

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

ПРОГРАМА, МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до вивчення дисципліни
“Фізико-хімічні основи ливарного виробництва” та контрольне завдання
для студентів спеціальності 131 “Прикладна механіка” і
136 “Металургія” заочної форми навчання

2020

Програма, методичні вказівки до вивчення дисципліни "Фізико-хімічні основи ливарного виробництва" та контрольне завдання для студентів спеціальності 131 "Прикладна механіка" і 136 "Металургія" заочної форми навчання / Укладачі: Є.М. Парахневич, В.В. Луньов, В.В. Кудін – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2020. –52с.

Укладачі: Є.М. Парахневич, доцент, канд. техн. наук
В.В. Луньов, професор, докт. техн. наук
В.В. Кудін, доцент, канд. техн. наук

Рецензент: С.А. Воденніков, професор, 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 видання
НМК Інженерно-фізичного фа-
культету
Протокол № 1
від « 08 » вересня 2020.

ЗМІСТ

1	Призначення, задачі і загальна характеристика курсу.....	4
2	Програма курсу.....	6
2.1	Вступ.....	6
2.2	Основи фізичної хімії.....	6
2.2.1	Хімічна термодинаміка.....	6
2.2.2	Хімічна рівновага.....	9
2.2.3	Фазові рівноваги в багатокомпонентних системах... 11	
2.2.4	Розчини.....	13
2.2.5	Фізико-хімія поверхневих явищ.....	15
2.2.6	Кінетика хімічних реакцій.....	17
2.3	Теоретичні основи металургійних процесів.....	18
2.3.1	Вступ.....	18
2.3.2	Дисоціація і утворення хімічних сполук.....	19
2.3.3	Склад і властивості високотемпературної атмосфери.....	20
2.3.4	Теорія процесів відновлення металів з оксидних фаз.....	21
2.3.5	Металургійні шлаки.....	22
2.3.6	Основи теорії окислювальної плавки.....	23
2.3.7	Основи теорії відновлювального періоду плавки та позапічної обробки.....	24
3	Методичні вказівки до вивчення курсу.....	26
4	Рішення типових задач.....	29
5	Методичні вказівки до виконання контрольної роботи.....	36
6	Завдання на контрольну роботу.....	38
6.1	Контрольні (теоретичні) питання.....	39
6.2	Задачі.....	44
	Рекомендована література.....	48
	Додаток А Основні термодинамічні властивості речовин.....	50

1 ПРИЗНАЧЕННЯ, ЗАДАЧІ І ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КУРСУ

Курс «Фізико-хімічні основи ливарного виробництва» (ФХОЛВ) призначений для набуття студентами основ знань з фізичної хімії і теоретичних основ металургійних процесів, необхідних для розуміння складних в фізико-хімічному аспекті металургійних процесів, що відбуваються в плавильних агрегатах при плавці ливарних сплавів, а також при подальшому заливанні металу в форму, твердінні і кристалізації металу в ливарній формі. 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.

Вивчення курсу базується на раніше одержаних знаннях з таких дисциплін як фізика, загальна хімія, вища математика.

Програма курсу передбачає вивчення основних питань і положень фізичної хімії стосовно до металургійних і ливарних процесів і слугує основою для подальшого вивчення таких спеціальних дисциплін як теоретичні основи ливарної технології, плавка металів і сплавів, технологія ливарного виробництва, металознавство.

Студенти-заочники спеціальності 131 “Прикладна механіка” і 136 “Металургія” опановують курсом шляхом самостійної роботи з книгою, прослуховування лекцій, виконання лабораторних і контрольних робіт, складання заліку. Залік складається після виконання лабораторних робіт і в разі позитивної рецензії на контрольну роботу.

Опрацювання навчального матеріалу слід вести, додержуючись наступних рекомендацій. Ознайомившись з програмою конкретного розділу курсу, необхідно прочитати відповідні глави з літературних джерел, посилання на які наведені в кінці кожного розділу програми. Перелік основної і додаткової літератури складений таким чином, що першими вказуються джерела, які найбільш повно відбивають зміст основних питань програми в цілому. Додаткова література приведена для більш докладного розглядання окремих питань в розділах курсу.

Одержавши загальне уявлення про курс, треба приступити до деталь-ного його вивчення; засвоєння основних схем, законів, рівнянь хіміч-них реакцій. Для кращого засвоєння матеріалу рекомендується склада-ти конспект по основним теоретичним питанням кожного розділу. В конспекті слід навести формулювання основних понять, законів, фор-мули і основні рівняння, що використовують при поясненні тих чи ін-ших металургійних процесів.

При розробці методичних вказівок використовувались ма-теріали доц. Міняйло Є.І.

2 ПРОГРАМА КУРСУ

2.1 Вступ

Предмет, зміст і задачі курсу ФХОЛВ. Розділи курсу: основи фізичної хімії, теоретичні основи металургійних процесів. Місце курсу в програмі навчання і зв'язок його з суміжними дисциплінами – хімією, фізикою, металознавством, теоретичними основами ливарних процесів, плавкою металів і сплавів.

Історичні етапи розвитку фізичної хімії і її значення для металургійних процесів ливарного виробництва, приготування формувальних і стержневих сумішей та виготовлення ливарних форм і стержнів. Методи фізичної хімії: термодинамічний, молекулярно-кінетичний, квантово-механічний. Стислий огляд розвитку теоретичних основ металургійних процесів. Досягнення сучасної вітчизняної науки і техніки в області металургії ливарного виробництва.

[1, с.7-10; 2, с.5-8; 5, с.3-9; 18, с.5-9]

Питання для самоперевірки

- 1 Охарактеризуйте предмет ФХОЛВ.
- 2 Які задачі вирішує фізична хімія і якими методами досліджень вона користується?
- 3 Назвіть вчених, які зробили найбільший внесок в розвиток фізичної хімії.
- 4 Значення фізичної хімії для теорії металургійних процесів, металознавства, теоретичних основ ливарного виробництва і ін.

2.2 Основи фізичної хімії

2.2.1 Хімічна термодинаміка

Основні поняття та означення. Закон збереження і перетворення енергії. Внутрішня енергія. Перше начало термодинаміки. Термохімія. Теплові ефекти хімічних реакцій. Поняття термохімічних рівнянь. Закон Гесса. Обчислення теплових ефектів хімічних реакцій за наслідками з закону Гесса. Теплоти утворення і згорання. Теплоємність і форми її вираження. Правило Дюлонга і Пті. Правило аддитивності. Залежність теплоємності від температури. Рівняння Майєра. Залежність

теплого ефекту реакції від температури. Рівняння Кірхгофу. Друге начало термодинаміки. Рівновага і оборотні процеси. Ентропія. Рівняння, що об'єднують перше і друге начала термодинаміки. Характеристичні функції. Напрямок процесів і умови рівноваги.

[1, с.11-55; 2, с.60-100; 7, с.11-92; 11, с.1-48]

Питання для самоперевірки

1 Дати визначення понять система, теплота, робота, термодинамічний параметр, термодинамічний процес.

2 Дати визначення функції стану. Показати, що будь-який параметр стану можна розглядати як функцію стану. Показати, що теплота і робота не є функціями стану.

3 Які величини і чому для реакцій, що протікають при сталому об'ємі і тиску, є функціями стану.

4 Наведіть формулювання і математичний вираз першого начала термодинаміки. Що називається зміною внутрішньої енергії?

5 Що називається системою? Які параметри характеризують стан системи? Які термодинамічні процеси називаються ізобарними, ізохорними, ізотермічними?

6 Що називається теплоємністю, її розмірність? Що називається питомою і середньою теплоємністю речовини? Зв'язок між ними.

7 Зв'язок між ізобарною і ізохорною теплоємністю для моля ідеального газу. Що таке універсальна газова стала, її розмірність?

8 Як залежить від температури питома теплоємність речовини? Наведіть графічну залежність. Напишіть і поясніть температурний ряд для теплоємності.

9 Чи можлива рівність внутрішньої енергії тіла нулю? Відповідь поясніть.

10 Чим пояснити наявність таблиць теплоємностей, якщо теплоємність залежить від процесу, тобто не є властивістю стану тіла? Спробуйте замінити термін "теплоємність" іншим, більш точним терміном.

11 Що називається тепловим ефектом реакції? В яких одиницях він виражається?

12 Які хімічні реакції називаються екзотермічними і ендотермічними?

13 Що називається стандартною ентальпією утворення сполуки ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$)? Які умови прийнято називати стандартними? Чому потрібний вибір стандартного стану?

14 Зв'язок між ентальпією і внутрішньою енергією системи.

15 Поняття термохімічного рівняння. Властивості термохімічних рівнянь.

16 Напишіть рівняння першого начала термодинаміки і застосуйте його до ізобарного процесу. Що називається ентальпією системи? Її властивості.

17 Сформулюйте закон Гесса. Значення цього закону.

18 Що таке теплота утворення хімічної сполуки і теплота згоряння? Де вони використовуються?

19 Що називається теплотою розчинення і теплотою нейтралізації?

20 Чи залежить тепловий ефект реакції при умові $T, P = \text{const}$ від шляху протікання реакції? Чому?

21 Наведіть методи розрахунків теплових ефектів хімічних реакцій заснованих на законі Гесса.

22 В яких випадках розрахунок теплового ефекту хімічних реакцій за допомогою закону Гесса і наслідків, що впливають з нього, може привести до неточних результатів?

23 Як обчислити тепловий ефект реакції за теплотами утворення і теплотами згоряння речовин?

24 Як розраховуються теплові ефекти реакцій, які не можуть бути знайдені експериментально? Які дані для цього необхідні?

25 Які фактори впливають на величину теплового ефекту реакції? Сформулюйте закон Кірхгофа, його значення.

26 Чи впливають фазові і агрегатні перетворення на величину теплового ефекту реакції? Наведіть рівняння для визначення ΔH_T° , яке підтверджує ваше твердження.

27 Як змінюється тепловий ефект реакції з підвищенням температури, якщо теплоємність системи при протіканні реакції збільшується?

28 Який зміст і значення другого закону термодинаміки? Наведіть формулювання і основні рівняння.

29 Який фізичний зміст ентропії і яка її розмірність?

30 В якому випадку зміна ентропії є критерієм самочинності процесу? При яких умовах для цієї мети використовуються інші термодинамічні функції?

31 Як записати розрахункове рівняння для визначення кількості теплоти Q_2 , яку віддала холодильнику парова машина, що працює за принципом циклу Карно, якщо нагрівач і холодильник мають відповідно температуру 700 і 300 К і поглинена теплота Q_1 дорівнює 1000 кДж?

32 Напишіть рівняння для визначення енергії Гельмгольца (ізохорно-ізотермічного потенціалу) і енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічного потенціалу).

33 Що називається вільною енергією системи? Як можна визначитись щодо можливого напрямку процесу за зміною вільної енергії (ΔF або ΔG)?

34 Що називається зв'язаною енергією системи? Який взаємозв'язок між ентальпією, вільною енергією і зв'язаною енергією системи?

35 Якими рівняннями можна виразити зв'язок, що існує між наступними термодинамічними величинами: G , F , U , P , V , H ?

36 Як пов'язана із зміною ентропії в ході хімічної реакції зміна енергії Гіббса як функція від температури? Яким рівнянням необхідно скористатись, щоб відповісти на це питання?

37 Які функції стану визначають спрямованість процесу в неізолюваній системі, якщо процес протікає при сталих об'ємі і температурі або тиску і температурі?

38 Як на підставі експериментальних даних розрахувати ΔF або ΔG процесу?

39 При наданні деякій масі води енергії ΔE її температура підвищилась на ΔT . Така ж кількість енергії була витрачена на розігрівання сталевий кулі, яку потім опустили в таку ж кількість води. Чому в останньому випадку підвищення температури води виявилось меншим, ніж ΔT ?

2.2.2 Хімічна рівновага

Закон діючих мас. Константа рівноваги і методи її вираження. Принцип рухомої рівноваги (принцип Ле-Шательє). Рівняння ізотерми хімічної реакції. Максимальна робота реакції. Хімічна спорідненість. Рівняння ізобари і ізохори хімічних реакцій. Теплова теорема Нернста. Третє начало термодинаміки. Постулат Планка. Абсолютні ентропії. Розрахунки рівноваг за допомогою абсолютних ентропій. Вирішення прикладів для деяких ливарних процесів.

