



Универзитет Св. „Кирил и Методиј“
во Скопје



Технолошко-металуршки факултет

Перица Пауновиќ

Иван Митровски

Теорија на металуршки процеси 1

Скопје, 2024



УНИВЕРЗИТЕТ „Св. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ, СКОПЈЕ



Перица Пауновиќ, Иван Митровски

ТЕОРИЈА НА МЕТАЛУРШКИ ПРОЦЕСИ 1

Скопје, 2024

Издавач:

Технолошко-металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје, ул. „Руѓер Бошковиќ“ бр. 16, 1000 Скопје
www.tmf.ukim.edu.mk

Уредник за издавачка дејност на ТМФ, УКИМ:

проф. д-р Стефан Кувенџиев, декан

Уредници на публикацијата:

проф. д-р Перица Пауновиќ,
Технолошко-металуршки факултет – Скопје
проф. д-р Иван Митровски,
Технолошко-металуршки факултет – Скопје

Рецензенти

1. проф. д-р Никола Начевски
Технолошко-металуршки факултет – Скопје
2. проф. д-р Жељко Камберовиќ
Технолошко-металуршки факултет – Белград

Техничка обработка

проф. д-р Перица Пауновиќ

Лектура на македонски јазик:

Ивана Коцевска

Печати:

Академска мисла - Скопје
akademskamisla@gmail.co.

Тираж: 100

CIP - Каталогизација во публикација
Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје
669.01/.09(075.8)
ПАУНОВИЌ, Перица
Теорија на металуршки процеси 1 / Перица Пауновиќ, Иван Митровски. - Скопје :
Технолошко-металуршки факултет, 2024. - VI, 236 стр. : илустр.; 24 см.
Библиографија: стр. 235-236. - Содржи и: Прилози
ISBN 978-9989-650-12-3

1. Митровски, Иван [автор]
а) Металуршки процеси -- Високошколски учебници

COBISS.MK-ID 63782661

Предговор

Учебникот, како што кажува и самиот негов наслов, се занимава со проучување на теоретските основи на металуршките процеси. Во фокусот на изложениот материјал се наоѓаат законите на хемиската термодинамика и кинетика, кои од своја страна претпоставуваат солидно познавање на математиката, физиката и хемијата. Изборот на приложениот материјал во ракописот и неговата структура овозможуваат стекнувања солидни знаења од металуршката термодинамика. Така, на пример, во ракописот на едноставен и разбирлив начин е објаснето и илустрирано како врз основа на хемиската термодинамика може да се претскаже насоката на одвивање на некоја хемиска реакција, на процесите на фазна трансформација, растворање итн., како и начините и постапките за определување на топлотниот биланс на металуршките процеси. Исто така, материјалот овозможува стекнување знаење за проучување на брзината на одвивање на металуршките процеси и механизмот на нивното одвивање. Сето ова им овозможува на идните инженери да се стекнат со вештини за апликација на термодинамиката и кинетиката при проектирање и оптимизација на процесите, усовршување на постојните технологии и развој на нови технологии за добивање (екстракција) на металите и нивна преработка.

Авторите покажале искуство во педагошката работа во областа на хемиската металургија, што се гледа во правилниот избор на структурата и содржината на учебникот. Правилното балансирање на придонесот во областа на термодинамиката и кинетиката на металуршките процеси е доста нагласено и изострено, со што се овозможува користење на учебникот во сите циклуси на студирање, зависно од претходните знаења на корисниците.

Материјалот обработен во учебникот е сместен во поглавја кои се логички и систематски распоредени и е илустриран со слики, цртежи, табели, примери и задачи. Напишан е со разбирлив и технички коректен јазик, прифатлив за целната група. При изработка на учебникот авторите користеле релевантна современа литература, што укажува на долгогодишна работа на авторите во предметната област.

Од рецензентите

СОДРЖИНА

Вовед	1
Поглавје 1	
Опишување на термодинамички системи	3
Систем, фаза, процес	3
Опишување на состојбата	4
<i>Големини на состојба, функции на состојба, равенки на состојба ..</i>	4
<i>Математички третман на големините на состојба</i>	7
Термодинамичка равенка на состојба	17
Равенка на состојба на идеален гас	18
Поглавје 2	
Термодинамички принципи	29
Нулти принцип	29
Прв принцип	30
Термички равенки на состојба	35
Заемна врска помеѓу моларните топлотни капацитети	36
Реверзибилни и ирреверзибилни процеси	45
Термохемија	55
Стандардна состојба	57
Хемиски реакции	59
Термохемиски закони	61
Енталпија на јонски реакции во водни раствори	66
Температурна зависност на реакционата енергија и енталпија	68
Процеси на фазна претворба	77
Топлотен биланс на металуршките процеси	87
Втор принцип	94

Ентропија	95
Ентропија како функција на состојба	99
Термодинамички потенцијали	102
Хемиски потенцијал	106
Маквелови релации	107
Трет принцип	111

Поглавје 3

Фазни рамнотежи	127
Фазна рамнотежа во еднокомпонентен систем	127
Клаузиус-Клапејронова равенка	129
Графичко решение на Клаузиус-Клапејроновата равенка	133
Општ дијаграм на состојбата	142
Фазно правило	150
Фазна рамнотежа во двокомпонентни системи	152
<i>Рамнотежа течно-цврсто (liquidus-solidus)</i>	152
<i>Правило на лостови</i>	155
<i>Рамнотежа течно-гас (liquidus-gas)</i>	156
Идеални раствори (Раулов закон)	157
Реални раствори (Раулов закон)	162
Активност и притисок	165

Поглавје 4

Хемиска рамнотежа	177
Закон за дејство на масите	177
Врска помеѓу слободната Гибсова енергија и рамнотежната константа	181
Температурна зависност на рамнотежната константа	184
Термодинамичка проценка за насоката на хемиската реакција	187

Формална врска помеѓу K_p и составот на рамнотежните концентрации на гасните реакциони учесници	188
Поглавје 5	
Кинетика на металуршките процеси	207
Кинетика на хомогени процеси	209
Кинетика на хетерогени процеси	211
Температурна зависност на брзината на хемиските реакции	220
Прилози	231
Литература	235

Вовед

Добивање на металите и металните легури, како и нивната понатамошна преработка до готови производи, претставува низа од сложени физички и/или хемиски процеси (претворби). Модернизацијата на овие процеси, т.е. усовршувањето на постапката (технологијата) претпоставува нивно постојано проучување и осознавање. Предметот „Теорија на металуршки процеси 1“, како што зборува и самото име, се занимава со проучување на теоретските основи на овие процеси. Во средштето на овој предмет се наоѓаат законите на хемиската термодинамика и кинетика, кои од своја страна претпоставуваат солидно познавање на математиката, физиката и хемијата.

Хемиската термодинамика, или за металуршките процеси поточна формулација „металуршка термодинамика“, се занимава со примена на основните термодинамички закони (принципи) врз металуршките процеси (физичко-хемиски претворби при добивање и преработка на металите). Така, на пример, врз основа на металуршката термодинамика може да се пресмета енергетскиот (топлотниот) биланс на металуршките процеси (размена на топлина при дадена хемиска реакција или низа од реакции, размена на топлина при премин на дадена супстанција од една во друга агрегатна состојба – фаза или, пак, размена на топлина при сложени физички и хемиски претворби во металуршките системи), може да се дефинира составот на фазите во состојба на рамнотежа при физички и/или хемиски претворби, да се претскаже насоката на одвивање на некоја хемиска реакција, на процесите на фазна трансформација, на растворање итн. Топлотните биланси се пресметуваат со примена на првиот принцип на термодинамиката, додека со вториот принцип се дефинира состојбата на рамнотежа, како и насоката на одвивање на хемиските или физичките претворби. Меѓутоа, со помош на металуршката термодинамика не може да се определи брзината со која се одвиваат физичките и/или хемиските претворби. Имено, во процесното инженерство, при проектирање и димензионирање на металуршките постројки, битен критериум за технолошката и еко-

номската оправданост на некој процес е брзината со која тој се одвива. На пример, некој процес може да биде изводлив со голема веројатност од термодинамички аспект, а, од друга страна, истиот може да е извонредно бавен, а со тоа и економски крајно неподобен (неоправдан).

Одговор за брзината на одвивање на претворбите (реакциите) може да даде „металуршката кинетика“. Металуршката кинетика се занимава со проучување на брзината на одвивање на металуршките процеси, односно со механизмот на нивното одвивање. Притоа, важна улога имаат и феномените на пренос на маса и топлина.

Металуршката термодинамика, кинетика и феномените на пренос на маса и топлина добиваат полна смисла при нивната апликација, односно при проектирање и оптимизација на процесите, усовршување на постоечките технологии и развој на нови технологии за добивање (екстракција) на металите и нивна преработка.

Поглавје 1

Опишување термодинамички системи

Содржина:

- ✓ Систем, фаза, процес
- ✓ Опишување на состојбата
- ✓ Термодинамичка равенка на состојба
- ✓ Равенка на состојба на идеален гас

Систем, фаза, процес

Под систем се подразбира секој материјален објект кој е достапен за термодинамичко набљудување. Притоа, се настојува да се постави модел кој ќе го опише природниот процес, односно приближно ќе ги опише неговите главни карактеристики. Кај сите системи главна улога игра т.н. „пропустливост“ на ѕидот што го ограничува системот од неговата околина. Од тој аспект, разликуваме три вида системи:

- изолирани системи (ѕидот не пропушта маса, топлина и работа);
- затворени системи (ѕидот пропушта топлина и работа, а не пропушта маса) и
- отворени системи (ѕидот пропушта маса, топлина и работа).

Овде е потребно да се нагласи дека практично е неостварлива реализацијата на изолиран систем, односно невозможно е да се постигне потполна топлотна изолација на системот од околината. Поради тоа,

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

анализа на изолиран систем се прави при идеализирани услови, хипотетички претпоставени.

Според составот, системите може да бидат:

- еднокомпонентни (чист метал, чист гас, чисто хемиско соединење итн.) и
- повеќекомпонентни (течен суров метал, легури и сл.).

Еднофазните системи се викаат хомогени, додека повеќефазните хетерогени. Во металургијата се присутни подеднакво и двата типа системи. Ако еден систем просторно е потполно еднообразен и тоа не само хемиски, туку и по однос на неговите физички карактеристики, тогаш тој претставува еднообразна фаза, т.е. системот е хомоген. Граница на фазата е место каде што нејзините особини се менуваат, односно се менува нејзината хомогеност. Термодинамичката анализа на процесите со помош на моделни системи претпоставува од своја страна нивна идеализација. Во таа смисла, разликуваме неколку вида процеси:

- изотермни ($T = const ; dT = 0$);
- изохорни ($V = const ; dV = 0$);
- изобарни ($P = const ; dP = 0$) и
- адијабатски ($q = const ; dq = 0$).

Опишување на состојбата

Големини на состојба, функции на состојба, равенки на состојба

Севкупноста на параметрите потребни за опишување на физичкото однесување на еден систем, односно опишување на неговата состојба, се состои од т.н. големини на состојбата. Бидејќи овие големини се менуваат под дејство на надворешни влијанија, обично се нарекуваат (во согласност со математичката терминологија) и варијабли или променливи на состојбата. Кога една или повеќе варијабли се менуваат во системот настанува промена на неговата состојба. Големините кои пот-

полно ја опишуваат состојбата на еден систем се нарекуваат функции на состојбата. Тие се делат на две групи: **екстензивни** и **интензивни**.

Првата група (екстензивни) се нарекува и група на квантитативни или капацитативни. Така, на пример, нека набљудуваме n мола од некој гас, чиј волумен при притисок P и температура T , изнесува v . Доколку овие големини временски се постојани, гасот може да го набљудуваме како систем кој се наоѓа во рамнотежа, односно рамнотежен систем. Да замислиме понатаму дека овој систем сме го поделиле на повеќе меѓусебно различни волумени: $v_1 \neq v_2 \neq \dots \neq v_k$.

Ако оваа поделба на системот е изведена без никакво надворешно влијание врз неговите големини (изолиран систем), тогаш би констатирале дека притисокот и температурата во сите потсистеми (делови со волумен v_1, v_2, \dots, v_k од првобитниот систем со волумен V) не ја промениле нивната големина, односно останале постојани, независно од големината на системот. За такви големини велиме дека се **интензивни**.

Лесно може да се констатира дека количеството гас во различните потсистеми не е еднакво со n , односно во секој потсистем со волумен v_i се наоѓа количество гас n_i мола, па бидејќи $v_i < v$, следува (при $P_i = P$ и $T_i = T$) $n_i < n$. Од тука може да се заклучи дека масата на системот е различна во одделните потсистеми, односно таа спаѓа во групата **екстензивни** (капацитативни) големини. Според тоа, екстензивните големини зависат од масата (големината) на системот и имаат адитивно својство. Така, на пример, волуменот и масата на горниот систем (гасот) може да се искаже преку збирот на волумените и масите на поделните потсистеми:

$$v = v_1 + v_2 + \dots + v_k \text{ или } v = \sum_k v_i,$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_k \text{ или } n = \sum_k n_i,$$

каде што k е бројот на потсистеми.

Ако екстензивна големина на некој систем се подели со неговата маса, се добива т.н. специфична големина:

$$\text{специфична големина} = \frac{\text{екстензивна големина}}{\text{маса}}$$

Така, на пример, волуменот на гасот од претходниот систем поделен со неговата маса (n – мола) дава специфична големина, наречена моларен волумен V при дефинирана големина на P и T :

$$V = \frac{v}{n}$$

Сега може да го пресметаме и моларниот волумен на потсистемите:

$$V_1 = \frac{v_1}{n_1}; V_2 = \frac{v_2}{n_2}; \dots; V_k = \frac{v_k}{n_k}.$$

Специфичните големини имаат својства на интензивни големини. Според тоа, следува:

$$V = V_1 = V_2 = \dots = V_k.$$

Во наведениот пример волуменот од екстензивна големина го преведовме во интензивна големина (моларен волумен). Најчесто, специфичните големини претставуваат одредена вредност на некоја екстензивна големина по единица маса, волумен, површина или сл. Специфичните големини се многу подобни при најразлични пресметки, па поради тоа нивната примена во пракса е голема. Преку специфичните големини може да се прави споредба на перформансите на различни технолошки процеси или производствени капацитети, не само во металургијата, туку пошироко во хемиската индустрија.

Големините кои ја опишуваат состојбата на системот може да бидат директно мерливи (на пр., притисок, температура, маса, волумен, итн.) или математички искажани и за одредени услови дефинирани преку директно мерливите големини. Овие големини се нарекуваат индиректни големини на состојбата (на пр., ентропија, слободна енергија, хемиски потенцијал итн.).

Неопходниот број големини за потполно опишување на состојбата на еден систем е различен, па тој се определува при анализа на конкретниот систем. Меѓутоа, големините кои ја опишуваат состојбата на

системот се меѓусебно зависни. Оваа зависност математички се прикажува со равенка на состојбата:

$$f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) = 0, \quad (1.1)$$

во која Z_1, Z_2, \dots, Z_k претставуваат големини на состојбата. Со помош на равенката на состојбата може да се опише рамнотежната состојба на системот, доколку Z_1, Z_2, \dots, Z_k се временски постојани (непроменливи).

Математички третман на големините на состојба

Бидејќи термодинамиката не се занимава со временскиот тек на процесите, за целосен опис на промената која настанува во еден систем помеѓу две рамнотежни состојби е потребно само познавање на вредноста на неговите големини на состојба за тие две рамнотежни состојби. На пример, некоја големина Z во почетна рамнотежна состојба имала вредност $Z_{\text{поч.}}$, додека по завршување на промената во системот рамнотежата се воспоставила при вредност $Z_{\text{крај}}$ (крајна рамнотежна положба на системот). Големината на состојбата има такво својство, независно од патот, да ја прикаже промената само како разлика од рамнотежните состојби (почетна и крајна):

$$\Delta Z = Z_{\text{крај}} - Z_{\text{поч.}} \quad (1.2)$$

Доколку големината Z е функција од некои независни променливи, на пример, x и y , односно $Z = Z(x, y)$, тогаш равенката (1.2) може да се прикаже и како:

$$\Delta Z = Z_{\text{крај}} - Z_{\text{поч.}} = Z(x_{\text{крај}}, y_{\text{крај}}) - Z(x_{\text{поч.}}, y_{\text{поч.}}) \quad (1.3)$$

Промената на големината на состојбата $Z(x, y)$ може да се прикаже со полн диференцијал:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \cdot dy \quad (1.4)$$

Изводите:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \equiv M(x, y) \text{ и } \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x \equiv N(x, y) \quad (1.5)$$

се викаат диференцијални количници (квоциенти). Со замена на равенката (1.5) во равенката (1.4) се добива:

$$dZ = M \cdot dx + N \cdot dy \quad (1.6)$$

Со диференцирање на M по y и на N по x во равенката (1.5) следува:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \right] = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \cdot \partial y} \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial N}{\partial x} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \right] = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \cdot \partial x} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \cdot \partial y} \quad (1.8)$$

Да се потсетиме: изразот $\partial^2 Z$ во равенките (1.7) и (1.8) не се чита „делта на квадрат“, туку „делта два“ и означува втор извод (диференцијал) на функцијата Z . Аналогно, изразот $\partial^3 Z$ се чита „делта три“ и означува трет извод (диференцијал) на функцијата Z итн.

Според Шварц (Hermann Schwarz), редоследот на диференцирање е независен од патот, па равенките (1.7) и (1.8) се еднакви:

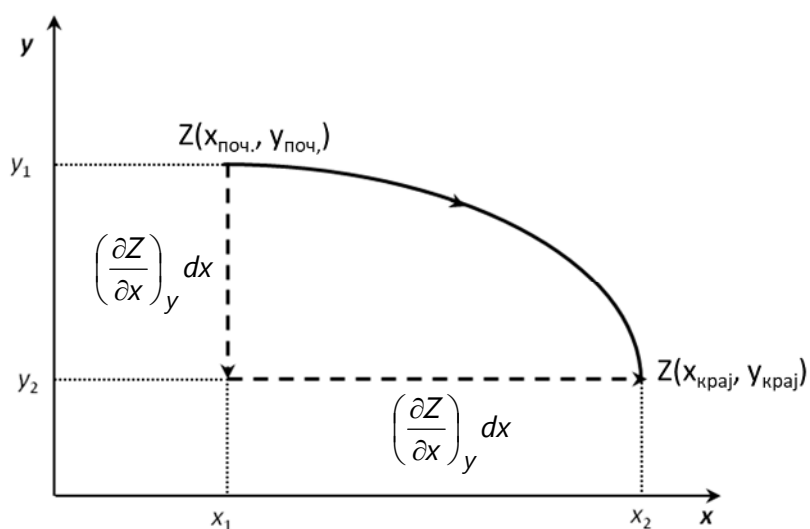
$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x \cdot \partial y} = \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \cdot \partial x} \quad (1.9)$$

Според тоа, равенката (1.9) е услов функцијата Z да има својство на полн диференцијал, т.е. нејзината промена да е независна од патот на промената, а да е зависна само од почетната и крајната вредност. Независноста на промената на Z од патот може графички да се прикаже како на слика 1-1.

Вертикалната линија на слика 1-1 ја прикажува промената на Z со y при $x = const.$, додека хоризонталната линија ја прикажува промената на Z со x при $y = const.$ Со полна линија е означена промената на Z помеѓу почетната и крајната состојба на системот. Топлината и работата не се големини на состојбата, па нивната промена математички има

својство на неполн диференцијал. Во литературата, неполн диференцијал на некоја независна променлива φ најчесто се означува со $\delta\varphi$.

Некоја функција со две променливи, чиј диференцијал е неполн, може да се преведе во функција со полн диференцијал ако се воведо некој интеграционен фактор λ . На тој начин термодинамичките големини кои се зависни од патот се преведуваат во големини независни од него. Ако λ се прикаже во облик $\lambda = \frac{1}{\mu}$, тогаш μ се нарекува интеграционен именител.



Слика 1-1 Графички приказ на правилото на Шварц

Со помош на овој интеграционен именител се добива јасна математичка претстава за вториот принцип на термодинамиката. Неполн диференцијал се преведува во полн според равенството:

$$dZ = \lambda \cdot \delta\varphi \quad (1.10)$$

ПРИМЕРИ

1.1 Диференцирај ја функцијата, $Z = 2x^2y + yx^3 - 4y^2 + x$ како полн диференцијал.

Решение:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \cdot dy;$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y = 4xy + 3yx^2 + 1;$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x = 2x^2 + x^3 - 8y;$$

$$dZ = (4xy + 3yx^2 + 1) \cdot dx + (2x^2 + x^3 - 8y) \cdot dy.$$

1.2 Докажи дека диференцијалот $dZ = (3y^2 - 4) \cdot dx + (6xy + 2) \cdot dy$ е полн диференцијал.

Решение:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y = 3y^2 - 4; \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x = 6xy + 2$$

Воведуваме замена:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y = M = 3y^2 - 4;$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x = N = 6xy + 2.$$

Со диференцирање на M по y и N по x се добива:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = 6y; \quad \frac{\partial N}{\partial x} = 6y,$$

односно:

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x} = 6y.$$

Горната равенка навистина претставува полн диференцијал.

Истиот пример може да го решиме и без воведување на смената M и N за диференцијалните квоциенти. Во согласност со принципот на Шварц дека диференцирањето на $Z = Z(x, y)$ е независно од редоследот на парцијалното диференцирање, следува:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = 3y^2 - 4$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = 6y$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x = 6xy + 2$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x\right]_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = 6y$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x\right]_y$$

$$6y = 6y$$

1.3 Покажи дека функцијата $Z = x^2y^4 - x^3y^3 + x^4y^3$ има својство на полн диференцијал.

Решение:

Првиот чекор е диференцирање на функцијата по првата променлива x и по втората променлива y :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = 2xy^4 - 3x^2y^3 + 4x^3y^3$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x = 4x^2y^3 - 3x^3y^2 + 3x^4y^2$$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Следниот чекор е диференцирање на првиот диференцијален количник по втората променлива y и на вториот диференцијален количник по првата променлива x :

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = 8xy^3 - 9x^2y^2 + 12x^3y^2$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \right]_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = 8xy^3 - 9x^2y^2 + 12x^3y^2$$

Значи:

$$8xy^3 - 9x^2y^2 + 12x^3y^2 = 8xy^3 - 9x^2y^2 + 12x^3y^2, \text{ т.е.}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \right]_y.$$

1.4 Покажи дали функцијата $Z = \frac{1}{2} \cdot \ln(x^2 + y^2)$ има својство на полн диференцијал, и ако има, диференцирај ја функцијата како полн диференцијал.

Решение:

Чекорите за проверка дали зададената функција има својство на полн диференцијал е идентична како и во претходниот пример.

