

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Одеська політехніка»

Методичні вказівки до проведення практичних занять з дисципліни
"Металургійне виробництво та печі" для студентів денної і заочної
форми навчання першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
спеціальності 136 Металургія освітньої програми «Художнє та ювелірне
литво»

Одеса, 2024

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Одеська політехніка»

Методичні вказівки до проведення практичних занять з дисципліни
"Металургійне виробництво та печі" для студентів денної і заочної
форми навчання першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
спеціальності 136 Металургія освітньої програми «Художнє та ювелірне
ЛИТВО»

Затверджене на засіданні
кафедри МІМ

Протокол № 9
Від 24.04.2024

Одеса, 2024

Методичні вказівки до проведення практичних занять з дисципліни "Металургійне виробництво та печі" для студентів денної і заочної форми навчання першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності 136 Металургія освітньої програми «Художнє та ювелірне литво» / Укл.: Замятін М. І., Бондар О. А. – Одеса: Національний університет «Одеська політехніка», 2024. – 31 с.

Укладачі:

К.т.н., доцент каф. МІМ Замятін М.І.

К.т.н., доцент Бондар О.А.

ЗМІСТ

<u>Частина 1. Ускорени засоби розрахунку рівноваг металургійних реакцій</u>	5
<u>Заняття 1, 2. Розрахунок рівноваги реакції по засобу Темкіна- Шварцмана.</u>	5
<u>Заняття 3,4. Розрахунок рівноваги по засобу Владімірова.</u>	4
<u>Заняття 5. Термодинамічний аналіз реакції утворення сполучень з простих речовин.</u>	6
<u>Частина 2. Близькі засоби розрахунку рівноваг металургійних реакцій</u>	10
<u>Заняття 6, 7. Розрахунок ізобарних потенціалів і констант рівноваги хімічних реакцій за допомогою таблиць.</u>	10
<u>Заняття 8. Ентропійний засіб розрахунку ізобарних потенціалів і констант рівноваги хімічних реакцій.</u>	13
<u>Заняття 9. Розрахунок рівноваги по засобу Л. В. Владімірова</u>	14
<u>Заняття 10. Аналіз термодинамічній можливості протікання металургійної реакції.</u>	15
<u>Заняття 11, 12. Відновлення металів з окислів.</u>	16
<u>Заняття 13. Газовий склад атмосфери плавильної печі.</u>	19
<u>Заняття 14, 15. Визначення температури початку реакції.</u>	20

Частина 1. Ускорени засоби розрахунку рівноваг металургійних реакцій

Засоби класичних, точних розрахунків описані в багатьох курсах фізичної хімії та термодинаміки і тому в даній методичній вказівці нами не враховується. Нижче розглядається два прискорених засобу розрахунків найбільш часто прийнятих в інженерній практиці.

Заняття 1, 2. Розрахунок рівноваги реакції по засобу Темкіна- Шварцмана.

Вхідним рівнянням, що використовуються авторами засобу, є

$$\Delta Z_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Провівши ряд перетворень цього рівняння Темкін і Шварцман уявили зміну ізобарного потенціалу хімічної реакції в вигляді:

$$\Delta Z_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2 + \Delta a_{-2} M_{-2})$$

Розрахунок по цьому засобу вимагає відшукування в таблицях (наприклад, табл. 2 додаток II [2]) значення температурних функцій M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} для відповідної температури. За відсутності в таблиці необхідного значення температур при яких визначається ΔZ , проміжне значення коефіцієнтів знаходять звичайною інтерполяцією.

Примітка. В ряді випадків окремі члени $\Delta a_n M_n$ можуть при розрахунках опускатися.

Приклад 1. Визначити значення ізобарного потенціалу і константи рівноваги реакції $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$

При температурах 700°K, 1100°K та 1500°K.

З термодинамічних таблиць знайдемо стандартні ентальпії і ентропії дільниць реакції.

$$\Delta H_{298}^0(\text{CH}_4) = -17889 \text{ кал/моль} = -74956 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -57798 \text{ кал/моль} = -242174 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{CO}) = -26416 \text{ кал/моль} = -110683 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S_{298}^0(\text{CH}_4) = 44.46 \frac{\text{кал}}{\text{моль град}} = 1863 \frac{\text{Дж}}{\text{моль град}}$$

$$\Delta S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = 45.106 \frac{\text{кал}}{\text{моль град}} = 189 \frac{\text{Дж}}{\text{моль град}}$$

$$\Delta S_{298}^0(\text{CO}) = 47.301 \frac{\text{кал}}{\text{моль град}} = 1982 \frac{\text{Дж}}{\text{моль град}}$$

$$\Delta S_{298}^0(\text{H}_2) = 31.211 \frac{\text{кал}}{\text{моль град}} = 1308 \frac{\text{Дж}}{\text{моль град}}$$

Визначимо зміну ентальпії та ентропії системи

$$\Delta H_{298}^0 = (-110683) - [-74956 + (-242174)] =$$

$$= 206447 \text{ Дж/моль} = 49271 \text{ кал/моль}$$

$$\Delta S_{298}^0 = (47.301 + 93.633) - (44.46 + 45.106) = 51.37 \frac{\text{кал}}{\text{моль град}}$$

З термодинамічних таблиць випишемо коефіцієнти рівнянь теплоємності для речовин, що беруть участь в реакції:

$$C_p(\text{CH}_4) = 5.65 + 11.4T \cdot 10^{-3} + (-0.46)T^{-2} \cdot 10^5$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 7.17 + 2.56T \cdot 10^{-3} + 0.08T^{-2} \cdot 10^5$$

$$C_p(\text{CO}) = 6.79 + 0.98T \cdot 10^{-3} + (-0.11)T^{-2} \cdot 10^5$$

$$C_p(\text{H}_2) = 6.52 + 0.78T \cdot 10^{-3} + 0.12T^{-2} \cdot 10^5$$

Зміна коефіцієнтів теплоємності визначимо по рівності

$$\Delta C_p = (3C_{\text{PH}_2} + C_{\text{PCO}}) - (C_{\text{PCu}_4} + C_{\text{PH}_2\text{O}})$$

Звідки

$$\Delta a_0 = (3 \cdot 6.52 + 6.79) - (5.65 + 7.17) = 13.53$$

$$\Delta a_1 = (3 \cdot 0.78 + 0.98) - (11.44 + 2.56) = -10.68 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta a_2 = (3 \cdot 0.12 - 0.11) - (-0.46 + 0.08) = 0.63 \cdot 10^5$$

Далі з таблиць Темкіна і Шварцмана випишемо значення коефіцієнтів температурних функцій для температур 700°K - 1100°K - 1500°K.