[1, с.55-96; 2, с.110-152; 7, с.92-137; 11, с.49-78]

Питання для самоперевірки

1 Які хімічні реакції називаються оборотними, які – необоротними?

2 Який стан реагуючих речовин називають хімічною рівновагою?

3 Що є умовою хімічної рівноваги? Які термодинамічні і молекулярно-кінетичні ознаки істинної хімічної рівноваги?

4 Що таке константа хімічної рівноваги? Чи пов'язане значення константи хімічної рівноваги реакції з формою запису стехіометричного рівняння реакції?

5 Через які величини можна виразити константу хімічної рівноваги? Який зв'язок між константами рівноваги, що виражені різними способами?

6 Розмірною чи безрозмірною величиною є константа рівноваги?

7 Який зв'язок між константами рівноваги K_p і K_c ? Яка з них численно більша для реакції згоряння водню: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$?

8 Які існують засоби впливу на рівноважні системи для зміщення хімічної рівноваги?

9 Сформулюйте принцип Ле-Шательє і покажіть справедливий його на конкретних прикладах металургійних реакцій.

10 Чому, чим більший тепловий ефект реакції, тим сильніше позначається зміна температури на рівновазі і константі рівноваги?

11 Чи впливає температура на рівновагу реакцій з $\Delta H = 0$?

12 Як треба змінити тиск в рівноважній системі, щоб зрушити рівновагу оборотної реакції $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ праворуч?

13 Чи зрушиться рівновага оборотної реакції $\text{FeO}_{(т)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(т)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ при підвищенні або зниженні тиску рівноважної системи? Відповідь обґрунтуйте.

14 Що називається максимальною і максимально корисною роботою хімічної реакції? При яких умовах її можна одержати?

15 Який зв'язок між максимально корисною роботою, константою рівноваги, початковим тиском (концентрацією) похідних речовин і продуктів реакції при сталій температурі? Наведіть виведення рівняння ізотерми хімічної реакції.

16 Що називається хімічною спорідненістю речовин? Які фактори впливають на її величину?

17 В чому полягає принцип Бертло-Томсона, запропонований для вимірювання хімічної спорідненості? Чому його не можна застосовувати для хімічних реакцій при будь-якій температурі?

18 Від чого залежить спорідненість? Що називається нормальною спорідненістю?

19 Як впливає температура на хімічну рівновагу у випадку екзо-

і ендотермічних реакцій? Чи може зміна температури привести до зміни напрямку реакції?

20 Як розрахувати температуру, при якій відбудеться зміна напрямку реакції?

21 Напишіть рівняння ізотерми хімічної реакції. В яких розрахунках воно використовується?

22 Які вам знайомі методи розрахунку ΔG_T° і, отже, константи рівноваги на підставі термічних і термохімічних даних?

23 В чому полягає теплова теорема Нернста і яке практичне значення вона має? Що називається третім началом термодинаміки?

24 В чому сутність постулату Планка? На основі яких експериментальних даних можна розрахувати абсолютне значення ентропії при будь-яких умовах?

25 Як можна зрушити рівновагу при сталій температурі? Який вплив тиску, вмісту інертного газу і концентрації похідних речовин і продуктів реакції на рівноважний вихід?

26 Чому синтез аміаку ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, $\Delta H = -92$ кДж/моль), не зважаючи на екзотермічність реакції, проводять при високих температурах?

27 Напишіть рівняння ізохори і ізобари хімічної реакції. В яких випадках використовуються ці рівняння?

28 Що називається температурою дисоціації оксиду (карбонату, сульфїду)? За якою формулою можна розрахувати цю температуру?

29 Для яких реакцій константа рівноваги K_p дорівнює рівноважну тиску в системі для даної температури?

30 В яких координатах залежність константи рівноваги від температури виражається прямою лінією? Який нахил ця пряма має у випадку екзо- і ендотермічної реакції?

2.2.3 Фазові рівноваги в багатокомпонентних системах

Основні поняття: фаза, компонент, число ступенів вільності, хімічний потенціал. Виведення і аналіз правила фаз Гіббса. Фазові діаграми (діаграми стану). Діаграма стану однокомпонентної системи. Термічний аналіз; криві охолодження. Діаграми двокомпонентних систем: з простою евтектикою; з необмеженою і обмеженою розчинністю в твердому стані; з утворенням стійких і нестійких хімічних сполук; з обмеженою розчинністю в рідкому стані. Трикомпонентні системи.

Концентраційний трикутник і його властивості.

[1, с.158-191; 2, с.153-182; 7, с.159-233; 12, с.1-56]

Питання для самоперевірки

- 1 Що називається фазою, компонентом, числом ступенів вільності?
 - 2 Як визначається число компонентів системи?
 - 3 Що показує число ступенів вільності?
 - 4 Що характеризує фазова діаграма? У яких координатах будують діаграми стану одно-, дво- і трикомпонентних систем?
 - 5 В чому суть термічного аналізу? Чи можна передбачити характер кривих охолодження, знаючи склад сплаву?
 - 6 В чому різниця кривих охолодження для чистих речовин і їх суміші і яка причина цієї різниці?
 - 7 Сплави якого складу для металеві системи мають постійну температуру кристалізації (плавлення)?
 - 8 Що таке лінії ліквідус і солідус? Що таке евтектика, сплав до- і заевтектичний?
 - 9 В чому різниця понять “евтектична точка”, “евтектична температура” і “евтектика”?
 - 10 Запишіть і проаналізуйте рівняння правила фаз.
 - 11 Охарактеризуйте особливості фазових рівноваг.
 - 12 Скільки фаз і ступенів вільності на площині, на лініях і в потрібній точці на діаграмі стану двокомпонентного сплаву? При яких умовах система має мінімум ступенів вільності і чому він дорівнює?
 - 13 Що таке конода? Сформулюйте правило важеля. Як у будь-якій точці діаграми визначити склад фаз і їх масове співвідношення (масовий вміст)?
 - 14 Який вигляд мають діаграми рівноваги двокомпонентних систем: 1) з простою евтектикою; 2) з необмеженою розчинністю у твердому стані; 3) з обмеженою взаємною розчинністю у твердому стані; 4) з утворенням стійкої хімічної сполуки; 5) з утворенням нестійкої хімічної сполуки; 6) з обмеженою розчинністю у рідкому стані.
- На кожній з перелічених діаграм у будь-якій точці визначте число компонентів, фаз, ступенів вільності, склад фаз і їх масове співвідношення; початок і кінець кристалізації (і плавлення) сплаву будь-якого складу.
- 15 Який вигляд має діаграма стану простої трикомпонентної системи?
 - 16 Назвіть властивості концентраційного трикутника.

17 Як зображується склад трикомпонентної системи за методом Гіббса і за методом Розебума?

2.2.4 Розчини

Основні поняття та визначення. Склад розчину (одиниці концентрацій). Класифікація розчинів. Ідеальні розчини. Закони ідеальних (розведених) розчинів. Розчини газів в рідких розчинниках. Закон Генрі. Розчинність газів у металах. Закон Сивертса. Розчинність водню і азоту в залізі. Зниження пружності пари над розчином. Закон Рауля. Підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчинів. Закон розподілу Нернста-Шилова. Екстракція. Зонна плавка. Досконалі розчини. Реальні розчини. Відхилення властивостей реальних розчинів від ідеальних. Активність і коефіцієнт активності. Розрахунки коефіцієнтів активності для деяких ливарних сплавів.

[1, с.96-158; 2, с.182-225; 12, с.57-100]

Питання для самоперевірки

- 1 Що називається розчином?
- 2 Чим відрізняється розчин від механічних сумішей, від хімічних сполук?
- 3 В яких одиницях можна виразити концентрацію розчину, взаємозв'язок між різними одиницями концентрації?
- 4 Які розчини називаються ідеальними? Чим вони відрізняються від реальних розчинів?
- 5 Чи супроводжується утворення ідеального розчину тепловим ефектом?
- 6 Що встановлює закон Генрі відносно парціального тиску пари розчиненої речовини над ідеальним розведеним розчином?
- 7 Як впливають тиск і температура на розчинність газів у рідинах?
- 8 Чому при підвищенні температури розчинність газів у рідинах знижується?
- 9 Як залежить розчинність газів у рідинах від тиску і яким законом ця залежність виражається? При яких умовах розчинність газів підпорядковується закону Генрі?
- 10 В якій формі існують гази в розплавах на основі заліза? Сутність закону Сивертса.
- 11 Що стверджує закон Рауля відносно зниження парціального тиску насиченої пари розчинника над розчином?

12 Які розчини підпорядковуються закону Рауля?

13 Маємо два розчини однакової концентрації (в мольних частках) в леткому розчиннику. В одному розчині розчинена речовина летка, в другому – нелетка. Чи розрізняються, якщо да, то який тиск насиченої пари над цими розчинами, якщо вважати обидва розчини ідеальними?

14 Як виразити на графіку для ідеального двокомпонентного розчину концентраційну залежність парціальних тисків пари компонентів, а також загального тиску насиченої пари?

15 Як вивести рівняння для загального тиску насиченої пари над ідеальним двокомпонентним розчином?

16 Як залежить тиск насиченої пари розчину від концентрації нелеткої розчиненої речовини при даній температурі? Чому дорівнює відносна зміна тиску пари над розчином при будь-якій температурі? Виведіть рівняння закону Рауля.

17 В чому зміст закону розподілу Нернста-Шилова? Наведіть приклади використання цього закону в ливарному виробництві і металургії.

18 Чи залежить коефіцієнт розподілу третьої речовини в двох рідинах, що взаємно не змішуються, від температури?

19 Чому розчинність газів в рідинах і металах підпорядковується різним законам? Яким?

20 В чому виявляється додатне і від'ємне відхилення реальних (неідеальних) розчинів від закону Рауля? Як пояснити механізм виникнення цих відхилень?

21 Який знак мають теплові ефекти і зміна об'єму при утворенні розчинів з додатним, а також від'ємним відхиленням від закону Рауля? Чому?

22 Як зміниться температура кипіння розчинника при збільшенні концентрації розчиненої речовини?

23 Як зміниться температура кристалізації (замерзання) розчинника при збільшенні концентрації розчиненої речовини?

24 Який фізичний зміст ебуліоскопічної і криоскопічної сталої?

25 Вкажіть розмірність і одиниці криоскопічної і ебуліоскопічної сталої.

26 Маємо леткий розчинник, розведений розчин нелеткої речовини і розведений розчин леткої речовини з такою ж концентрацією і в тому ж розчиннику. В якій з цих систем температура кипіння буде найбільшою і чому?

27 Як можна експериментально визначити і теоретично розраху-

вати ебуліоскопічну і кріоскопічну сталі?

28 Чи будуть 0,1 молярні розчини глюкози ($C_6H_{12}O_6$), цукру ($C_{12}H_{22}O_{11}$) і кухонної солі ($NaCl$) замерзати при однаковій температурі? Покажіть це на графіку.

29 Однаковою чи різною буде відносна зміна тиску пари 0,1 молярного розчину речовини А в бензолі і в воді?

30 Сформулюйте закон Рауля і наслідки з нього.

2.2.5 Фізико-хімія поверхневих явищ

Процеси на межі поділу фаз. Вільна енергія поверхні. Поверхневий натяг і поверхневий тиск. Умови рівноваги краплі рідини на поверхні твердого тіла. Крайовий кут змочування. Когезія і адгезія. Розтікання рідини та змочування. Методи вимірювання поверхневого натягу. Поверхневий натяг розчинів. Поверхнево-активні та поверхнево-інактивні речовини. Вплив температури на поверхневий натяг. Адсорбція. Природа адсорбційних сил. Термодинаміка адсорбції. Рівняння Гіббса для адсорбції. Ізотерма адсорбції. Рівняння Фрейндліха і Ленгмюра для ізотерми адсорбції. Капілярні явища. Значення поверхневих явищ у різних процесах.

[1, с.378-415; 14, с.2-47; 4, с.80-95]

Питання для самоперевірки

1 Як пояснити виникнення поверхневого натягу на межі поділу двох фаз?

2 Чому молекули поверхневого шару рідини знаходяться в іншому енергетичному стані, ніж молекули, що розташовані в об'ємі?

3 Що таке внутрішній тиск?

4 Чому крапля рідини має форму кулі?

5 Якими методами вимірюють поверхневий натяг?

6 Чому дорівнює поверхневий натяг при критичній температурі?