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(x^2 + y^2)} \cdot (x^2 + y^2)' = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(x^2 + y^2)} \cdot 2x$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y = \frac{x}{(x^2 + y^2)}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(x^2 + y^2)} \cdot (x^2 + y^2)' = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(x^2 + y^2)} \cdot 2y$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x = \frac{y}{(x^2 + y^2)}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{(x^2 + y^2) \cdot x' - x \cdot (x^2 + y^2)'}{(x^2 + y^2)^2} = \frac{-2xy}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \right]_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = \frac{(x^2 + y^2) \cdot y' - y \cdot (x^2 + y^2)'}{(x^2 + y^2)^2} = \frac{-2xy}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\frac{-2xy}{(x^2 + y^2)^2} = \frac{-2xy}{(x^2 + y^2)^2}, \text{ т.е. } \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

Со ова докажавме дека зададената функција има својство на полн диференцијал и сега може да ја диференцираме како полн диференцијал:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \cdot dy$$

$$dZ = \frac{x}{(x^2 + y^2)} \cdot dx + \frac{y}{(x^2 + y^2)} \cdot dy$$

$$dZ = \frac{xdx + ydy}{(x^2 + y^2)}$$

Да се потсетиме:

Извод од логаритамска функција:

$$y = \ln x \quad y' = \frac{1}{x}$$

Извод од сложена функција:

$$y = y(u) \quad u = u(x) \quad y' = y'(u) \cdot u'(x)$$

Извод од количник:

$$y = \frac{y_1(x)}{y_2(x)} \quad y' = \frac{y_2(x) \cdot y_1'(x) - y_1(x) \cdot y_2'(x)}{y_2^2(x)}$$

1.5 Покажи дали функцијата $Z = \frac{x+y}{x-y}$ има својство на полн диференцијал, и ако има, диференцирај ја функцијата како полн диференцијал.

Решение:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = \frac{(x-y) \cdot (x+y)' - (x+y) \cdot (x-y)'}{(x-y)^2} = \frac{(x-y) \cdot 1 - (x+y) \cdot 1}{(x-y)^2}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = \frac{x-y-x-y}{(x-y)^2} = -\frac{2y}{(x-y)^2}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x = \frac{(x-y) \cdot (x+y)' - (x+y) \cdot (x-y)'}{(x-y)^2} = \frac{(x-y) \cdot 1 - (x+y) \cdot (-1)}{(x-y)^2}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x = \frac{x-y+x+y}{(x-y)^2} = \frac{2x}{(x-y)^2}$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right]_x &= \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{(x-y)^2 \cdot (-2y)' - (-2y) \cdot ((x-y)^2)'}{((x-y)^2)^2} = \\ &= \frac{(x^2 - 2xy + y^2) \cdot (-2) - (-2y) \cdot 2 \cdot (x-y) \cdot (x-y)'}{(x-y)^4} = \end{aligned}$$

$$= \frac{-2x^2 + 4xy - 2y^2 - (-2y) \cdot 2 \cdot (x-y) \cdot (-1)}{(x-y)^4} =$$

$$= \frac{-2x^2 + 4xy - 2y^2 - 4xy + 4y^2}{(x-y)^4} = \frac{-2x^2 + 2y^2}{(x-y)^4}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{2(y^2 - x^2)}{(x-y)^4}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x\right]_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = \frac{(x-y)^2 \cdot (2x)' - 2x \cdot ((x-y)^2)'}{((x-y)^2)^2} =$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{(x^2 - 2xy + y^2) \cdot 2 - 2x \cdot 2 \cdot (x - y) \cdot (x - y)'}{(x - y)^4} = \\
 &= \frac{2x^2 - 4xy + y^2 - 4x \cdot (x - y) \cdot 1}{(x - y)^4} = \frac{2x^2 - 4xy + 2y^2 - 4x^2 + 4xy}{(x - y)^4} = \\
 &= \frac{-2x^2 + 2y^2}{(x - y)^4}
 \end{aligned}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right) \right]_x \Big|_y = \frac{2(y^2 - x^2)}{(x - y)^4}$$

$$\frac{2(y^2 - x^2)}{(x - y)^4} = \frac{2(y^2 - x^2)}{(x - y)^4}, \text{ т.е. } \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right) \right]_y \Big|_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right) \right]_x \Big|_y$$

Значи, функцијата $Z = \frac{x+y}{x-y}$ има својство на полн диференцијал. Развивањето во полн диференцијал се изведува на следниот начин:

$$\begin{aligned}
 dZ &= \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \cdot dy \\
 dZ &= \frac{-2y}{(x-y)^2} \cdot dx + \frac{2x}{(x-y)^2} \cdot dy \\
 dZ &= \frac{2(xdy - ydx)}{(x-y)^2}
 \end{aligned}$$

1.6 Покажи дека функцијата $\lambda = \frac{1}{x^2}$ претставува интеграционен фактор за неполниот диференцијал $\delta\varphi = xdy - ydx$.

Решение:

Во согласност со равенката (1.10) следува:

$$dZ = \lambda \cdot \delta\varphi = \lambda \cdot (xdy - ydx)$$

Со замената $\lambda = \frac{1}{x^2}$ се добива:

$$dZ = \frac{1}{x^2} \cdot \delta\varphi = \frac{1}{x^2} \cdot (xdy - ydx) = \frac{1}{x} \cdot dy - \frac{y}{x^2} \cdot dx, \text{ или}$$

$$dZ = -\frac{y}{x^2} \cdot dx + \frac{1}{x} \cdot dy$$

Ако последната равенка е полн диференцијал, тогаш $\lambda = \frac{1}{x^2}$ е навистина интеграционен фактор:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = -\frac{y}{x^2},$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = -\frac{1}{x^2}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x = \frac{1}{x}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x\right]_y = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = -\frac{1}{x^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x$$

$$-\frac{1}{x^2} = -\frac{1}{x^2}$$

Според изнесеното, неполниот диференцијал може да се преведе во полн диференцијал на некоја функција $Z = Z(x, y)$ со помош на $\lambda = \frac{1}{x^2}$.

Термодинамичка равенка на состојбата

Волуменот V на чиста супстанција е функција од бројот на молекули n , т.е. количество супстанција, температурата T и притисокот P на системот. Ако притоа се занемари влијанието на електричното и/или магнетното поле, оваа зависност може да се прикаже со следната равенка на состојбата:

$$f(v, T, P, n) = 0 \quad (1.11)$$

Бидејќи равенката (1.11) потполно го опишува системот (равенка на состојбата), од неа може да се определи која било големина во зависност од останатите големини на системот. На пример, температурата T е еднозначно определена за дадена големина на V , P и n . Ако T , P и n ги усвоиме за независни променливи, тогаш волуменот V може да се изрази со:

$$v = v(T, P, n) \quad (1.12)$$

Да ја диференцираме равенката (1.12) како полн диференцијал:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial v}{\partial n} \right)_{T, P} dn \quad (1.13)$$

Парцијалниот диференцијален количник $\left(\frac{\partial v}{\partial n} \right)_{T, P}$ за чиста супстанција може едноставно да се искаже со односот $\frac{V}{n}$, кој не претставува ништо друго туку моларен волумен V на супстанцијата. На тој начин, екстензивната големина V ја преведовме во интензивна големина V . Моларниот волумен V се вика уште и специфичен волумен. За разлика од масата на супстанцијата, која е независна од притисокот и температурата, моларниот волумен зависи од нив. Со воведување на моларниот волумен V равенката (1.11) го добива следниот облик:

$$f(V, T, P) = 0 \quad (1.14)$$

Равенка на состојба на идеален гас

Меѓусебната зависност на P , T , и V за идеален гас е дадена со законите на Геј-Лисак (Joseph Louis Gay-Lussac) и Бојл-Мариот (Robert Boyle и Edme Mariotte):

$$\left(\frac{V}{T}\right)_P = c_1 \quad (\text{Геј-Лисак}) \quad (1.15)$$

$$(P \cdot V)_T = c_2 \quad (\text{Бојл-Мариот}) \quad (1.16)$$

Во равенките (1.15) и (1.16) c_1 и c_2 претставуваат константи. Да ја запишеме равенката (1.15) во следниот облик:

$$\frac{V}{T} = c_1 \quad (1.17)$$

По логаритмирање на равенката (1.17) се добива:

$$\ln V - \ln T = \ln c_1 \quad (1.18)$$

По диференцирање на равенката (1.18) се добива:

$$d \ln V - d \ln T = 0$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dV}{dT} = \frac{V}{T} \quad (1.19)$$

Левата страна на равенката (1.19) при константен притисок може да се изрази преку диференцијалниот количник $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, т.е.:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} \quad (1.20)$$

Сега, да ја логаритмираме, а потоа и да ја диференцираме равенката (1.16):

$$P \cdot V = c_2$$

$$\ln P + \ln V = \ln c_2$$

$$d \ln P + d \ln V = 0$$

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P}$$

$$\frac{dV}{dP} = -\frac{V}{P} \quad (1.21)$$

Левата страна на равенката (1.21) за константна температура може да се прикаже со диференцијалниот количник $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P} \quad (1.22)$$

За еден мол идеален гас ($n = 1; dn = 0; v = V$) равенката (1.13) добива облик:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot dP \quad (1.23)$$

Со замена на диференцијалните количници од равенките (1.20) и (1.22) во равенката (1.4.9) се добива:

$$dV = \frac{V}{T} dT - \frac{V}{P} dP \quad / \quad \frac{1}{V}$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

$$d \ln V + d \ln P - d \ln T = 0 \quad (1.24)$$

Со интеграција на равенката (1.24) како неопределен интеграл, и понатамошно антилогаритмирање се добива:

$$\ln V + \ln P - \ln T = c$$

$$P \cdot V = T \cdot e^C \quad (1.25)$$

Во равенката (1.25) константата e^C се заменува со симболот R и претставува универална гасна константа:

$$P \cdot V = R \cdot T \quad (1.26)$$

Равенката (1.26) потполно ја опишува состојбата на еден мол идеален гас. За n мола идеален гас од односот $v = n \cdot V$, следува:

$$P \cdot v = n \cdot R \cdot T \quad (1.27)$$

Вредноста на константата R може да се определи од законот на Авогадро: 1 mol идеален гас при 273,15 K и притисок од $1,01325 \cdot 10^5$ Pa, зазема волумен од $22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Од равенката (1.26) следува:

$$R = \frac{P \cdot V}{T} \quad (1.28)$$

Да се потсетиме:

Сила (F) претставува производ од масата на телото (m) и Земјиното забрзување (g):

$$F = m \cdot g$$

Притисок (P) претставува дејство на сила (F) врз површина (S):

$$P = \frac{F}{S}$$

Производот $P \cdot V$ има димензија на енергија (работа или топлина):

$$P \cdot V = \frac{\text{сила}}{\text{површина}} \cdot \text{волумен} = \text{сила} \cdot \text{должина(пат)} = \text{работа}$$

Според меѓународниот систем на единици SI, единица за сила е Њутн (N), за должина – метар (m), за притисок Паскал (Pa = N·m⁻²), а за енергија (работа или топлина) Џул и се означува со симбол J. Со замена на притисок $P = 1,01325 \cdot 10^5$ Pa, температура $T = 273,15$ K и

моларен волумен на идеален гас за овие услови $V = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ во равенката (1.26) за R се добива:

$$R = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,414 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,3144 \left[\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 8,3144 \left[\frac{\text{N} \cdot \text{m}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}} \right] = \\ = 8,3144 \left[\frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right].$$

Со релацијата $\text{N} \cdot \text{m} \hat{=} 1 \text{ J}$, од горната равенка следува дека $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Равенката (1.27) ја опишува и состојбата на реалните гасови, само во гранични услови, кога овие се приближуваат кон состојбата на идеален гас, т.е. кога притисокот се приближува кон 0, а температурата кон високи вредности. Кај металуршките (пирометалуршките) процеси кои се одвиваат при повисоки температури и нормален (атмосферски) притисок од околу 1 bar $\hat{=} 0,1 \text{ MPa}$, состојбата на реалните гасови со доволна точност може да се опише со равенката (1.4.13).

ПРИМЕРИ

1.7. Да се докаже дека P , T и V во равенката (1.26) се функции на состојбата.

Решение:

а) $P = P(T, V)$ или $P \cdot V = R \cdot T$

$$P = \frac{R \cdot T}{V}$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \cdot dV$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}; \quad \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]_T = -\frac{R}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{R \cdot T}{V^2}; \quad \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]_V = -\frac{R}{V^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

$$-\frac{R}{V^2} = -\frac{R}{V^2}$$

б) $T = T(P, V)$ или $T = \frac{P \cdot V}{R}$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \cdot dV$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{R}; \quad \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\right]_P = \frac{1}{R}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{P}{R}; \quad \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\right]_V = \frac{1}{R}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V\right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\right]_V$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R}$$

в) $V = V(T, P)$ или $V = \frac{R \cdot T}{P}$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \cdot dP$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}; \quad \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_T = -\frac{R}{P^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{R \cdot T}{P^2}; \quad \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]_P = -\frac{R}{P^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]_P$$

$$-\frac{R}{P^2} = -\frac{R}{P^2}$$

1.8. Воздух зафаќа простор од 1 dm^3 на температура од $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и притисок од 1 atm . Колкав притисок е потребен за да се компресира овој воздух до 100 cm^3 ?

Решение:

Во согласност со Бојл-Мариотовиот закон:

$$(P \cdot v)_T = \text{const.},$$

производот на волуменот и притисокот на идеален гас при константна температура е еднаков на константна вредност. Тоа значи дека при промена на волуменот се менува и притисокот, но нивниот производ е секогаш еднаков. Така, при компресија на гасот, со промена на волуменот се менува и притисокот, но нивниот производ останува ист. Ова математички може да се запише на следниот начин:

$$P_1 \cdot v_1 = P_2 \cdot v_2 \quad (1)$$

$$P_2 = \frac{P_1 \cdot v_1}{v_2} = \frac{1 \cdot 1}{0,1} = 10 \text{ atm.}$$

Потсетување:

$$1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3 \text{ или } 100 \text{ cm}^3 = 0,1 \text{ dm}^3.$$

Бидејќи и во броителот и во именителот имаме волумен, не е важно во која единица ќе го изразиме, бидејќи единиците ќе се скратат. Во примеров волуменот го изразивме во dm^3 .

До истото решение може да се дојде и ако тргнеме од равенката за состојба на идеален гас пред и по компресија на гасот:

$$P_1 \cdot v_1 = n_1 \cdot R \cdot T_1 \quad (2)$$

$$P_2 \cdot v_2 = n_2 \cdot R \cdot T_2 \quad (3)$$

Ако ги поделиме двете равенки, ќе добиеме:

$$\frac{P_1 \cdot v_1}{P_2 \cdot v_2} = \frac{n_1 \cdot R \cdot T_1}{n_2 \cdot R \cdot T_2} \quad (4)$$

При промената на состојбата на гасот (компресија) неговото количество останува исто, а, исто така, и температурата не се менува, т.е.:

$$n_1 = n_2 = n$$

$$T_1 = T_2 = T$$

Ако ги замениме овие услови во претходното равенство (4), ќе се добие:

$$\frac{P_1 \cdot v_1}{P_2 \cdot v_2} = \frac{n \cdot R \cdot T}{n \cdot R \cdot T}, \text{ т.е. } \frac{P_1 \cdot v_1}{P_2 \cdot v_2} = 1, \text{ или:}$$

$$P_1 \cdot v_1 = P_2 \cdot v_2$$

Значи, го добивме повторно равенството (1) и од него на ист начин го пресметуваме P_2 .

1.9. До која температура мора да се излади 1 dm³ идеален гас од собна температура, за да се намали неговиот волумен до 100 cm³?

Решение:

Во согласност со Геј-Лисаковиот закон:

$$\left(\frac{V}{T}\right)_P = const.,$$

односот на волуменот и температурата на идеален гас при константен притисок е еднаков на константна вредност. Тоа значи дека при промена на волуменот се менува и температурата, но нивниот однос е еднаков. Така, при компресија на гасот, со промена на волуменот се менува (намалува) и температурата, но нивниот однос останува ист. Ова математички може да се запише на следниот начин:

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2} \quad (1)$$

$$T_2 = \frac{T_1 \cdot v_2}{v_1} = \frac{298 \cdot 0,1}{1} = 29,8 \approx 30 \text{ K}$$

Во претходниот пример беше прикажана претворбата на волуменот од cm^3 во dm^3 . За собна температура обично ја сметаме температурата од 25°C , односно 298 K.

Слично како и во претходниот пример, до истото решение може да се дојде и ако тргнеме од равенката за состојба на идеален гас пред и по компресија на гасот:

$$P_1 \cdot v_1 = n_1 \cdot R \cdot T_1 \quad (2)$$

$$P_2 \cdot v_2 = n_2 \cdot R \cdot T_2 \quad (3)$$

Ако ги поделиме двете равенки, ќе добиеме:

$$\frac{P_1 \cdot v_1}{P_2 \cdot v_2} = \frac{n_1 \cdot R \cdot T_1}{n_2 \cdot R \cdot T_2} \quad (4)$$

При промената на состојбата на гасот (компресија) неговото количество останува исто, а, исто така, и притисокот не се менува, т.е.:

$$n_1 = n_2 = n$$

$$P_1 = P_2 = P$$

Ако ги замениме овие два услова во претходното равенство (4), ќе се добие:

$$\frac{P \cdot v_1}{P \cdot v_2} = \frac{n \cdot R \cdot T_1}{n \cdot R \cdot T_2}, \text{ или:}$$

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2}$$

Значи, го добивме повторно равенството (1) и од него на ист начин ја пресметуваме T_2 .

1.10. Да се пресмета притисокот на 255 mg Ne, кој зафаќа волумен од 3 dm³ на температура од 122 K, под претпоставка дека неонот се однесува како идеален гас.

Решение:

За да го пресметаме притисокот, поаѓаме од равенката за состојба на идеален гас:

$$P \cdot v = n \cdot R \cdot T$$

Од параметрите присутни во равенката не е познат притисокот, а позната е температурата (122 K), волуменот (3 dm³ или 3·10⁻³ m³), универзалната гасна константа (8,3144 J·mol⁻¹·K⁻¹), а количеството супстанција во молови го пресметуваме преку масата и атомската маса на неонот:

$$n = \frac{m}{A_{Ne}} = \frac{255 \cdot 10^{-3}}{20.18} = 0,013 \text{ mol}$$

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{v} = \frac{0,013 \cdot 8,3144 \cdot 122}{3 \cdot 10^{-3}} = 4395,5 \text{ Pa}$$

1.11. Дали 131 g ксенон во сад од 1 dm³ има притисок од 20 atm. на температура од 25 °C, ако се однесува како идеален гас. Ако нема, колкав притисок има ксенонот при наведените услови?

Решение:

За да провериме дали во садот има притисок од 20 atm., во равенката за идеален гас левата и десната страна треба да бидат еднакви.

Поглавје 1 Опишување термодинамички системи

Притисокот треба да го изразиме во Pa, волуменот во m^3 , а температурата во K.

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} \quad 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 \quad 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$$

$$P \cdot v = 20 \cdot 101325 \cdot 10^{-3} = 2026,5 \text{ J}$$

Да пресметаме колку мола има во 131 g ксенон, знаејќи дека атомската маса на ксенонот е $131 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$n = \frac{m}{A_{\text{Xe}}} = \frac{131}{131} = 1 \text{ mol}$$

$$n \cdot R \cdot T = 1 \cdot 8,3144 \cdot 298 = 2477,7 \text{ J} \quad 2026,5 \neq 2477,7$$

Значи, во садот нема притисок од 20 atm. Колкав притисок има во садот може да пресметаме со помош на равенката за идеален гас:

$$P \cdot v = n \cdot R \cdot T$$

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{v} = \frac{1 \cdot 8,3144 \cdot 298}{10^{-3}} = 2477691,2 \text{ Pa}$$

$$P = \frac{2477691,2}{101325} \approx 24 \text{ atm.}$$



Жозеф Луј Геј-Лисак

(Joseph Louis Gay-Lussac)

1778 –1850

Француски хемичар и физичар. Познат е по законот за гасовите, како и по својата работа на смеси на алкохол и вода, поради што Геј-Лисаковиот степен се користи за мерење на јачината на алкохолот во алкохолните пијалаци во многу земји.

Поглавје 2

Термодинамички принципи

Содржина:

- ✓ Нулти принцип
- ✓ Прв принцип
- ✓ Термички равенки на состојба
- ✓ Заемна врска помеѓу моларните топлотни капацитети
- ✓ Реверзибилни и иреверзибилни процеси
- ✓ Термохемија
- ✓ Стандардна состојба
- ✓ Хемиски реакции
- ✓ Термохемиски закони
- ✓ Енталпија на јонски реакции во водени раствори
- ✓ Температурна зависност на реакционата енергија и енталпија
- ✓ Процеси на фазна претворба
- ✓ Топлотен биланс на металуршките процеси
- ✓ Втор принцип
- ✓ Ентропија
- ✓ Ентропија како функција на состојба
- ✓ Термодинамички потенцијали
- ✓ Хемиски потенцијал
- ✓ Максвелови релации
- ✓ Трет принцип

Нулти принцип

Овој принцип може да се дефинира на следниот начин: „Доколку две тела се наоѓаат во термичка рамнотежа со некое трето тело, тогаш и тие меѓусебно се наоѓаат во термичка рамнотежа“. Со други зборови, ако телото A се наоѓа во термичка рамнотежа со телото C ,

следува дека $T_A = T_C$. Ако понатаму, и телото B се наоѓа во термичка рамнотежа со телото C , т.е. $T_B = T_C$, од Нултиот принцип на термодинамиката следува дека телото A се наоѓа во термичка рамнотежа со телото B ($T_A = T_B$). Заедничко својство на телата A , B и C кога се наоѓаат во термичка рамнотежа е нивната температура: $T_A = T_B = T_C$. Веднаш може да заклучиме дека температурата е својство на системот, бидејќи не зависи од патот по кој таа е постигната. На термодинамичката температурна скала еден степен (Келвинов) претставува 273,15-ти дел од темодинамичката температура на тројната точка на водата (рамнотежа мраз–течна вода–пара).

Прв принцип

Првиот принцип на термодинамиката претставува математички израз на законот за одржување на енергијата, кога е применет на некој термодинамички систем. Според овој принцип, *„топлината и работата што некој систем ги разменува со околината претставуваат облици на пренос на енергија кои помеѓу себе се еквивалентни.“* Така, на пример, ако во редица системи се одигруваат кружни термодинамички процеси (процеси при кои системот по низа промени се враќа во првобитната положба) и направиме биланс на топлината и работата за секој процес поодделно, би констатирале дека:

$$\frac{\sum q_1}{\sum w_1} = \frac{\sum q_2}{\sum w_2} = \dots = \frac{\sum q_k}{\sum w_k} = \text{const.} \quad (2.1)$$

Во равенката (2.1) со $\sum q_i$ е претставена алгебарската сума на топлината на сите процеси во i -тиот систем ($i = 1, 2, \dots, k$), а со $\sum w_i$ алгебарската сума на сите работи во i -тиот систем извршени против надворешните сили кои дејствуваат врз него (притисок, електромоторна сила и др.). Со const. е означен механичкиот еквивалент на топлината, чија бројна вредност зависи од димензиите со кои q и w се искажани во равенката (2.1). Очигледно е дека ако q и w ги прикажеме во еднаква димензија, тогаш $\text{const.} = 1$. Според тоа, равенката (2.1) ја искажува еквивалентноста на топлината и работата. Во термодинамиката топлината и работата обично се искажуваат во Џули (J). Нека со Q ја означиме сумата $\sum q_i$, а со W сумата $\sum w_i$ и ги замениме во равенката (2.1):

$$\frac{q}{w} = 1$$

$$q = w$$

$$q - w = 0 \quad (2.2)$$

Од равенката (2.2) се гледа дека не постои кружен процес во кој некој затворен систем би произвел ново количество енергија. Оваа формулација е позната како „невозможност на постојано движење“ („перпетуум мобиле“ од прв ред). Се вели од прв ред, бидејќи се мисли на Првиот принцип на термодинамиката.