T, °K	M ₀	M ₁ · 10 ⁻³	M ₂ · 10 ⁵
700	0.2794	0.1153	0.0498
1000	0.5765	0.2922	0.1652
1500	0.8141	0.4814	0.3362

Таким чином:

Для 700°K

$$\frac{\Delta Z}{T} = + \frac{\Delta H_{298}^0}{T} + \Delta S_{298}^0 - (\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2) \approx 15.23$$

$$\text{Для } 1100^{\circ}\text{K} \quad \frac{\Delta Z}{T} \approx -14.38$$

$$\text{Для } 1500^{\circ}\text{K} \quad \frac{\Delta Z}{T} \approx -29.53$$

Значення логарифмів константи рівноваги реакції, що вивчається для заданих температур рівні:

$$\lg K_P^{700} = \frac{-\Delta Z_{700}}{T \cdot 4.576} = \frac{-15.23}{4.576} = -3.33$$

$$\lg K_P^{1100} = \frac{-\Delta Z_{1100}}{T \cdot 4.576} = \frac{-(-14.38)}{4.576} = +3.14$$

$$\lg K_P^{1500} = \frac{-\Delta Z_{1500}}{T \cdot 4.576} = \frac{-(-29.53)}{4.576} = 6.45$$

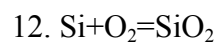
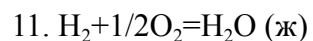
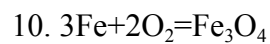
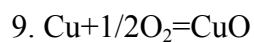
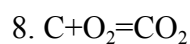
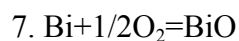
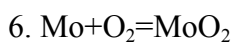
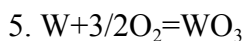
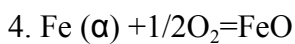
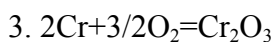
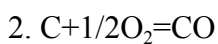
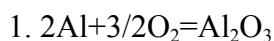
А величини ізобарних потенціалів тієї ж реакції:

$$\Delta Z_{700} = 15.23 \cdot 700 = 10661 \text{ кал/моль} = 446696 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta Z_{1100} = (-14.38) \cdot 1100 = -15818 \text{ кал/моль} = -662774 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta Z_{1500} = (-29.53) \cdot 1500 = -44295 \text{ кал/моль} = -1856 \text{ Дж/моль}$$

Завдання 1. Визначити константи рівноваги та ізобарні потенціали при температурах 700, 1000 та 1500°K для реакцій:



Заняття 3,4. Розрахунок рівноваги по засобу Владімірова.

Даний засіб є подальшим розвитком засобу Темкіна - Шварцмана. Окремою рисою є попереднє табулювання не тільки температурних функцій в рівнянні логарифма константи рівноваги (як в представленому вище засобі), але і коефіцієнтів для ентальпії, ентропії і теплоємності, заздалегідь обчислених для елементів та сполучень. Це дасть можливість обчислити K_p будь-яких складних реакцій шляхом алгебраїчного складання означених величин.

Константи рівноваги хімічних реакцій по даному засобу розраховуються по формулі:

$$\lg K_p = \frac{\Delta f(\Delta H)}{T} + \Delta f(\Delta S) + \Delta C_0 M_0 + \Delta C_1 M_1 + \Delta C_2 M_2 + \Delta C_{-2} M_{-2}$$

**Приклад 2. Визначити $\lg K_p$ реакції
 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, при $T = 1200^\circ\text{K}$**

З таблиці 1 додатку II [2] випишемо для кожного реагенту всі чисельні значення M , N і ΔC_p . Складаючи значення всіх функцій в усіх стовбчиках одержуємо рядок Δf .

Після цього, з таблиці 2 додатку II [2] виписуємо для заданої температури необхідні температурні функції $f(T)$, вносять їх в усі стовбчики.

Якщо алгебраїчні просумувати значення останнього рядка, то отримаємо значення цього логарифма константи рівноваги реакції:

$$\lg K_p = +34.5840$$

Реагенти	$M \cdot 10^{-3}$	N	$f(\Delta C_p)$				$\lg K_p$
			C_0	$C_1 \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^6$	$C_{-2} \cdot 10^{-5}$	
CO_2	20.5578	0.1524	2.2601	0.5989	-	-0.1273	
$2\text{H}_2\text{O}$	+25.2670	-4.6382	+3.1559	+1.0378	-	-0.1167	
$-\text{CH}_4$	-3.9102	+4.2142	-0.7480	-3.9006	+0.9104	-	
2O_2	0	0	-3.7784	-0.0883	-	+0.4503	
Δf	+41.9146	-0.2716	+0.8896	-2.3521	+0.9104	-0.0938	
$f(T)$	0.8333	-	0.6410	0.3389	0.2029	0.3176	
$\Delta f \cdot f(T)$	34.9274	-0.2716	0.5702	-0.7971	0.1847	-0.0298	

Таким чином, $\lg K_p = 34.5838 \approx 34.5840$

Приклад 3. Розрахувати для порівняння логарифм константи рівноваги реакції як і в попередньому прикладі засобом Темкіна-Шварцмана.

В таблиці 1 додатку I [2] відшукуємо теплоти утворення та ентропії дільниць реакції:

$$\text{CH}_4 \quad \Delta H_{298}^0 = -17890 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}; S_{298}^0 = 44.5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль град}}$$

$$\text{CO}_2 \quad \Delta H_{298}^0 = -94050 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}; S_{298}^0 = 51.1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль град}}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_{298}^0 = -57800 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}; S_{298}^0 = 45.13 \frac{\text{Дж}}{\text{моль град}}$$

$$\text{O}_2 \quad \Delta H_{298}^0 = 0 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}; S_{298}^0 = 49.06 \frac{\text{Дж}}{\text{моль град}}$$

Зміни ентальпії реакції:

$$\Delta H_{298}^0 = +17890 - 94050 - 2(57800) = -191760 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

Зміна ентропії реакції:

$$\Delta S_{298}^0 = 51.1 + 2(45.13) - 44.5 - 2(49.06) = -1.26 \frac{\text{кал}}{\text{моль град}}$$

Знайдемо в таблиці 1 додатку I [2] рівняння теплоємності для дільниць реакції:

$$C_p(\text{CH}_4) = 5.65 + 11.44 \cdot 10^{-3}T + (-0.46 \cdot 10^5)T^{-2}$$

$$2C_p(\text{O}_2) = 2(4.98 + 0 + 0.24 \cdot 10^5 T^{-2})$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 10.55 + 2.16 \cdot 10^{-3}T - 2.04 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 2(7.17 + 2.56 \cdot 10^{-3}T + 0.08 \cdot 10^5 T^{-2})$$

Розраховуємо чисельні значення коефіцієнтів для теплоємності:

$$\Delta C_0 = 10.55 + 14.34 - 9.96 - 5.65 = 9.28$$

$$\Delta C_1 = 2.16 + 5.12 - 0 - 11.44 = -4.16 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta C_2 = -2.04 + 0.16 - 0.48 - 0.46 = -1.9 \cdot 10^5$$