7 Що називають поверхневим натягом (в яких одиницях СІ вимірюється)?

8 Якою речовиною по відношенню до води є етиловий спирт: поверхнево-активною чи поверхнево-інактивною?

9 Як змінюється поверхневий натяг з зростанням температури?

10 Як впливає змочування на поверхневий натяг?

11 Яка залежність поверхневого натягу від температури?

12 Дайте визначення і поясніть фізичний зміст адгезії і когезії. В

яких випадках необхідно враховувати адгезію і когезію в ливарних процесах?

13 Чи можливе зародження (утворення) нової фази, особливо газоподібної, і протікання хімічної реакції в гомогенній рідкій сталі?

14 Що називається адсорбцією і абсорбцією? Значення цих явищ в ливарному виробництві.

15 Для яких границь поділу фаз і в якому інтервалі концентрацій (тиску) застосовні рівняння Гіббса, Ленгмюра, Фрейндліха? Чому?

16 Який фізичний зміст коефіцієнту в рівнянні ізотерми адсорбції Ленгмюра $\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}$? Наведіть його аналіз.

17 Чим відрізняється абсорбція від адсорбції?

18 Які причини обумовлюють змочування рідиною твердої або рідкої поверхні?

19 Назвіть умови увігнутого меніску в капілярі.

20 Який меніск будуть утворювати дві рідини у твердої стінки, якщо вони мають одну й ту ж змочувальну здатність?

21 Дві рідини, що не змішуються, знаходяться у контакті одна з одною. При якій умові тверда частинка, що уведена в таку систему, буде знаходитись тільки в одній із рідин?

22 Які припущення робляться в теорії адсорбції Ленгмюра?

23 Враховуючи властивості ентропії, з'ясуйте характер її зміни в результаті адсорбції. В якому випадку ентропія зміниться більше: при адсорбції з газу або при адсорбції з розчину? Відповідь обґрунтуйте.

24 Якою буде адсорбція (додатною або від'ємною), якщо з зростанням концентрації речовини зменшується міжфазовий натяг?

25 Який тепловий ефект адсорбції? Відповідь обґрунтуйте.

26 Як впливає адсорбція на кінетику поверхневих реакцій?

27 При яких кутах змочування відбувається повне змочування і повне незмочування твердих поверхонь рідинами?

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

29 Чим пояснити вплив деяких елементів, розчинених у залізі, на зниження його поверхневого натягу?

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

31 Які речовини використовують як адсорбенти?

32 Яка роль поверхневих явищ в металургії і ливарному виробництві.

2.2.6 Кінетика хімічних реакцій

Значення швидкості реакції для визначення рентабельності виробництва. Швидкість і константа швидкості хімічної реакції. Константа рівноваги як співвідношення констант швидкостей. Класифікація хімічних реакцій за молекулярністю і порядком. Реакції в гомогенному середовищі. Залежність швидкості реакції від температури. Емпіричне рівняння Вант-Гоффа. Теорія активних зіткнень. Енергія активації. Рівняння Арреніуса. Складні реакції. Кінетика гетерогенних хімічних реакцій. Наявність поверхні поділу. Вплив величини поверхні і коефіцієнтів дифузії. Закон Фіку. Кінетичний і дифузійний режими реакції. Шляхи інтенсифікації гетерогенних реакцій. Кінетика кристалізації чистих речовин. Швидкість виникнення і росту нової фази. Роль пересичення і переохолодження при кристалізації. Модифікування. Поняття про ліквідацію.

[1, с.416-519; 2, с.284-405; 4, с.95-128; 14, с.48-128]

Питання для самоперевірки

1 Що називається швидкістю хімічної реакції? За зміною концентрації якої з речовин звичайно визначають швидкість реакції?

2 В чому вимірюється швидкість хімічної реакції?

3 Які фактори впливають на швидкість хімічних реакцій?

4 Як залежить швидкість хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин?

5 Фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції.

6 Чому речовини горять в кисні значно інтенсивніше, ніж на повітрі?

7 Від чого залежить і від чого не залежить константа швидкості хімічної реакції?

8 Як зміниться швидкість хімічної реакції $2\text{Fe}+3\text{Cl}_2=2\text{FeCl}_3$, якщо тиск системи збільшиться в 6 разів?

9 Класифікація реакцій, що прийнята в хімічній кінетиці.

10 Чи співпадає порядок реакції з її молекулярністю?

11 Як залежить константа швидкості хімічної реакції від температури?

12 Перелічити за порядком зниження значущості фактори, що впливають на швидкість хімічної реакції.

13 Чому можна говорити про швидкість хімічної реакції тільки в даний момент часу?

14 Що таке температурний коефіцієнт хімічної реакції? Як змінюється швидкість гомогенної хімічної реакції згідно з правилом Вант-Гоффа?

15 Що називається енергією активації? Як вона впливає на швидкість хімічної реакції?

16 Зв'язок між енергією активації і тепловим ефектом реакції.

17 Чим пояснити, що, не дивлячись на суттєве зменшення концентрації реагуючих речовин в процесі горіння, швидкість реакції горіння збільшується?

18 Що таке енергія активації і від чого вона залежить?

19 Які реакції називаються простими і які – складними? Типи складних реакцій.

20 Особливості гетерогенних реакцій. Перелічіть головні стадії гетерогенної реакції.

21 За якими ознаками можна судити, яка з стадій є лімітуючою - взаємодії або процес дифузії?

22 Поясніть фізичний зміст енергії активації в рівнянні Арреніуса.

23 Назвіть способи прискорення розчинення твердих тіл в рідинах.

24 Чому при перемішуванні і подрібненні фаз прискорюються сталеплавильні процеси?

25 Від яких факторів залежить швидкість гетерогенної реакції?

26 Щоб почалась кристалізація чистої рідини, необхідне переохолодження. Поясніть причину цього явища.

27 Які термодинамічні умови виникнення зародка в процесі кристалізації?

28 Що таке лінійна швидкість кристалізації, від яких факторів вона залежить?

29 Які речовини називаються модифікаторами, як вони впливають на кінетику кристалізації?

30 Як впливають на процес кристалізації ультразвукові коливання?

2.3 Теоретичні основи металургійних процесів

2.3.1 Вступ

Класифікація металургійних процесів. Технологічні схеми су-

часних способів одержання чавуну, сталі, феросплавів. Стисла характеристика фізико-хімічних процесів, що відбуваються в плавильних печах при плавці ливарних сплавів. Температура, тиск і склад газової атмосфери в печах. Зміна умов плавки в різні періоди процесу. Взаємодія шихти і розплаву металів з пічними газами, шлаком і футерівкою печі.

[3, с.5-14; 5, с.6-9; 20, с.10-16]

Питання для самоперевірки

- 1 Дайте характеристику сталі, чавуну і феросплавам.
- 2 З чого складається шихта доменної плавки? Дайте стислу характеристику кожної складової.
- 3 Чи має значення склад газового середовища, в якому виплавляється метал?
- 4 Характерні риси технології одержання сталі в електродугових печах; періоди плавки, їх характеристика.
- 5 В чому сутність процесів одержання феросплавів?

2.3.2 Дисоціація і утворення хімічних сполук

Термодинамічний аналіз процесів утворення і дисоціації сполук в гетерогенних системах. Газова дисоціація. Вплив різних факторів на міцність хімічних сполук. Температура початку дисоціації і хімічного кипіння. Міри міцності хімічних сполук. Дисоціація і утворення оксидів. Дисоціація оксидів металів в розчинах. Дисоціація оксидів металів за участю розчинів. Вплив концентрації на пружність дисоціації оксидів в розчинах.

[3, с.66-112; 5, с.56-64; 20, с.111-152; 16, с.40-75]

Питання для самоперевірки

- 1 Які величини можуть бути мірою міцності карбонатів, оксидів, сульфідів?
- 2 Який фізичний зміст пружності дисоціації карбонатів, оксидів, сульфідів?
- 3 Як визначити величину пружності дисоціації і від яких факторів вона залежить?
- 4 Накреслить діаграму, яка ілюструє залежність пружності дисоціації карбонату (або оксиду) від температури. Визначте напрям ре-

акції в кожній області, виявіть умови утворення і дисоціації хімічної сполуки.

5 Який зв'язок між величиною пружності дисоціації і міцністю сполуки, між величиною пружності дисоціації і величиною зміни енергії Гіббса для реакції утворення хімічної сполуки?

6 Напишіть реакції дисоціації карбонатів Ca, Mg, Fe, Mn, Na.

7 Які оксиди утворюються в системі Fe-O? Напишіть реакції утворення оксидів, охарактеризуйте кожний оксид. Користуючись графіком залежності пружності дисоціації оксидів від температури, порівняйте їх міцність. Розгляньте можливі реакції в кожній області графіка, визначте стійкі фази.

8 Наведіть ряд металів за спорідненістю до кисню. На які питання можна одержати відповідь аналізуючи цей ряд?

9 Користуючись графіком $\Delta G^\circ = f(T)$ для реакцій окислення елементів, що мають те чи інше значення в металургії, напишіть ряд елементів за спорідненістю до кисню.

10 Як змінюється хімічна спорідненість вуглецю до кисню з підвищенням температури? Чому вуглець є універсальним відновником?

11 Розгляньте поведінку елементів у залежності від спорідненості до кисню в умовах доменної плавки, в умовах сталеплавильних агрегатів – мартенівської і електродугової печі.

12 В чому особливість дисоціації оксидів за участю розчинів?

13 Для яких процесів важливо знати особливості дисоціації оксидів в розчинах?

14 З яких ланок складається процес дисоціації-утворення карбонатів, оксидів? Які ланки є звичайно найбільш повільними в загальному ланцюзі процесу при низьких і високих температурах?

2.3.3 Склад і властивості високотемпературної атмосфери

Загальна характеристика високотемпературної атмосфери. Термодинамічні закономірності взаємодії вуглецю з газоподібними окислювачами. Термодинамічний аналіз системи C-O. Залежність рівноважної газової фази двофазної системи C-O від температури (реакція Белла-Будуара). Термодинамічний аналіз системи C-H-O.

[3, с.27-65; 5, с.36-55; 16, с.10-40; 20, с.43-110]

Питання для самоперевірки

1 Розгляньте види палива і методи його застосування в ливарному виробництві і чорній металургії.

2 Якими поняттями фізичної хімії необхідно оперувати при термодинамічному аналізі реакцій горіння?

3 Розгляньте основні реакції в системі С-О. Яка роль кожної з них в умовах металургійних агрегатів?

4 Якими реакціями визначається рівноважний склад продуктів горіння, якщо процес проходить:

а) в умовах надлишку вуглецю;

б) в умовах надлишку кисню?

5 Як вплива підвищення температури і тиску в системі на ступінь дисоціації CO_2 ?

6 Як визначити склад газової суміші, що знаходиться в рівновазі з твердим вуглецем?

7 Розгляньте основні реакції в системі С-О-Н.

8 Розгляньте вплив температури на реакції неповного і повного згорання вуглецю.

9 Окислювально-відновні властивості газової фази.

10 Які фактори впливають на термодинамічну рівновагу реакції газифікації вуглецю (система С-О)?

11 Для яких металургійних процесів має важливе значення реакція газифікації вуглецю?

12 Розгляньте вплив температури на реакцію газифікації вуглецю водяною парою.

13 Порівняйте відновлювальну здатність CO і H_2 .

2.3.4 Теорія процесів відновлення металів з оксидних фаз

Загальна теорія відновлення та основні типи відновних реакцій. Хімічна спорідненість до кисню як міра відновлювальної здатності речовини. Відновлення твердим вуглецем. Термодинаміка відновлення металів газами. Металотермічне відновлення. Основи алюмінотермічного відновлення елементів. Правило Жемчужного. Силікотермічне відновлення елементів.

[3, с.113-160; 5, с.67-72; 16, с.75-107; 20, с.170-210]

Питання для самоперевірки

1 Якими термодинамічними характеристиками повинна володіти речовина R, щоб бути відновником для оксиду MeO?

2 Запишіть умови перебігу реакції в бік відновлення металу за допомогою:

а) співвідношення величин ΔG° для реакцій окислення відновленої речовини і відновника;

б) співвідношення величин P_{O_2} відповідних оксидів.

3 Розгляньте принцип ступінчастості відновлення вищих оксидів (принцип О.О.Байкова); наведіть конкретні приклади такого процесу.