За некружни процеси, т.е. за процеси кои при промената на термодинамичките големини го поместува системот од една рамнотежна состојба во друга не важи повеќе еднаквоста на q и w , односно $q \neq w$. Независно од патот по кој настанала промената на состојбата на системот, разликата помеѓу q и w е константна, а оваа разлика претставува својство на системот и е наречена **внатрешна енергија**, u . По договор, кога системот прима топлина од околината за q важи знакот плус (+), а кога системот во текот на процесот оддава топлина на околината за q важи знакот минус (-). Ако системот прима топлина од околината и притоа врши работа против некои надворешни сили кои дејствуваат над него, тогаш за работата w важи знакот минус (-). Обратно, кога од околината се врши работа над системот, тогаш за w важи знакот плус (+).

Сега, Првиот принцип на термодинамиката може да се формулира со равенката:

$$u_2 - u_1 = q + w, \quad (2.3)$$

односно промената на внатрешната енергија е:

$$\Delta u = q + w \quad (2.4)$$

Со други зборови, промената на внатрешната енергија на системот претставува сума од топлината и работата. Треба да се истакне дека во каков било процес, q и w во равенката (2.3) имаат спротивен предзнак, па нивната сума во равенките (2.3) и (2.4) претставува разлика. Имено,

во согласност со договорот за предзнакот на q и w , ако системот прима топлина од околината ($+q$), а притоа врши работа против дејството на надворешните сили кои дејствуваат врз него ($-w$), тогаш равенката (2.3) добива облик:

$$u_2 - u_1 = (+q) + (-w) = q - w$$

Во обратен случај имаме:

$$u_2 - u_1 = (-q) + (+w) = -q + w$$

Законот за одржување на енергијата применет воопшто за каква било интеракција помеѓу системот и околината се формулира со равенката:

$$\Delta E_{\text{систем}} = -\Delta E_{\text{околина}} \quad (2.5)$$

или со други зборови, енергијата на системот и околината е константна, односно промената на енергијата на системот е еднаква (но со обратен предзнак) на промената на енергијата на околината.

Апсолутната големина на внатрешната енергија (u) е непозната, бидејќи не е возможно системот да се доведе во состојба на некое нулто енергетско ниво (состојба во која системот не поседува енергија) во однос на кое би се определила вредноста за која било друга состојба (друго енергетско ниво). Меѓутоа, ова не претставува никаква тешкотија за да се определи промената на внатрешната енергија помеѓу две рамнотежни состојби (Δu). По потреба, вредноста на помената Δu може да се определи на тој начин што за некоја состојба на системот вредноста на внатрешната енергија условно ќе ја означиме со нула. Во општ случај, енергијата на системот е функција од неговата состојба и се состои од три дела:

1. кинетичка енергија (E_k) на движење на системот во целост,
2. потенцијална енергија (E_p) условена од положбата на системот во какво било надворешно поле (услови при кои термодинамичката состојба на системот не се менува при промена во тоа поле), и
3. внатрешна енергија (u).

Обично во хемиската термодинамика се работи за „неподвижен систем“, односно систем кај кој промената на кинетичката и потенцијалната енергија е нула. Вака дефиниран систем се нарекува „**термодинамички систем**“, а неговата енергија е еднаква на внатрешната енергија. Последната претставува збир на кинетичката енергија на молекуларното движење (транслаторна и ротациона енергија), меѓумолекуларната енергија (енергија на заемно привлекување и одбивање на честичките од кои се состои системот), енергијата во јадрото на атомите итн.

За разлика од внатрешната енергија, топлината и работата не се функции на состојбата на системот, бидејќи тие претставуваат само разни облици на пренос на енергија, па се третираат како процеси, односно начини на пренос на енергија, а не состојби. Ова станува јасно од следниот пример: нека во некој систем доведеме топлина q од околината. Ако системот до воспоставување на новата рамнотежа извршил работа против дејството на надворешните сили кои дејствуваат врз него од околината, тогаш Δu може да го изразиме со равенката (2.4):

$$\Delta u = (+q) + (-w) = q - w \quad (2.6)$$

Од оваа равенка се гледа дека промената на внатрешната енергија на системот е последица на пренос на енергија од околината кон системот, а овој пренос може да се оствари само на два начина: преку топлина и работа. Според тоа, аналогијата помеѓу топлината и работата која произлегува од Првиот принцип на термодинамиката се состои во тоа што топлината и работата претставуваат форми (начини) на пренос на енергија. Меѓутоа, Првиот принцип на термодинамиката не кажува ништо за можноста за преобразба на топлина во работа и обратно. Оваа можност ја искажува Вториот принцип на термодинамиката.

За бесконечно мала (инфинитезимална) промена на состојбата на системот, од равенката (2.6) следува:

$$\delta q = du + \delta w = du + P \cdot dv + \delta w' \quad (2.7)$$

во која δu претставува збир од сите елементарни работи. Во општ случај, δw е збир од т.н. волуменска работа ($P \cdot dv$) која системот ја врши при совладување на надворешниот притисок (притисокот кој владее во околината, односно притисокот кој дејствува врз системот) и работата $\delta w'$ против електрични, магнетни и други сили (корисна работа). Ако

врз системот дејствува само надворешниот притисок како единствена сила против која системот врши работа $\delta w' = 0$, равенката (2.7) преоѓа во облик:

$$\delta q = du + P \cdot dv \quad (2.8)$$

Во равенката (2.2.8) со P е означен притисокот само за реверзибилен процес, односно процес кај кој патот на одвивање е точно дефиниран, па извршената работа е функција само од разликата помеѓу v_1 и v_2 . Додека du претставува промена на внатрешната енергија (полн диференцијал), δq и δv претставуваат бесконечно мали количества q и w . Помеѓу нив, од една страна, и термодинамичките големини на состојбата, од друга страна, не постои никаква функционална зависност. Така, на пример, додека $u = u(v, T)$, за q не постои функција $q = q(v, T)$. Доколку надворешниот притисок не е еднаков со притисокот во системот ($P_{\text{околина}} \neq P_{\text{систем}}$), тогаш при ширење системот ќе изврши работа $\delta w < P_{\text{систем}} \cdot dv$ (иреверзибилен процес). За бесконечен изобарен процес равенката (2.8) во интегрирана форма добива облик:

$$q_p = \Delta u_p + P \cdot (v_2 - v_1) \quad (2.9)$$

Бидејќи u , P и v се функции на состојбата, при $P = \text{const.}$, равенката (2.8) може да се трансформира во:

$$\delta q_p = d(u + P \cdot v) \quad (2.10)$$

Бидејќи десната страна на равенката (2.10) претставува диференцијал од u , P и v , тогаш и левата страна (δq_p) претставува полн диференцијал од некоја функција на состојбата на системот, која се нарекува **енталпија, h** :

$$h \equiv u + P \cdot v \quad (2.11)$$

Од равенките (2.10) и (2.11), за конечна промена на системот при $P = \text{const.}$, следува:

$$\delta q_p = dh_p \quad (2.12)$$

Понатаму, од равенките (2.2.11) и (2.2.12), следува:

$$h_2 - h_1 = (u_2 + P_2 \cdot v_2) - (u_1 + P_1 \cdot v_1) \quad (2.13)$$

За $P = const.$, т.е. ($P_1 = P_2$), од равенката (2.13), имаме:

$$\Delta h = \Delta u + P \cdot \Delta v \quad (2.14)$$

Равенката (2.14) има голема примена во металургијата, бидејќи мноштво металуршки процеси се одвиваат при константен притисок, најчесто атмосферски притисок од околу 1 bar. Како пример може да се наведат хетерогените процеси, како што се разлагањето (дисоцијацијата) на металните оксиди, разлагањето на карбонати, хлориди, понатаму, образувањето мешани фази (легури), процесите на растворање или таложење од раствори итн. Бидејќи апсолутната вредност за внатрешната енергија u не може да се определи, од равенката (2.11) не може да се определи ни апсолутната вредност на енталпијата h .

Термички равенки на состојба

Да ги искажеме внатрешната енергија и енталпијата од другите функции на состојбата:

$$u = u(T, v, n) \quad (2.15)$$

$$h = h(T, P, n) \quad (2.16)$$

Бидејќи u и h се функции на состојбата на системот, за количество систем од n мола при $n = const.$ ($dn = 0$), по диференцирање на равенките (2.15) и (2.16) како полн диференцијал, се добива:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (2.17)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.18)$$

Од последните две равенки непосредно се гледа температурната зависност на внатрешната енергија при константен волумен (системот не врши работа при промена на температурата) и температурната зависност на енталпијата при константен притисок. Според тоа, за $v = const.$ ($dv = 0$) и $P = const.$ ($dP = 0$), од равенките (2.17) и (2.18), се добива:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{dq_V}{dT} = c_V = n \cdot C_V \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = \frac{dq_P}{dT} = c_P = n \cdot C_P \quad (2.20)$$

Ако двете страни на равенките (2.19) и (2.20) се поделат со количество n на системот, се добива моларниот тоplotен капацитет при константен волумен C_V :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (2.21)$$

односно моларниот тоplotен капацитет при константен притисок C_P :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (2.22)$$

каде што U и H се внатрешната енергија и енталпија на 1 mol супстанција.

Заемна врска помеѓу моларните тоplotни капацитети

При изохорни процеси ($v = \text{const.}$) целокупната топлина доведена во системот се искажува преку покачување на неговата температура, додека при изобарен процес ($P = \text{const.}$) покачувањето на температурата е намалено за оној износ што на системот при константен притисок му дозволува да експандира (да се шири), односно да врши волуменска работа. Според тоа, за идеални гасови важи равенката:

$$C_P - C_V = P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.23)$$

За 1 mol идеален гас равенката на состојба гласеше $P \cdot V = R \cdot T$ или $V = \frac{R \cdot T}{P}$. Со диференцирање на V по T при $P = \text{const.}$ се добива:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \quad (2.24)$$

Со замена на равенката (2.24) во равенката (2.23) се добива:

$$C_P - C_V = R \quad (2.25)$$

C_P и C_V се интензивни големини и претставуваат количество топлина која е потребна да се доведе на 1 mol супстанција при $P = const.$ (C_P) и $V = const.$ (C_V), за нејзината температура да се покачи за 1 температурен степен. Обично се дава во димензија [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]. Температурната зависност на C_P за голем број супстанции застапени во металуршките процеси е дадена со емпириски равенки во облик:

$$C_P = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} \quad (2.26)$$

$$C_P = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2 \quad (2.27)$$

$$C_P = a + b \cdot T + e \cdot T^2 \quad (2.28)$$

$$C_P = a + b \cdot T + d \cdot T^{-\frac{1}{2}} \quad (2.29)$$

Во равенките од (2.26) до (2.29) a , b , c , d и e се емпириски коефициенти кои се определуваат експериментално и обично важат за температури повисоки од собната ($T \geq 298 \text{ K}$).

ПРИМЕРИ

2.1. Користејќи ја равенката (2.8) и функцијата $u = u(T, v)$ докажи дека δq не е полн диференцијал.

Решение:

$$\delta q = du + Pdv \quad (2.8)$$

Со диференцирање на $u = u(T, v)$ како полн диференцијал се добива равенката (2.17):

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad (2.17)$$

Со замена на du од равенката (2.17) во равенката (2.8) се добива:

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + Pdv$$

$$\delta q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right] dv$$

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right]$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \neq \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v.$$

Според последното равенство, δq не е полн диференцијал. Меѓутоа, условот за полн диференцијал би бил исполнет ако $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = 0$. Но, од равенката $P \cdot V = R \cdot T$ следува:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V} \neq 0.$$

Според тоа, δq не може да биде полн диференцијал, односно δq не е функција на состојбата.

2.2. Во термостат А се наоѓа сад со вода со количество $n_A = 6 \text{ mol}$ при $T_A = 300 \text{ K}$, а во термостат В вода со количество $n_B = 4 \text{ mol}$ при $T_B = 350 \text{ K}$. Во двата термостата владее ист и константен притисок. Водата од термостатите А и В била помешана во некој термостат С, при истиот притисок ($P_A = P_B = P_C$). Да се пресмета температурата на водата во термостатот С, ако се занемарат топлотните загуби во околината, настанати при процесот на мешање. $C_{p(\text{H}_2\text{O})} = 75,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Решение:

Равенката (2.20) во интегриран облик гласи:

$$q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2.20')$$

Во равенката (2.20') со q_p е означена топлината која е потребна да се доведе на n мола супстанција (чиј моларен топлотен капацитет при константен притисок е C_p) за да се промени нејзината температура од T_1 до T_2 . Бидејќи $T_A \neq T_B$, при процесот на мешање во садот С ќе отпочне процес на термичко урамнотежување, кој ќе заврши при некоја температура T_C , за која важи $T_A < T_C < T_B$.

Со други зборови, потопло тело во допир со поладно тело разменува топлина, односно потоплото тело оддава топлина на поладното тело сè додека настапи термичка рамнотежа помеѓу двете тела $T_{\text{тело 1}} = T_{\text{тело 2}}$. Топлината што n_B мола ја оддаваат на n_A мола, при опаѓање на температурата од T_B до T_C , ќе биде еднаква на топлината што n_A мола ја примаат при покачување на температурата од T_A до T_C :

$$q_A = n_A \int_{T_A}^{T_C} C_p dT \quad (1)$$

$$q_B = n_B \int_{T_B}^{T_C} C_p dT \quad (2)$$

$$q_A + q_B = 0. \quad (3)$$

Да ги решиме определените интеграли (1) и (2).

$$q_A = n_A \int_{T_A}^{T_C} C_p dT = n_A C_p (T_C - T_A) \quad (4)$$

$$q_B = n_B \int_{T_B}^{T_C} C_p dT = n_B C_p (T_C - T_B) \quad (5)$$

Ако новодобиените равенства (4) и (5) ги замениме во равенството 3, се добива:

$$n_A C_p (T_C - T_A) + n_B C_p (T_C - T_B) = 0 \quad / \quad \frac{1}{C_p}$$

$$n_A (T_C - T_A) + n_B (T_C - T_B) = n_A T_C - n_A T_A + n_B T_C - n_B T_B = 0$$

$$(n_A + n_B) T_C - (n_A T_A + n_B T_B) = 0$$

$$T_C = \frac{(n_A T_A + n_B T_B)}{(n_A + n_B)} = \frac{6 \cdot 300 + 4 \cdot 350}{6 + 4} = 320 \text{ K.}$$

Забелешка:

Овој пример претставува идеализиран модел на процесот, бидејќи испарувањето на водата и топлотните загуби во околината се занемарени.

2.3. Температурната зависност на моларниот топлотен капацитет за магнезиум е дадена со равенката:

$$C_{P(\text{Mg})} = 22,3 + 10,25 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,431 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Да се пресмета средната вредност на $C_{P(\text{Mg})}$ во температурниот интервал $298 \leq T \text{ (K)} \leq 420$.

Решение:

Во согласност со равенството (2.20') од претходниот пример, средниот топлотен капацитет во даден температурен интервал може да го прикажеме како:

$$\overline{c_p} = \frac{q_p}{\Delta T} \quad \text{или} \quad \overline{c_p} = \frac{n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{\Delta T} .$$

За 1 mol супстанција:

$$\overline{C_p} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{\Delta T}$$

Во согласност со горното равенство, средната вредност на моларниот тоplotен капацитет ($\overline{C_p}$) во температурниот интервал од 298 до 420 K, е дадена како:

$$\overline{C_p} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p dT}{(T_2 - T_1)}$$

$$\overline{C_p} = \frac{\int_{298}^{420} (22,3 + 10,25 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,431 \cdot 10^{-5} \cdot T^2) \cdot dT}{(420 - 298)}$$

$$\overline{C_p} = 25,64 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Забелешка:

Оваа вредност за $\overline{C_p}$ важи само за температурниот интервал за кој е пресметана, односно $298 \leq T \text{ (K)} \leq 420$.

2.4. Алуминиумска жица со маса 34,56 g загреана на 880 K, вронета е во некој термостат во кој се наоѓале 0,27 dm³ вода при 300 K. Да се пресмета температурата до која се загреала водата по достигнување на термичка рамнотежа ($T = const.$) во термостатот, ако притоа се занемари испарувањето на водата.

Литературни податоци:

$$C_{P(\text{Al-s})} = 20,67 + 12,38 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{]}$$

$$A_{\text{Al}} = 27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{P(\text{H}_2\text{O-l})} = 75,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$1 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{O} \approx 1000 \text{ g}; M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Решение:

Од Првиот принцип на термодинамиката следува:

$$q_{\text{H}_2\text{O}} + q_{\text{Al}} = 0$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} \int_{300}^T C_{P(\text{H}_2\text{O-l})} \cdot dT + n_{\text{Al}} \int_{880}^T C_{P(\text{Al-s})} \cdot dT = 0$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,27 \cdot 1000}{18} = 15 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$n_{\text{Al}} = \frac{34,56}{27} = 1,28 \text{ mol Al}$$

$$15 \cdot 75,31 \cdot (T - 300) + 1,28 \cdot \left[20,67 \cdot (T - 880) + \frac{12,38 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (T^2 - 880^2) \right] = 0$$

$$T^2 + 1,459142 \cdot 10^5 \cdot T - 4,6485437 \cdot 10^7 = 0$$

$$T = \frac{-1,459142 \cdot 10^5 \cdot T - \sqrt{2,1290963 \cdot 10^{10} + 1,8594175 \cdot 10^8}}{2}$$

$$T = 317,9 \text{ K} \approx 318 \text{ K}$$

2.5. При загревање на 3 mol кислород при константен притисок од 3,25 atm., температурата се зголемила од 260 до 285 K. Моларниот топлотен капацитет на кислородот при константен притисок изнесува 29,4

$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Да се пресмета: а) разменетата топлина при загревањето на кислородот; б) моларната енталпија на загревање; в) внатрешната енергија и г) промената на волуменот.

Решение:

а)

Во согласност со равенката (2.20'), топлината разменета при загревање на константен притисок q_p , односно промената на енталпијата Δh е:

$$q_p = \Delta h = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT = n \cdot C_p \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta h = 3 \cdot 29,4 \cdot (285 - 260) = 3 \cdot 29,4 \cdot 25$$

$$\Delta h = 2205 \text{ J}$$

б)

Вкупната разменета топлина при константен притисок (енталпија) е еднаква на топлината разменета за 1 mol супстанција (моларна енталпија) помножена со вкупното количество супстанција (број на молови):

$$\Delta h = n \cdot \Delta H$$

$$\Delta H = \frac{\Delta h}{n} = \frac{2205}{3}$$

$$\Delta H = 735 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

в)

Заемната поврзаност помеѓу енталпијата и внатрешната енергија е дадена со равенството (2.14):

$$\Delta h = \Delta u + P \cdot \Delta v \text{ или:}$$

$$\Delta u = \Delta h - P \cdot \Delta v$$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Во согласност со равенката за состојба на n мола идеален гас (1.27), производот $P \cdot \Delta v$ ќе биде:

$$P \cdot \Delta v = n \cdot R \cdot \Delta T$$

Ако за $P \cdot \Delta v$ замениме во претходното равенство, се добива:

$$\Delta u = \Delta h - n \cdot R \cdot \Delta T = 2205 - 3 \cdot 8,3144 \cdot 25$$

$$\Delta u = 1581,42 \text{ J}$$

г)

Промената на волуменот може да се пресмета од претходно наведената равенка (2.2.14) за состојба на идеален гас:

$$P \cdot \Delta v = n \cdot R \cdot \Delta T \text{ или:}$$

$$\Delta v = \frac{n \cdot R \cdot \Delta T}{P} = \frac{3 \cdot 8,3144 \cdot 25}{3,25 \cdot 1,01325 \cdot 10^5}$$

$$\Delta v = 1,894 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,894 \text{ dm}^3$$

Потсетување:

$$1 \text{ atm.} = 101325 \text{ Pa} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

2.6. При загревање на 3 mol аргон при константен притисок во системот се внесува топлина од 229 J, при што температурата се зголемила за 2,55 K. Пресметај го моларниот топлотен капацитет при константен притисок C_p и при константен волумен C_v .

Решение:

При размена на топлина на даден систем со околината при константен притисок, во согласност со равенката (2.20), имаме:

$$\frac{dq_p}{dT} = n \cdot C_p$$

Ова равенство важи за бесконечно мала (инфинитезимална) размена на топлина, проследена со бесконечно мала промена на темпера-

турата. За конечна вредност на разменетата топлина, односно промена на температурата, претходното равенство може да го запишеме како:

$$\frac{\Delta q_p}{\Delta T} = n \cdot C_p \text{ или:}$$

$$C_p = \frac{\Delta q_p}{\Delta T \cdot n} = \frac{229}{2,55 \cdot 3}$$

$$C_p = 29,935 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Со равенката (2.25) беше прикажана релацијата помеѓу топлотниот капацитет при константен притисок C_p и топлотниот капацитет при константен волумен C_v :

$$C_p - C_v = R \text{ или:}$$

$$C_v = C_p - R = 29,935 - 8,3144$$

$$C_v = 21,6206 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

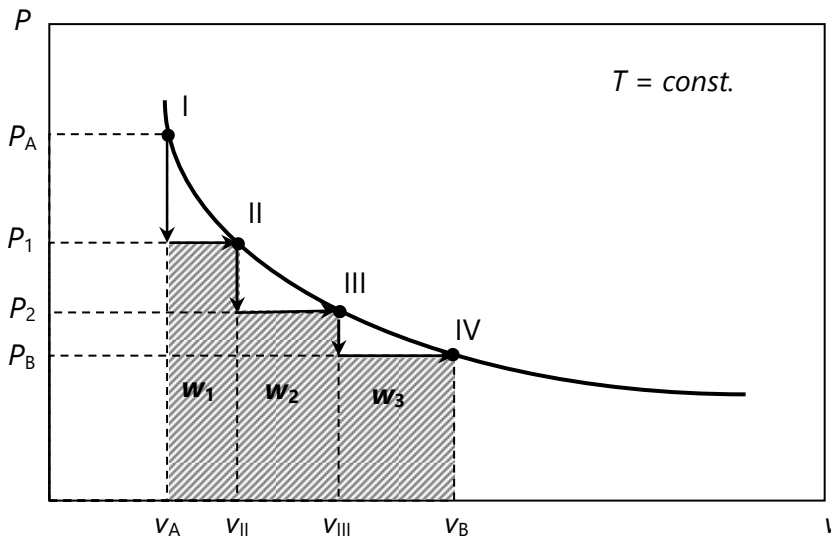
Реверзбилни и иреверзбилни процеси

Секоја промена во системот, која е последица од промената на големината на која било термодинамичка функција, се нарекува термодинамички процес. Кога на термодинамички систем кој се наоѓа во рамнотежна состојба непрекинато (постојано) вршине бесконечно мало дејство однадвор, тогаш системот постојано ќе се поместува од една во друга рамнотежна состојба. Ако притоа системот врши максимална работа (максимално можна работа), велиме дека се одвива рамнотежен процес. За вакви процеси е карактеристично спротивставувањето на системот со сила приближно еднаква на силата која од надвор дејствува врз него. Така, на пример, членот $P \cdot dv$ во равенката (2.8) може да се интегрира само ако притисокот на гасот (системот) е бесконечно малку поголем од надворешниот притисок, поради што гасот се шири (експандира) и врши работа (оддава работа на околината). Ако при таа експанзија на гасот настанала промена на волуменот од v_1 до v_2 , тогаш извршената работа е:

$$w = -\int_1^2 P \cdot dv \quad (2.30)$$

Со интеграција на равенката (2.301) се пресметува максималната работа со која гасот при експанзија при притисок бесконечно малку поголем од надворешниот, го променил волуменот од v_1 до v_2 . Ова ќе го објасниме со помош на слика 2-1.