По таблиці Темкіна-Шварцмана знаходимо температурні функції для $T = 1200^\circ\text{K}$

$$1/T = 0.8333 \cdot 10^{-3}; M_0 = 0.6410; M_1 = 0.3389 \cdot 10^3; M_2 = 0.2029 \cdot 10^6; M_3 = 0.3176 \cdot 10^{-5}$$

Отримані значення підставляємо в формулу:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Z}{T} &= \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - (\Delta C_0 M_0 + \Delta C_1 M_1 + \Delta C_2 M_2 + \Delta C_3 M_3) = \frac{-191760}{1200} - \\ &(-1.26) - [9.28 \cdot 0.6410 + (-4.16 \cdot 10^{-3}) 0.3389 \cdot 10^3 + (-1.9 \cdot 10^5) 0.3176 \cdot 10^{-5}] = \\ &= -159.8 + 1.26 - 5.95 + 1.41 + 0.6 = -162.48 \end{aligned}$$

Значення $\lg K_p$ при 1200°K:

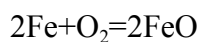
$$\lg K_p^{1200} = \frac{-(-16248)}{4.575} = 35.51$$

Завдання 2. Визначити константи рівноваги реакції, наведених в завданні 1 по засобу Владімірова.

Заняття 5. Термодинамічний аналіз реакції утворення сполучень з простих речовин.

Приклад 4. Визначити значення константи рівноваги, величину ізобарного потенціалу і побудувати графіки залежності цих величин від температури для реакції утворення закиси заліза при температурах: 25°C, 200°C, 400°C, 600°C, 800°C.

Випишемо з таблиці 1 додатку II [2] всі необхідні коефіцієнти для речовин, що беруть участь в реакції



Речовина	$M \cdot 10^{-3}$	N	$f(\Delta C_p)$			
			C_0	$C_1 \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^6$	$C_{-2} \cdot 10^{-5}$
+2FeO	28.11	-7.6984	+5.412	+0.708	-	-0.166
-O ₂	0	0	-1.8892	-0.0441	-	+0.2251
-2Fe	0	0	-1.828	-2.588	-	-
Δf	+28.11	-7.6984	+1.6948	-1.9241	-	-1.0591

Для визначення $\lg K_p$ необхідно зміню Δf всіх коефіцієнтів (окрім N) умножити на відповідні кожній заданій температурі температурні функції, чисельні значення яких наведені в таблиці 2 додатку II [2].

Реагенти	$M \cdot 10^{-3}$	N	$f(\Delta C_p)$			$\lg K_p$
			C_0 (M_0)	$C_1 \cdot 10^3$ ($M_1 \cdot 10^{-3}$)	$C_2 \cdot 10^{-5}$ ($M_2 \cdot 10^5$)	
Δf	+28.11	-7.698	+1.695	-1.924	-1.0591	
$\Delta f(T)_{298}$	3.3539	-	0	0	0	
$\Delta f(T)_{473}$	2.1134	-	0.09190	0.0324	0.0769	
$\Delta f(T)_{673}$	1.4855	-	0.2573	0.1044	0.1745	
$\Delta f(T)_{873}$	1.1453	-	0.416	0.1893	0.2439	
$\Delta f(T)_{1073}$	0.93183	-	0.5586	0.2798	0.2933	
$\Delta f \cdot f(T)_{298}$	94.2809	-7.698	0	0	0	86.583

$\Delta f \cdot f(T)_{473}$	59.4077	-7.698	0.1538	-0.063	-0.0848	51.76
$\Delta f \cdot f(T)_{673}$	41.7574	-7.698	0.435	-0.208	-0.185	34.104
$\Delta f \cdot f(T)_{873}$	32.1944	-7.698	0.705	-0.363	-0.259	23.58
$\Delta f \cdot f(T)_{1073}$	26.1929	-7.698	0.9369	-0.538	-0.318	18.58

Алгебраїчна сума творів коефіцієнтів в перших двох стовбчиках дасть значення логарифма константи рівноваги, тотожне тому, що одержується по близькому засобу.

Так, наприклад, при 400°C (673°K).

$$LgK_p \text{ приблизно} = 41.7574 - 7.698 = 34.059$$

Сума же творів коефіцієнтів в наступних трьох стовбчиках дасть чисельне значення поправки до близького розрахунку на зміну теплоємності речовин. В нашому прикладі для тієї же температури 400°C величина поправки рівна

$$\alpha = +0.435 - 0.208 - 0.185 = 0.042$$

Для стандартної температури величина цієї поправки рівна 0 і значення lgK_p по близькому і точному засобу розрахунку співпадає. З віддаленням температури від стандартної величини поправки зростає і розбіжності між результатами близького і точного розрахунку збільшується.

Порівняємо отримані дані для реакції, що вивчається при температурі 800°C з наявними в літературі

Засіб розрахунку	По експериментальним даним	По С. Т. Ростовцеву	По нашим даним
Непрямий	18.63	-	-
Близький	-	18.91	18.495
Точний	-	18.57	18.58

Практично сходимість отриманих результатів достатньо близька.

Далі визначимо значення величини ізобарного потенціалу реакції для заданих температур, скористувавшись відомим рівнянням.

$$\Delta Z_T = -4.575 T LgK_p \frac{\text{кал}}{\text{моль}} \text{ або } \Delta Z_T = -19.14 T LgK_p \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta Z_{298} = -4.575 \cdot 298 \cdot 86.583 = -1181429$$

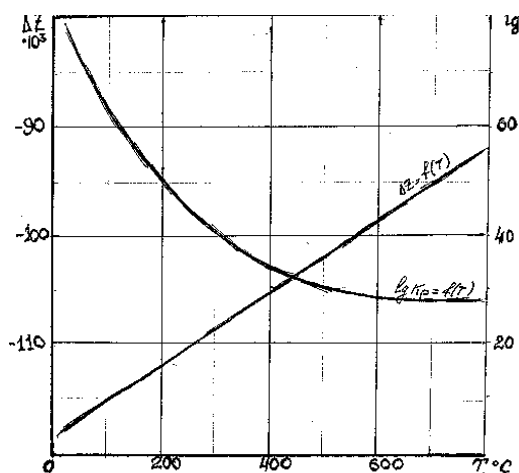
$$\Delta Z_{473} = -4.575 \cdot 473 \cdot 51.76 = -11210734$$

$$\Delta Z_{673} = -4.575 \cdot 673 \cdot 34.104 = -1050146$$

$$\Delta Z_{873} = -4.575 \cdot 873 \cdot 23.58 = -991779$$

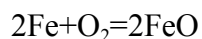
$$\Delta Z_{1073} = -4.575 \cdot 1073 \cdot 18.58 = -863586$$

По отриманим даним будуємо графіки $\lg K_p = f(T)$ і $\Delta Z = f(T)$



Графічне зображення залежності $\Delta Z = f(T)$ свідчить про те, що результати точних розрахунків дадуть функцію, мало що відрізняється від прямолінійної. Всі значення $\Delta Z < 0$, що вказує на протікання в означеному інтервалі температур тільки реакції окислення Fe, а зовсім не дисоціації FeO. Хоч, зменшення $|\Delta Z|$ з зростанням температури свідчить про те, що при високій температурі рівновага реакції може зсунутися ліворуч, ідучи з утворенням Fe.

