегріву над точкою плавлення на 200-300 К наведені в таблиці 8.1.

Існує ряд методів вимірювання поверхневого натягу, котрі можуть бути розділені на дві групи: 1) статичні методи - капілярного підняття, висячою краплі, визначення максимального тиску, необхідно-

го для продавлення бульбашки крізь рідину, вимірювання зусилля відривання кільця (пластинки), сталагмометричний, лежачої краплі; 2) динамічні методи - плавлення металу у взважуваному стані, коливного струменя металу. Для розплавів з високою температурою більш придатними є статичні методи, з яких найбільшого використання набув метод лежачої краплі.

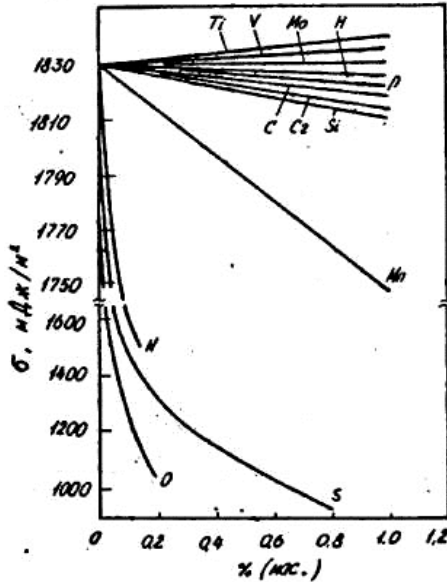


Рисунок 8.1 – Вплив деяких елементів на поверхневий натяг заліза при 1873 K

Для визначення поверхневого натягу за допомогою лежачою краплі вимірюються як правило наступні розміри (рис. 8.2):

d_1 - максимальний діаметр краплі;

h - відстань від вершини до екваторіального перетину краплі.

У тих випадках, коли величина $d_1/2h < 2$, можна користуватися таблицями Башфорта та Адамса, розраховуючи поверхневий натяг за формулою:

$$\sigma = \frac{b^2}{\beta} \cdot \Delta\rho \cdot g, \quad (8.9)$$

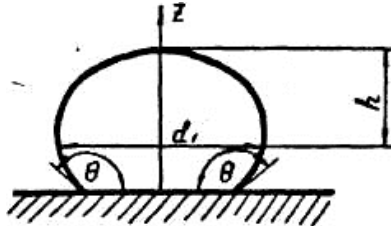


Рисунок 8.2 – Схема краплі на твердій підкладці.

де b - радіус кривизни у вершини краплі;

β - безрозмірний параметр, який характеризує форму краплі і одночасно залежить від $d_1/2h$.

Такий метод розрахунку пов'язаний із значними експериментальними труднощами, зумовленими зміною b .

Цих труднощів можна запобігти, якщо скоритатись рівнянням:

$$\sigma = \frac{d_1^2}{H} \cdot \Delta\rho \cdot g, \quad (8.10)$$

де d_1 - максимальний діаметр краплі, мм;

$\Delta\rho$ - абсолютна величина різниці між густинами обох фаз;

g - прискорення сили тяжіння, м/с².

У цьому випадку функція

$$H = \rho(d_1/b)^2 \quad (8.11)$$

також не буде безрозмірним параметром, однозначно залежним від $d_1/2h$.

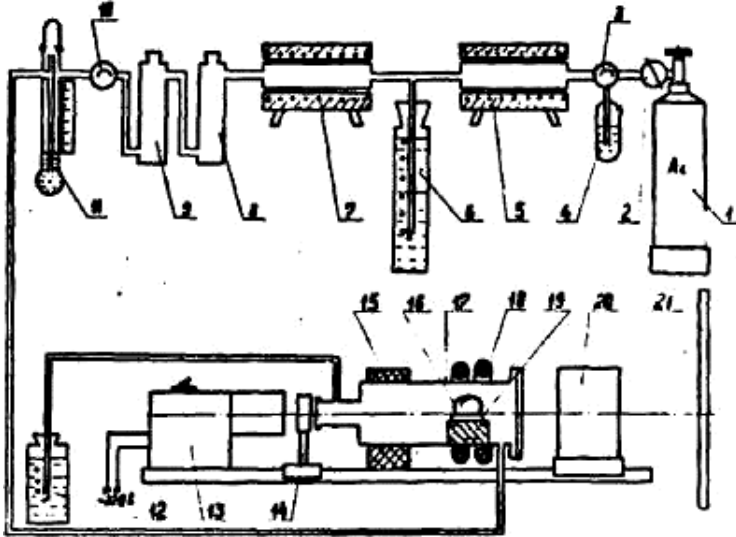
З метою полегшення розрахунку поверхневого натягу за розмірами лежачої краплі А.Ю. Кошевником була складена таблиця значень функції $1/H$ у залежності від величини $d_1/2h$. Ця таблиця приведена у додатку. Вона розрахована за рівнянням (8.11) за допомогою згаданих таблиць Башфорта та Адамса для значень $1,140 \leq d_1/2h \leq 2,009$.

Лабораторне устаткування та реактиви

1. Досліджувані проби металу.
2. Прилад для визначення поверхневого натягу методом лежачої краплі.