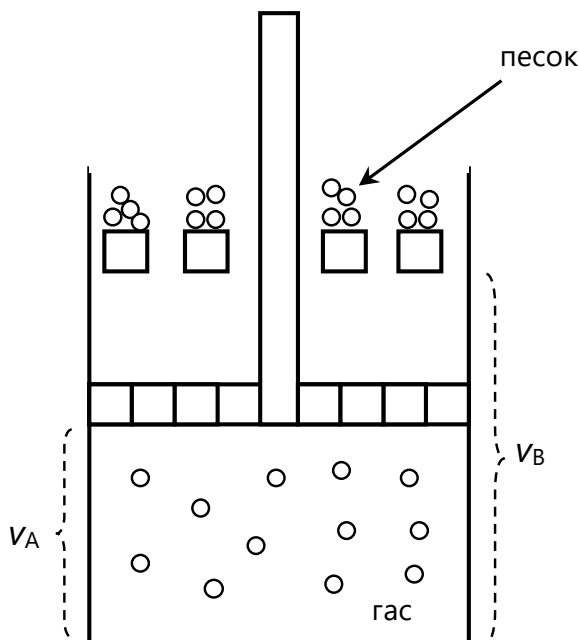
Да го набљудуваме гасот (идеален) во цилиндарот на слика 2-2. Притисокот на гасот е еднаков на надворешниот притисок што го врши песокот врз клипот. Понатаму, да го врониме цилиндарот во некој голем резервоар со вода, чија температура изнесува T , за да обезбедиме изотермни услови ($T = const.$)



Слика 2-1 P - v дијаграм на ширење (експанзија) на гасот

По воспоставување рамнотежна состојба на надворешниот и внатрешниот притисок, состојбата на гасот при температура T е дефинирана со P_A и v_A , кои претставуваат координати на точката I на слика 2-1. Ако одземеме извесно количество од песокот кој се наоѓа над клипот, надворешниот притисок ќе опадне од P_A до P_1 .

Гасот се шири (експандира) до точката II, при што извршил работа w_1 против дејството на надворешниот притисок P_1 . Штом гасот заземе волумен v_{II} , ширењето престанува, бидејќи при P_1 и v_{II} , т.е. во точката II е воспоставена рамнотежа помеѓу надворешниот и внатрешниот притисок на гасот.



Слика 2-2 Ширење на гасот во цилиндар

При ширењето на гасот, односно вршењето работа, гасот прими соодветно количество топлина од резервоарот. Бидејќи резервоарот е многу голем, температурата и во него и во гасот не се менува (останала константна). Ако сега повторно одземеме одредено количество песок, така што надворешниот притисок (притисокот кој го врши клипот над гасот во цилиндарот) опадне до P_2 , гасот повторно ќе почне да се шири сè додека повторно ја достигне рамнотежната состојба во точка III со волумен v_{III} . Притоа, извршената работа изнесува w_2 . Ако ја повториме оваа процедура, би го довеле гасот во некоја рамнотежна состојба (точка IV) при која состојбата на гасот на температура T е дефинирана со P_B и v_B , а извршената работа изнесува w_3 . Извршената работа во $P-v$ дијаграмот претставува површина еднаква на производот $P_i \cdot v_i$. Вкупната работа што гасот ја извршил при $T = const.$ (изотермен

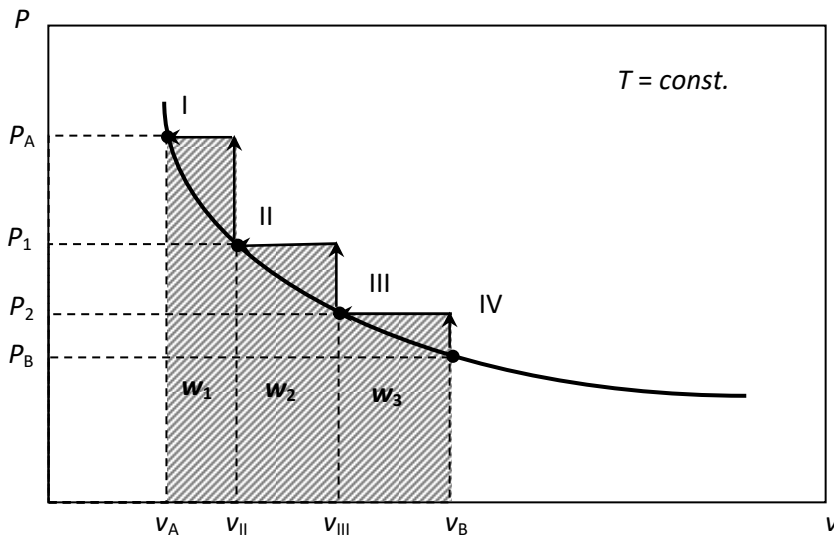
процес) и промена на состојбата од P_A, v_A до P_B, v_B , претставува сума од елементарните работи w_1, w_2 и w_3 :

$$w_{\Sigma} = w_1 + w_2 + w_3 = -P_1 \cdot (v_{II} - v_A) - P_2 \cdot (v_{III} - v_{II}) - P_B \cdot (v_B - v_{III})$$

или

$$w_{I-IV} = \sum -P_i \cdot \Delta v_i. \quad (2.31)$$

На слика 2-3 графички е прикажан обратниот процес од оној на слика 2-1, односно процес на компресија на гасот од P_B, v_B до P_A, v_A , при истата температура, $T = const.$



Слика 2-3 P - v дијаграм на компресија на гасот

Овој процес ќе го изведеме така што врз клипот ќе додадеме некое количество песок кое ќе обезбеди надворешно дејство на клипот врз гасот, што одговара на некој притисок P_2 .

Со оглед на тоа дека надворешниот притисок е поголем од притисокот на гасот, волуменот на гасот ќе почне да се намалува сè додека не дојде до точка III, т.е. до достигнување на волумен v_{III} . Бидејќи гасот (системот) прима работа од околината, тој оддава топлина на околината и тоа такво количество кое ќе обезбеди константност на температурата.

Од друга страна, бидејќи резервоарот на кој системот му ја оддава оваа топлина е многу голем, таа не е доволна да ја постигне температурата во него, а со тоа и температурата на гасот. Ако на гасот и понатаму му доведуваме работа (со додавање песок врз клипот, односно со зголемување на надворешниот притисок), можеме да го доведеме во почетната рамнотежна состојба $P_{A'}$, $v_{A'}$ при $T = const.$ (изотермна компресија).

Билансот на извршената работа од околината врз системот може да се прикаже со равенката:

$$w_{\Sigma} = w_4 + w_5 + w_6 = \sum w_i$$

односно:

$$\sum w_{(IV-I)} = P_2 \cdot (v_{III} - v_B) + P_1 \cdot (v_{II} - v_{III}) + P_A \cdot (v_A - v_{II})$$

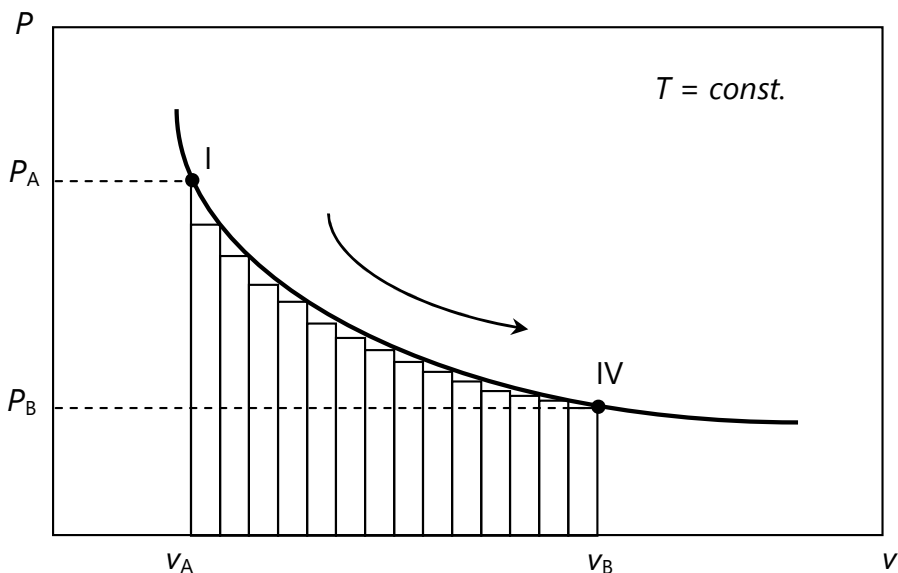
или:

$$\sum w_{(IV-I)} = \sum P_i \cdot \Delta v \quad (2.32)$$

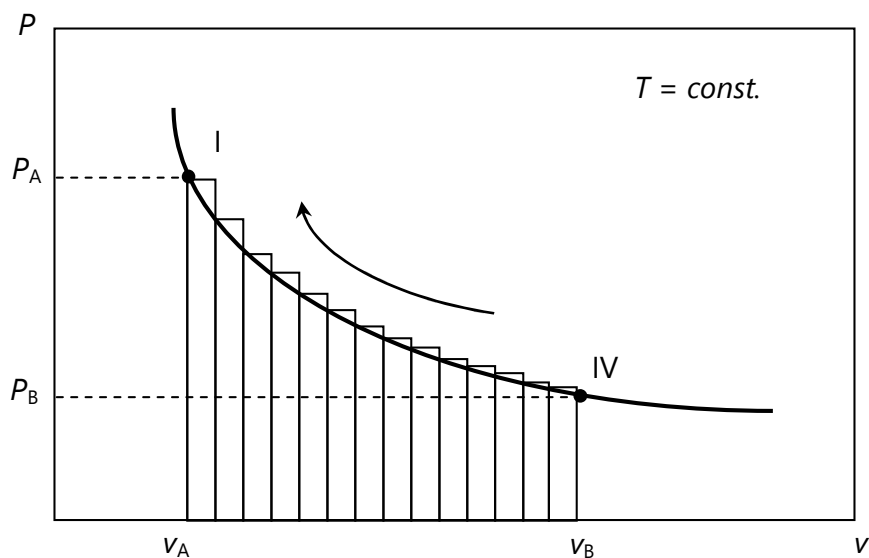
Ако ја споредиме добиената работа од системот при експанзија на гасот прикажана на слика 2-1 со исшрафираната површина и определена со равенката (2.31) и вложената работа за компресија на гасот (работа доведена на системот од околината), прикажана на слика 2-3 и определена со равенката (2.32), ќе забележиме дека при експанзија на гасот од состојба $P_{A'}$, $v_{A'}$ до P_B , v_B при $T = const.$ сме добиле помалку работа отколку што сме вложиле при компресијата, т.е. поместување на системот од состојба P_B , v_B до $P_{A'}$, $v_{A'}$.

Ако притисокот над клипот го намалуваме побавно, односно одземаме помалку песок отколку при процесот прикажан на слика 2-1, тогаш при ширење на гасот од системот може да добиеме повеќе работа при истите услови: $P_{A'}$, $v_{A'}$ поминува во состојба P_B , v_B при $T = const.$

Овој процес е прикажан на слика 2-4, а добиената работа е прикажана со исшрафираната површина. Во споредба со претходниот процес на експанзија очигледно е дека се добива повеќе работа ако процесот го водиме што поблиску до рамнотежната крива на гасот, односно преку што повеќе елементи на работа.



Слика 2-4 P - v дијаграм на ширење на гасот при многу мали промени на состојбата



Слика 2-5 P - v дијаграм на компресија на гасот при многу мали промени на состојбата

На слика 2-5 е прикажан дијаграмот $P-v$ за процес на компресија на гасот од состојба P_B, v_B до P_A, v_A при $T = const$. Компресијата на гасот се одвива побавно, односно со додавање помали количества песок врз клипот, т.е. преку реализација на поголем број елементи на работа, отколку при процесот прикажан на слика 2-3.

Од сликите 2-4 и 2-5 може да се заклучи дека разликата помеѓу добиената и вложената работа е многу помала отколку таа кај процесите прикажани на сликите 2-1 и 2-3. Меѓутоа, и кај двата процеса вложената работа е поголема отколку добиената. Тоа е така, бидејќи процесите во двете насоки ги водеме со конечна промена на надворешниот притисок, па за конечна промена на волуменот (Δv) добиваме или вложуваме конечен број на елементи на работа. На пример, на сликата 2-1 добиената работа со три елементи е очигледно многу помала отколку истата на слика 2-4, добиена со 14 елементи за истата промена на рамнотежната состојба ($P_A, v_A \rightarrow P_B, v_B$) при истата температура. Од ова може да се заклучи дека со зголемување на бројот на елементите на работа добиената работа расте. Колкава работа би добиле доколку надворешниот притисок го намалуваме толку бавно, што бројот на елементите на работа тежи кон бесконечно голем број? Во тој случај, промената на волуменот би била бесконечно мала (инфинитезимална), а наместо $\sum w_{(I-IV)} = \sum -P_i \cdot \Delta v$, работата ќе претставува сума од $P \cdot dv$, т.е. определен интеграл во граници од v_A до v_B . За 1 mol гас (наместо V во равенките фигурира моларен волумен V) имаме:

$$\sum w_{(I-IV)} = - \int_{v_A}^{v_B} P \cdot dv \quad (2.33)$$

Со замена на $P = \frac{R \cdot T}{V}$ во равенката (2.33) се добива:

$$\sum w_{(I-IV)} = -R \cdot T \int_{v_A}^{v_B} \frac{dv}{V}$$

По интегрирање, имаме:

$$\sum w_{(I-IV)} = -R \cdot T \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = -R \cdot T \cdot \ln \frac{P_A}{P_B} \quad (2.34)$$

Работата доведена на системот при компресија може да се пресмета од равенката 2.33, но во обратна насока:

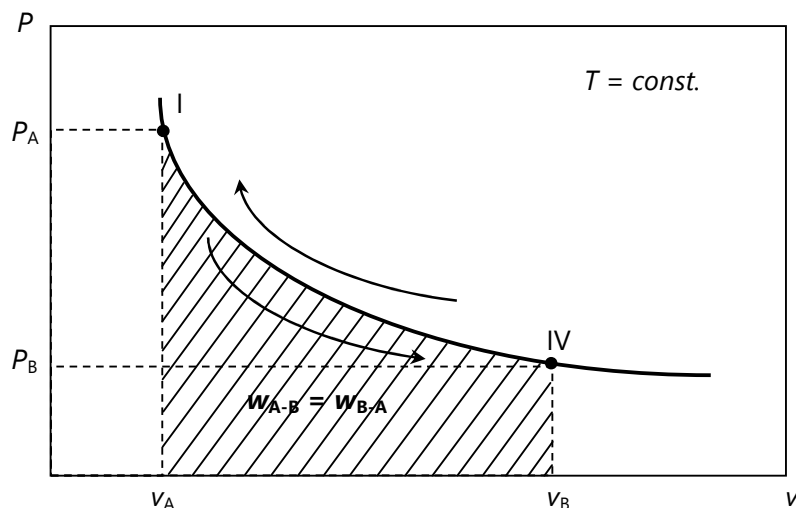
$$\sum w_{(IV-I)} = \int_{V_B}^{V_A} P \cdot dV = R \cdot T \int_{V_B}^{V_A} \frac{dV}{V} = R \cdot T \cdot \ln \frac{V_A}{V_B} = R \cdot T \cdot \ln \frac{P_B}{P_A} \quad (2.35)$$

Билансот на добиената и вложената работа е даден со равенката:

$$\begin{aligned} -w_{(I-IV)} + w_{(IV-I)} &= 0 \\ -\left(-R \cdot T \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}\right) + R \cdot T \cdot \ln \frac{V_A}{V_B} &= 0 \\ R \cdot T \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} - R \cdot T \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} &= 0 \end{aligned} \quad (2.36)$$

Од равенката (2.36) се гледа дека максимум добиената работа е еднаква на минимум вложената. Вакви процеси кои оддаваат максимална можна работа при ширење и се вложува минимално можна работа за компресија се викаат реверзибилни или повратни процеси. Карактеристично за овие процеси е тоа што при промена на рамнотежната состојба од една во друга положба поминуваат сукцесивно низ рамнотежни положби.

Процесите прикажани на сликите 2-1, 2-3, 2-4 и 2-5 се иреверзибилни или неповратни процеси. На слика 2-6 шематски е прикажан еден реверзибилен процес. Може да се види дека промената од точката А до точката В се одвива долж рамнотежната крива, т.е. изотерма на гасот, па затоа таквиот процес се нарекува рамнотежен. Со други зборови, вложената работа за компресија од точка В до точка А е еднаква со добиената работа при експанзија од точката А до точката В. Кај реверзибилен процес разликата помеѓу добиената и вложената работа е нула. Вакви процеси во природата практично не се одвиваат. Напротив, скоро сите процеси во природата се одвиваат иреверзибилно.



Слика 2-6 P-v дијаграм на реверзибилен процес

Од досега кажаното може да изведеме неколку битни заклучоци. Во експериментите на Геј-Лисак при експанзија на гасови во вакуумиран сад не била констатирана промена на температурата (изотермна експанзија), што наведува на заклучок дека вториот член на равенката (2.17) е:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0 \quad (2.37)$$

Џул (James Prescott Joule) и Томпсон (William Thomson) во своите експерименти не вршеле експанзија на гасови во вакуумиран сад, туку со помош на пропустлива преграда во сад со понизок притисок (пригушен пренос на гасот од еден во друг сад изотермно). Резултат од нивните експерименти е констатацијата дека при изотермна експанзија енталпијата не зависи од притисокот, односно вториот член во равенката (2.18):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = 0 \quad (2.38)$$

Бидејќи изборот на гасовите и експерименталните услови биле такви при кои гасовите се покоруваат на законите за идеални гасови, равен-

ките (2.5.8) и (2.5.9) претставуваат уште една дефиниција за идеален гас. Експерименталната метода на Геј-Лисак, како и таа на Џул и Томпсон овде нема да бидат опишани, бидејќи се дискутирани во кој било учебник по физичка хемија. Од дискусијата за реверзибилна експанзија или компресија на гасот, исто така, може да се изведат неколку корисни заклучоци. Во примерот 2.1. докажавме дека топлината нема својство на термодинамичка функција, бидејќи зависи од патот на промената. Таа има својство на процес, а истото важи и за работата. Експериментите прикажани на дијаграмите на сликите 2-1, 2-3, 2-4 и 2-5 беа изведени при константна температура и количество гас ($T, n = const$). Меѓутоа, изборот на големината на притисокот беше произволен, па со тоа и патот по кој гасот се ширеше или беше компримиран. Притоа, добиената работа од системот, односно доведената работа врз системот беше различна во зависност од патот по кој гасот ја менуваше својата состојба од една во друга рамнотежна положба. Во равенката (1.11) беа покажани големините (функциите) на системот кои ја дефинираат состојбата на која било супстанција (систем). Од оваа равенка се гледа дека покрај константноста на температурата и количеството гас ($T, n = const.$) и притисокот го усвоивме за константен, останува на располагање само уште еден единствен пат по кој гасот може да експандира или да се компримира: еднозначно одреден волумен, односно реверзибилен процес (види слика 2-6). Во овој процес, работата добиена од системот (експанзија на гасот) или доведена врз системот (компресија на гасот) беше еднозначно определена од состојбата на системот w_{max} или w_{min} , во зависност од правецот на промената на состојбата (експанзија или компресија). Реверзибилен е оној процес при кој аналогно на работата w , и топлината q прима еднозначна големина, односно својство на големина (функција) на состојбата, која зависи само од промената на состојбата:

$$\delta q_p = dq_p = dh \quad (2.39)$$

Според тоа, и енталпијата h е функција на состојбата која не зависи од патот на промената. Меѓутоа, овде мора да се нагласи уште еднаш дека равенката (2.39) важи само за реверзибилен процес. Во согласност со ова, равенката (2.40) може да се прикаже и како полн диференцијал:

$$dh = du + d(p \cdot v) = du + pdv + vdp \quad (2.40)$$

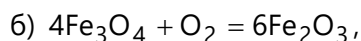
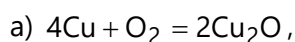
Според тоа, енталпијата претставува топлина разменета помеѓу системот и околината во текот на изобарно-изотермен затворен систем $P, T, n = \text{const.}$, при кој единствена работа што ја врши системот е волуменското ширење или, пак, доведената работа при компресија.

Термохемија

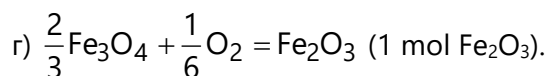
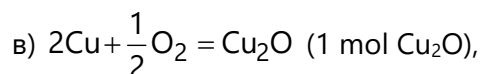
Термохемијата се занимава со топлинските ефекти при претворба на супстанциите, кои може да се опишат само со Првиот принцип на термодинамиката. Пресметувањето на промената на внатрешната енергија или енталпијата на некој процес се изведува со помош на експериментални измерени моларни големини за ΔU и ΔH . Термохемијата се занимава со следните процеси:

- хемиски реакции,
- процеси на трансформација на супстанциите (промена на агрегатната состојба, структурна промена итн.) и
- процеси во раствори (процеси на мешање).

Кога некоја хемиска равенка се дополни со термохемиски податоци, се добива термохемиска равенка. Додека хемиските равенки се прикажуваат за произволен број молови на некоја одредена супстанција, реактант или продукт, на пример:

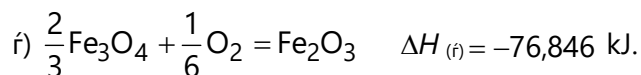


термохемиските равенки секогаш се прикажуваат во однос на 1 mol од определена супстанција која е од интерес во процесот. Така, на пример, ако Cu_2O и Fe_2O_3 се од посебен интерес во соодветните процеси, тие ќе бидат прикажани со следните равенки:



Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Ако равенките (в) и (г) ги дополниме со податоци за топлотниот ефект, т.е. промените на реакционата енталпија ΔH , тогаш се добиваат следните равенки:



$\Delta H_{(\text{д})} = -167,36 \text{ kJ}$ е топлина, односно енталпија на оксидација на 2 mol цврст бакар со 0,5 mol молекуларен кислород, чиј притисок изнесува 1,01325 bar, при што се добива еден мол цврст Cu_2O , кога оваа реакција се одвива при температура од 298 K и константен притисок од 1,01325 bar. Негативниот предзнак за $\Delta H_{(\text{д})}$ значи дека кога Cu и O_2 потполно ќе исчезнат по реакцијата (д), а притоа се образува Cu_2O , системот оддава топлина на околината (егзотермна реакција). Кај ендотермните реакции предзнакот за ΔH е позитивен. Имено, промената на реакционата енталпија по договор е дефинирана како разлика од сумата на енталпиите на продуктите и сумата на енталпијата на реактантите, при што се земаат предвид и стехиометриските коефициенти:

$$\Delta H = \sum_{\text{продукти}} k_i \cdot H_i - \sum_{\text{реактанти}} k_i \cdot H_i \quad (2.41)$$

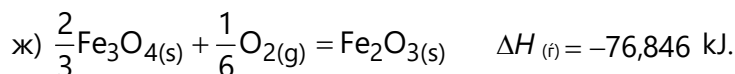
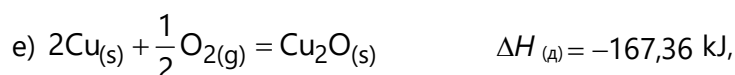
Хемиската реакција (ѓ) се одвива при истите услови (P , T) како и (д): Fe_3O_4 и Fe_2O_3 се во цврста агрегатна состојба, а O_2 е гасовит. Термохемиската равенка не е потполно опишана ако се наведе само ΔH , туку е неопходно да бидат наведени, исто така, и притисокот и температурата при кои се одвива реакцијата, како и агрегатната состојба на сите реакциски учесници (реактанти и продукти). Во литературата најчесто се среќаваат ознаки за агрегатната состојба како во табелата 2-1.