Визначимо цю температуру.



Речовина	M	N
2FeO	28110	-7.6984
2Fe	0	0
Δf	28110	-7.6984

$$\lg K_p = \frac{-28110}{T} = -7.6984$$

$$\Delta Z = -4.576 \Delta M - 4.576 T \Delta N = -128631 + 35.23 T$$

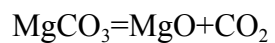
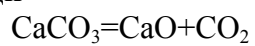
При $\Delta Z = 0$

$$T = 12863.1 / 35.23 \approx 3651^\circ\text{K}$$

Звідси, слідує важливий висновок.

Прямою дисоціацією окислу (FeO) навіть при температурах більш 3000°K не можна одержувати чисте залізо. До того ж, треба прийняти до уваги, що такі температури до того ж важко досягаєми в промислових умовах.

Завдання 3. Взявши за умову задачі приклад 4, визначити необхідні термодинамічні характеристики реакції



при температурах 25°C, 200°C, 600°C, 1000°C, 1200°C.

Частина 2. Близькі засоби розрахунку рівноваг металургійних реакцій

Перевагою всіх близьких засобів розрахунку рівноваги є менша їхня трудомісткість у порівнянні з точними розрахунками і більша доступність в практичній роботі. Однак простота розрахунків досягається за рахунок зменшення точності. В металургії такі засоби розрахунків доцільно застосовувати для тих процесів, величини ізобарного потенціалу кожних висловлюються великими числами. Константи рівноваги таких реакцій мають або дуже велику або дуже малу величину. Отже, близькі засоби розрахунку цілком прийнятні для реакцій, в яких вхідні речовини майже повністю зникають або залишаються незмінними.

Близькі засоби можна широко застосовувати для орієнтовних розрахунків, особливо для оцінки можливості течії процесу в необхідному напрямленні.

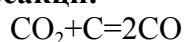
Заняття 6, 7. Розрахунок ізобарних потенціалів і констант рівноваги хімічних реакцій за допомогою таблиць.

Розрахунок ізобарного потенціалу реакцій за допомогою таблиць заснований на законі Гесса. В загальному випадку для реакції типу $aA + bB = cC + dD$ зміна ізобарного потенціалу висловлюється наступною рівністю:

$$\Delta Z^0 = (cZ_C^0 + dZ_D^0) - (aZ_A^0 + bZ_B^0)$$

Де ΔZ_A^0 , ΔZ_B^0 та інш. беруть з таблиці.

Приклад 1. Визначити ізобарний потенціал реакції утворення окису вуглецю при стандартних умовах по реакції:



В відповідності з законом Гесса можна записати:

$$\Delta Z_{298}^0 = 2Z_{\text{CO}}^0 - (Z_{\text{CO}_2}^0 + Z_{\text{C}}^0)$$

Бо більшість термодинамічних довідників дадуть дані в старих одиницях теплової енергії (не в системі СІ), то покажемо рішення цієї задачі в двох варіантах.

По довідникам [1] і [2] знаходимо значення ізобарних потенціалів

$\Delta Z_{\text{CO}_2}^{298} = -94030 \text{ кал/моль}$	$\Delta Z_{\text{CO}}^{298} = -3948 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{Кмоль}}$
$\Delta Z_{\text{CO}}^{298} = -32792 \text{ кал/моль}$	$\Delta Z_{\text{CO}}^{298} = -137.7 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{Кмоль}}$
$\Delta Z_{\text{C}}^{298} = 0 \text{ кал/моль}$	$\Delta Z_{\text{CO}_2}^{298} = 0 \frac{\text{Дж}}{\text{Кмоль}}$

Величина зміни ізобарного потенціалу реакції буде рівна:

$$\Delta Z_0^0 = 2 \cdot (-32792) - (-94030 + 0) = +28446 \text{ кал/моль}$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 2 \cdot (-137.7 \cdot 10^6) - (-3948 \cdot 10^6 + 0) = +119.4 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Відомо, що 1 кал=4.19 Дж, отже результати обчислень ізобарного потенціалу в обох випадках можна вважати ідентичними.

Якщо необхідно визначити ізобарний потенціал реакції при температурі відмінній від стандартної, то можна рекомендувати формулу:

$$\Delta Z_T = \Delta Z_{298}^0 \cdot \frac{T}{298} - \Delta H^0 \left(\frac{T}{298} - 1 \right)$$

Приклад 2. Визначити ізобарний потенціал реакції по прикладу 1 при температурі 500°К.

В відповідності з законом Гесса знаходимо ентальпію цієї реакції при стандартних умовах (см таблиця 2 [1]):

$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta H_{298}^0 \text{CO} - (\Delta H_{298}^0 \text{CO}_2 + \Delta H_{298}^0 \text{C}) = 2(-110598 \cdot 10^6) - (-393777 \cdot 10^6 + 0) = 172581 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{Кмоль}} = 172581 \frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль}}$$

Ізобарний потенціал цієї ендотермічної реакції при T=500°К буде рівний:

$$\Delta Z_{500} = 1194 \cdot 10^6 \frac{500}{298} - 172581 \cdot 10^6 \left(\frac{500}{298} - 1 \right) = 83.34 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{Кмоль}}$$

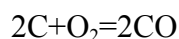
ВИСНОВОК: На підставі результатів обчислень ізобарного потенціалу по першому і другому прикладам, можна констатувати, що з збільшенням температури рівноваги реакції взаємодії діоксида вуглецю з вуглецем всі більше зсувається в сторону утворення кінцевих продуктів реакції.

Для обчислення логарифма константи рівноваги хімічної реакції знаходять значення ізобарного потенціалу цієї реакції, а після цього перетворив відому формулу

$$\Delta Z = -RT \lg K = -4.576T \lg K (\text{кал}) = -19.4 \cdot 10^3 T \lg K (\text{Дж})$$

визначають константу рівноваги реакції.

Приклад 3. Визначити lgKP при T=500К для реакції утворення оксиду вуглецю з графіту і кисня.