4 Розгляньте умови відновлення заліза з FeO монооксидом вуглецю.

5 Що називається температурою початку відновлення оксиду метала твердим вуглецем?

6 Як впливає на температуру початку відновлення оксиду метала твердим вуглецем підвищення тиску в системі?

7 В чому сутність металотермічного відновлення? Які різновиди металотермії вам відомі і область її застосування?

8 Що називається термічністю шихти в процесах металотермічного відновлення оксидів? Правило Жемчужного.

9 При яких умовах може набути розвитку процес відновлення MgO алюмінієм або кремнієм?

10 За якою реакцією відбувається відновлення твердим вуглецем легковідновних і тяжковідновних оксидів? Поясніть чому.

2.3.5 Металургійні шлаки

Загальна характеристика і технологічні функції шлаків в металургійних процесах. Утворення шлаків. Склад шлаків і фізико-хімічна характеристика шлаків і їх компонентів. Хімічні властивості шлаків – основність, окислювальна здатність. Молекулярна теорія будови розплавлених шлаків. Іонна (електролітична) теорія будови шлаків. Фізичні властивості шлаків: температура плавлення, в'язкість. Вплив температури і складу на в'язкість шлаку. Взаємодія шлакових і металічних розплавів. Закон розподілу. Окислювальні і відновні шлаки і їх роль в процесах плавки металів і сплавів. Значення фізичних властивостей шлаків у цих процесах. Взаємодія шлаків з футеровкою печі. Регулю-

вання властивостей шлаків за допомогою флюсів.

[3, с.179-214; 5, с.72-96; 16, с.143-173; 20, с.211-249]

Питання для самоперевірки

- 1 Які основні складові шлаку?
- 2 Джерела утворення шлаку.
- 3 Назвіть основні технологічні функції шлаку в металургійних агрегатах.
- 4 Розгляньте класифікацію металургійних шлаків за вмістом CaO і SiO₂, за вмістом FeO.
- 5 Перелічіть основні положення молекулярної теорії шлаків, переваги, недоліки.
- 6 Розкрийте зміст іонної теорії будови розплавлених шлаків.
- 7 Напишіть вирази основності шлаків, що враховують їх повний склад (у наукових дослідженнях) або тільки вміст оксидів кальцію, кремнію (IV) та фосфору (V) (у заводських умовах).
- 8 На які процеси в сталеплавильній ванні впливають основність шлаку та його в'язкість?
- 9 Як впливає зміна температури на в'язкість основних і кислих шлаків?
- 10 Як впливає в'язкість металу і шлаку на швидкість їх взаємодії, повноту розділення, можливість нормального випуску з печі.
- 11 Який зв'язок в'язкості з діаграмами стану шлакових систем?

2.3.6 Основи теорії окислювальної плавки

Загальні основи окислення домішок в сталеплавильній ванні. Механізм видалення домішок. Міжфазовий розподіл домішок при окислювальному рафінуванні. Механізм та термодинаміка окислення-відновлення кремнію і марганцю. Процес дефосфорації сталі. Вплив фосфору на властивості сталей. Умови видалення фосфору з розплавів на основі заліза. Процес зневуглецювання сталі. Умови видалення бульбашок CO з розплаву. Інтенсифікація окислювальних процесів.

[3, с.215-239, 251-257; 5, с.120-127, 132-134; 16, с.173-208; 20, с.254-298]

Питання для самоперевірки

- 1 При яких умовах можливе окислення домішки X, розчиненої в мета-

лі?

2 Що таке коефіцієнт розподілу кисню між металом і шлаком і від чого залежить його величина?

3 Як впливають температура і основність шлаку на розподіл марганцю і кремнію між металом і шлаком?

4 Які фактори і як впливають на розподіл фосфору між металом і шлаком? Які умови сприяють більш повному переходу фосфору з металу в шлак?

5 За якою реакцією відбувається окислення фосфору, розчиненого в розплаві заліза, у відповідності з молекулярною теорією будови розплавленого шлаку?

6 Перерахуйте основні стадії процесу зневуглицювання сталі. Які ланки лімітують процес?

7 Де зароджуються і ростуть бульбашки CO при зневуглицюванні сталі в подовій печі?

8 Значення процесу зневуглицювання сталі.

9 Інтенсифікація окислювальних процесів; застосування кисню при плавці металів і сплавів.

10 Вплив фосфору на властивості залізо-вуглецевих сплавів.

2.3.7 Основи теорії відновлювального періоду плавки та позапічної обробки

Розкислення сталі. Вплив кисню на властивості сталі. Вимоги до розкислювачів. Основні методи розкислення сталі. Основи осаджувального розкислення. Умови видалення продуктів реакції розкислення (формула Стокса). Дифузійне розкислення, переваги і недоліки. Комплексне розкислення. Вплив розчинених газів на властивості сплавів. Теоретичні основи методів рафінування сплавів від розчинених в них газів і неметалевих включень. Методи дегазації продувкою і вакуумуванням. Вплив сірки на властивості залізо-вуглецевих сплавів. Десульфуратія. Умови видалення сірки з розплавів на основі заліза. Обробка сталі рідким синтетичним шлаком у ковші.

[3, с.239-251, 257-278; 5, с.127-132, 134-137; 16, с.225-259; 20, с.298-309, 313-327]

Питання для самоперевірки

1 Вплив кисню на властивість залізо-вуглецевих сплавів.

2 Розкислення. Розкислювальна здатність окремих елементів.

Напишіть ряд елементів-розкислювачів.

3 Чим відрізняється дифузійне розкислення від осаджувального? Переваги і недоліки кожного з них.

4 Які елементи використовують як розкислювачі для рідкого заліза і його сплавів?

5 Який фактор забезпечує найскоріше спливання неметалевих включень, що утворюються при осаджувальному розкисленні? Проаналізуйте формулу Стокса.

6 Які переваги комплексних розкислювачів перед окремими елементами-розкислювачами?

7 Використання яких розкислювачів забезпечує найповніше видалення неметалевих включень із сталі.

8 В чому виявляється вплив азоту і водню на властивості сталі?

9 Які фактори і як впливають на розчинність водню в рідкому залізі?

10 В яких одиницях виражається концентрація водню в рідкому залізі і яке співвідношення між цими одиницями?

11 Як впливають легуючі елементи на розчинність водню в залізі?

12 Як впливає вміст вологи в газовій фазі на вміст водню в рідкому залізі, що знаходиться в контакт з такою газовою фазою?

13 Які фактори впливають на розчинність азоту в рідкому залізі?

14 Як впливають легуючі елементи на розчинність азоту в залізі?

15 Розгляньте джерела забруднення сталі газами (N_2 і H_2) і шляхи дегазації металу.

16 На основі рівнянь реакції видалення сірки з металу оксидом кальцію та константи її рівноваги перелічити фактори, що впливають на залишковий вміст сірки в сталі.

17 Вплив сірки на властивості сплавів на основі заліза.

18 Чи можливе видалення сірки позапічним шляхом? Обґрунтуйте свою відповідь.

19 В чому особливості обробки металу в ковші синтетичними шлаками? Який склад синтетичних шлаків?

20 Чи можна вважати обробку металу в ковші синтетичним шлаком різновидом дифузійного розкислення? Чим відрізняється ця технологія від дифузійного розкислення в печі?

21 Чи допустиме попадання в ківш пічного шлаку при обробці металу синтетичним шлаком?

22 Методи позапічної дегазації металу продувкою та вакуумуванням. Теоретичні основи цих методів.

3 МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИВЧЕННЯ КУРСУ

Пристаюючи до освоєння курсу “Фізико-хімічні основи ливарного виробництва”, студенти повинні чітко уявляти задачі курсу і місце, яке йому відводиться в плані підготовки майбутніх інженерів-ливарників. Основну увагу при цьому слід звернути на структуру курсу, його розділи, що відбивають найважливіші теоретичні викладки і положення, знання яких дозволяє розкрити механізм хімічних процесів, що протікають в конкретних металургійних розплавах, і визначити найбільш сприятливі умови їх технологічної реалізації.

При вивченні законів термодинаміки в розділі “Основи фізичної хімії” студенти перш за все повинні засвоїти сутність основних понять, термінів і величин, які прийняті в хімічній термодинаміці; що розуміють під системою, фазою, компонентом; якими функціями і в якому випадку користуються в термодинаміці і т.д. Звертаючись до першого начала, слід виділити поняття внутрішньої енергії – що входить в це поняття для ідеальних і реальних газів і чи можна виміряти або обчислити абсолютне значення внутрішньої енергії. В застосуванні першого начала термодинаміки до металургійних процесів особливу увагу слід приділити закону Гесса і наслідкам, що з нього випливають. Треба уміти показати залежність теплового ефекту реакції від температури, зв’язок теплового ефекту при сталому об’ємі з зміною внутрішньої енергії і зв’язок теплового ефекту при сталому тиску з зміною ентальпії. Знати, що перше начало не торкається характеру, можливості і напрямку протікання тих процесів, при яких можуть або будуть відбуватись конкретні перетворення енергії. Ці питання розглядаються при вивченні другого начала термодинаміки. Друге начало визначає, які з процесів у розглядаємій системі при заданій температурі, тиску, концентрації можуть протікати самодовільно; яка кількість роботи, отриманої при цьому; яка межа можливого самодовільного перебігу процесів.

При опрацюванні другого начала термодинаміки слід виділити поняття ентропії, ізобарно-ізотермічного, ізохорно-ізотермічного, хімічного потенціалів. Знати, як можна обчислити ентропію і з її допомогою визначити напрям процесу; який фізичний зміст термодинамічних потенціалів і сутність рівняння Гіббса-Гельмгольца. Необхідно зрозуміти сутність і значення теплової теореми Нернста і уміти користуватися наслідками, що з неї випливають, для розрахунків рівноваг.

Вивчаючи питання термодинаміки фазових перетворень і хімічної рівноваги, студенти повинні знати закономірності переходу речовини з одного агрегатного стану в інший; закон рівноваги фаз (правило фаз Гіббса) і область його застосування. Особливу увагу слід приділити рівнянню Клаузіуса-Клапейрона, зрозуміти сутність цього рівняння. Знати, що рівняння справедливе для процесів фазового переходу і виражає залежність між тиском і температурою при одночасному існуванні двох фаз: рідини і газу, рідини і твердого тіла і т.д.

Студенти повинні чітко уявляти сутність хімічної рівноваги. Знати, що хімічна рівновага обумовлена рівністю прямої і зворотної реакції і характеризується константою рівноваги. При цьому слід звернути увагу на залежність між константою рівноваги і максимальною роботою процесу (рівняння ізотерми хімічної реакції). Уміти розрахувати константи рівноваги і вихід продуктів реакції при різних температурах, використовуючи рівняння ізохори і ізобари Вант-Гоффа.

Розглядаючи питання хімічної кінетики, необхідно перш за все усвідомити фізичний зміст константи швидкості реакції і засвоїти, що константа швидкості не залежить від концентрації реагуючих речовин, а визначається, головним чином, природою цих речовин і температурою; зрозуміти сутність енергії активації і знати методи її визначення. Чітко засвоїти різницю між гомогенними і гетерогенними процесами; місце дифузії при протіканні гетерогенних реакцій.

При вивченні кінетики кристалізації студенти повинні звернути увагу на можливі механізми зародження центрів кристалізації і вплив зовнішніх факторів на швидкість утворення зародків; мати уявлення про ліквідацію і мету, яка досягається модифікуванням.

Звертаючись до питань теорії розчинів, важливо зрозуміти різницю між ідеальними і реальними розчинами; знати, що ідеальні розчини поділяються на концентровані (досконалі) і розведені (нескінченно розведені). В концентрованих розчинах часточки розчинника і розчиненої речовини не взаємодіють між собою, тоді як в розведених розчинах відсутня взаємодія тільки між часточками розчиненої речовини через велику відстань між ними. Слід звернути увагу на рівняння для розрахунку температур кипіння і кристалізації (замерзання) розведених розчинів; закон Рауля. Необхідно мати уявлення стосовно таких термодинамічних величин, як активність і коефіцієнт активності. Знати, з чого складається процес розчинення газів в металах і залежність між розчинністю газу і температурою: зрозуміти і уміти використовувати наслідки закону Генрі.