Ако некоја цврста супстанција се јавува во повеќе модификации, тогаш е потребно тие да се назначат. На пример: C (графит); C (дијамант); Fe (α); Fe (γ); Fe (δ); Mn_3O_4 (α); Mn_3O_4 (β); SnS (α); SnS (β); PbO (жолт); $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ (α); $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ (β) итн.

Табела 2-1 Ознаки за агрегатната состојба

Агрегатна состојба	Ознака	Ознака во термодинамички табели
гас	(gas)	(g)
течно	(liquid)	(l)
цврсто	(solid)	(s)

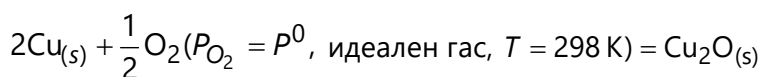
Значи, комплетните термохемиски равенки за разгледуваните хемиски реакции може да се напишат во следниот облик:



Стандардна состојба

Промената на внатрешната енергија или енталпија на некој процес може да се пресмета само тогаш кога ΔU и ΔH на соодветните реакциски учесници се дадени за состојби при еднакви услови. Такви состојби се нарекуваат стандардни состојби. Овие состојби ги опишуваат условите при кои ΔU и ΔH се определени или табеларни (прикажани во термодинамички табели). Состојбата на која било супстанција потполно е дефинирана ако е даден притисокот, температурата и агрегатната состојба. Во оваа смисла, со стандардната состојба се дефинирани P, T и агрегатната состојба. Кај цврстите супстанции кои се јавуваат во повеќе модификации за стандардна состојба се зема онаа модификација која е стабилна при дадените P и T . Стандардните услови (P и T) може да се изберат произволно. Од практични причини, бидејќи голем број хемиски реакции се одвиваат при атмосферски притисок ($1 \text{ atm.} = 1,01325 \text{ bar} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) и собна температура ($25 \text{ }^\circ\text{C} = 298,16 \text{ K}$), најчесто во литературата се дадени термодинамички големини за стандардна состојба усвоена при $P = 1,01325 \text{ bar}$ и $T = 298,16 \text{ K}$ или скратено напишано $T = 298 \text{ K}$. Стандардниот притисок, во согласност со мер-

ниот систем на единици SI се означува со P^0 . За стандардната внатрешна енергија и стандардната енталпија имаме ΔU^0 и ΔH^0 , соодветно. Договорно е усвоено за стандардна агрегатна состојба на супстанцијата да се наведе онаа која е термодинамички стабилна при стандарден притисок и температура. Како што беше кажано, апсолутната вредност за енталпијата H е непозната (бидејќи е непозната апсолутната вредност за U), па договорно е усвоено стандардната енталпија на образување на елементите да изнесува нула. Од тука следува дека стандардната енталпија на образување на некое хемиско соединение е еднаква на промената на реакционата енталпија, кога ова соединение се образува во стандардна состојба од елементи, исто така, во стандардна состојба. Така, на пример, од равенката (2.41) за хемиската реакција (д) имаме:



$$\Delta H_R^0 = \sum_{\text{продукти}} k_i \cdot H_i^0 - \sum_{\text{реактанти}} k_i \cdot H_i^0$$

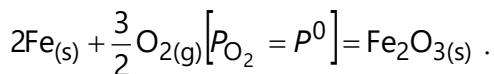
$$\Delta H_R^0(298) = \Delta H^0[298, \text{Cu}_2\text{O}] - \left\{ 2\Delta H^0[298, \text{Cu}_{(s)}] + \frac{1}{2}\Delta H^0[298, \text{O}_{2(g)}] \right\}$$

За термохемиската равенка (д) имаме $\Delta H^0(298) = -167,36 \text{ kJ}$. Следува:

$$-167,36 = \Delta H^0[298, \text{Cu}_2\text{O}] - \left(2 \cdot 0 + \frac{1}{2} \cdot 0 \right)$$

$$\Delta H^0[298, \text{Cu}_2\text{O}] = -167,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Меѓутоа, промената на реакционата енталпија за хемиската реакција (ѓ) не претставува стандардна енталпија на образување на Fe_2O_3 и покрај тоа што реакцијата се одвива при стандардни услови, бидејќи Fe_2O_3 во оваа хемиска реакција не се образува од елементи, туку од хемиско соединение Fe_3O_4 и од кислород. Стандардната енталпија на образување на Fe_2O_3 би била еднаква на промената на стандардната реакциона енталпија само за хемиската реакција:



За горната хемиска реакција $\Delta H^0(298) = -821,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, што очигледно е различно од ΔH за реакцијата (\dot{r}), бидејќи $\Delta H^0[298, \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})] \neq 0$. Во литературата, за стандардна состојба, покрај знакот „⁰“ се користи и знакот „^o“. За да се избегне недоразбирање за која стандардна состојба се работи, понатаму неа ќе ја означуваме со „^o“, за стандарден притисок при $P = 1,01325 \text{ bar}$ и $T = 298 \text{ K}$. Така, стандардната енталпија на образување на Fe_2O_3 ќе ја означиме со $\Delta H^o[298, \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})] = -821,32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ако некоја хемиска реакција се одвива при $T \neq 298 \text{ K}$, меѓутоа при стандарден притисок ($P^o = 1,01325 \text{ bar}$), во тој случај промената на реакционата енталпија се нарекува стандардна само при температурата T .

Хемиски реакции

За изобарно-изотермен процес промената на енталпијата на некоја хемиска реакција, аналогно на равенката (2.14), гласи:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (2.42)$$

Ако гасната фаза се однесува идеално, тогаш имаме:

$$P\Delta V = \Delta n_{(g)}RT$$

па со замена во равенката (2.42), се добива:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)}RT \quad (2.43)$$

Со $\Delta n_{(g)}$ во равенката (2.43) е означена разликата од сумата на бројот на молови на гасните продукти и гасните реактанти кои учествуваат во хемиската реакција.

$$\Delta n_{(g)} = \sum_{\text{продукти}} k_i \cdot n_{i(g)} - \sum_{\text{реактанти}} k_i \cdot n_{i(g)} \quad (2.44)$$

На пример, потребно е да се пресмета вредноста за $\Delta U^o(298)$ на образување течна вода $[\text{H}_2\text{O}(l)]$ од гасовите H_2 и O_2 при 25°C (298 K). Термохемиската равенка гласи:



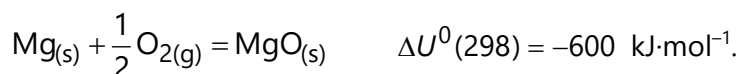
Од равенката (2.43) следува:

$$\Delta U^0(298) = \Delta H^0(298) - \Delta n_{(g)}RT,$$

$$\Delta U^0(298) = -285830 - \left(0 - 1 - \frac{1}{2}\right) \cdot 8,3144 \cdot 298,$$

$$\Delta U^0(298) = -282120 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

За голем број супстанции кои учествуваат во металуршките процеси стандардната енталпија на образување е определена калориметриски. Оваа метода со состои во тоа што извесно количество супстанција се внесува во термостатиран сад (калориметар) и се доведува до хемиска реакција со соодветен реактант при константен волумен (садот е затворен). Топлината која притоа се ослободува се пресметува на 1 mol супстанција (потполно изреагирана), за која се определува енталпијата на образување. Притоа, промената на волуменот на кондензираните фази не се зема предвид, бидејќи практично е занемарлива. Бидејќи хемиската реакција во калориметарот се одвива при константен волумен, добиената топлина претставува промена на внатрешната енергија. За да се определи енталпијата на образување од промената на внатрешната енергија, се користи равенката (2.43). Така, на пример, по калориметриска метода била определена промената на внатрешната енергија за хемиската реакција:



Од равенката (2.44) следува:

$$\Delta n_{(g)} = -\frac{1}{2},$$

па со замена во равенката (2.43) следува:

$$\Delta H^0(298) = \Delta U^0(298) + \Delta n_{(g)}RT,$$

$$\Delta H^0(298) = -600000 - \frac{1}{2} \cdot 8,3144 \cdot 298 = -601240 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

По дефиниција, горната вредност на $\Delta H^0(298)$ претставува воедно и стандардна енталпија на образување $\text{MgO}_{(s)}$.

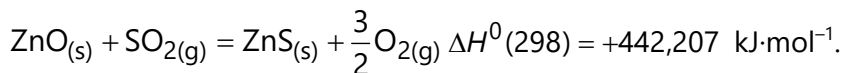
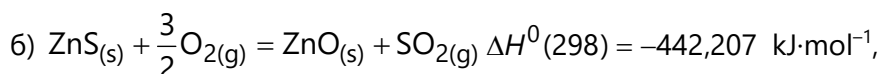
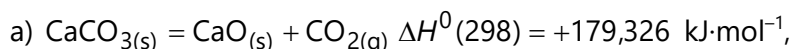
$$\Delta H^0[298, \text{MgO}_{(s)}] = \Delta H^0(298) = -601,24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Термохемиски закони

Првиот термохемиски закон формулиран во 1780 година од Лавоазие (Antoine Lavoisier) и Лаплас (Pierre-Simon Laplace), гласи:

„Моларната реакциона енергија и енталпија на разлагање на некое хемиско соединение на елементи е еднаква на соодветната термодинамичка големина (ΔU или ΔH) при образување на истото соединение од елементи (ΔU или ΔH се бројно еднакви, само со спротивен предзнак).“

Овој закон може да се прошири на сите хемиски реакции. На пример:

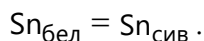


Вториот термохемиски закон формулиран во 1840 година од Хес (Germain Hess), гласи:

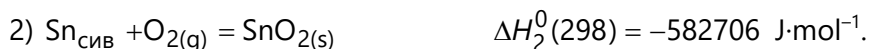
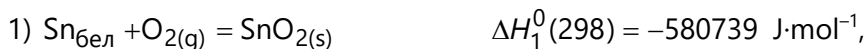
„Промената на енергијата и енталпијата помеѓу две еднакви состојби на системот се независни од реакциониот пат (закон за константни топлотни суми).“

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Хесовиот закон овозможува да се определат реакционите топлини и по индиректен пат. Овие два закона, всушност, се изведени од принципот дека ΔU и ΔH се големини на состојбата, чија промена не зависи од патот по кој самата промена е реализирана, туку само од почетната и крајната состојба на системот. Така, на пример, постапката за директно мерење на реакционата енталпија на преведување на белиот калај во сив при 298 K е многу комплексна. Меѓутоа, оксидацијата на двете модификации на калајот со гасен кислород до SnO_2 е изразито егзотермен процес, односно процес погоден за директно експериментално мерење. Во согласност со Хесовиот закон, да се определи $\Delta H^0(298)$ за процесот:



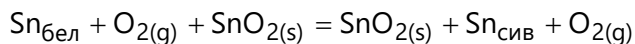
Позната е $\Delta H^0(298)$ за следните хемиски реакции:



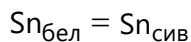
Да ја изведеме реакцијата (2) во обратна насока, односно SnO_2 го пуштиме да дисоцира до $\text{Sn}_{\text{сив}}$:



Понатаму, хемиската реакција (1) ја собираме со хемиската реакција (3):



По поништувањето, добиваме:



$$\Delta H^0(298) = \Delta H_1^0(298) + \Delta H_3^0(298),$$

или:

$$\Delta H^0(298) = \Delta H_1^0(298) - \Delta H_2^0(298)$$

$$\Delta H^0(298) = -580739 - (-582706) = 1967 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

За трансформацијата на белиот во сив калај може да запишеме:

$$\text{Sn}_{\text{бел}} = \text{Sn}_{\text{сив}} \quad \Delta H^0(298) = 1967 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

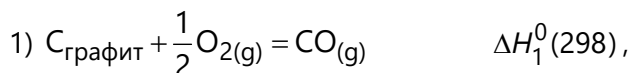
Бидејќи $\text{Sn}_{\text{бел}}$ е стандардна модификација на калајот, односно неговата стандардна енталпија на образување е нула, енталпијата на последната хемиска реакција истовремено претставува и стандардна енталпија на образување на $\text{Sn}_{\text{сив}}$. Истата претворба може да се прикаже и со следниот кружен процес:

$$\sum \Delta H_i = \Delta H_1^0(298) + \Delta H_4^0(298) + \Delta H_2^0(298)$$

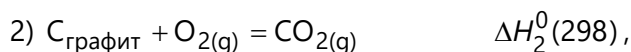
$$\sum \Delta H_i = +580739 + 1967 - 582706 = 0$$

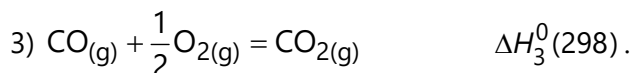
$$\sum \Delta H_i = 0 \quad \text{или} \quad \oint dH = 0.$$

Од овој пример се гледа дека термохемиските равенки може да се третираат како алгебарски равенки. Оваа метода наоѓа многу голема примена при определување на $\Delta H^0(298)$ за многу супстанции во металургијата. Така, на пример, $\Delta H^0[298, \text{CO}_{(g)}]$ не може калориметриски да се определи од хемиската реакција:

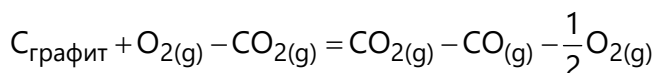


бидејќи јаглородот (графитот) образува со кислородот и гас CO_2 , односно образуваниот $\text{CO}_{(g)}$ делумно согорува до $\text{CO}_{2(g)}$. Меѓутоа, $\Delta H_1^0(298)$ многу едноставно се определува за следните хемиски реакции ($\text{C}_{\text{графит}}$ и CO согоруваат со гасен кислород во калориметар):

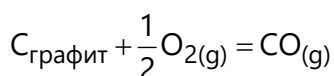




Според Хесовиот закон, до хемиската равенка (1) може да се дојде ако од хемиската равенка (1) ја извадиме хемиската равенка (2):



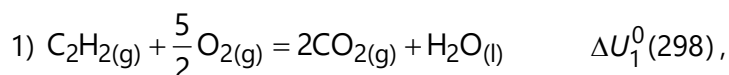
По поништувањето ја добиваме бараната хемиска реакција (1):



$$\Delta H_1^0(298) = \Delta H_2^0(298) - \Delta H_3^0(298)$$

Бидејќи според хемиската реакција (1), $\text{CO}_{(g)}$ се образува од елементи во стандардна состојба, $\Delta H_1^0(298)$ претставува стандардна енталпија на образување на $\text{CO}_{(g)}$: $\Delta H^0[298, \text{CO}_{(g)}]$. Инаку, $\Delta H_1^0(298)$ се вика уште и енталпија на непотполно согорување на графитот ($\text{C}_{\text{графит}}$).

Од енталпијата на согорување може да се определи стандардната енталпија на образување на многу органски соединенија, како, на пример, ацетилен (C_2H_2), метан (CH_4), етилен (C_2H_4), бензен (C_6H_6) итн. Енталпијата на согорување се дефинира како реакциона енталпија при согорување на 1 mol супстанција (за која се определува стандардната енталпија на образување) со гасен кислород, при што точно се дефинира состојбата на продуктите. Така, на пример, при определување на стандардната енталпија на образување на ацетилен (C_2H_2) се постапува на следниот начин: точно определено количество ацетилен согорува со кислород во калориметар, а добиената топлина се пресметува во однос на 1 mol ацетилен. Таа топлина претставува промена на стандардната внатрешна енергија:



$$\Delta n_{(g)} = \sum_{\text{продукти}} n_{(g)} - \sum_{\text{реактанти}} n_{(g)}$$

$$\Delta n_{(g)} = 2 - \left(1 + \frac{5}{2}\right) = 2 - 1 - \frac{5}{2} = \frac{4 - 2 - 5}{2} = -\frac{3}{2} = -1,5$$

$$\Delta H_1^0(298) = \Delta U_1^0(298) + \Delta n_{(g)}RT$$

$$\Delta H_1^0(298) = \Delta U_1^0(298) - 1,5 \cdot 8,3144 \cdot 298$$

Од последната равенка се определува реакционата енталпија (енталпија на согорување). За хемиската реакција (1) $\Delta H_1^0(298)$ се изразува со:

$$\Delta H_1^0(298) = \left\{ 2\Delta H^0[298, \text{CO}_{2(g)}] + \Delta H^0[298, \text{H}_2\text{O}_{(l)}] \right\} - \left\{ \Delta H^0[298, \text{C}_2\text{H}_2(g)] \right\}.$$

Ако стандардната енталпија на образување на $\text{CO}_{2(g)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ е позната, тогаш:

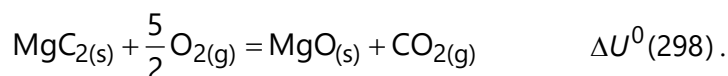
$$\Delta H^0[298, \text{C}_2\text{H}_2(g)] = \left\{ 2\Delta H^0[298, \text{CO}_{2(g)}] + \Delta H^0[298, \text{H}_2\text{O}_{(l)}] \right\} - \Delta H_1^0(298).$$

Од последната равенка се пресметува стандардната енталпија на образување ацетилен ($\text{C}_2\text{H}_2(g)$).

По истата процедура се определува и стандардната енталпија на образување карбиди. На пример, стандардната енталпија на образување MgC_2 не може да се определи директно (експериментално) според реакцијата:



туку преку внатрешната енергија на согорување на MgC_2 , по хемиската реакција:

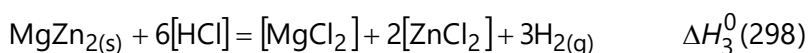
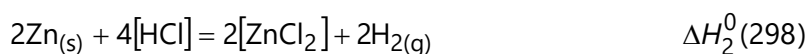
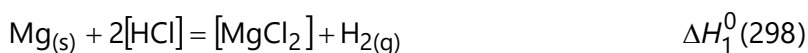


Исто така, не е можно директно да се определи и стандардната енталпија на образување легури или интермедијарни фази. На пример:



Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Во овој случај се користи друга метода, експериментална метода, па потоа по Хесовиот закон се определува бараната енталпија. Прво се раствораат определени количества од чистите метали магнезиум и цинк, секој посебно, во некоја киселина (на пример, хлороводородна) и се определува моларната енталпија на растворање на легурата (соединението) во истата киселина. Понатаму, со комбинација на овие процеси во согласност со Хесовиот закон, се пресметува енталпијата на образување на легурата. Постапката во конкретниов пример е следна:



Со комбинација на горните процеси се добива:



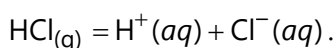
$$\Delta H_4^0(298) = \Delta H_1^0(298) + \Delta H_2^0(298) - \Delta H_3^0(298)$$

$\Delta H_4^0(298)$ претставува стандардна енталпија на образување $\text{MgZn}_{2(s)}$ од елементите Mg и Zn. Ознаката [] во горните равенки значи дека соодветните супстанции се во раствор.

Енталпија на јонски реакции во водени раствори

Голем број процеси во металургијата се одвиваат во водени раствори, т.е. во јонски раствори. Стандардната енталпија на образување јони се однесува на состојба на бесконечно разредени раствори. Со изборот на оваа состојба се избегнува влијанието на меѓумолекуларните сили кое е изразено кај концентрираните раствори.

На пример, при растворање еден мол $\text{HCl}_{(g)}$ во многу поголемо количество вода се одвива следната реакција:



За оваа хемиска реакција промената на стандардната реакциона енталпија при 298 К изнесува $\Delta H^0(298) = -75178 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Во воден раствор (кој е означен со „aq“) водородните и хлорните јони се потполно дисоцирани. Ако е позната стандардната енталпија на образување гасен хлороводород $\Delta H^0[298, \text{HCl}_{(g)}]$, тогаш може да се определи и енталпијата на образување на јонскиот пар H^+/Cl^- :

$$\Delta H^0(298) = \Delta H^0[298, \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)] - \Delta H^0[298, \text{HCl}_{(g)}],$$

$$\Delta H^0[298, \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)] = \Delta H^0(298) + \Delta H^0[298, \text{HCl}_{(g)}]$$

Со замена:

$$\Delta H^0(298) = -75178 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\Delta H^0[298, \text{HCl}_{(g)}] = -92088 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Во горната равенка се добива:

$$\Delta H^0[298, \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)] = -75178 - 92088 = -167266 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Бидејќи јоните во растворот може да егзистираат само при истовремено присуство на еднаков број разноимени јони, растворот е електро-неутрален. Поради тоа, не е возможно експериментално да се определи стандардната енталпија на образување поединечни јони. Меѓутоа, ако за некој јон произволно усвоиме некоја договорна вредност за енталпија на образување, тогаш во однос на таа вредност би било еднозначно определена стандардната енталпија на образување на сите други јони. По договор, усвоено е дека стандардната енталпија на образување на водородниот јон H^+ е нула:

$$\Delta H^0[298, \text{H}^+(aq)] = 0.$$

Во согласност со овој договор, од горните пресметки следува:

$$\Delta H^0[298, \text{Cl}^-(aq)] = -167266 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

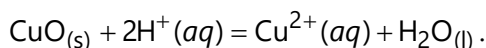
На овој начин ја определивме стандардната енталпија на образување на $\text{Cl}^-(aq)$, односно образување хлорни јони во водни раствори при големо разредување.

Вредностите на стандардната енталпија на образување на голем број јони се дадени во литературата, слично како за соодветните хемиски соединенија, табеларно во збирка на термодинамички податоци.

Табела 2-2 Термодинамички податоци потребни за определување на стандардната енталпија на растворање на CuO

Супстанција	$\text{CuO}_{(s)}$	$\text{H}^+(aq)$	$\text{Cu}^{2+}(aq)$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\Delta H^0(298), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-155,23	0	+64,43	-285,83

Така, на пример, врз основа на податоците во табела 2-2, може да ја определиме стандардната енталпија на растворање на CuO во киселина:



$$\begin{aligned}\Delta H^0(298) &= \sum_{\text{продукти}} H^0(298) - \sum_{\text{реактанти}} H^0(298) = \\ &= \Delta H^0[298, \text{Cu}^{2+}(aq)] + \Delta H^0[298, \text{H}_2\text{O}_{(l)}] - \Delta H^0[298, \text{CuO}_{(s)}] - \Delta H^0[298, \text{H}^+(aq)] = \\ &= 64,43 + (-285,83) - (-155,23) - 2 \cdot 0 \\ \Delta H^0(298) &= -66,17 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Температурна зависност на реакционата енергија и енталпија

Во досегашните примери беше пресметувана реакционата енергија и енталпија само при стандардна температура (298 K). Меѓутоа, многу металуршки процеси се одвиваат на релативно високи температури. Така, на пример, при добивање железо, феролегури, обоени метали, процеси на рафинација на суров метал и др., се работи на температури

вообичаено во рамките од 1300 до 1900 К. Кон високотемпературните процеси се вбројуваат и процесите на хемиска обработка на површината на финални метални производи, како, на пример, цементација, нитрирање итн. Поради тоа, потребно е да се познаваат вредностите за редица термодинамички функции при температури повисоки од 298 К.