По таблицям [1, 2] знаходимо термодинамічні характеристики реакцій:

$$\Delta H_{298}^0 = -110.598 \frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль}} = -26416 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -137.7 \frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль}} = -32804 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

$$\begin{aligned} \lg' K_p &= 0.21858 \left[\Delta H_{298}^0 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta Z_{298}^0}{298} \right] = \\ &= 0.21858 \left[-26416 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right) - \frac{-32804}{298} \right] = 16.23 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg'' K_p &= 0.0523 \left[\Delta H_{298}^0 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta Z_{298}^0}{298} \right] = \\ &= 0.0523 \left[-110598 \cdot 10^6 (1.36 \cdot 10^{-3}) - \frac{-137.7 \cdot 10^6}{298} \right] = 16.3 \end{aligned}$$

Необхідно ще раз відзначити, що розрахунки по наведеним вище формулам не дадуть точних результатів. Це викликано тим, що не **враховується** зміна ентальпії з температурою. Якщо перепад температур (у порівнянні з 298°K) невелик, то погрішність розрахунків невелика. Більшість дослідників, працюючих в області хімічної термодинаміки, сходяться на тому, що точність до ± 1000 кал (4190 Дж) може вважатися **гарною**, а до ± 3000 кал (12570 Дж) **допустимою** на підставі чого навіть рекомендують округляти коефіцієнти в рівняннях. Для більших перепадів температури точність розрахунків можна підвищити, підставляючи замість ΔH_{298}^0 значення ΔH^0 для даного температурного інтервалу.

Завдання 4. Вирішити задачі 1, 2, 3 для наведених нижче реакцій при T=700°K

Заняття 8. Ентропійний засіб розрахунку ізобарних потенціалів і констант рівноваги хімічних реакцій.

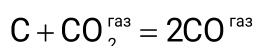
Ентропійний засіб заснований на рівнянні Гіббса-Гельмгольца $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$. З рівняння ізотерми хімічної реакції $\Delta Z = -RT \lg K$ і наведеного вище рівняння можна отримати

$$\lg K = -\frac{\Delta H}{4.575 \cdot T} + \frac{\Delta S}{4.575} \quad (\text{для } \Delta H \text{ і } \Delta S \text{ в калоріях})$$

$$\text{або} \quad \lg K = -\frac{\Delta H}{19.14 \cdot 10^3 T} + \frac{\Delta S}{19.14 \cdot 10^3} \quad (\text{для одиниць в системі СИ})$$

Отримані значення $\lg K$ можна вважати цілком точними тільки при стандартних умовах. Для інших умов числовий результат є близьким оскільки ці рівняння не враховують температурних змін величин теплоємності, а також ентальпій і ентропій дільниць реакцій.

Приклад 4. Розрахунковим шляхом знайти значення $\lg K_p$ для реакції що протікає при $T=800^\circ\text{K}$



Користуючись таблицею 2 [1] і таблицею 1 додаток 1 [2] знаходимо значення ентальпії і ентропії для всіх дільниць реакції:

$\Delta H_{\text{CO}_2} = -94052 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	$= -393777 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{Кмоль}} = -393777 \frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль}}$
$\Delta H_{\text{CO}} = -26400 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	$= -110598 \cdot 10^6 \frac{\text{Дж}}{\text{Кмоль}} = -110598 \frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль}}$
$\Delta H_{\text{C=0}} = 0$	$= 0$
$S_{\text{C}} = 1.36 \frac{\text{кал}}{\text{моль град}}$	$= 5.74 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{Кмоль} \cdot \text{K}} = 5.74 \frac{\text{КДж}}{\text{Кмоль} \cdot \text{K}}$
$S_{\text{CO}_2} = 51.08 \frac{\text{кал}}{\text{моль град}}$	$= 213.78 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{Кмоль} \cdot \text{K}} = 213.78 \frac{\text{КДж}}{\text{Кмоль} \cdot \text{K}}$
$S_{\text{CO}} = 47.301 \frac{\text{Дж}}{\text{моль град}}$	$= 198.04 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{Кмоль} \cdot \text{K}} = 198.04 \frac{\text{КДж}}{\text{Кмоль} \cdot \text{K}}$
Ентальпія реакції	
$\Delta H_{298}^0 = 2(-26400) - (-94052 + 0) =$ $= 41252 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	$\Delta H_{298}^0 = 172581 \frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль}}$
Зміна ентропії реакції	

$$\Delta S_{298}^0 = 2(47.301) - (1.36 + 51.08) =$$

$$= 42.16 \frac{\text{кал}}{\text{моль град}}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 176.56 \frac{\text{МДж}}{\text{Кмоль} \cdot \text{К}}$$

Рівняння ізобарного потенціалу для реакції, що аналізується

$$\Delta Z = 41252 - 42.16T$$

$$\Delta Z = 172.58106 - 176 \cdot 10^{-3} T$$

Рівняння $\lg K_p$ як функція від температури

$$\lg K_p = \frac{-41252}{4.575T} + \frac{42.16}{4.575}$$

$$\lg K_p = -\frac{172581 \cdot 10^6}{19.14 \cdot 10^3 T} + \frac{17656 \cdot 10^3}{19.14 \cdot 10^3}$$

$$\lg K_p = -\frac{9011.7}{T} + 9.224$$

$$\lg K_p = \frac{9016.7}{T} + 9.234$$

Що дасть для 800°K

$$\lg K_p^{800} = -2.041$$

$$\lg K_p^{800} = -2.037$$

Завдання 5. Вирішити задачу 4, використовуючи вхідні дані завдання 1.

Заняття 9. Розрахунок рівноваги по засобу Л. В. Владімірова

Рівняння $\lg K_p = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$ можна уявити в вигляді $\lg K_p = \frac{M}{T} + N$

Якщо обчислити заздалегідь коефіцієнти M і N для різноманітних речовин і звести їх в таблицю (див. табл. 1, додаток II [2]) або табл. 7 [1]), то розрахунок по рівнянню $\lg K_p = \frac{M}{T} + N$ може бути набагато прискорений.

Пояснення до користування табл. Л. В. Владімірова.

Для визначення ΔM і ΔN реакції, що вивчається виписують значення M і N для всіх дільниць реакції (хімічні елементи, що беруть участь в реакції мають M і N рівним нулю) і алгебраїчні складають. При цьому дотримується наступне правило знаків: коефіцієнти M і N речовин вхідних беруться зі знаком, протилежним тому, що вказані в таблиці, а для продуктів реакції - значення коефіцієнтів M і N зі знаком, означеним в таблиці. Якщо в реакції беруть участь більш однієї молекули речовини значення коефіцієнтів M і N цієї речовини множаться на відповідний мольний коефіцієнт.

Знайдені значення ΔM ділять після цього на значення абсолютної температури протікання реакції і результат складають з ΔN .

Приклад 5. Визначити константу рівноваги реакції $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ при 1000K.

А. Виписуємо з таблиці 1, додатку II [2] значення M і N для всіх дільниць реакції (не елементів) і складемо їх:

Речовина	M	N
CH ₄	-3910.2	+4.2142
CO ₂	-20557.8	-0.1524
+2CO	+11548.0	+9.3722
Δf	-12920.0	+13.4340

В. Множимо ΔM на 1/T і складаємо з ΔN

$$\lg K_p^{1000} = \frac{-12920}{T} + 13.4340 = \frac{-12920}{1000} + 13.4340 = 0.514$$

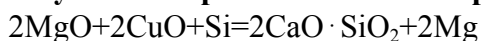
Описаний засіб цілком придатний для застосування в інженерній практиці. Особливо він зручний для близької оцінки можливості протікання процесу в бажаному напрямленні, при близькому підрахунку виходу продуктів реакції, а також в проектних і різноманітних перевірочних роботах.