Вивчення поверхневих явищ і визначення величини адсорбції в залежності від складу, температури і природи стичних фаз дає дуже важливу інформацію. З поверхневими явищами пов'язана заповнюваність форм і утворення пригару на поверхні виливка, робота і швидкість зародження центрів кристалізації при формуванні виливка, флотаційному збагаченню руд і ін. Дуже важливо усвідомити природу адсорбційних сил; фактори, від яких залежить величина адсорбції і її оборотність.

Для самостійного засвоєння матеріалу даного розділу курсу студентам пропонуються “Контрольні запитання” № 1-38.

При опрацюванні розділу “Теоретичні основи металургійних процесів” важливим є вміння використовувати знання, отримані при вивченні розділу “Основи фізичної хімії”, для пояснення явищ, що пов'язані з фізико-хімічними процесами, які протікають в плавильних агрегатах при плавці ливарних сплавів.

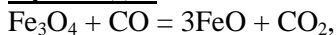
Вивчаючи викладені в цьому розділі питання, необхідно звернути особливу увагу на різноманітність реакцій, що відбуваються при взаємодії шихти і розплаву металів з пічними газами, шлаком і футерівкою печі. Протікання цих реакцій підпорядковується основним законам термодинаміки і ряду законів, що визначають залежність теплових ефектів від різних факторів (наприклад, закон Гесса, рівняння Кірхгофу, залежність швидкості реакції від температури, правило Вант-Гоффа і ін.).

При вивченні таких питань як дисоціація хімічних сполук, окислювально-відновні процеси, металургійні шлаки, розкислення сплавів і модифікування, студенти повинні не тільки чітко уявляти і розуміти термодинаміку і кінетику процесів, але й уміти застосовувати ці знання стосовно конкретних прикладів плавки ливарних сплавів. В тому випадку, якщо окремі контрольні питання недостатньо зрозумілі студентам, слід звернутися до матеріалу попереднього розділу або до питань для самоперевірки, що наведені після кожної теми курсу.

Для самостійного опрацювання розділу “Теоретичні основи металургійних процесів” студентам пропонуються “Контрольні питання” № 39-72.

4 РІШЕННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Приклад 1. Визначити тепловий ефект реакції:



якщо теплоти утворення Fe_3O_4 , CO , FeO і CO_2 відповідно дорівнюють -1117,71; -110,5; -265 і -393,51 кДж/моль.

Рішення. З закону Гесса (тепловий ефект хімічного перетворення не залежить від шляху процесу – тобто наявності проміжних стадій, а визначається тільки початковим і кінцевим станом системи) випливає, що тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \left(n_i \cdot \Delta H_{298,f}^\circ \right)_{\text{прод}} - \sum \left(n_i \cdot \Delta H_{298,f}^\circ \right)_{\text{вих}} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{x.p.} &= 3 \cdot \Delta H_{f(\text{FeO})}^\circ + \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ - \Delta H_{f(\text{Fe}_3\text{O}_4)}^\circ - \Delta H_{f(\text{CO})}^\circ = \\ &= 3 \cdot (-265) + (-393,51) - (-1117,71) - (-110,5) = 39,7 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Таким чином, реакція непрямого відновлення Fe_3O_4 до FeO (за допомогою CO) є ендотермічно.

Приклад 2. Обчислити тепловий ефект реакції синтезу аміаку:



при температурі $T=1000 \text{ K}$.

Рішення. Залежність теплового ефекту реакції від температури виражається рівнянням Кірхгофу (диференційна форма):

$$\frac{d(\Delta H_T^\circ)}{dT} = \Delta C_p. \quad (4.2)$$

Інтегруючи (4.2), одержуємо

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT, \quad (4.3)$$

де ΔH_T° і ΔH_{298}° - відповідно теплові ефекти реакції при заданій температурі T і 298 K ;

ΔC_p - зміна теплоємності під час реакції:

$$\Delta C_p = \sum(n_i \cdot C_p)_{\text{прод}} - \sum(n_i \cdot C_p)_{\text{вих}} \quad (4.4)$$

Залежність C_p від температури для неорганічних речовин описується рівнянням Келлі:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2}, \quad (4.5)$$

$$\text{де } \Delta a = \sum(n_i \cdot a)_{\text{прод}} - \sum(n_i \cdot a)_{\text{вих}}$$

$$\Delta b = \sum(n_i \cdot b)_{\text{прод}} - \sum(n_i \cdot b)_{\text{вих}} \quad (4.6)$$

$$\Delta c = \sum(n_i \cdot c)_{\text{прод}} - \sum(n_i \cdot c)_{\text{вих}}$$

Підставивши значення ΔC_p з (4.6) в рівняння Кірхгофа (4.3), матимемо:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \left(\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2} \right) \cdot dT. \quad (4.7)$$

Після інтегрування рівняння (4.7) в інтервалі температур 298-Т одержимо розрахункове рівняння:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) - \Delta c \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (4.8)$$

З додатку А беремо необхідні дані для вирішення задачі і заносимо в таблицю 4.1.

Таблиця 4.1 – Вихідні дані до прикладу 2

Речовина	$\Delta H_{298, f}^\circ$, кДж/моль	Теплоємність, Дж/моль·К. Ко- ефіцієнти рівняння $C_p=f(T)$			Температур- ний інтер- вал, К
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$H_{2(r)}$	0	27,28	3,26	0,502	298-3000
$N_{2(r)}$	0	27,87	4,27	-	298-2500
$NH_{3(r)}$	-46,19	29,80	25,48	-1,67	298-1800

Використовуючи (4.1), маємо:

$$\Delta H_{x.p.(298)}^\circ = \Delta H_{f(NH_3)}^\circ = -46,19 \text{ кДж/моль.}$$

Обчислимо зміну коефіцієнтів температурної залежності теплоємності за рівняннями (4.6):

$$\Delta a = 29,8 - 1,5 \cdot 27,28 - 0,5 \cdot 27,87 = -25,06 \text{ Дж/моль·К;}$$

$$\Delta b = (25,48 - 1,5 \cdot 3,26 - 0,5 \cdot 4,27) \cdot 10^{-3} = 18,46 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta c = (-1,67 - 1,5 \cdot 0,502) \cdot 10^5 = -2,423 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Використовуючи одержані дані скористуємося рівнянням (4.8):

$$\Delta H_{x.p.(1000)}^{\circ} = -46190 - 25,06 \cdot (1000 - 298) + \frac{18,46}{2} \cdot 10^{-3} \cdot (1000^2 - 298^2) + 2,423 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) = -55943 \text{ Дж/моль}.$$

Отже, з підвищенням температури від 298 до 1000 К екзотермічність реакції синтезу аміаку зростає майже на 14%.

Приклад 3. Визначити можливість самочинного протікання реакції: $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})} = 3\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ при стандартних умовах.

Рішення. Значення $\Delta H_{x.p.(298)}^{\circ}$ і $\Delta S_{x.p.(298)}^{\circ}$ реакції обчислюємо за законом Гесса, користуючись стандартними теплотами утворення $\Delta H_{298,f}^{\circ}$ і стандартними ентропіями S_{298}° реагентів (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Вихідні дані до прикладу 3

Речовина	$\Delta H_{298,f}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К
$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})}$	-1117,71	151,46
$\text{CO}_{(\text{г})}$	-110,5	197,4
$\text{FeO}_{(\text{тв})}$	-265	60,79
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,51	213,6

$$\begin{aligned} \Delta H_{x.p.(298)}^{\circ} &= 3 \cdot \Delta H_{f(\text{FeO})}^{\circ} + \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^{\circ} - \Delta H_{f(\text{Fe}_3\text{O}_4)}^{\circ} - \Delta H_{f(\text{CO})}^{\circ} = \\ &= 3 \cdot (-265) + (-393,51) - (-1117,71) - (-110,5) = 39,7 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{x.p.(298)}^{\circ} = \sum \left(n_i \cdot S_{298}^{\circ} \right)_{\text{прод}} - \sum \left(n_i \cdot S_{298}^{\circ} \right)_{\text{вих}} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{x.p.(298)}^{\circ} &= 3 \cdot S_{298}^{\circ}(\text{FeO}) + S_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) - S_{298}^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4) - \Delta H_{298}^{\circ}(\text{CO}) = \\ &= 3 \cdot 60,79 + 213,6 - 151,46 - 197,4 = 47,11 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}. \end{aligned}$$

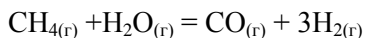
Зміну енергії Гіббса визначаємо за рівнянням Гіббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \cdot \Delta S_T^\circ. \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{x.p.(298)}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - 298 \cdot \Delta S_{298}^\circ = 39700 - 298 \cdot 47,11 = \\ &= 25661,22 \text{ Дж/моль} \approx 25,7 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Таким чином, $\Delta G_{x.p.(298)}^\circ > 0$. Отже за стандартних умов самочинний процес відновлення Fe_3O_4 монооксидом вуглецю неможливий.

Приклад 4. Визначити значення енергії Гіббса і константи рівноваги реакції конверсії метану парюю вологи при температурах 700, 1100 і 1500 К:



Температурною залежністю термодинамічних функцій знехтувати, вважаючи $\Delta C_p = 0$.

З'ясувати при якій температурі в розглядаємій системі досягається стан хімічної рівноваги.

Рішення. З додатку А знаходимо стандартні значення ентальпій утворення і ентропій реагентів аналізованої реакції і заносимо до таблиці 4.3.

Зміну енергії Гіббса для зазначених температур розрахуємо за рівнянням Гіббса-Гельмгольца (4.10).

З урахуванням того, що $\Delta C_p = 0$, а отже $\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ$ і $\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ$, рівняння (4.10) матиме вигляд:

Таблиця 4.3 – Вихідні дані до прикладу 4

Речовина	$\Delta H_{298,f}^\circ$, кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/моль·К
$\text{CO}_{4(r)}$	-74,85	186,19
$\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	-241,84	188,74
$\text{CO}_{(r)}$	-110,5	197,4
$\text{H}_{2(r)}$	0	130,6

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^\circ - T \cdot \Delta S_{298}^\circ. \quad (4.11)$$

Зміну ентальпії реакції розрахуємо за рівнянням (4.1).

$$\begin{aligned}\Delta H_{x.p.} &= \Delta H_f^\circ(CO) - \Delta H_f^\circ(CH_4) - \Delta H_f^\circ(H_2O_T) = \\ &= -110,5 - (-74,85) - (-241,84) = 206,19 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

Зміну ентропії реакції розрахуємо за рівнянням (4.9):

$$\begin{aligned}\Delta S_{x.p.} &= S_{298}^\circ(CO) + 3 \cdot S_{298}^\circ(H_2) - S_{298}^\circ(CH_4) - S_{298}^\circ(H_2O_T) = \\ &= 197,4 + 3 \cdot 130,6 - 186,19 - 188,74 = 214,27 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}\end{aligned}$$

Використовуючи отримані значення зміни ентальпії і ентропії реакції, розрахуємо зміну енергії Гіббса для зазначених температур за рівнянням (4.11):

$$\Delta G_{(700)}^\circ = 206190 - 700 \cdot 214,27 = 56201 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G_{(1100)}^\circ = 206190 - 1100 \cdot 214,27 = -29507 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta G_{(1500)}^\circ = 206190 - 1500 \cdot 214,27 = -115215 \text{ Дж/моль.}$$

Аналіз отриманих результатів показує, що на ділянці температур 700-1100 К реакція змінює свій напрям, проходячи через рівноважний стан ($\Delta G = 0$). Визначимо рівноважну температуру з рівняння (4.11):

$$T_{рівн} = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\Delta S_{298}^\circ} = \frac{206190}{214,27} = 962,3 \text{ К.}$$

Константа рівноваги визначається з рівняння ізотерми хімічної реакції (ізотерми Вант-Гоффа):

$$\Delta G_T^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (4.12)$$

звідки

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \text{ або } \lg K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{2,303 \cdot R \cdot T}, \quad (4.13)$$

де R – універсальна газова стала ($R=8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$).

$$\lg K_{p(700)} = -\frac{56201}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 700} = -4,1931 \text{ і } K_{p(700)} = 6,41 \cdot 10^{-5};$$

$$\lg K_{p(1100)} = -\frac{-29507}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 1100} = 1,4010 \text{ і } K_{p(1100)} = 2,52 \cdot 10^4;$$

$$\lg K_{p(1500)} = -\frac{-115215}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 1500} = 4,0116 \text{ і } K_{p(1500)} = 1,027 \cdot 10^4;$$

Таким чином, аналізуєма реакція конверсії метану парою води до $T=962,3 \text{ К}$ самодовільно протікати не може. При температурах вищих за рівноважну зроста повнота перетворення вихідних речовин в продукти реакції ($K_p > 1$) і при $T=1500 \text{ К}$

$$K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = 1,027 \cdot 10^4.$$

Приклад 5. При 298 К розчинили 1 г йоду в $3,45 \text{ л}$ води. Яка маса йоду залишиться в 1 л водного розчину після збовтування його з 100 мл сірковуглецю? Коефіцієнт розподілу йоду між сірковуглецем (шар 2) і водою (шар 1) при 298 дорівнює 590 . Молекулярна маса йоду в обох розчинниках однакова.