Постапката за пресметување на температурната зависност на реакционата енталпија во 1858 година прв ја предложил Кирхоф (Gustav Kirchhoff). За реакционата енталпија важи изразот:

$$\Delta H = \sum_{\text{продукти}} \Delta H - \sum_{\text{реактанти}} \Delta H \quad (2.45)$$

Со диференцирање на равенката (2.45) по T се добива:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_{\text{продукти}} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P - \sum_{\text{реактанти}} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P.$$

Бидејќи по дефиниција $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = C_P$ (равенство (2.22)), следува:

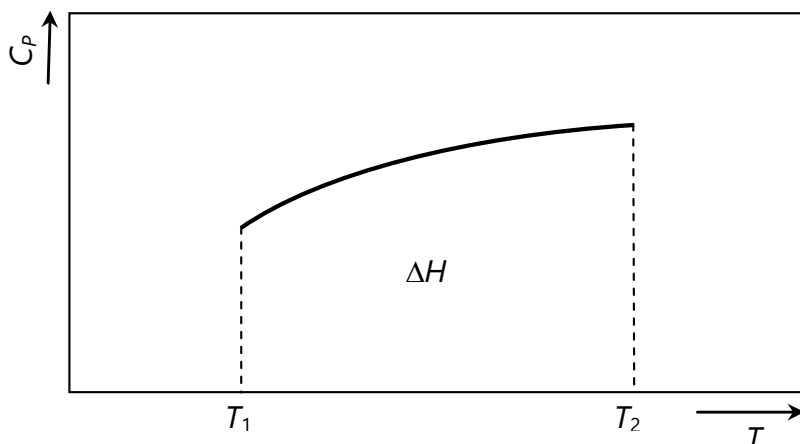
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_{\text{продукти}} C_P - \sum_{\text{реактанти}} C_P \quad (2.46)$$

При сумирање на C_P во последната равенка (било за продуктите или за реактантите), потребно е да се земат предвид стехиометриските коефициенти на сите реакциски учесници. Според тоа, ΔC_P претставува стехиометриска сума на топлотните капацитети при константен притисок на системот пред и по одвивање на реакцијата.

$$\Delta C_P = \sum_{\text{продукти}} k_i \cdot C_{Pi} - \sum_{\text{реактанти}} k_i \cdot C_{Pi} \quad (2.46')$$

Од равенката (2.46') се гледа дека температурната зависност на реакционата енталпија е поголема доколку ΔC_P е поголем.

Промената на енталпијата при промената на температурата од T_1 до T_2 може да се прикаже графички со површината под кривата прикажана на слика 2-7.



Слика 2-7 Температурна зависност на енталпијата

По аналогна постапка како за реакционата енталпија, за температурната зависност на реакционата енергија (внатрешна енергија) се добива изразот:

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V \quad (2.47)$$

Равенките (2.46) и (2.47) со едно име се викаат Кирхофов закон. При интегрирањето на овие две равенки се добива:

$$\Delta H^0(T_2) - \Delta H^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \quad (2.48)$$

$$\Delta U^0(T_2) - \Delta U^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT \quad (2.49)$$

Од равенките (2.48) и (2.49) може да се пресмета реакционата енталпија, односно внатрешна енергија при која било температура, доколку ни е позната реакционата енталпија, односно внатрешна енергија на една температура и температурната зависност на ΔC_P , односно ΔC_V . Така, на пример, од податоците за стандардната енталпија на образување на реакционите учесници при 298 K (овие најчесто се табелирани) и пода-

тоци за температурната зависност на моларните топлотни капацитети во интервалот од 298 до T К, со замена $T_1 = 298$ и $T_2 = T$, се добива:

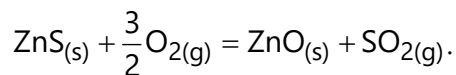
$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2.50)$$

$$\Delta U^0(T) = \Delta U^0(298) + \int_{298}^T \Delta C_V dT \quad (2.50')$$

Доколку во температурниот интервал $298-T$ се одигруваат одредени трансформации, како, на пример, промена на агрегатната состојба, промена на кристалната структура итн., мора да се воведат во равенките (2.50) и (2.51). Тоа би можело формално да се прикаже со следната равенка:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(298) + \int_{298}^{T_1} \Delta C_p(I) dT + \Delta H_{\text{трансф.}}(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_p(II) dT. \quad (2.51)$$

При пресметување на топлотниот биланс, особено во металургијата, се работи со поголем број процеси во кои, покрај хемиските реакции, се одвиваат и фазни трансформации. Поради тоа, препорачливо е при пресметување на топлотниот биланс овие промени претходно да се скицираат шематски на енталписки дијаграми, за да не дојде до грешки. По скицирањето на дијаграмот се пресметуваат одделните реакциони енталпии. Како се прави тоа ќе прикажеме на примерот со следната хемиска реакција:

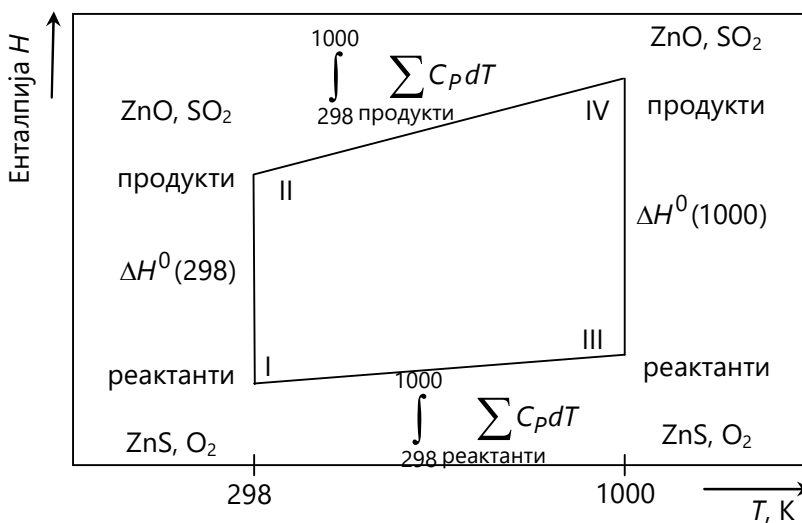


Потребно е да ја пресметаме реакционата енталпија при $T = 1000$ К. За таа цел ќе ни послужат литературните податоци прикажани во табела 2-3.

Горната хемиска реакција може шематски да се прикаже на енталпискиот дијаграм, прикажан на слика 2-8.

Табела 2-3 Термодинамички податоци потребни за определување на реакционата енталпија при 1000 K

Супстанција	$\Delta H^0(298)$, kJ·mol ⁻¹	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹		
		<i>a</i>	<i>b</i> · 10 ³	<i>c</i> · 10 ⁻⁵
ZnO _(s)	-350,619	49	5,10	-9,12
ZnS _(s)	-205,225	50,88	5,19	-5,69
SO _{2(g)}	-296,813	43,43	10,63	-5,94
O _{2(g)}	0	31,32	3,89	-3,1



Слика 2-8 Енталписки дијаграм

Реактантите во количество од еден мол ZnS_(s) и 1,5 mol O_{2(g)} може да се преведат во продукти ZnO_(s) и SO_{2(g)} во количество од по еден мол при 1000 K, на два начина (по два различни патишта).

ПАТ А

ZnS_(s) и O_{2(g)} се наоѓаат во точката I при 298 K. Ги пуштаме да прореагираат при константна температура од 298 K, при што се образуваат

ZnO_(s) и SO_{2(g)} како реакциски продукти, кои се наоѓаат на 298 K, односно во точката II. Сега реакциските продукти ги загреваме од 298 до 1000 K. Тоа би бил патот од точка II до точка IV. Во точката IV реакциските продукти ZnO_(s) и SO_{2(g)} се наоѓаат при 1000 K.

ПАТ Б

Реактантите во количество од еден мол ZnS_(s) и 1,5 mol O_{2(g)} кои се наоѓаат во точката I ги загреваме од 298 до 1000 K. Сега тие се наоѓаат во точката III. Понатаму, ги пуштаме да реагираат при константна температура од 1000 K до образување ZnO_(s) и SO_{2(g)} во количество од по еден мол. На тој начин реакциските продукти ZnO_(s) и SO_{2(g)} дојдоа во точката IV.

По двата начина изведовме еден ист процес: ZnS_(s) и O_{2(g)} при 298 K, ги преведовме до ZnO_(s) и SO_{2(g)} при 1000 K. Сега да ги прикажеме аналитички овие два патишта:

А) $\Delta H(I-II-IV)$:

$$\Delta H(I-II) = \Delta H^0(298) = \sum_{\text{продукти}} \Delta H^0 - \sum_{\text{реактанти}} \Delta H^0$$

$$\Delta H^0(298) = \Delta H^0[298, \text{ZnO}_{(s)}] + \Delta H^0[298, \text{SO}_{2(g)}] - \Delta H^0[298, \text{ZnS}_{(s)}] - 1,5 \cdot \Delta H^0[298, \text{O}_{2(g)}]$$

$$\Delta H^0(298) = -350619 + (-296813) - (-205225) - 0 = -442207 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H(II-IV) = \int_{298}^{1000} \sum_{\text{продукти}} C_p dT = \int_{298}^{1000} [C_{p(\text{ZnO}_{(s)})} + C_{p(\text{SO}_{2(g)})}] dT$$

Б) $\Delta H(I-III-IV)$:

$$\Delta H(I-III) = \int_{298}^{1000} \sum_{\text{реактанти}} C_p dT = \int_{298}^{1000} [C_{p(\text{ZnS}_{(s)})} + 1,5 \cdot C_{p(\text{O}_{2(g)})}] dT$$

$$\Delta H(III - IV) = \Delta H^0(1000) = \sum_{\text{продукти}} \Delta H - \sum_{\text{реактанти}} \Delta H$$

$$\Delta H(1000) = \Delta H^0[1000, \text{ZnO}_{(s)}] + \Delta H^0[1000, \text{SO}_{2(g)}] - \\ - \Delta H^0[1000, \text{ZnS}_{(s)}] - 1,5 \cdot \Delta H^0[1000, \text{O}_{2(g)}]$$

Бидејќи енталпијата на образување на сите реакциони учесници ($\text{ZnS}_{(s)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{ZnO}_{(s)}$ и $\text{SO}_{2(g)}$) при 1000 K не ни е позната, не може да ја определиме реакционата енталпија при 1000 K, $\Delta H^0(1000)$, што, всушност, и се бара во задачата. Проблемот се решава на следниот начин: бидејќи енталпијата, по Првиот принцип на термодинамиката, претставува функција само од состојбата, а не од патот на промената, во согласност со Хесовиот закон следува дека промената на енталпијата од состојбата во точка I до точка IV е еднаква по двата патишта:

$$\Delta H(I - II - IV) = \Delta H(I - III - IV).$$

Бидејќи енталпијата има адитивно својство (екстензивна големина), следува:

$$\Delta H(I - II) + \Delta H(II - IV) = \Delta H(I - III) + \Delta H(III - IV)$$

$$\Delta H^0(298) + \int_{298}^{1000} \sum_{\text{продукти}} C_p dT = \int_{298}^{1000} \sum_{\text{реактанти}} C_p dT + \Delta H^0(1000).$$

Ако последната равенка ја изразиме по непознатата $\Delta H^0(1000)$, се добива:

$$\Delta H^0(1000) = \Delta H^0(298) + \int_{298}^{1000} \sum_{\text{продукти}} C_p dT - \int_{298}^{1000} \sum_{\text{реактанти}} C_p dT$$

Бидејќи границите на интервалот во последните два члена се еднакви, последното равенство може да го прикажеме на следниот начин:

$$\Delta H^0(1000) = \Delta H^0(298) + \int_{298}^{1000} \left(\sum_{\text{продукти}} C_p - \sum_{\text{реактанти}} C_p \right) \cdot dT \quad (2.52)$$

Поглавје 2 Термодинамички принципи

По оваа постапка ја поставивме равенката (2.52), која е еднаква со равенката (2.488). Со замена на литературните податоци во равенката (2.46) и (2.52) се добива:

$$\Delta C_p = \Delta C_{p(\text{ZnO}_{(s)})} + \Delta C_{p(\text{SO}_{2(g)})} - \Delta C_{p(\text{ZnS}_{(s)})} - 1,5 \cdot \Delta C_{p(\text{O}_{2(g)})}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p = & (49 + 5,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,12 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) + \\ & + (43,43 + 10,63 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,94 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) - \\ & - (50,88 + 5,19 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,69 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) - \\ & - 1,5 \cdot (31,32 + 3,89 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,1 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}). \end{aligned}$$

$$\Delta C_p = -5,43 + 4,70 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,72 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^0(1000) = -442207 + \int_{298}^{1000} (-5,43 + 4,70 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,72 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}) dT$$

$$\Delta H^0(1000) = -444,989 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Да ја запишеме равенката (2.48) во облик:

$$\Delta H^0(T_2) = \Delta H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (2.53)$$

Во некои случаи кога:

$$\Delta H^0(T_1) \gg \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (2.54)$$

или

$$\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \approx 0 \quad (2.55)$$

равенката (2.53) може да се запише како:

$$\Delta H^0(T_2) \approx \Delta H^0(T_1) \quad (2.56)$$

Според равенката (2.56), приближно може да се оцени вредноста на $\Delta H^0(T_2)$, кога се исполнети условите дадени со равенката (2.54) и равенката (2.55).

Така, на пример, за последната хемиска реакција имавме:

$$\Delta H^0(298) = -442,207 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\int_{298}^{1000} \Delta C_p dT = -2,782 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Од тука можеме да усвоиме дека условот во равенката (2.54) е задоволен, па следува:

$$\Delta H^0(1000) \approx \Delta H^0(298) = -442207 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Релативната грешка која се прави при ова приближно изнесува:

$$\frac{\Delta H^0(1000) - \Delta H^0(298)}{\Delta H^0(1000)} \cdot 100,$$
$$\frac{-444989 + 442207}{-444989} \cdot 100 = 0,625\%.$$

Негативниот предзнак за $\Delta H^0(298)$ и $\Delta H^0(1000)$ значи дека системот (хемиската реакција) оддава топлина на околината.

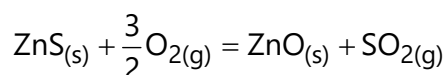
Термодинамичките податоци за супстанциите се определуваат експериментално, па затоа кон нив при нивно табелирање се наведува и грешката, т.е. апсолутното отстапување од дадената вредност. Така, за последниот пример имаме:

$$\Delta H^0[298, \text{ZnO}_{(s)}] = -350,619 \pm 0,418 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\Delta H^0[298, \text{ZnS}_{(s)}] = -205,225 \pm 2,93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\Delta H^0[298, \text{SO}_{2(g)}] = -296,813 \pm 0,21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

При определување на грешката на резултатот за $\Delta H^0(298)$, грешките се сумираат за сите реакциони учесници, при што се земаат предвид стехиометриските коефициенти во хемиската равенка. За оваа хемиска реакција важи:



$$1 \cdot 2,93 + \frac{3}{2} \cdot 0 + 1 \cdot 0,418 + 1 \cdot 0,21 = \pm 3,558 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Според тоа, за апсолутна, односно за релативна грешка (%) следува:

$$\Delta H^0(298) = -442,207 \pm 3,56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

или

$$\frac{3,56}{442,207} \approx \pm 0,81\%.$$

Процеси на фазна претворба

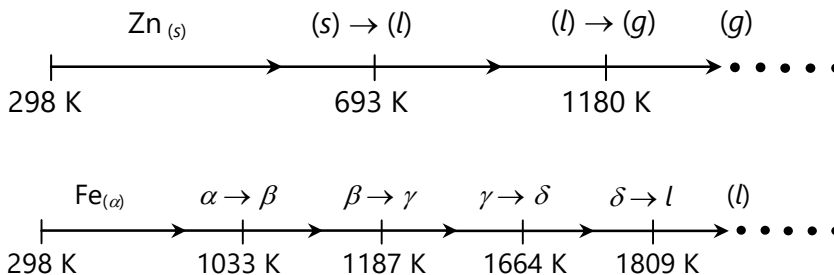
Ако врз цврст цинк доведеме топлина, неговата температура ќе расте сè додека не ја достигне точката (температурата) на топење. При точката на топење, $T = 693 \text{ K}$, доведената топлина се троши за промена на агрегатната состојба на цинкот, $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}_{(l)}$, додека температурата останува константна сè додека целокупното количество тврд цинк потполно не се стопи. Ако продолжиме понатаму со доведување топлина, ќе расте температурата на течниот цинк. При достигнување на температура од 1180 K течниот цинк при атмосферски притисок ќе почне да врие. Притоа, температурата нема да се промени сè додека не испари целото количество течен цинк. При понатамошно доведување топлина ќе расте температурата на цинковата пара.

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Сега да загреваме одредено количество железо. При неговото загревање до 1033 K би забележале само постојан пораст на температурата. На 1033 K ќе настапи промена на неговите магнетни својства: железото од α -модификација, која поседува магнетни својства, при 1033 K ќе премине во немагнетно железо (β -модификација), без да настане структурна промена на кристалната решетка. При понатамошно загревање ќе расте температурата на немагнетното железо, т.е. на β -фазата, сè до 1187 K. При оваа температура настапува нова фазна претворба, односно железото со просторно центрирана кубна решетка преоѓа во железо со површински центрирана кубна решетка (γ -модификација). При натамошно загревање, оваа фаза ќе егзистира до 1664 K, кога неговата структура преоѓа повторно во просторно центрирана кубна решетка т.н. δ -фаза или δ -железо. На 1809 K железото (δ -фазата) почнува да се топи при константна температура. Со понатамошно загревање се повишува температурата на течното железо.

За ваквите процеси, при кои кај еднокомпонентните системи настанува промена на агрегатната состојба или промена во структурата (преуредување на решетката), велиме дека се процеси на фазна претворба.

Овие два процеса, фазната претворба на цинкот и железото, шематски може да се претстават на следниот начин:



Количеството енергија потребно за остварување на фазната претворба (која се одвива на константна температура) се вика латентна или скриена топлина.

Со равенката (2.53) може да се пресмета промената на енталпијата во одреден температурен интервал само тогаш кога во него егзистира само една една единствена фаза. Ако некоја супстанција во температур-

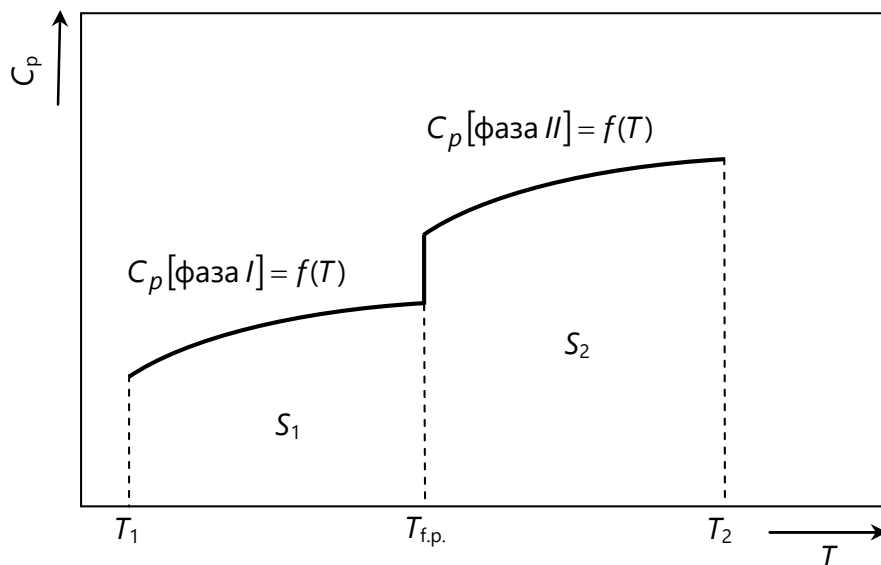
ниот интервал од T_1 до T_2 претрпува фазна претворба при некоја температура $T_{\text{ф.п.}}$, промената на енталпијата се пресметува од изразот:

$$d(\Delta H) = C_p(\text{фаза I})dT + \Delta H(\text{фаза I} \rightarrow \text{фаза II}) + C_p(\text{фаза II})dT \quad (2.57)$$

При интеграција на равенката (2.57) се добива:

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_{\text{ф.п.}}} C_p(\text{фаза I})dT + \Delta H_{\text{ф.п.}}(T_{\text{ф.п.}}) + \int_{T_{\text{ф.п.}}}^{T_2} C_p(\text{фаза II})dT \quad (2.58)$$

Решението на равенката (2.58) графички може да се прикаже во рамнината $C_p - T$, како на слика 2-9.



Слика 2-9 Температурна зависност на енталпијата во интервал од T_1 до T_2 при процес на фазна претворба

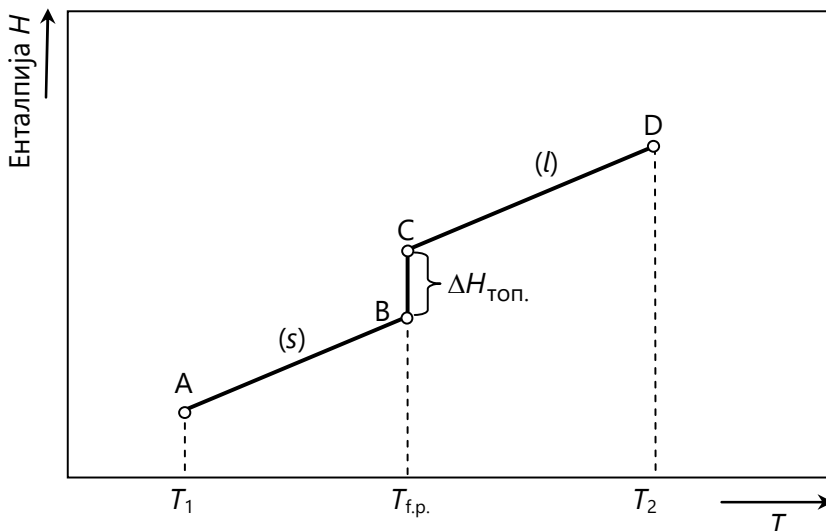
Со површината S_1 на слика 2-9 е означена вредноста на интегралот $\int_{T_1}^{T_{\text{ф.п.}}} C_p(\text{фаза I})dT$, додека со површината S_2 вредноста на интегралот $\int_{T_{\text{ф.п.}}}^{T_2} C_p(\text{фаза II})dT$.

$\int_{T_{\text{ф.п.}}}^{T_2} C_p(\text{фаза II})dT$. Збирот на S_1 и S_2 не е решение на равенката (2.58),

бидејќи на слика 2-9 недостасува промената на енталпијата на фазната претворба $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ за процесот:

$$\text{фаза I} = \text{фаза II}, \quad T = T_{\text{ф.п.}}$$

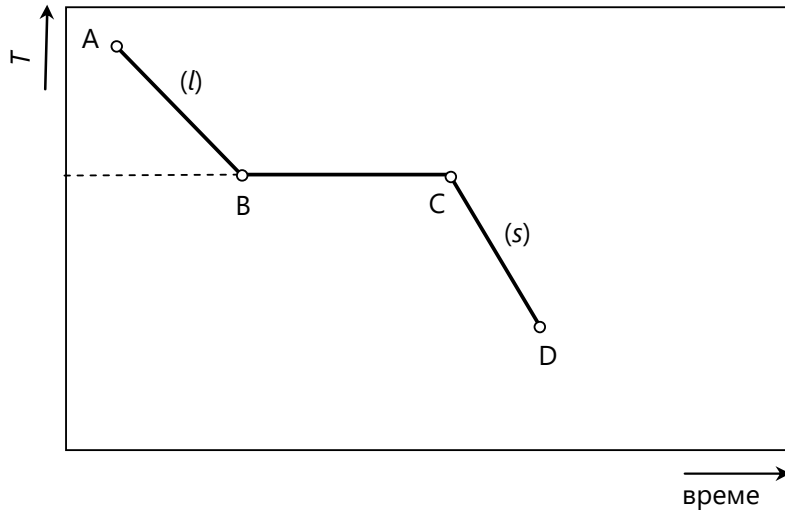
Оваа големина не се гледа како површина во рамнината C_p-T , па поради тоа се вика латентна или скриена топлина на фазната претворба. Според тоа, кон збирот на S_1 и S_2 (површината на слика 2-9) треба да се додаде и $\Delta H_{\text{ф.п.}}$.