Завдання 6. Визначити константи рівноваги реакцій, наведених в завданні 1, використовуючи близький засіб розрахунку Владімірова.

Заняття 10. Аналіз термодинамічній можливості протікання металургійної реакції.

Для встановлення можливості самовільного протікання реакції необхідно обчислити ізобарний потенціал цієї реакції при заданій температурі. Негативне значення ΔZ підтверджує, а позитивне значення - виключає цю можливість (при даній температурі і стандартному тиску).

Приклад 6. Встановити можливість самовільного протікання реакції отримання магнія з його окису силікотермічним засобом при 1200°K.



Склавши розрахункову таблицю, отримаємо наступне рівняння константи рівноваги реакції:

речовина	M	N
-2MgO	-62820	+11.256
-2CaO	-66230	+10.912
2CaO · SiO ₂	+117596	+20.096
Δf	-11454	+2.072

$$\lg K_p^{1000} = -\frac{11454}{T} + 2.072$$

$$\Delta Z^T = -RT \ln K_p = -4.576T \lg K_p \text{ (кал)}$$

$$\text{Оскільки } \Delta Z^T = -19.14 \cdot 10^3 T \lg K_p \text{ (Дж)}$$

То можна записати, наприклад,

$$\Delta Z^T = -4.576T \left(\frac{\Delta M}{T} + \Delta N \right) = -4.576\Delta M - 4.576T\Delta N = 524135 - 9.48T$$

І для заданої температури 1200°K

$$\Delta Z^{1200} = 524135 - 11376 = 410375 \text{ кал/моль}$$

Слідусь омовитися, що обчислені нами $\lg K_p$ і ΔZ по суті не дозволяють отримати точних результатів для 1200°K, бо вони справедливі лише в інтервалі температур 0-923°K, то є до температури плавлення магнія. Для більших температур необхідно вводити поправки на зміну ентальпії та ентропії при плавленні, а для 1200°K - і при випаровуванні магнію.

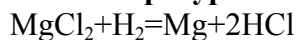
Однак в введенні цих поправок в даному випадку немає потреби, бо вони вкрай малі в порівнянні з більшою абсолютною величиною ΔZ .

ВИСНОВОК: При температурі 1200°K реакція отримання магнія з його окису силікотермічним засобом самовільно протікати не може.

Завдання 7. Провести аналіз термодинамічній можливості протікання реакцій з завдання 1 при температурах 700-1000-1200°K.

Заняття 11, 12. Відновлення металів з окислів.

Приклад 7. Вимагається встановити, можливо чи відновлення магнія з його хлориду воднем в межах температур металургійного переділу



Складаємо таблицю (см таб. 1 додаток II (2))

Речовина	M	N
-MgCl _{2тв}	-33530.2	+8.682
+2HCl	9617.6	+1.058
Δf	-23912.6	+9.74

Тоді

$$\lg K = -\frac{239126}{T} + 9.74$$

$$\Delta Z^T = -4.576T \left(\frac{\Delta M}{T} + \Delta N \right) = -4.576\Delta M - 4.576T\Delta N =$$

$$= -4.576 \cdot (-239126) - 4.576T(+9.74)$$

$$\Delta Z^T = 109424 - 44.57T$$

Вибираємо довільно температури в межах 700-1400°K

T	ΔZ
700	+78225
1000	+64854
1200	+55940
1400	+47026

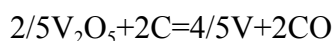
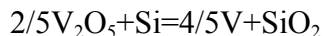
ВИСНОВОК: Позитивне значення ΔZ вказує на неможливість самовільного протікання реакції, що досліджується, т. ч. неможливість відновлення магнію з його хлориду воднем в межах температур 700-1400°K.

Вибір відновлювача

Припустимо, що серед реагентів, здатних відновлювати окисли металів слідє вибрати *найкращий*. Зіставлення ізобарних потенціалів для реакції відновлення вирішує цю задачу.

Приклад 8. Визначити, що з двох можливих відновлювачів кремній або вуглець може забезпечити краще відновлення п'ятиокиси ванадію до металу при температурах 1000, 1500, 2000°K.

Запишемо реакції відновлення:



Однак по таблиці 1 додаток I [2] знаходимо, що при температурі 943°K п'ятиокись ванадію плавиться і вже при заданих температурах 1000-2000°K вона буде рідка. Однак, в таблицях коефіцієнтів M і N дані для рідкого стану V_2O_5 будуть відсутні.

$$V_2O_5 \quad M_{ТВ} = +81268; \quad N_{ТВ} = -22996.8$$

Звернемося до таблиці 1 додатку I [2] і знайдемо теплоту плавлення $V_2O_5 = 15600$ кал/моль

Тоді M' і N' (коефіцієнти переходу з твердого в рідкий стан)

$$M' = -0.21858 \cdot 15600 = -3409.848$$

$$\Delta S_{пл} = L_{пл} / T_{пл} = 15600 / 943 = 16.543 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$$

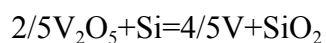
$$N' = 0.21858 \cdot 16.543 = 3.616$$

Коефіцієнти $M_{ж}$ і $N_{ж}$ для рідкої п'ятиокиси ванадію являють собою алгебраїчну суму коефіцієнтів для твердої п'ятиокиси і для процесу плавлення:

$$M_{ж} = 81268 - 3409.8 = 77858.2$$

$$N_{ж} = -22.9968 + 3.616 = -19.382$$

Тепер, проведемо для обох реакцій звичайний розрахунок

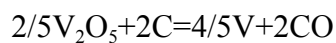


Речовина	$M_{ж}$	$N_{ж}$
$-2/5V_2O_{5ж}$	$-2/5(77858.2)$ $= -31143.3$	$-2/5(-19.382)$ $= +7.753$
$+ SiO_2$	$+45946$	-9.486
Δf	$+14802.7$	-1.733

$$\lg K = \frac{148027}{T} - 1.733$$

$$\Delta Z_T = -4.576T \left(\frac{M_{ж}}{T} + N_{ж} \right) = -4.576(148027) + (-4.576)(-1.733)T$$

$$\Delta Z_T = -67737 + 7.93T$$



Речовина	$M_{ж}$	$N_{ж}$
$-2/5V_2O_{5ж}$	-31143.3	$+7.753$
$+2CO$	$+11541$	$+9.368$
Δf	-19602.3	$+17.121$

$$\lg K = -\frac{196023}{T} + 17.121$$

$$\Delta Z_T = -4.576(-196023) + (-4.576)(+17.121)T$$

$$\Delta Z_T = +89700 - 78.346T$$

Розрахунок ΔZ для обох реакцій, що вивчаються зводимо в таблицю:

Температура реакції, °K	Відновлювач	
	Si	C
1000	-59807	+11354
1500	-55842	-27819

2000	-51877	-66922
------	--------	--------

Розрахунок показує, що з підвищенням температури реакційна спроможність *кремнія знижується*. Вуглець при 1000°K взагалі не відновлює пентаокис ванадію. При 1500°K його вже можна застосовувати як відновлювач. При 2000°K вуглець виявляється значно більш ефективним відновлювачем, ніж кремній.