Рішення. В 1 л водного шару первісний вміст йоду дорівнює $1/3,45=0,29 \text{ г}$. При збовтуванні 1 л цього розчину з $0,1 \text{ л}$ сірковуглецю частина йоду перейде в шар CS_2 ; позначимо цю частину через x . В водному шарі концентрація йоду $(0,29 - x) \text{ г/л}$, а в шарі CS_2 концентрація йоду виявиться рівною $x/0,1 = 10x \text{ г/л}$. Згідно з законом розподілу Нернста: співвідношення рівноважних концентрацій розподіляємої речовини в двох рідинах, що не змішуються, при незмінній температурі є сталою величиною (константою розподілу) і не залежить від абсолютних і відносних кількостей кожного з розчинників і розподіляємої речовини, маємо:

$$L = \frac{C_1}{C_2}, \quad (4.14)$$

де C_1 і C_2 - рівноважні концентрації розподіляємої речовини відповідно у першій і другій рідких фазах;

L - константа розподілу.

Отже $\frac{10x}{(0,29 - x)} = 590$, звідки $x = 0,285 \text{ г}$.

В 1 л водного розчину залишиться йоду $0,290 - 0,285 = 0,005$ г, тобто концентрація його зменшиться в 58 разів.

Приклад 6. Коефіцієнт розподілу йоду між водою і сірководнем дорівнює 0,0017. Розчин йоду, що містить $1 \cdot 10^{-3}$ кг йоду в $1 \cdot 10^{-3}$ м³ води, збовтують з сірководнем. До якої величини зменшиться кількість йоду в водному розчині, якщо збовтати його з $5 \cdot 10^{-5}$ м³ сірководню?

Рішення. Задача вирішується за законом розподілу третього компонента між двома розчинниками, що не змішуються:

$$L = \frac{C_1}{C_2}.$$

Знаючи коефіцієнт розподілу L можна розрахувати кількість йоду m_n , що залишився у вихідному розчині після n екстракцій. Для цього треба скористатися основним рівнянням екстрагування:

$$m_n = m_0 \cdot \left(\frac{L \cdot V_1}{L \cdot V_1 + V_2} \right)^n, \quad (4.15)$$

де m_0 - первісний вміст екстрагуємої речовини в об'ємі розчину V_1 , г;
 V_2 - об'єм розчинника, яким обробляють вихідний розчин при екстрагуванні;
 n - число екстракцій.

Отже, скористаємось рівнянням (4.15) і визначимо кількість йоду, що залишиться в водному розчині після однократного екстрагування сірководнем:

$$\begin{aligned} m_1 &= m_0 \cdot \left(\frac{L \cdot V_1}{L \cdot V_1 + V_2} \right) \\ m_1 &= 1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,0017 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{0,0017 \cdot 1 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-5}} = \\ &= 1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,0017 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{(0,0017 + 0,05) \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 0,033 \cdot 10^{-3} \text{ кг.} \end{aligned}$$

Таким чином, після однократного екстрагування в водному розчині залишилось $0,033 \cdot 10^{-3}$ кг йоду, а екстраговано $- 0,967 \cdot 10^{-3}$ кг.

5 МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ КОНТРОЛЬНОЇ РОБОТИ

Ритмічність самостійної роботи студентів-заочників за даним курсом контролюється шляхом виконання ними контрольної роботи, яка передбачає відповіді на три теоретичних питання і вирішення трьох задач, об'єднаних в 24 варіанти.

Вибір варіанту кожного питання або задачі провадиться за вказівкою викладача.

На всі питання варіанту завдання студент повинен давати чіткі, технічно грамотні і вичерпні відповіді у відповідності з розділом наведеної вище програми курсу. Відповіді даються з додатком необхідних рисунків, схем, діаграм і графіків. Перед кожною відповіддю повинен бути написаний номер і варіант контрольного питання і точно переписаний текст того питання, на яке дається відповідь. Усі положення роботи слід підтвердити посиланнями на літературні джерела, вказавши сторінки. При описанні джерела необхідно вказати прізвище і ініціали автора, назву, місце видання, видавництво і рік видання. Авторів книги записують в тому ж порядку, в якому вони перелічені в джерелі. Якщо кількість авторів більша за три, то вказують прізвища і ініціали трьох перших, а потім пишуть “і ін.”.

Вирішення задач необхідно супроводжувати теоретичними коментарями, відповідаючи на питання в тій же послідовності, в якій вони записані в умові задачі. Графіки, які передбачені умовою задачі, необхідно виконувати на міліметровому папері або в крайньому випадку, на папері в клітинку.

Виконуючи графіки, слід додержуватись наступних правил:

- 1) розмір графіка повинен бути не меншим за половину аркуша зошиту;
- 2) значення незалежної змінної (аргументу) відкладають по осі абсцис, функції – по осі ординат;
- 3) графіки (рисунки) повинні мати тематичний підпис;
- 4) масштаб вибирають так, щоб від точки перехрещення координат до їх кінця відстань була дещо більшою, ніж різниця між найбільшими і найменшими значеннями координат точок (тобто слід прагнути до більш повного використання площини графіка);
- 5) на осях координат відмічають через рівні інтервали масштабні

одиниці (а не задані точки); масштаби по осях можуть бути різними, але при їх виборі слід прагнути, щоб площа рисунку за формою не дуже відрізнялась від квадрату;

6) точки повинні чітко наноситися на графік у відповідності з вибраним масштабом без нанесення додаткових ліній їх координат;

7) точки з'єднуються плавною кривою, щоб більшість з них потрапила на криву або були на однаковій відстані по обидві сторони кривої;

8) при знаходженні похідної графічним способом слід брати відношення фактичних розмірів відрізків (в масштабі відповідної осі), що відсікаються дотичною на осях координат.

Контрольна робота повинна виконуватись акуратно в зошиті з полями і пронумерованими сторінками; виконання тексту робити олівцем не допускається. Контрольна робота повинна бути підписана студентом.

В разі, якщо робота не буде зарахована, дозволяється не переписувати її заново, а внести необхідні виправлення і доповнення у вигляді окремого додатку до даної роботи, який подається на повторну рецензію разом з незархованою раніше роботою.

6 ЗАВДАННЯ НА КОНТРОЛЬНУ РОБОТУ

Приступаючи до виконання контрольного завдання студент-заочник, користуючись наведеною нижче таблицею варіантів, визначає питання, на які він повинен дати відповіді в контрольному завданні.

Таблиця 6.1 – Номери завдань на контрольну роботу

Номер варіанту	Номери теоретичних питань			Задачі (варіант)		
	1	2	3	1	2	3
1	1	25	49	1	1	1
2	2	26	50	2	2	2
3	3	27	51	3	3	3
4	4	28	52	4	4	4
5	5	29	53	5	5	5
6	6	30	54	6	6	6
7	7	31	55	7	7	7
8	8	32	56	8	8	8
9	9	33	57	9	9	9
10	10	34	58	10	10	10
11	11	35	59	11	11	11
12	12	36	60	12	12	12
13	13	37	61	13	13	13
14	14	38	62	14	14	14
15	15	39	63	15	15	15
16	16	40	64	16	16	16
17	17	41	65	17	17	17
18	18	42	66	18	18	18
19	19	43	67	19	19	19
20	20	44	68	20	20	20
21	21	45	69	21	21	21
22	22	46	70	22	22	22
23	23	47	71	23	23	23
24	24	48	72	24	24	24

6.1 Контрольні (теоретичні) питання

1 Які формулювання першого начала термодинаміки вам відомі? Вкажіть найбільш спільне з них і наведіть основне рівняння цього начала. Що розуміється під внутрішньою енергією, теплотою і роботою процесу?

2 Сформулюйте закон Гесса і наслідки з нього. Яке їх значення. Різновиди теплових ефектів.

3 Поняття теплоємності і її розмірність. Різновиди теплоємності. Правило Дюлонга і Пті. Правило аддитивності. Рівняння Майєра. Наведіть графічну залежність питомої (молярної) теплоємності від температури. Напишіть і поясніть температурний ряд для теплоємності.

4 Сформулюйте закон Кірхгофа і наведіть його рівняння (диференціальну і інтегральну форму). Значення цього закону.

5 Чи впливають алотропічні і фазові (агрегатні) перетворення на величину теплового ефекту реакції? Наведіть рівняння для визначення

ΔH_T° , що підкріплює ваше твердження.

6 Зміст і значення другого начала термодинаміки. Наведіть відомі вам формулювання і основне рівняння цього закону. Фізичний зміст і значення ентропії як функції стану. Можливість і напрям самодовільного протікання процесів.

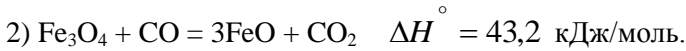
7 Характеристичні функції і термодинамічні потенціали: ізохорно-ізоермічний потенціал (енергія Гельмгольца) і ізобарно-ізоермічний потенціал (енергія Гіббса). Що називається зв'язаною і вільною енергією системи? Що є критерієм рівноваги і напрямку самодовільних процесів?

8 Рівноважний стан системи. Закон діючих мас. Який фізичний зміст має константа швидкості хімічної реакції? Від яких факторів і як залежить її величина?

9 Що називається константою рівноваги? Способи вираження константи рівноваги. Наведіть зв'язок між K_p і K_c . В яких випадках

$K_p = K_c$? Напишіть константу рівноваги для реакції
 $C_{(тв)} + 2H_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + 2H_{2(г)}$.

10 Сформулюйте принцип зрушення рівноваги – принцип Ле Шательє. Вплив зовнішньої дії на напрям зміщення рівноваги. Покажіть, як можна збільшити вихід продуктів реакцій:



11 Напишіть і поясніть рівняння ізотерми хімічної реакції (рівняння Вант-Гоффа). Значення цього рівняння для розрахунку рівноваг.

12 Що називається і є критерієм хімічної спорідненості речовин? Які фактори впливають на її величину. Що називається нормальною спорідненістю? Наведіть ряд спорідненості металів до кисню.

13 Рівняння ізобари і ізохори хімічної реакції. Значення цих рівнянь. Використовуючи рівняння ізобари Вант-Гоффа, поясніть як змінюється константа рівноваги із зміною температури в екзо- і ендотермічній реакції.

14 Теплова теорема Нернста і її практичне значення. Третє начало термодинаміки. Постулат Планка. Як на основі експериментальних даних можна розрахувати абсолютне значення ентропії при будь-яких умовах? Наведіть рівняння.

15 Фазові рівноваги. Загальні умови фазових рівноваг. Що називається фазою, компонентом, числом ступенів вільності? Що показує число ступенів вільності? Запишіть і проаналізуйте рівняння правила фаз Гіббса (стосовно конкретних систем).

16 Що характеризує фазова діаграма (діаграма стану)? В яких координатах будують діаграми стану одно-, дво- і трикомпонентних систем? Застосуйте правило фаз Гіббса до однокомпонентної системи.

17 Накресліть і поясніть діаграми стану двокомпонентної системи другого (з необмеженою розчинністю в твердому стані) і третього (з обмеженою розчинністю в твердому стані) типу. Що називається твердим розчином? Тверді розчини заміщення і укорінення.

18 Накресліть і поясніть діаграми стану двокомпонентної системи четвертого (з утворенням стійкої хімічної сполуки) і п'ятого (з утворенням нестійкої хімічної сполуки) типу.

19 Накресліть і поясніть діаграми стану двокомпонентної системи першого (з простою евтектикою) і шостого (з обмеженою розчинністю в рідкому стані) типу. Що таке евтектика, сплав до- і заевтектичний, евтектична температура?