Слика 2-10 Фазна претворба (s)→(l)

Фазната претворба (s)→(l) може да се прикаже шематски на $H-T$ дијаграм, како на слика 2-10. Со отсечката \overline{AB} е прикажан процесот на загревање на цврстата супстанција од температура T_1 до температурата на топење $T_{\text{топ.}}$. При $T_{\text{топ.}}$ се одигрува фазна претворба, чија латентна топлина изнесува $\Delta H_{\text{топ.}}$. Оваа претворба е претставена со отсечката \overline{BC} . Со отсечката \overline{CD} е прикажан процесот на загревање на течната фаза од точката на топење $T_{\text{топ.}}$ до некоја температура T_2 . Карактерот на отсечките \overline{AB} и \overline{CD} е зависен од топлотниот капацитет на цврстата и

течната фаза. Истите фазни претворби кои се одигруваат при загревање на некоја супстанција се одигруваат и при нејзино ладење, само во обратен редослед. Така, при ладење на метални пареи настанува процес на **кондензација**, при што како кондензирана фаза може да се образува течен или цврст метал, во зависност од надворешните услови (притисок и температура на системот). Процесот на фазна трансформација на тврда супстанција директно во гас се вика **сублимација**.

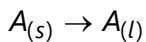


Слика 2-11 Температурна зависност од времето за фазната претворба $(l) \rightarrow (s)$

Конструкција на фазните дијаграми температура–состав, за многу системи се остварува со помош на т.н. Таманови криви на ладење (Gustav Tamman). На слика 2-11 е прикажан температурниот тек во зависност од времето, за фазната претворба $(l) \rightarrow (s)$.

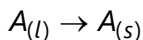
Со отсечката \overline{AB} е прикажан текот на ладење на течен метал до температура T_f , односно до температурата на фазна претворба $(l) \rightarrow (s)$. При T_f се одигрува процесот на оцврстување на течната фаза, при што се ослободува топлина $\Delta H_{(l) \rightarrow (s)}$ (системот оддава топлина на околината). Оваа топлина е бројно еднаква на $\Delta H_{\text{топ.}}$, само со обратен знак. Процесот на оцврстување трае долж отсечката \overline{BC} , а потоа тврдата фаза се лади долж отсечката \overline{CD} . Енталпијата на топење и оцврстување може да се дефинира на следниот начин: енталпија на топење е оној енергетски износ кој е потребен цврстата супстанција да се преведе во теч-

на агрегатна состојба при константен притисок. Зависна е од природата на супстанцијата и е пропорционална на нејзината маса (екстензивна големина). При температурата на топење или кристализација (оцврснување), $T_{\text{топ.}} = T_{\text{крис.}}$, енталпијата на топење (или енталпија на кристализација со обратен знак) е еднаква на разликата на енталпиите на течната и цврстата фаза при $T = T_{\text{топ.}}$, односно $T = T_{\text{крис.}}$. Ова е прикажано со отсечката \overline{BC} на слика 2-10. Имено, на истата слика, во точката С е прикажана енталпијата на течната фаза, а во точката В енталпијата на цврстата фаза. Енталпијата на која било фазна претворба, во табелите за термодинамички вредности на супстанциите, се дава по 1 mol супстанција. Така, на пример, моларната енталпија на **топење** за супстанција А може да се изрази со равенката:



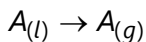
$$H_{(s \rightarrow l)} = H_{(l)} - H_{(s)} = U_{(l)} - U_{(s)} + PV_{(l)} - PV_{(s)}$$

додека истата за процесот на оцврснување е:



$$H_{(l \rightarrow s)} = -H_{(s \rightarrow l)}$$

Енталпијата на **испарување** може да се дефинира на следниот начин: енталпија на испарување е количество топлина потребно за да се доведе на некоја течност, за да се преведе во гасна состојба. При потполно испарување на еден мол течност се зборува за моларна енталпија на испарување. Моларната енталпија на испарување за супстанцијата А може да се прикаже со следната равенка:



$$H_{(l \rightarrow g)} = H_{(g)} - H_{(l)}$$

$$H_{(l \rightarrow g)} = U_{(g)} - U_{(l)} + PV_{(g)} - PV_{(l)}$$

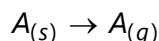
Моларните енталпии на испарување се поголеми од истите за процесот на топење. Така, според Трутон (Frederick Thomas Trouton), важи приближниот однос:

$$\frac{H_{(l \rightarrow g)}}{T_{(l \rightarrow g)}} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Овој однос е наречен правило на Трутон.

Со повишување на температурата и притисокот, енталпијата на испарување се намалува, така што при критичната точка P_k, T_k , при која веќе не постои разлика помеѓу течната и гасната состојба, енталпијата на испарување изнесува нула.

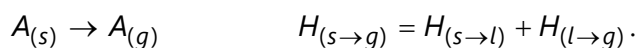
Кога една супстанција од тврда состојба директно преминува во гасна состојба (при загревање), велиме дека се одигрува процес на сублимација. Овој процес, за некоја супстанција A , може да се прикаже со следните равенки:



$$H_{(s \rightarrow g)} = H_{(g)} - H_{(s)}$$

$$H_{(s \rightarrow g)} = U_{(g)} - U_{(s)} + PV_{(g)} - PV_{(s)}$$

Според Хесовиот закон, за енталпија на сублимација следува дека е еднаква на збирот од енталпиите на топење и испарување:



Промената на енталпијата за некоја супстанција A , која при загревање претрпува фазна претворба во цврста состојба $A_{(\alpha)} \rightarrow A_{(\beta)}$, а потоа се топи $A_{(\beta)} \rightarrow A_{(l)}$ и испарува $A_{(l)} \rightarrow A_{(g)}$, аналитички е претставена со равенката:

$$\Delta H_{A(\alpha \rightarrow g); (T_1, T_2)} = \int_{T_1}^{T_{\alpha \rightarrow \beta}} C_P [A(\alpha)] dT + \Delta H_{(\alpha \rightarrow \beta)} + \int_{T_{\alpha \rightarrow \beta}}^{T_{\beta \rightarrow l}} C_P [A(\beta)] dT + \Delta H_{(\beta \rightarrow l)} +$$

$$+ \int_{T_{\beta \rightarrow \alpha}}^{T_{l \rightarrow g}} C_p[A(l)]dT + \Delta H_{(l \rightarrow g)} + \int_{T_{l \rightarrow g}}^T C_p[A(g)]dT$$

Да видиме како изгледа еден топлотен биланс на хемиската реакција на оксидација на метал со кислород до метален оксид, при што и металот и металниот оксид претрпуваат фазни трансформации (топење) на соодветни температури:



Треба да ја пресметаме ослободената топлина на оваа хемиска реакција на некоја произволна температура T К. Прво скицираме дијаграм во рамнината енталпија–температура, кој е прикажан на слика 2-12.

Реактантите во количество од 1 mol $\text{Me}_{(s)}$ и 0,5 mol $\text{O}_{2(g)}$ може да се преведат во продукт – MeO , по два патишта: А и Б.

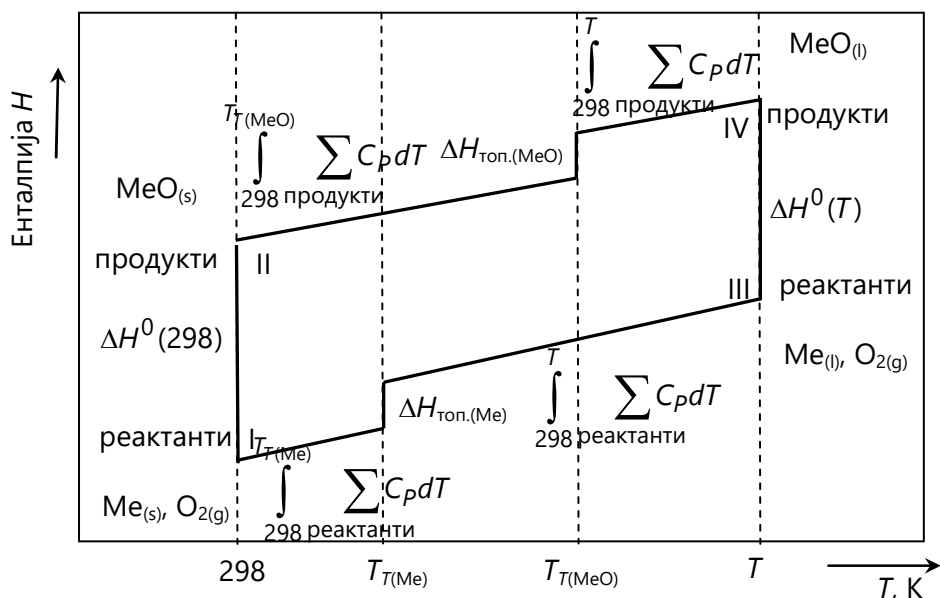
ПАТ А

$\text{Me}_{(s)}$ и $\text{O}_{2(g)}$ се наоѓаат во точката I при 298 К. Ги пуштаме да прореагираат при константна температура од 298 К, при што се образува $\text{MeO}_{(s)}$ како реакциски продукт, кој се наоѓа на 298 К во точката II. Сега, реакцискиот продукт MeO го загреваме од 298 К до температурата на фазна претворба на металниот оксид $T_{T(\text{MeO})}$. Потоа имаме фазна трансформација (топење) на металниот оксид на константна температура $T_{T(\text{MeO})}$. Понатаму, металниот оксид во течна состојба се загрева до крајната температура T , до точката IV.

ПАТ Б

Реактантите во количество од 1 mol $\text{Me}_{(s)}$ и 0,5 mol $\text{O}_{2(g)}$ кои се наоѓаат во точката I, ги загреваме од 298 К до температурата на фазна претворба на металот $T_{T(\text{Me})}$. Понатаму, металот се топи на константна температура $T_{T(\text{Me})}$. Потоа, течниот метал и кислородот се загреваат до крајната температура T . Сега тие се наоѓаат во точката III. Ги пуштаме да реагираат при константна температура од T К до образување $\text{MeO}_{(l)}$ во коли-

чество од еден мол. На тој начин, реакцискиот продукт $\text{MeO}_{(l)}$ дојде во точката IV. Сега да ги прикажеме аналитички овие два патишта:



Слика 2-12 Енталписки дијаграм на хемиската реакција (1)

A) $\Delta H(I-II-IV)$:

$$\Delta H(I-II-IV) = \Delta H^0(298) = \sum_{\text{продукти}} \Delta H^0 - \sum_{\text{реактанти}} \Delta H^0$$

$$\Delta H^0(298) = \Delta H^0[298, \text{MeO}_{(s)}] - \Delta H^0[298, \text{Me}_{(s)}] - 0,5 \cdot \Delta H^0[298, \text{O}_{2(g)}]$$

$$\Delta H^0(298) = \Delta H^0[298, \text{MeO}_{(s)}]$$

$$\Delta H(II-IV) = \int_{298}^{T_{T(\text{MeO})}} \sum_{298 \text{ продукти}} C_p dT + \Delta H_{\text{топ.}(\text{MeO})} + \int_{T_{T(\text{MeO})}}^T \sum_{\text{продукти}} C_p dT =$$

$$= \int_{298}^{T_{T(\text{MeO})}} C_{p(\text{MeO}_{(s)})} dT + \Delta H_{\text{топ.}(\text{MeO})} + \int_{T_{T(\text{MeO})}}^T C_{p(\text{MeO}_{(l)})} dT$$

Б) $\Delta H(I-III-IV)$:

$$\Delta H(I - III) = \int_{298}^{T_{T(\text{Me})}} \sum_{\text{реактанти}} C_P dT + \Delta H_{\text{топ.}(\text{Me})} + \int_{T_{T(\text{Me})}}^T \sum_{\text{реактанти}} C_P dT =$$

$$= \int_{298}^{T_{T(\text{Me})}} [C_{P(\text{Me}_{(s)})} + 0,5 \cdot C_{P(\text{O}_{2(g)})}] dT + \Delta H_{\text{топ.}(\text{Me})} + \int_{T_{T(\text{Me})}}^T [C_{P(\text{Me}_{(l)})} + 0,5 \cdot C_{P(\text{O}_{2(g)})}] dT$$

$$\Delta H(III - IV) = \Delta H^0(T) = \sum_{\text{продукти}} \Delta H - \sum_{\text{реактанти}} \Delta H$$

$$\Delta H(T) = \Delta H^0[T, \text{MeO}_{(l)}] - \Delta H^0[T, \text{Me}_{(l)}] - 0,5 \cdot \Delta H^0[T, \text{O}_{2(g)}]$$

Бидејќи енталпијата на образување на сите реакциони учесници ($\text{MeO}_{(l)}$, $\text{Me}_{(s)}$ и $\text{O}_{2(g)}$) при T К не ни е позната, не може да ја определеме реакционата енталпија при T К, што, всушност, и се бара во задачата. Бидејќи енталпијата, според Првиот принцип на термодинамиката, претставува функција само од состојбата, а не од патот на промената, во согласност со Хесовиот закон следува дека промената на енталпијата од состојбата во точка I до точка IV е еднаква по двата патишта:

$$\Delta H(I - II - IV) = \Delta H(I - III - IV).$$

Бидејќи енталпијата има адитивно својство (екстензивна големина), следува:

$$\Delta H(I - II) + \Delta H(II - IV) = \Delta H(I - III) + \Delta H(III - IV)$$

$$\Delta H^0(298) + \int_{298}^{T_{T(\text{MeO})}} C_{P(\text{MeO}_{(s)})} dT + \Delta H_{\text{топ.}(\text{MeO})} + \int_{T_{T(\text{MeO})}}^T C_{P(\text{MeO}_{(l)})} dT =$$

$$= \int_{298}^{T_{T(\text{Me})}} [C_{P(\text{Me}_{(s)})} + 0,5 \cdot C_{P(\text{O}_{2(g)})}] dT + \Delta H_{\text{топ.}(\text{Me})} + \int_{T_{T(\text{Me})}}^T [C_{P(\text{Me}_{(l)})} + 0,5 \cdot C_{P(\text{O}_{2(g)})}] dT + \Delta H^0(T)$$

Ако последната равенка ја изразиме по непознатата $\Delta H^0(T)$, се добива:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(298) + \int_{298}^{T_{T(\text{MeO})}} C_{P(\text{MeO}_{(s)})} dT + \Delta H_{\text{топ.}(\text{MeO})} + \int_{T_{T(\text{MeO})}}^T C_{P(\text{MeO}_{(l)})} dT -$$

$$- \int_{298}^{T_{T(\text{Me})}} [C_{P(\text{Me}_{(s)})} + 0,5 \cdot C_{P(\text{O}_{2(g)})}] dT - \Delta H_{\text{топ.}(\text{Me})} - \int_{T_{T(\text{Me})}}^T [C_{P(\text{Me}_{(l)})} + 0,5 \cdot C_{P(\text{O}_{2(g)})}] dT$$

Ако под интегралите ги ставиме топлотните капацитети на сите реакциски учесници, истото равенство може да го запишеме на следниот начин:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(298) + \int_{298}^{T_{T(\text{Me})}} [C_{P(\text{MeO}_{(s)})} - C_{P(\text{Me}_{(s)})} - 0,5 \cdot C_{P(\text{O}_{2(g)})}] dT +$$

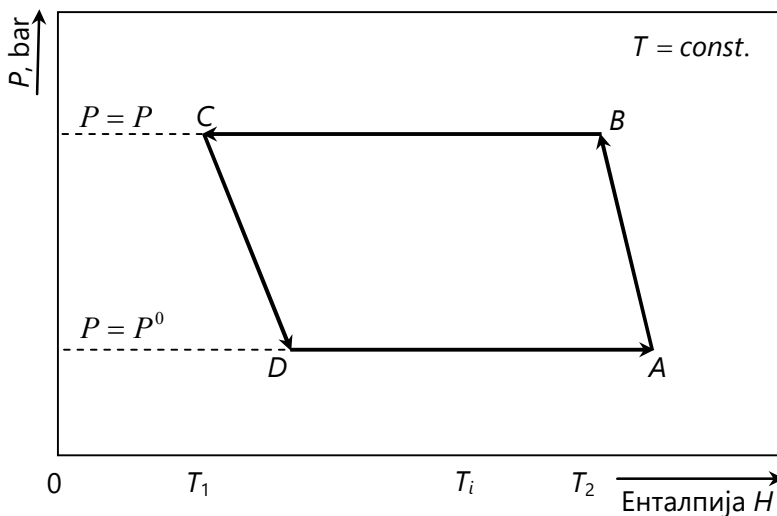
$$- \Delta H_{\text{топ.}(\text{Me})} + \int_{T_{T(\text{Me})}}^{T_{T(\text{MeO})}} [C_{P(\text{MeO}_{(s)})} - C_{P(\text{Me}_{(l)})} - 0,5 \cdot C_{P(\text{O}_{2(g)})}] dT +$$

$$+ \Delta H_{\text{топ.}(\text{MeO})} + \int_{T_{T(\text{MeO})}}^T [C_{P(\text{MeO}_{(l)})} - C_{P(\text{Me}_{(l)})} - 0,5 \cdot C_{P(\text{O}_{2(g)})}] dT$$

Топлотен биланс на металуршките процеси

Технологијата на добивање и преработка на металите претставува низа од сукцесивни процеси, кои по својата природа се многу сложени. Притоа се настојува тие да се проучат, солидно да се осознаат, за да се водат оптимално и економично. Притоа, материјалниот и топлотниот биланс се наоѓаат во средиштето на задачите кои треба да ги реши инженерот-металург. Во оваа смисла, топлотниот биланс на процесот претставува комплексна задача, бидејќи како појдовна суровина за добивање на металите се користат руди, кои по својата природа претставуваат сложени супстанции составени од корисни и јалови материјали. Тие во текот на нивното процесирање претрпуваат низа физичко-хемиски промени, при кои се образуваат цврсти раствори со недефиниран и променлив состав за кои вредностите на термичките карактеристики се непознати. Од друга страна, процесите се одвиваат во неадијабатски режим, со што се усложнуваат термохемиските пресметки. Овде

ќе биде прикажана само постапката за пресметување топлотен биланс на процеси во која реакционите учесници се дефинирани како чисти супстанции, а гасната фаза се покорува на законите за идеални гасови. Кај високотемпературните металуршки процеси кои се одвиваат при атмосферски притисок е допуштена претпоставката гасната фаза да се покорува на законите за идеални гасови и смеси од идеални гасови. Со овие претпоставки топлотниот биланс на процесот може да се искаже преку промената на енталпијата на процесот.



Слика 2-13 Влијание на притисокот врз реакционата енталпија

Во оваа смисла, најнапред ќе го разгледаме влијанието на притисокот врз реакционата енталпија за процес во кој реакционите учесници (реактанти и продукти) се гасови кои при дадените услови (P , T) се однесуваат идеално. Притоа, ќе се послужиме со шемата на слика 2-13, во која процесот е прикажан во рамнината притисок–енталпија.

Бидејќи промената на енталпијата зависи само од почетната и крајната состојба (функција на состојбата), а не од патот на промената, ќе замислиме кружен процес при константна температура T (изотермен процес), кој, на пример, започнува од состојба во точката A и се движи според стрелките преку точките B , C , D и повторно се враќа во точката A . Отсечките \overline{BC} и \overline{AD} се изобари при даден притисок P , односно стандарден притисок P^0 .

Да го поделиме кружниот процес A–B–C–D–A на следните парцијални процеси:

I. Реакционите партнери (реактанти) ги компримираме од притисок P^0 во точка A до притисок P во точка B. Промената на енталпијата изнесува:

$$\Delta H_{(A \rightarrow B)} = \sum_{\text{реактанти}} k \cdot (H_T^P - H_T^0) \quad (2.59)$$

II. Сега, при притисок P ги пуштаме реактантите изотермно да изреагираат, при што промената на реакционата енталпија при притисок P изнесува:

$$\Delta H_{R,T(B \rightarrow C)}^P \quad (2.60)$$

III. Реакционите продукти ги пуштаме изотермно да експандираат од притисок P во точката C до притисок P^0 во точката D:

$$\Delta H_{(C \rightarrow D)} = \sum_{\text{продукти}} k \cdot (H_T^0 - H_T^P) \quad (2.61)$$

IV. Реакционите продукти од точката D при притисок P^0 ги пуштаме изотермно да се разложат до почетните реактанти до точката A. При тоа, промената на енталпијата може да се искаже како еднаква на претходната за насоката реактанти–продукти, само со обратен знак:

$$-\Delta H_{R,T(D \rightarrow A)}^P \quad (2.62)$$

Според тоа, за разгледуваниот кружен процес важи збир на равенките од (2.59) до (2.62):

$$\sum_{\text{реактанти}} k \cdot (H_T^P - H_T^0) + \Delta H_{R,T}^P + \sum_{\text{продукти}} k \cdot (H_T^0 - H_T^P) - \Delta H_{R,T}^P = 0 \quad (2.63)$$

Бидејќи промената на енталпијата при компресија и експанзија на идеални гасови е нула (според експериментот на Џул-Томпсон и равенката

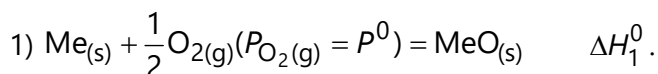
(2.38)), промената на енталпијата за процесите ($A \rightarrow B$) и ($C \rightarrow D$) дадена со равенките (2.59) и (2.61) е нула, па од равенката (2.63) следува:

$$\Delta H_{R,T}^P - \Delta H_{R,T}^0 = 0,$$

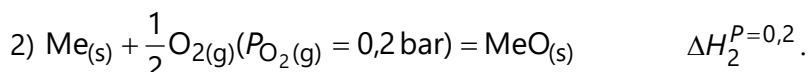
односно:

$$\left(\Delta H_{R,T}^P\right)_{\text{идеал.}} = \left(\Delta H_{R,T}^0\right)_{\text{идеал.}} \quad (2.64)$$

Од равенката (2.64) произлегува дека промената на реакционата енталпија при кој било притисок може да се изедначи со истата при стандарден притисок, доколку реакционите учесници се однесуваат идеално. Оваа равенка има примена, исто така, и при хетерогени металуршки процеси во кои учествува гасна фаза. Така, на пример, за хемиската реакција на оксидација на некој метал, за промената на ΔH^0 имаме:



ΔH_1^0 во хемиската реакција (1) претставува промена на реакционата енталпија во случај кислородот да има својство на идеален гас и се наоѓа при стандарден притисок. Меѓутоа, ако металот Me го оксидираме со воздух при атмосферски притисок, за кој $P_{\text{O}_2(g)} \approx 0,2 \text{ bar}$, а не $P_{\text{O}_2(g)} \approx P^0$ ($P^0 = 1,01325 \text{ bar}$), тогаш термохемиската равенка гласи:



Во литературата се дадени податоци од кои може да се пресмета само стандардната промена на енталпијата ΔH_1^0 . Меѓутоа, за нас е поважен процесот при атмосферски притисок (реакција 2), бидејќи тој е реален, па од тука и интересот за определување на $\Delta H_2^{P=0,2}$. Ако во хемиската реакција (2) кислородот се однесува приближно како идеален гас (што е приближно случај кај високотемпературните металуршки процеси), тогаш од равенката (2.64) следува:

$$\left(\Delta H_2^{P=0,2}\right)_{\text{воздух}} = \Delta H_1^0 \quad (2.65)$$

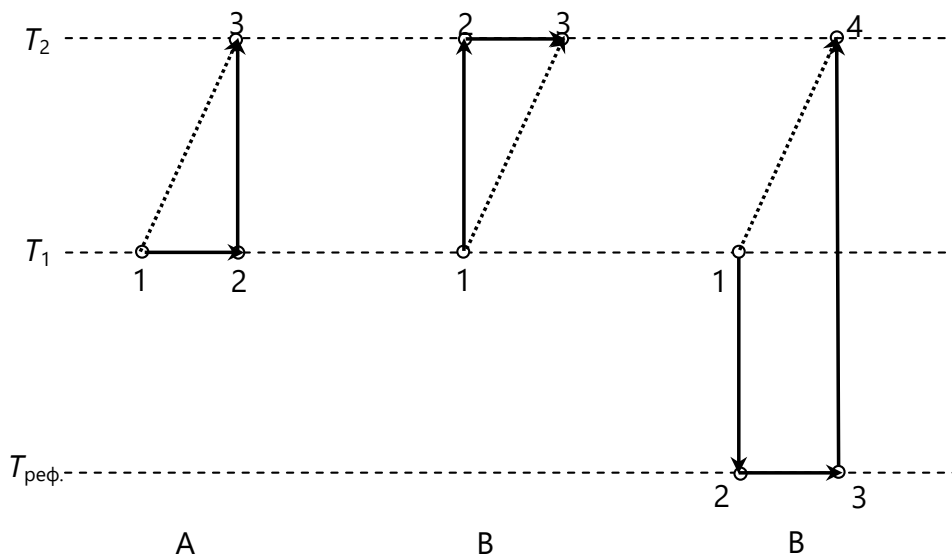
Според тоа, ако нè интересира $\Delta H_2^{P=0,2}$ при температура T , тогаш од табеларни податоци за стандардните енталпии и температурната зависност на топлотниот капацитет ја пресметуваме ΔH_1^0 при температура T , а нејзината вредност ѝ ја припишуваме на $\Delta H_2^{P=0,2}$ при истата температура. На овој начин може да се пресмета реакционата енталпија за редица хетерогени металуршки процеси (хлоридно, сулфатизационо, оксидационо пржење, калцинација, редукација, оксидација и сл.), со тоа што ќе ја пресметаме само стандардната реакциона енталпија.