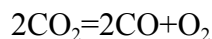
Завдання 8. Визначити що з трьох можливих відновлювачів - водень, вуглець, оксид вуглецю - може забезпечити краще відновлення окислів заліза Fe_2O_3 - Fe_2O_3 - FeO - до чистого заліза при температурах металургійного переділу.

Заняття 13. Газовий склад атмосфери плавильної печі.

Для визначення газового складу атмосфери плавильної печі необхідно провести розрахунок виходу газоподібних продуктів реакцій, що утворюються при плавці. Іншими словами для визначення процентного складу рівноважний суміші, необхідно обчислити значення константи рівноваги.

Приклад 9. Визначити ступінь термічної дисоціації диоксиду вуглецю і склад газів при атмосферному тиску і температурі пламені, відповідній кінцю плавки стали в мартенівській печі (~2000°K).

Складемо рівняння логарифма константи рівноваги заданої реакції:



речовина	M	N
-2CO ₂	-41115.6	-0.3048
+2CO	+11548	+9.3722
Δf	-29567.6	+9.0674

$$\lg K_p = -\frac{2956.6}{T} + 9.0074$$

При 2000°K, $\lg K_p = -5.7164$

Звідки $K_p = 10^{-5.7164} = 1.9 \cdot 10^{-6}$

Прийнявши вихід CO по реакції за X, отримаємо наступні значення виходів реагентів при T=2000°K і 1 атмосфері:

2CO - X молей

2CO₂ -(1-X) молей

O₂ -X/2 молей

Всього: (1+X/2) молей

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2}$$

Константа рівноваги реакції

Визначимо величину парціального тиску кожного з газів:

$$P_{O_2} = \frac{\frac{1}{2}X}{1 + \frac{1}{2}X} P; \quad P_{CO} = \frac{X}{1 + \frac{1}{2}X} P; \quad P_{CO_2} = \frac{1-X}{1 + \frac{1}{2}X} P$$

Перепишемо вираження для константи рівноваги в такому вигляді:

$$K_p = \left(\frac{X}{1 + \frac{1}{2}X} \right)^2 P^2 \cdot \frac{\frac{1}{2}X}{1 + \frac{1}{2}X} P \cdot \left(\frac{1 + \frac{1}{2}X}{1-X} \right) \frac{1}{P^2}$$

або

$$K_p = \frac{X^3 P}{2(1 + \frac{1}{2}X)(1-X)^2}$$

Оскільки сумарний тиск $P=1$ атм, а величина X по експериментальним даним мала і нею можна зневажити в якості додатка в знаменникові, тоді, спрощене вираження константи

рівноваги буде мати вигляд: $K_p = \frac{X^3}{2}$, що рівно $1.9010 \cdot 10^{-6}$

Звідки слідує, що $X=0.0156$ молей. Але так як $X=2CO$, то вихід $CO=0.0078$ молей.

Таким чином, з одного моля CO_2 утвориться:

$$\left. \begin{array}{l} CO_2 - 0.9922 \text{ моль} \\ CO - 0.0078 \text{ моль} \\ O_2 - 0.00390 \text{ моль} \end{array} \right\} \text{Итого: } \Sigma = 1.003090 \text{ моль}$$

Звідси рівноважний склад суміші в атмосфері печі складе:

$$CO_2 - 98.834\%$$

$$CO - 0.777\%$$

$$O_2 - 0.389\%$$

Заняття 14, 15. Визначення температури початку реакції.

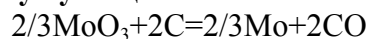
Рівновага реакції характеризується $\Delta Z=0$. Встановивши температуру, при якій ізобарний потенціал буде рівним нулю можливо встановити кордон, що дозволить судити про початок розвитку реакції в бажаному напрямленні. Близьке значення такої температури можна визначити з наступної рівності:

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta H = T\Delta S$$

$$T = \Delta H / \Delta S$$

Приклад 10. Визначити, при якій температурі може початися реакція відновлення тріокси молибдену вуглецем.



Речовина	M	N
-2/3MoO ₃	-25093	+8.985
+2CO	+11548	+9.372
Δf	-13545	+18.357

$$\lg K_p = -\frac{13545}{T} + 18.357$$

Відповідно рівняння ізобарного потенціалу для цієї реакції складе (см. приклад 6).

$$\Delta Z = 62000 - 83.965T$$

при $\Delta Z = 0$ $T = 62000 / 83.965 = 735^\circ\text{K}$

Отримане значення температури початку реакції може являти собою теоретичну температуру рівноваги, при якій жодна робота відновлювачем вироблена бути не може. Реакція може початися з температур що перевищують знайдену.

Перевіримо дане затвердження

$$\Delta Z = 62000 - 83.965 \cdot 700 = +3224.5 \text{ кал}$$

$$\Delta Z = 62000 - 83.965 \cdot 800 = -5172 \text{ кал}$$

При температурі 800°K негативне значення ізобарного потенціалу свідчить про реальність початку реакції відновлення.

Завдання 9. Визначити температуру почала відновлення хімічних елементів (см завдання 1) вуглецем, кремнієм, воднем, оксидом вуглецю.

Температурні функції для розрахунків

по засобу Владімірова

Дані таблиці використовуються для точних і близьких розрахунків. В графі 3 поміщені коефіцієнти від зміни ентальпії, зменшені в 1000 раз ($M \cdot 10^{-3}$).

В такому вигляді вони зменшуються для точних розрахунків.

При близьких розрахунках функції слідє брати в їхньому натуральному вигляді без множника 10^{-3} , таким чином кому в коефіцієнті потрібне перемістити на три знаку праворуч.

Цифри, позначені зіркою, відповідають значенням коефіцієнта $C_2 \cdot 10^6$.