20 Що таке конода? Сформулюйте правило відрізків (правило важеля). Як у будь-якій точці на діаграмі (на прикладі діаграми стану II типу) визначити склад фаз і їх масовий вміст?

21 Як зображується і який вигляд має діаграма стану для простої трикомпонентної системи? Назвіть властивості концентраційного трикутника. Методи Гіббса і Розебума для визначення складу трикомпонентної системи.

22 Що називається розчином? Класифікація розчинів. Розчинник, розчинена речовина. Способи вираження складу розчинів, взаємозв'язок між різними одиницями концентрацій.

23 Чому розчинність газів в рідинах і металах підпорядковується різним законам? Наведіть формулювання і рівняння цих законів. Як впливають тиск і температура на розчинність газів?

24 Розчини газів в металах. Закон Сивертса. Розчинність водню і азоту в залізі. Чому з підвищенням температури відбувається стрибкоподібна зміна розчинності?

25 Сформулюйте і поясніть закон Рауля про зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином. Наведіть його рівняння.

26 Залежність температури кипіння і замерзання розчину від концентрації розчиненої речовини. Напишіть рівняння і поясніть їх. Фізичний зміст ебуліоскопічної і криоскопічної сталої.

27 Сформулюйте і поясніть закон Нернста-Шилова про розподіл третього компонента (речовини) між двома розчинниками, що не змішуються. Значення цього закону. Де використовують цей закон? Екстрагування.

28 Рафінування металів методом зонної плавки. В чому сутність і на якому законі ґрунтується зонна плавка. Можливості цього методу.

29 Реальні розчини. Відхилення реальних розчинів від законів ідеальних. Чим пояснити механізм виникнення позитивних (додатних) і негативних (від'ємних) відхилень від закону Рауля?

30 Процеси на межі поділу фаз. Вільна енергія поверхні. Поверхневий натяг і поверхневий тиск. Вплив температури і концентрації розчиненої речовини на поверхневий натяг розчинів. Поверхневий натяг при критичній температурі.

31 Адгезія і когезія; природа адгезійних і когезійних сил. Визначення роботи адгезії і когезії. Розтікання і змочування. Їх місце і роль в ливарному виробництві.

32 Поверхневий натяг розчинів. Ізотерма поверхневого натягу. Поверхнево-активні і поверхнево-інактивні речовини. Методи вимірювання поверхневого натягу.

33 Адсорбція; природа адсорбційних сил. Основні положення

теорії адсорбції Ленгмюра. Від яких факторів вона залежить? Ізотерма адсорбції. Поверхнево-активні речовини. Роль (використання) адсорбції в ливарному виробництві.

34 Напишіть і поясніть рівняння Гіббса для адсорбції. Як залежить величина адсорбції від концентрації розчиненої речовини і температури.

35 Ізотерма адсорбції. Якими рівняннями описується залежність величини адсорбції від тиску газу? Напишіть і поясніть ці рівняння (рівняння Фрейндліха і Ленгмюра).

36 Кінетика гомогенних реакцій. Як залежить швидкість хімічної реакції від концентрації і температури. Правило Вант-Гоффа для гомогенних реакцій. Напишіть і поясніть рівняння Арреніуса.

37 Кінетика гетерогенних реакцій. Лімітуюча ланка (стадія) процесу. Закон Фіка. Як впливає величина поверхні і коефіцієнт дифузії на швидкість дифузії?

38 Опишіть теорію активних співударянь. Що називається енергією активації реакції і її фізичний зміст. Зв'язок енергії активації з тепловим ефектом (ентальпією) реакції.

39 Розглянути термодинаміку основних реакцій в системі “вуглець–кисень”.

40 Розглянути термодинаміку основних реакцій в системі “вуглець–кисень–водень”.

41 Викласти термодинамічний аналіз реакції газифікації вуглецю діоксидом вуглецю (CO_2).

42 Порівняти відновлювальну здатність CO і H_2 , окислювальні властивості CO_2 і H_2O .

43 Термодинаміка дисоціації карбонатів. Навести величини, які є критерієм міцності карбонатів. Зміна пружності дисоціації в залежності від температури.

44 Термодинаміка дисоціації оксидів. Термодинамічні характеристики міцності оксидів. Ряд металів за їх спорідненістю до кисню.

45 Основи теорії відновлення. Хімічна спорідненість до кисню як міра відновлювальної здатності речовини. Класифікація оксидів металів за здатністю до відновлення.

46 Відновлення оксидів заліза монооксидом вуглецю.

47 Розглянути термодинаміку реакцій відновлення оксидів металів твердим вуглецем.

48 Металотермічне відновлення. Викласти сутність алюмінотермічного відновлення; область застосування. Правило Жемчужного.

49 Металотермічне відновлення. Викласти сутність сілікотермічного відновлення; область застосування.

50 Викласти фізико-хімічну сутність металургійного відновлення: умови протікання реакції в бік відновлення, види металотермічного відновлення; сутність непрямого і прямого відновлення оксидів.

51 Викласти основні технологічні функції металургійних шлаків. Розглянути класифікацію шлаків за вмістом CaO і SiO_2 , за вмістом FeO .

52 Розглянути сутність іонної теорії будови металургійних шлаків.

53 Розглянути сутність молекулярної теорії будови металургійних шлаків. Поняття вільних оксидів.

54 Основні технологічні функції металургійних шлаків. Фізичні властивості шлаків. Залежність в'язкості шлаків від складу і температури.

55 Основні періоди плавки сталі. Задачі окислювального і відновного періодів.

56 Проаналізувати поведінку домішок в сталеплавильній ванні в залежності від їх спорідненості до кисню; показати вплив температури, основності шлаку на коефіцієнт розподілу домішок.

57 Провести термодинамічний аналіз реакції окислення марганцю в сталеплавильній ванні.

58 Провести термодинамічний аналіз реакції окислення кремнію в сталеплавильній ванні.

59 Провести термодинамічний аналіз реакції окислення вуглецю в сталеплавильній ванні. Умови виділення бульбашок CO . Значення реакції зневуглицювання сталі.

60 Розглянути реакції дефосфорації металу (сталі). Розглянути основні фактори, що впливають на коефіцієнт розподілу фосфору.

61 Розкислення. Розкислювач. Вимоги до розкислювачів. Найбільш вживані розкислювачі.

62 Поняття про розкислювальну здатність елементів. Розкислювальна здатність окремих елементів.

63 Методи розкислення сталі, їх переваги і недоліки.

64 Викласти сутність і навести основні реакції осаджуючого (глибинного) способу розкислення сталі; його переваги і недоліки.

65 Викласти сутність дифузійного способу розкислення сталі; основні реакції; переваги і недоліки цього способу.

66 Розглянути сутність розкислення (рафінування) сталі в ковші синтетичними шлаками; переваги і недоліки цього способу.

67 Джерела утворення і механізм видалення неметалевих вклю-

чень з сталі. Міри, спрямовані на зменшення забрудненості сталі неметалевими включеннями.

68 Навести основні реакції десульфурації металу. Які фактори сприяють видаленню сірки з металу.

69 Навести основні реакції дефосфорації і десульфурації сталі. Назвіть умови, що сприяють протіканню цих процесів. Які з цих умов спільні, а які різні і чому?

70 Викласти фізико-хімічну сутність основних методів рафінування сталі.

71 Викласти сутність позапічного видалення сірки з металу (розплаву).

72 Взаємодія шлакових і металургійних розплавів. Закон розподілу.

6.2 Задачі

Задача 1. Обчислити тепловий ефект реакції (табл. 6.2) при стандартних умовах і заданій температурі T , якщо відомі теплоти утворення речовин $\Delta H_{298,f}^{\circ}$, що беруть участь в реакції, і рівняння залежності $C_p=f(T)$ (Додаток).

Таблиця 6.2 – Варіанти задачі 1

Варіант	Реакція	T, K
1	$3Nb_2O_5 + 10Al = 6Nb + 5Al_2O_3$	900
2	$2WO_3 + 3Si = 2W + 3SiO_2$	840
3	$3ZrO_2 + 4Al = 3Zr + 2Al_2O_3$	920
4	$V_2O_5 + 5CO = 2V + 5CO_2$	950
5	$3FeO + 2Al = 2Fe + Al_2O_3$	900
6	$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$	950
7	$Ta_2O_5 + 5CO = 2Ta + 5CO_2$	2145
8	$B_2O_3 + 3CO = 2B + 3CO_2$	720
9	$MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O_{(r)}$	1050
10	$3SiO_2 + 4Al = 3Si + 2Al_2O_3$	845
11	$Al_2O_3 + 3Mg = 2Al + 3MgO$	920
12	$2Cr_2O_3 + 3Si = 4Cr + 3SiO_2$	845
13	$MoO_3 + 3CO = Mo + 3CO_2$	1065
14	$3Fe_2O_3 + H_2 = 3Fe_3O_4 + H_2O_{(r)}$	900
15	$3Mn_2O_3 + CO = 2Mn_3O_4 + CO_2$	800

Продовження табл. 6.2

Варіант	Реакція	T, K
16	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{FeO} + \text{CO}$	900
17	$3\text{NiO} + 2\text{Al} = 3\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$	930
18	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	900
19	$3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$	900
20	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Cr} + 3\text{CO}_2$	2170
21	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	900
22	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	900
23	$\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{MnO} + \text{CO}_2$	900
24	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$	900

Задача 2. Користуючись ентропійним методом, обчислити зміну енергії Гіббса (при цьому знехтувати температурною залежністю термодинамічних функцій, приймаючи $\Delta C_p=0$) і константи рівноваги K_p при температурах T_1, T_2, T_3 для реакцій дисоціації карбонатів (табл. 6.3) і побудувати графіки $\Delta G=f(T)$ і $K_p=f(T)$.

За результатами розрахунків зробити висновок щодо впливу температури на міцність карбонату. Дати оцінку порівняльної міцності даних карбонатів.

Таблиця 6.3 – Варіанти завдань задачі 2

Варіант	Карбонати	Температура, K		
		T_1	T_2	T_3
1	$\text{CaCO}_3, \text{BaCO}_3, \text{SrCO}_3$	400	800	1200
2	$\text{MgCO}_3, \text{MnCO}_3, \text{FeCO}_3$	300	700	1100
3	$\text{ZnCO}_3, \text{CdCO}_3, \text{Ag}_2\text{CO}_3$	400	700	1000
4	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Rb}_2\text{CO}_3$	700	1100	1500
5	$\text{CuCO}_3, \text{CoCO}_3, \text{NiCO}_3$	300	700	1100
6	$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{BaCO}_3, \text{LiCO}_3$	400	900	1400
7	$\text{PbCO}_3, \text{CdCO}_3, \text{FeCO}_3$	300	700	1100
8	$\text{SrCO}_3, \text{LiCO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$	400	900	1400
9	$\text{BaCO}_3, \text{SrCO}_3, \text{CaCO}_3$	500	1000	1500
10	$\text{MnCO}_3, \text{FeCO}_3, \text{MgCO}_3$	600	900	1200
11	$\text{CdCO}_3, \text{Ag}_2\text{CO}_3, \text{ZnCO}_3$	500	800	1100
12	$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{Rb}_2\text{CO}_3, \text{Cs}_2\text{CO}_3$	800	1200	1600
13	$\text{CoCO}_3, \text{NiCO}_3, \text{CuCO}_3$	500	800	1100

Продовження табл. 6.3

Варіант	Карбонати	Температура, К		
		T ₁	T ₂	T ₃
14	BaCO ₃ , LiCO ₃ , Na ₂ CO ₃	600	1100	1600
15	CdCO ₃ , FeCO ₃ , PbCO ₃	400	700	1000
16	LiCO ₃ , K ₂ CO ₃ , SrCO ₃	500	1100	1700
17	SrCO ₃ , BaCO ₃ , CaCO ₃	600	1100	1600
18	FeCO ₃ , MnCO ₃ , MgCO ₃	400	800	1200
19	Ag ₂ CO ₃ , CdCO ₃ , ZnCO ₃	300	700	1100
20	Rb ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , Cs ₂ CO ₃	900	1300	1700
21	NiCO ₃ , CoCO ₃ , CuCO ₃	400	700	1000
22	LiCO ₃ , BaCO ₃ , Na ₂ CO ₃	500	1000	1500
23	FeCO ₃ , CdCO ₃ , PbCO ₃	500	800	1100
24	K ₂ CO ₃ , LiCO ₃ , SrCO ₃	700	1200	1700

Задача 3. В 1 л розчинника А міститься m_0 розчиненої речовини. Для екстракції беруть V мл розчинника В (екстрагента). В якому випадку вилучення буде більш повним: а) якщо для екстракції брати сразу увесь об'єм екстрагента або б) якщо екстракцію проводити послідовно n разів, беручи кожний раз по V/n мл екстрагента? Коефіцієнт розподілу розчиненої речовини L між розчинниками А і В (екстрагентом) (табл. 6.4).