3. Підкладки з вогнетривкого матеріалу.
4. Штангенциркуль.
5. Лінійка.

Для визначення поверхневого натягу за методом лежачої краплі використовується прилад, схема якого зображена на рис. 8.3.



1- балон з аргоном; 2 - редуктор; 3 - триходовий кран; 4 - друксель; 5 - піч з відновленою міддю; 6 - моностаг; 7 - піч з паладієвим каталізатором; 8-9 - колонії з силікагелем і цеолітом; 10 - двоходовий кран; 11 - реометр; 12 - колба; 13 - проекційний ліхтар; 14 - лінза; 15- стоек кріплення печі; 16 - крапля; 17 - піч з кварцового скла; 18 - індуктор; 19 - підкладка; 20 - об'єктив; 21 - екран.

Рисунок 8.3 – Схема приладу для визначення поверхневого натягу методом лежачої краплі

Методика проведення дослідів полягає в розплавленні проби металу певних розмірів на горизонтальній підкладці з вогнетривкого матеріалу в індукційній печі у атмосфері аргону або гелію. За допомогою проекційного ліхтаря і системи лінз на екрані одержують збільшене зображення краплі. Потім виконують вимірювання геометричних параметрів проекції краплі.

Порядок виконання роботи

1. Відкрити крани, які подають воду у високочастотний прилад ЛЗ-13.
2. Подати від силового щитка живлення на генератор.
3. Ввімкнути першій ступінь розжарювання усіх ламп у приладі.
4. Через 30 секунд після ввімкнення першого ступеня розжарювання, ввімкнути другий ступінь розжарювання.
5. Визначити розміри досліджуваної циліндричної проби металу (d, l).
6. Встановити досліджувану пробу металу на підкладку з певного вогнетривкого матеріалу у кварцову піч приладу.
7. З балону через редуктор за допомогою гумового шлангу, одягненого на штуцер кварцової печі, випустити нейтральний газ (аргон, гелій) у робочу камеру.
8. Ввімкнути проекційний ліхтар, за допомогою лінз одержати чітке зображення проби на екрані.
9. Визначити розміри проекції проби на екрані (D, L) та розрахувати масштаб ($M = D/d$).
10. Ввімкнути анодну напругу (нагрівання).
11. Після розплавлення проби визначити розміри краплі (d_1, h).
12. Експериментальні дані занести у табл. 8.2.

Таблиця 8.2

Номер проби	
Марка матеріалу	
Матеріал підкладки	
Розміри проби	
d, мм	l, мм
D, мм	L, мм
Масштаб, М	
Розміри краплі на проекції	
d ₁ , мм	h, мм
$\frac{d_1}{2h}$	
$\frac{1}{H}$	
$d_e = \frac{d_1}{M},$ мм	
$d_e^2,$ м ²	
$\sigma,$ МДж/м ²	

Обробка експериментальних даних

1. Поверхневий натяг σ досліджуваних проб металу розрахувати за рівнянням:

$$\sigma = d_e^2 \cdot \frac{1}{H} \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot 100 \quad (8.12)$$

де $\Delta\rho = \rho_{\text{мет}} - \rho_{\text{арг}}$

$\rho_{\text{мет}}$ - густина досліджуваного металу, кг/м^3 ;

$\rho_{\text{арг}}$ - густина аргону, кг/м^3 ($\rho_{\text{арг}} = 1,780 \text{ кг/м}^3$);

g - прискорення сили тяжіння м/с^2 , ($g = 9,81 \text{ м/с}^2$).

2. Порівнюючи значення поверхневого натягу досліджуваних проб металу, необхідно зробити висновок відносно впливу складу металу на поверхневий натяг або змочування металом однакового складу підкладок з різних вогнетривких матеріалів.

Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Короткі теоретичні відомості відносно виявлення поверхневих явищ на межі розділу фаз.
3. Схема і опис приладу.
4. Обробка експериментальних даних.
5. Висновки по роботі.

Контрольні запитання

1. У чому полягає суть поверхневих явищ?
2. Наведіть приклади поверхневих явищ у металургійних процесах.
3. Як можна пояснити виникнення поверхневого натягу на межі розділу двох фаз? Яка розмірність поверхневого натягу?
4. В чому особливість визначення поверхневого натягу металів за методом лежачої краплі?
5. Які методи визначення поверхневого натягу рідин та металів вам відомі?
6. Поясніть, як змінюється поверхневий натяг металів з підвищенням температури?
7. При яких величинах кутів змочування мають місце повне

змочування та неповне змочування твердих поверхонь рідинами?

8. Дві рідини, які не змішуються, знаходяться у контакті одна з одною. За яких умов тверда частинка, яку ввели у таку систему, буде знаходитись тільки в одній з рідин?

9. Напишіть рівняння для розрахунку величини роботи когезії і адгезії, дайте необхідні пояснення.

10. Чому дорівнює поверхневий натяг чистого заліза та чим пояснюється вплив деяких елементів, які розчинені у залізі, на зниження його поверхневого натягу?

11. Чи впливає матеріал твердої поверхні на крайовий кут змочування сплавів на основі заліза?

12. Яке рівняння визначає зв'язок поверхневого натягу і густини розплаву з розмірами та формою краплі?