Таблиця 1

Вещества та сполучення	Агрегатн. перетворен.	$M \cdot 10^{-3}$	N	$f(\Delta C_p)$		
				C_0	$C_1 \cdot 10^3$	$C_2 \cdot 10^{-5}$
<i>Al</i>	<i>тв.</i>	0	0	1,08	0,647	-
	<i>г.</i>	-16,3935	7,1194	1,117	-	-
<i>Al2O3</i>	<i>тв.</i>	87,4320	-16,3651	5,985	0,673	-1,792
<i>Bi</i>	<i>тв.</i>	0	0	0,981	1,180	-
	<i>г.</i>	-10,3826	6,7935	1,086	-	-
<i>Bi2O3</i>	<i>тв.</i>	30,1640	-14,1	5,408	1,749	-
<i>C</i>	<i>тв.</i>	0	0	0,874	0,223	-0,437
<i>CO</i>	<i>г.</i>	5,774	4,6861	1,484	0,214	-0,024
<i>CO2</i>	<i>г.</i>	20,5578	0,1524	2,26	0,5989	-0,4273
<i>O2</i>	<i>тв.</i>	0	0	1,8892	0,0441	-0,2251
<i>Cr</i>	<i>тв.</i>	0	0	1,277	0,516	-0,192
	<i>г.</i>	20,7651	7,8611	1,086	-	-
<i>Cr2O3</i>	<i>тв.</i>	59,016	-14,31	6,236	0,481	-0,817
<i>Cu</i>	<i>тв.</i>	0	0	1,183	0,328	-
	<i>г.</i>	-17,7268	6,9465	1,086	-	-
<i>CuO</i>	<i>тв.</i>	8,1093	-4,87	2,026	1,049	-

<i>Fe</i>	<i>mв.</i>	0	0	0,914	1,294	-
	<i>г.</i>	21,28	7,412	1,342	-	-
<i>FeO</i>	<i>mв.</i>	14,0547	-3,8422	2,706	0,354	-0,083
<i>Fe3O4</i>	<i>mв.</i>	58,3390	-17,7727	4,783	10,536	-
<i>W</i>	<i>mв.</i>	0	0	1,255	0,166	-
	<i>г.</i>	-43,716	7,33	1,113	-	-
<i>WO3</i>	<i>mв.</i>	43,176	-13,471	3,821	1,484	-
<i>H2</i>	<i>г.</i>	0	0	1,425	0,17	0,026
<i>H2O</i>	<i>г.</i>	12,6339	-2,3191	1,5779	0,5189	-0,0583
<i>Mo</i>	<i>mв.</i>	0	0	1,198	0,284	-
	<i>г.</i>	-34,4246	8,0088	1,086	-	-
<i>MoO2</i>	<i>mв.</i>	30,4919	-9,235	4,387	1,290	-0,804
<i>Si</i>	<i>mв.</i>	0	0	1,259	0,122	-0,238
	<i>г.</i>	-22,95	7,788	1,163	-	-
<i>SiO2</i>	<i>mв.</i>	45,9455	-9,486	2,452	1,792	-0,59

Температурні функції для розрахунків рівноваги
по засобам Темкина-Шварцмана і Владімірова

Таблиця 2

T°, K	t°, C	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^6$	$M_{-2} \cdot 10^{-5}$
700	426,84	1,4285	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	526,84	1,2500	0,3597	0,1574	0,0713	0,2213
900	626,84	1,1111	0,4361	0,2012	0,1004	0,2213
1000	726,84	1,0	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	826,84	0,9091	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	926,84	0,8333	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	1026,84	0,7692	0,7019	0,3810	0,2440	0,3340
1400	1126,84	0,7143	0,7595	0,4336	0,2886	0,3484
1500	1226,84	0,6666	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610

Основні термодинамічні величини для хімічних
елементів і їхніх найважливіших сполучень

Таблиця 3

Елемент або сполуче ння		$-\Delta H$ ккал/моль	S^0 кал/ моль · град	T^0, K пл.	L пл. ккал/моль	$C_p = a + b \cdot T \cdot 10^{-3} + c \cdot T^{-2} \cdot 10^5$		
						a	b	c
<i>Al</i>	<i>тв.</i>	-	6,77	933	2,5	4,94	2,96	-
	<i>під.</i>	-	-	-	-	7,0	-	-
<i>Al2O3</i>	<i>тв.</i>							
<i>Bi</i>	<i>тв.</i>	-	13,6	544	2,6	4,49	5,40	-
	<i>під.</i>	-	-	-	-	7,50	-	-
<i>Bi2O3</i>	<i>тв.</i>	138,0	36,2	1090	6,8	24,74	8,00	-
<i>C</i>	<i>тв.</i>	-	1,361			4,0	1,02	-2,0
<i>CO</i>	<i>г.</i>	26,42	47,3			6,79	0,98	-0,11
<i>CO2</i>	<i>г.</i>	94,05	51,1			10,55	2,16	-2,04
<i>O2</i>	<i>г.</i>	-	49,06	-	-	4,98	-	0,24
<i>Cr</i>	<i>тв.</i>	-	5,68	2123	4,65	5,84	2,36	-0,88
	<i>під.</i>	-	-	-	-	9,40	-	-
<i>Cr2O3</i>	<i>тв.</i>	270	19,4	2673	-	28,53	2,20	-3,74
<i>Cu</i>	<i>тв.</i>	-	7,97	1356	3,1	5,41	1,50	-
	<i>під.</i>	-	-	-	-	7,50	-	-
<i>CuO</i>	<i>тв.</i>	37,1	10,2			9,27	4,80	-
<i>Fe</i>	<i>тв.</i>	-	6,49	1812	3,7	4,18	5,92	-
	<i>під.</i>	-	-	-	-	10,0	-	-
<i>FeO</i>	<i>тв.</i>	63,2	14,05	1651	7,4	11,66	2,0	-0,67

Fe_3O_4	<i>mв.</i>	266,9	36,2	1870	33,0	21,88	48,2	
W	<i>mв.</i>	-	8,0	3653	8,4	5,74	0,76	-
WO_3	<i>mв.</i>	200,0	19,9	1746	13,94	17,48	6,79	-
H_2	-	31,21	-	-	-	6,52	0,78	0,12
H_2O	<i>pid.</i>	63,3	16,75			18,03	-	-
	<i>г.</i>	57,8	45,13			7,17	2,56	0,08
Mo	<i>mв.</i>	-	6,83	2883	6,6	5,48	1,30	-
	<i>pid.</i>	-	-	-	-	10,0		
MoO_2	<i>mв.</i>	140,8	11,4	-	-	-	-	-
Si	<i>mв.</i>	-	4,5	1685	12,1	5,76	0,56	-1,09
	<i>pid.</i>	-	-	-	-	7,00	-	-
SiO_2	<i>mв.</i>	210,2	10,0	1883	2,04	11,22	8,2	-2,7
	<i>pid.</i>	-	-	-	-	13,38	3,68	-3,45

Список літератури

1. Callister W. D., Rethwisch D. G. Materials science and engineering: an introduction. 10th ed. Hoboken : Wiley, 2018. 960 p.
2. Avner S. H. Introduction to physical metallurgy. 2nd ed. New York : McGraw-Hill Education, 1974. 706 p.
3. Dieter G. E. Mechanical metallurgy. 3rd ed. New York : McGraw-Hill, 1986. 751 p.
4. Smallman R. E., Ngan A. H. W. Modern physical metallurgy. 8th ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2014. 476 p.
5. Porter D. A., Easterling K. E., Sharif M. Phase transformations in metals and alloys. 3rd ed. Boca Raton : CRC Press, 2009. 520 p.
6. Rosenqvist T. Principles of extractive metallurgy. 2nd ed. Trondheim : Tapir Academic Press, 2004. 640 p.