Таблиця 6.4 – Варіанти задачі 3

Варіант	Об'єм екстрагента V , мл	Маса розчиненої речовини m_0 , г	Кількість екстракцій, n	Коефіцієнт розподілу, L
1	100	0,5	5	0,0104
2	500	0,2	5	0,52
3	400	0,45	4	0,108
4	150	0,23	3	0,086
5	50	0,1	4	0,0043
6	250	0,25	5	0,135
7	75	0,15	3	0,0037
8	300	0,6	5	0,22
9	60	0,12	4	0,0117
10	120	0,26	3	0,0092

Продовження табл. 6.4

Варіант	Об'єм екстрагента V, мл	Маса розчиненої речовини m_0 , г	Кількість екстракцій, n	Коефіцієнт розподілу, L
11	80	0,16	5	0,021
12	160	0,24	4	0,033
13	40	0,3	4	0,0013
14	600	50	5	0,43
15	80	0,35	4	0,084
16	180	0,45	3	0,25
17	125	0,22	5	0,064
18	200	1,5	5	0,15
19	240	5,5	4	0,088
20	90	0,18	3	0,068
21	240	0,4	6	0,3
22	75	0,8	5	0,055
23	150	0,28	6	0,11
24	105	0,75	3	0,0097

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна

- 1 Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
- 2 Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
- 3 Борнацкий И.И. Теория металлургических процессов. – Киев, Донецк: Вища школа, 1978. – 287 с.
- 4 Меджибожський М.Я., Харлашин П.С. Основи термодинаміки і кінетики сталеплавильних процесів. – К.: Вища шк., 1993. – 327 с.
- 5 Леви Л.И., Мариенбах Л.М. Основы теории металлургических процессов и технология плавки литейных сплавов: Учебник. – М.: Машиностроение, 1970. – 496 с.

Додаткова

- 6 Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Химия, 1978. – 620 с.
- 7 Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. – М.: Металлургия, 1973. – 256 с.
- 8 Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. – 383 с.
- 9 Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие / Д.П.Добычин, Л.И.Каданер, В.В.Серпинский и др. – М.: Просвещение, 1986. – 463 с.
- 10 Теоретические основы литейной технологии: Пособие для вузов / Руководитель авт. кол. А.Ветишка // Пер. с чешск. – Киев: Выща шк., 1981. – 320 с.
- 11 Методические указания по изучению курса «Металлургия литейного производства». Раздел «Основы физической химии». Ч.1 / Сост. Р.С.Беляков. – Запорожье: ЗМИ, 1972. – 81 с.
- 12 Методические указания по изучению курса «Физическая химия». Ч.2 / Сост. Р.С.Беляков. – Запорожье: ЗМИ, 1977. – 102 с.
- 13 Методические указания по изучению курса «Физическая химия». Ч.3 / Сост. Р.С.Беляков. – Запорожье: ЗМИ, 1989. – 64 с.
- 14 Методические указания по изучению курса «Физическая хи-

мия». Ч.4 / Сост. Р.С.Беляков. – Запорожье: ЗМИ, 1978. – 131 с.

15 Меджибожский М.Я. Основы термодинамики и кинетики сталеплавильных процессов. – Киев-Донецк: Вища шк., 1986. – 280 с.

16 Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.

17 Филиппов С.И. Теория металлургических процессов: Учебник – М.: Металлургия, 1967. – 279 с.

18 Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов: Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1986. – 463 с.

19 Теория металлургических процессов / Под ред. Д.И.Рыхонкова: Учебник. – М.: Металлургия, 1989. – 392 с.

20 Гольдштейн Н.Л. Краткий курс теории металлургических процессов. – Свердловск: Металлургиздат, 1961. – 334 с.

21 Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургиздат, 1956. – 515 с.

22 Теорія металургійних процесів: Підручник / В.Б.Охотський, О.Л.Костьолов, В.К.Сімонов та ін. – К.: ІЗМН, 1997. – 512 с.

23 Готвянский Ю.Я. Фізико-хімічні та металургійні основи виробництва металів. – К.: ІЗМН, 1996. – 392 с.

Додаток А

Основні термодинамічні властивості речовин

Речовина	$\Delta H_{298,f}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Теплоємність, Дж/(моль·К) Коефіцієнти рівняння $C_p=f(T)$			Темпера- турний інтервал, К
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
1	2	3	4	5	6	7
Прості речовини						
Al _(ТВ)	0	28,34	20,68	12,39	-	298-933
B _(ТВ)	0	5,94	6,45	18,42	-	298-2338
C _(графіт)	0	5,74	17,15	4,27	-8,79	298-3000
Cl _{2(г)}	0	223,0	36,69	1,05	-2,52	273-1500
Cr _(ТВ)	0	23,78	22,4	9,88	-1,84	298-2173
Fe- α _(ТВ)	0	27,18	14,11	29,73	1,8	298-1033
H _{2(г)}	0	130,6	27,28	3,26	0,502	298-3000
Mg _(ТВ)	0	32,53	22,32	10,26	-0,431	298-923
Mn- α _(ТВ)	0	31,78	23,86	14,15	-1,549	298-1000
Mo _(ТВ)	0	28,6	28,3	2,537	-	298-2600
N ₂	0	191,5	27,87	4,27	-	298-2500
Ni- α _(ТВ)	0	29,88	16,99	29,48	-	298-626
Nb _(ТВ)	0	34,8	23,7	4,019	-	298-2700
O _{2(г)}	0	205,03	31,46	3,39	-3,77	298-3000
Si _(ТВ)	0	18,84	23,86	4,27	-4,438	298-1683
Ta _(ТВ)	0	41,4	24,37	3,266	-	298-2600
V _(ТВ)	0	29,52	23,32	4,06	-	298-2193
W _(ТВ)	0	33,5	24,03	3,18	-	298-3650
Zr- α _(ТВ)	0	38,9	28,6	4,7	-3,64	298-1135
Хімічні сполуки						
Ag ₂ CO _{3(ТВ)}	-506,452	167,5	-	-	-	298-450
Ag ₂ O _(ТВ)	-31,15	121,4	55,52	29,47	-	298-500
Al ₂ O _{3(ТВ)}	-1675,6	51,02	109,36	18,37	-30,43	298-2326
B ₂ O _{3(ТВ)}	-1264,4	54,05	36,55	106,34	-5,48	298-723
BaCO _{3(ТВ)}	-1202	112,1	86,9	49,0	-11,97	273-1040
BaO _(ТВ)	-556,6	70,3	53,3	4,35	-8,3	298-1270

Продовження Додатку А

1	2	3	4	5	6	7
$\text{CH}_{4(\text{r})}$	-74,85	186,19	17,45	60,46	-	298-1500
$\text{CO}_{(\text{r})}$	-110,5	197,4	28,41	4,1	-0,46	298-2500
$\text{CO}_{2(\text{r})}$	-393,51	213,6	44,14	9,04	-8,53	298-2500
$\text{CaCO}_{3(\text{TB})}$	-1206	92,9	104,5	21,92	-25,94	298-1200
$\text{CaO}_{(\text{TB})}$	-635,51	39,77	49,63	4,52	-6,95	298-2888
$\text{CdCO}_{3(\text{TB})}$	-754	97	43,1	131,9	-	298-700
$\text{CdO}_{(\text{TB})}$	-258	55	48,28	6,38	-4,9	298-1500
$\text{CoCO}_{3(\text{TB})}$	-716	89	-	-	-	298-розкл.
$\text{CoO}_{(\text{TB})}$	-239	53	41,0	9,2	-	298-2078
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{TB})$	-1130,4	81,2	119,45	9,21	-15,64	298-2613
$\text{Cs}_2\text{CO}_3(\text{TB})$	-1127	189	-	-	-	298-розкл.
$\text{Cs}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	-320	126	69,1	22,6	-	298-763
$\text{CuCO}_3(\text{TB})$	-595,4	88	48,69	112,2	-	298-855
$\text{CuO}_{(\text{TB})}$	-162,11	42,66	60,04	26,0	-	298-1609
$\text{FeCO}_3(\text{TB})$	-738,644	95,5	48,66	112,13	-	298-855
$\text{FeO}_{(\text{TB})}$	-265	60,79	52,8	6,24	-3,19	298-1600
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{TB})$	-821,32	89,96	97,74	72,13	-12,89	298-1000
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{TB})$	-1117,71	151,46	167,03	78,91	-41,82	298-900
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	-241,84	188,74	30,0	10,71	0,33	298-2500
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{p})}$	-285,84	69,96	46,9	30,02	-	298-373
$\text{K}_2\text{CO}_3(\text{TB})$	-1150,951	155,623	-	-	-	298-1171
$\text{K}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	-363,414	94,203	66,6	26,8	-	298-1154
$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{TB})$	-1213	90	77,96	57,78	-17,42	298-1008
$\text{Li}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	-599	38	47,7	22,6	-	298-2000
$\text{MgCO}_3(\text{TB})$	-1112,433	65,9	77,91	57,74	-17,41	298-750
$\text{MgO}_{(\text{TB})}$	-602,1	26,96	42,59	7,28	-6,19	298-2100
$\text{MnCO}_3(\text{TB})$	-882,247	109,61	92,01	38,91	-19,62	298-700
$\text{MnO}_{(\text{TB})}$	-385,35	61,55	46,48	8,12	-3,68	298-1800
$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{TB})$	-959,81	110,46	103,5	35,06	-13,51	273-1000
$\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{TB})$	-1386,58	148,53	144,9	45,27	-9,2	298-1350
$\text{MoO}_3(\text{TB})$	-754,9	78,28	56,9	56,5	-	298-1068
$\text{NH}_3(\text{r})$	-46,19	192,5	29,8	25,48	-1,67	298-1800
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{TB})$	-1131,525	138,889	70,63	135,6	-	298-1123

Продовження Додатку А

1	2	3	4	5	6	7
$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	-418,261	75,09	65,69	22,59	-	298-1100
$\text{NiCO}_3_{(\text{TB})}$	-695	86,2	93,87	-	-	298-розкл.
$\text{NiO}_{(\text{TB})}$	-239,9	38,02	-20,88	157,23	16,28	298-525
$\text{Nb}_2\text{O}_5_{(\text{TB})}$	-1905,8	137,23	91,61	117,99	-	298-1785
$\text{PbCO}_3_{(\text{TB})}$	-700	131	51,84	119,7	-	298-800
$\text{PbO}_{(\text{TB})}$	-219,434	66,2	37,87	26,78	-	298-1000
$\text{Rb}_2\text{CO}_3_{(\text{TB})}$	-1134	172	118,91	-	-	298-1113
$\text{Rb}_2\text{O}_{(\text{TB})}$	-337	109	65,4	24,3	-	298-910
$\text{SiO}_2\text{-}\alpha_{(\text{TB})}$	-880,1	42,12	46,98	34,33	-11,3	298-846
$\text{SrCO}_3_{(\text{TB})}$	-1232	97	89,68	35,84	-14,24	298-1197
$\text{SrO}_{(\text{TB})}$	-604	54	51,67	4,69	-7,58	298-1270
$\text{Ta}_2\text{O}_5_{(\text{TB})}$	-2046,5	143,2	122,3	41,9	-	298-2145
$\text{V}_2\text{O}_3_{(\text{TB})}$	-1239,7	98,72	122,88	19,93	-22,69	298-2240
$\text{V}_2\text{O}_5_{(\text{TB})}$	-1559,6	131	194,85	-16,33	-55,35	298-943
$\text{WO}_3_{(\text{TB})}$	-840,88	83,32	72,56	32,41	-	298-1746
$\text{ZnCO}_3_{(\text{TB})}$	-818,595	82,5	38,9	138,2	-	298-розкл.
$\text{ZnO}_{(\text{TB})}$	-350,862	43,67	49,03	5,11	-9,13	298-1600
$\text{ZrO}_2_{(\text{TB})}$	-1094,8	50,37	69,67	7,54	-14,07	298-1478