Во досегашните примери беа пресметувани промени на реакционата енталпија за изотермни процеси. Меѓутоа, во пракса имаме работа најчесто со неизотермни процеси, при што реакционите учесници (реактанти и продукти) влегуваат и излегуваат од процесот при различни температури. Топлотниот биланс на овие процеси може да се пресмета врз основа на литературни податоци за стандардната енталпија на образување и температурната зависност на топлотниот капацитет, според шемата прикажана на слика 2-14.

На шемата се прикажани три постапки (А, Б и В) за пресметување топлотен биланс за неизотермни процеси ($T_{\text{реакт.}} \neq T_{\text{прод.}}$). Да ги разгледаме поединечно трите шеми.

ШЕМА А

Реактантите се наоѓаат во точката 1 при температура T_1 , а на патот 1–3 изреагирале и во точката 3 се наоѓаат продуктите при температура T_2 . Промената на енталпијата за патот 1–3 ќе ја пресметаме на следниот начин: ги пуштаме реактантите од точката 1 да реагираат при $T_1 = \text{const.}$, така што во точката 2 се наоѓаат продуктите. Сега, продуктите од точка 2 ги загреваме до температура T_2 во точката 3. Промената на реакционата енталпија од точка 1 до точка 3 претставува енталпија на процесот или топлина разменета помеѓу системот и околината, може да се прикаже со следните равенки:



Слика 2-14 Шема на топлотен биланс кога $T_{реакт.} \neq T_{прод.}$

$$\Delta H_{(1 \rightarrow 3)} = \Delta H_{(1 \rightarrow 2)} + \Delta H_{(2 \rightarrow 3)},$$

$$\Delta H_{\text{процес}} = \Delta H_{R, T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \sum_{\text{продукти}} k_i \cdot C_{P_i} dT \quad (2.66)$$

Во равенката (2.66) со $\Delta H_{R, T_1}^0$ е означена промената на реакционата енталпија во однос на 1 mol од некоја супстанција – реакциски учесник (изреагиран реактант или образуван продукт) во однос на кој се прави топлотниот биланс. Понатаму, со $\sum_{\text{продукти}} k_i \cdot C_p$ е означена сумата од топлотните капацитети на продуктите, при што се земени предвид и нивните стехиометриски коефициенти, k_i .

ШЕМА Б

Според оваа шема, реактантите од точката 1 при температура T_1 се загреваат до температура T_2 во точката 2, а потоа се пуштаат да изреагираат при $T_2 = const.$ Продуктите се наоѓаат во точката 3. Енталпијата на овој процес може да се прикаже аналитички, со следните равенки:

$$\Delta H_{(1 \rightarrow 3)} = \Delta H_{(1 \rightarrow 2)} + \Delta H_{(2 \rightarrow 3)},$$

$$\Delta H_{\text{процес}} = \int_{T_1}^{T_2} \sum_{\text{реактанти}} k_i \cdot C_{P_i} dT + \Delta H_{R, T_2}^0 \quad (2.67)$$

За равенката (2.67) важи истото како и за (2.66).

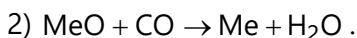
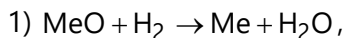
ШЕМА В

Реактантите во точката 1 при температура T_1 се ладат до некоја референтна температура $T_{\text{реф.}}$ во точката 2, а потоа се пуштаат да реагираат при $T_2 = \text{const.}$ до точката 3. Понатаму, продуктите се загреваат до температура T_2 во точката 4. За референтна температура се избира онаа температура при која се познати термодинамичките податоци за реакциските учесници. На пример, за $T = 298 \text{ K}$ овие податоци се табелирани, па многу лесно може да се определи $\Delta H_{R, T_{\text{реф.}}}^0$. За овој процес промената на енталпијата може да се изрази со равенки слични како оние за процесите прикажани според шемите А и Б:

$$\Delta H_{(1 \rightarrow 4)} = \Delta H_{(1 \rightarrow 2)} + \Delta H_{(2 \rightarrow 3)} + \Delta H_{(3 \rightarrow 4)},$$

$$\Delta H_{\text{процес}} = \int_{T_1}^{T_{\text{реф.}}} \sum_{\text{реактанти}} k_i \cdot C_{P_i} dT + \Delta H_{R, T_{\text{реф.}}}^0 + \int_{T_{\text{реф.}}}^{T_2} \sum_{\text{продукти}} k_i \cdot C_{P_i} dT \quad (2.68)$$

Во сите процеси прикажани со равенките од (2.66) до (2.68) треба да се земат предвид и енталпиите на фазните претворби, доколку во температурниот интервал во кој се одвива процесот некој од реакционите учесници претрпува фазна претворба. Понатаму, при пресметување на топлотниот биланс треба да се земат предвид и супстанции кои не учествуваат во хемиските процеси, како, на пример, инертни гасови, кондензирани фази кои по состав претставуваат продукти и како такви влегуваат во процесот и се однесуваат инертно или супстанции кои воопшто не реагираат. Поради тоа, најпрво се прави материјален биланс на супстанциите на влезот и на излезот од процесот, а дури потоа се пресметува топлотниот биланс. Така, на пример, MeO се редуцира со H_2 , односно со CO , според хемиските реакции:



Меѓутоа, во одредени услови MeO може да се редуцира и со гасна смеса H₂-H₂O или CO-CO₂, при што влезното количество H₂O или CO₂ се однесува инертно во однос на реакциите 1 и 2. Понатаму, во влезните суровини може да бидат присутни и супстанции кои во дадените услови на процесот не се редуцираат, односно не претрпуваат хемиски промени (SiO₂, Al₂O₃ итн.), па се однесуваат инертно. Често пати е потребно со помош на термодинамички пресметки да се процени можниот степен на прореагираност во однос на супстанцијата за која се прави топлотниот биланс. На пример, ако е проценето дека 80 % од влезното количество на MeO не претрпува хемиска промена, таа се смета како инертна супстанција. Од тие причини, потребно е да се направи термодинамичка анализа на можните процеси, според која може да се проценат можните хемиски реакции и степенот на прореагираност (можниот максимален) помеѓу влезните супстанции.

Втор принцип

Процесите во природата во отсуство на надворешно дејство на сили се одвиваат само во една насока. Таквите процеси се викаат иререверзибилни. Така, на пример:

- гасовите го заземаат целиот простор кој им стои на располагање;
- цврстите супстанции се раствораат во течности;
- топлината преминува само од тело со повисока температура (потопло) кон тело со пониска температура (поладно).

Да се потсетиме: реверзибилни процеси ги нарекуваме оние кај кои по редица промени системот се враќа во почетната состојба, а притоа не настанала никаква промена во околината кога системот се вратил во почетната состојба по завршувањето на овој циклус. Иререверзибилните процеси, спротивно на реверзибилните, се оние кај кои по достигнување на крајната состојба на системот настанале промени во околината.

Вториот принцип на термодинамиката може да се дефинира на неколку начини. Според Клаузиус (Rudolf Clausius, 1850 г.):

„Невозможен е премин на топлина од поладно кон потопло тело.“

Според Томпсон (William Thomson, 1851 г.):

„Не е возможно да се трансформира целата топлина во работа при константна температура.“

Според Планк (Max Planck, 1897 г.):

„Невозможно е да се конструира машина која би работела периодично, а која ништо друго не би правела, освен што би подигала товар и би ладела некој резервоар (принцип на невозможност на перпетуум мобиле од втор ред).“

Во оваа дефиниција под поимот „периодично“ се подразбира машината да врши редица кружни процеси, по кои повторно се враќа во почетната состојба. „Ништо друго не би правела“, значи дека освен размена на топлина и работа, никаков друг процес не би се одвивал (исто така, и никаква претворба на супстанцијата).

Ентропија

Првиот закон на термодинамиката ги опишува енергетските промени во системот, како во спонтаните, така и во неспонтаните процеси. Меѓутоа, тој ништо не кажува за можноста за одвивање на некој процес кој е поврзан со пренос на енергија или нејзина распределба. На примерот на пренос на топлина помеѓу две тела со различна температура ќе изведеме една големина на состојбата која ќе овозможи квантитативна оценка за правецот на сите процеси, односно ќе служи како критериум за реверзибилност на процесите, а со тоа и како оценка за рамнотежната состојба на процесите.

Според Првиот принцип на термодинамиката, топлината оддадена од едно тело е еднаква на истата примена од друго тело. На пример, при размена на топлина помеѓу телото 1 и телото 2, важи равенката:

$$|q_1| = |q_2| \quad (2.69)$$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Ако овие количества топлина ги поделиме со температурата на соодветните тела 1 и 2, при што $T_1 > T_2$, се добива:

$$\frac{|q_1|}{T_1} < \frac{|q_2|}{T_2} \quad (2.70)$$

Неравенството (2.70) значи дека процесот на премин на топлина од телото 1 кон телото 2 се одвива ирверзибилно (само во насоката $1 \rightarrow 2$). Со тоа, правецот на процесот е еднозначно определен, бидејќи важи неравенството:

$$\frac{|q_2|}{T_2} + \frac{|q_1|}{T_1} > 0 \quad (\text{процесот тече}).$$

Ако системот достигне термичка рамнотежа, т.е. $T_1 = T_2 = T$, тогаш преносот на топлина се одвива реверзибилно, т.е. при бесконечно (инфинитезимална) мала промена на температурата, топлината би преминала во еден или во друг правец. Тогаш, за целиот систем важи равенството:

$$\int \frac{dq_{\text{реверз.}}}{T} = 0 \quad (2.71)$$

Клаузиус во 1854 година бил првиот кој во количникот $\frac{dq_{\text{реверз.}}}{T}$ препознал нова големина на состојбата, кој ја нарекол „ентропија“:

$$\frac{dq_{\text{реверз.}}}{T} \equiv ds \quad (2.72)$$

До равенката (2.15.4) се доаѓа и од анализата на Карнотовиот (Nicolas Léonard Sadi Carnot) кружен процес, кој овде нема да биде дискутиран, бидејќи може да се најде во кој било учебник по термодинамика или физичка хемија. Со помош на ентропијата може да се дефинира рамнотежната состојба на изолиран вкупен систем (систем + околина):

„Изолиран вкупен систем се наоѓа во рамнотежа тогаш, кога промената на неговата ентропија е еднаква на нула.“

$$ds = 0 \quad (2.73)$$

Според тоа, кај реверзибилните процеси во вкупен систем ентропијата е секогаш константна, меѓутоа ентропијата на деловите од вкупниот систем (систем и околина) по завршување на процесот ќе биде променета. Кај ирреверзибилните процеси расте и ентропијата на вкупниот систем, сè додека ја постигне нејзината максимална вредност во состојба на рамнотежа. Во согласност со ова, за процесите кои се одвиваат во природата само во еден правец имаме:

$$ds > 0 \quad (2.74)$$

Овде е потребно да се напомене дека пресметувањето на промената на ентропијата се однесува само за реверзибилна промена на состојбата на системот, бидејќи:

$$\frac{dq_{\text{реверз.}}}{T} \neq \frac{dq_{\text{ирреверз.}}}{T} \quad (2.75)$$

Се чини дека неравенството (2.75) е противречно на фактот дека ентропијата како големина на состојбата (термодинамичка големина) не зависи од промената на состојбата на системот (реверзибилна или ирреверзибилна), туку само од крајната и почетната состојба на системот. Меѓутоа, ако се потсетиме на равенката (2.72), ќе видиме дека $\frac{dq}{T}$

(ентропијата) е термодинамичка функција само тогаш кога промената во системот (процесот) се одвива реверзибилно. Ова е истиот случај како и со енталпијата h . И енталпијата како термодинамичка големина е независна од патот на промената на состојбата на системот, меѓутоа еднаква е на топлината само тогаш кога процесот се одвива при константен притисок и при реверзибилна промена на системот. Да го објасниме поимот „**вкупен систем**“ на пресметување на ентропијата на еден процес за реверзибилна и ирреверзибилна изотермна експанзија. Ентропијата ќе ја пресметаме така што промената од состојба 1 до состојба 2 ќе се одвива по реверзибилен пат. Ако појдеме од равенката (2.34), која за промената од состојба 1 до состојба 2 гласи:

$$w_{\text{систем}} = -q_{\text{реверз.}} = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

и ја помножиме од двете страни со $\frac{1}{T}$, се добива:

$$S_{\text{систем}} = \frac{q_{\text{реверз.}}}{T} = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Од овде, може да се заклучи дека со зголемување на волуменот ентропијата расте. Ако околината си ја претставиме како термостат (процесот се одвива изотермно), тогаш при реверзибилна експанзија (гасот врши работа наспроти надворешниот притисок) околината му оддава топлина на системот (негативен предзнак) во оној износ за кој системот оддава работа на околината. Од тука, за ентропијата на околината ($S_{\text{околина}}$) следува:

$$S_{\text{околина}} = -\frac{q_{\text{реверз.}}}{T}.$$

Ентропијата има адитивно својство. Според тоа, ентропијата на вкупниот систем (систем + околина) ќе биде:

$$S = S_{\text{систем}} + S_{\text{околина}} \quad (2.76)$$

или:

$$s = \frac{q_{\text{реверз.}}}{T} - \frac{q_{\text{реверз.}}}{T} = 0 \quad (2.77)$$

Равенството (2.77) ($s = 0$) е критериум за рамнотежна состојба. Сега, да набљудуваме иреверзибилна експанзија во изотермни услови. На пример, системот (идеален гас) нека се рашири наспроти вакуум, при што настанала промена на волуменот од V_1 до V_2 . Ентропијата на системот (гасот) и во овој случај ќе биде еднаква како и кај реверзибилната експанзија, бидејќи таа е зависна само од состојбата:

$$S_{\text{систем}} = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Од експериментите на Геј-Лисак видовме дека при експанзија на идеален гас температурата на гасот е константна и не настанува промена на внатрешната енергија, па според тоа гасот не врши работа. Ако гасот не врши работа, нема премин на топлина од околината (термостатот) на системот (гасот), односно:

$$s_{\text{околина}} = \frac{q_{\text{иреверз.}}}{T} = \frac{0}{T} = 0$$

За иреверзибилен процес на вкупниот систем ќе имаме:

$$s = s_{\text{систем}} + s_{\text{околина}}$$

или:

$$s = n \cdot R \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} + 0$$

Бидејќи $v_2 > v_1$ (гасот се раширил), следува дека за иреверзибилен процес ентропијата расте, односно $s > 0$. Од досега кажаното, следува дека $W_{\text{иреверз.}} > W_{\text{реверз.}}$ и $W_{\text{иреверз.}} > W_{\text{реверз.}}$. Тоа значи дека кај иреверзибилен начин на работа работата што системот ја врши и топлината од околината пренесена врз системот се секогаш помали од истите за реверзибилни процеси. Според тоа (види поглавје 2.5), за ентропијата може да се заклучи:

$$s = \frac{q_{\text{реверз.}}}{T} - \frac{q_{\text{иреверз.}}}{T} > 0; \text{ (иреверзибилен процес),}$$

$$s = \frac{q_{\text{реверз.}}}{T} - \frac{q_{\text{иреверз.}}}{T} = 0; \text{ (реверзибилен процес).}$$

Ентропија како големина на состојба

Ентропијата има својство на функција на состојбата, па може да се искаже на следниот начин:

$$s = s(P, T) \tag{2.78}$$

или како полн диференцијал:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dp + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT \tag{2.79}$$

Од дефиниционата равенка (2.72) и Првиот принцип на термодинамиката за изохорен процес ($V = \text{const.}$) следува:

$$ds_V = \left(\frac{dq_{\text{реверз.}}}{T} \right)_V = \frac{dU}{T}, \quad (2.80)$$

додека за изобарен процес имаме:

$$ds_P = \left(\frac{dq_{\text{реверз.}}}{T} \right)_P = \frac{dH}{T}. \quad (2.81)$$

Ако во последните две равенки ги воведеме топлотните капацитети дадени со равенките (2.21) и (2.22), се добива:

$$ds_V = \frac{C_V}{T} dT = C_V \cdot d \ln T \quad (2.82)$$

$$ds_P = \frac{C_P}{T} dT = C_P \cdot d \ln T \quad (2.83)$$

Со интегрирање на последните две равенки се добиваат изразите:

$$s_V = s(T=0, V) + \int_0^T C_V \cdot d \ln T \quad (2.84)$$

$$s_P = s(T=0, P) + \int_0^T C_P \cdot d \ln T \quad (2.85)$$

Од равенките (2.84) и (2.85), слично како за внатрешната енергија и за енталпијата, од познатата температурна зависност за C_V и C_P може да се пресмета ентропијата. Меѓутоа, ова е можно само под претпоставка температурната зависност за C_V и C_P да е позната сè до $T = 0$ (апсолутна нула), како и големината на интеграционата константа $s(T=0)$. Ова е предмет на дискусија во Третиот принцип на термодинамиката.

За чиста хомогена супстанција, во согласност со Максвеловата (James Clerk Maxwell) релација:

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.86)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (2.83)$$

и равенката за полн диференцијал на ентропијата, т.е. равенката (2.79), следува:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \cdot dP + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \cdot dT \quad / \frac{1}{dT},$$

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \cdot \frac{dP}{dT} + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \quad (2.87)$$

Со замена на равенката (2.86) во (2.87) се добива:

$$\frac{ds}{dT} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{dP}{dT} + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \quad (2.88)$$

Со замена на равенката (2.83) во (2.88) следува:

$$\frac{ds}{dT} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{dP}{dT} + \frac{C_P}{T} \quad / dT,$$

$$ds = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dP + \frac{C_P}{T} \cdot dT$$

или:

$$ds = C_P \cdot d \ln T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot dP \quad (2.89)$$

Аналогно на добивањето на равенката (2.79) се добива Максвеловата релација:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2.90)$$

$$s = s(V, T) \quad (2.91)$$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V \cdot dT \quad / \frac{1}{dT},$$

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{\partial s}{\partial V} \right)_T \cdot \frac{dV}{dT} + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V \quad (2.92)$$

Со замена на равенките (2.82) и (2.90) во равенката (2.92) се добива:

$$\frac{ds}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{dV}{dT} + \frac{C_V}{T} \quad / dT,$$
$$ds = C_V \cdot d \ln T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \cdot dV \quad (2.93)$$

Со помош на равенките (2.89) и (2.93) се пресметува температурната зависност на ентропијата s , како и нејзината зависност од притисокот, односно волуменот.

Термодинамички потенцијали

Со поврзување на Првиот и Вториот термодинамички принцип се добива фундаментална равенка за реверзибилните процеси:

$$\delta q = T \cdot ds = du + P \cdot dv \quad (2.94)$$

Од тука следува:

$$du = T \cdot ds - P \cdot dv \quad (2.95)$$

Да ја диференцираме равенката на зависност на внатрешната енергија u од s и v , односно:

$$u = u(s, v) \quad (2.96)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \cdot ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \cdot dv \quad (2.97)$$

Споредувајќи ги равенките (2.97) и (2.95) се добива:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T \quad (2.98)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \quad (2.99)$$

Со диференцирање на равенката (2.11) ($h = u + P \cdot v$) се добива:

$$dh = du + P \cdot dv + v \cdot dP \quad (2.100)$$

Со замена на равенката (2.95) во (2.100) се добива:

$$\begin{aligned} dh &= T \cdot ds - P \cdot dv + P \cdot dv + v \cdot dP, \\ dh &= T \cdot ds + v \cdot dP \end{aligned} \quad (2.101)$$

Со диференцирање на производите $T \cdot s$ и $P \cdot v$ добиваме:

$$d(T \cdot s) = T \cdot ds + s \cdot dT \quad (2.102)$$

$$d(P \cdot v) = P \cdot dv + v \cdot dP \quad (2.103)$$

Од овие равенки следува:

$$T \cdot ds = d(T \cdot s) - s \cdot dT \quad (2.104)$$

$$P \cdot dv = d(P \cdot v) - v \cdot dP \quad (2.105)$$

Ако равенката (2.104) се замени во равенката (2.95), се добива:

$$du = d(T \cdot s) - s \cdot dT - P \cdot dv,$$

односно:

$$du - d(T \cdot s) = -s \cdot dT - P \cdot dv,$$

и конечно:

$$d(u - T \cdot s) = -s \cdot dT - P \cdot dv. \quad (2.106)$$

Функцијата $u - T \cdot s$ во равенката (2.106) може да се дефинира како нова функција f :

$$f \equiv u - T \cdot s \quad (2.107)$$

$$df = -s \cdot dT - P \cdot dv \quad (2.108)$$

Функцијата f претставува термодинамички потенцијал и е наречена слободна енергија, или Хелмхолцова (Hermann von Helmholtz) функција:

$$f = f(T, v) \quad (2.109)$$

Слободната Хелмхолцова енергија претставува енергетски износ, кој се ослободува од внатрешната енергија при изотермен реверзибилен процес.

Ако ги замениме равенките (2.104) и (2.105) во равенката (2.95), се добива:

$$du = d(T \cdot s) - s \cdot dT - d(P \cdot v) + v \cdot dP,$$

или:

$$du + d(P \cdot v) - d(T \cdot s) = -s \cdot dT + v \cdot dP,$$

или:

$$d(u + P \cdot v - T \cdot s) = -s \cdot dT + v \cdot dP \quad (2.110)$$

Левата страна од равенката (2.110) претставува, исто така, нова функција g :

$$g \equiv u + P \cdot v - T \cdot s = h - T \cdot s \quad (2.111)$$

Од равенката (2.110) следува:

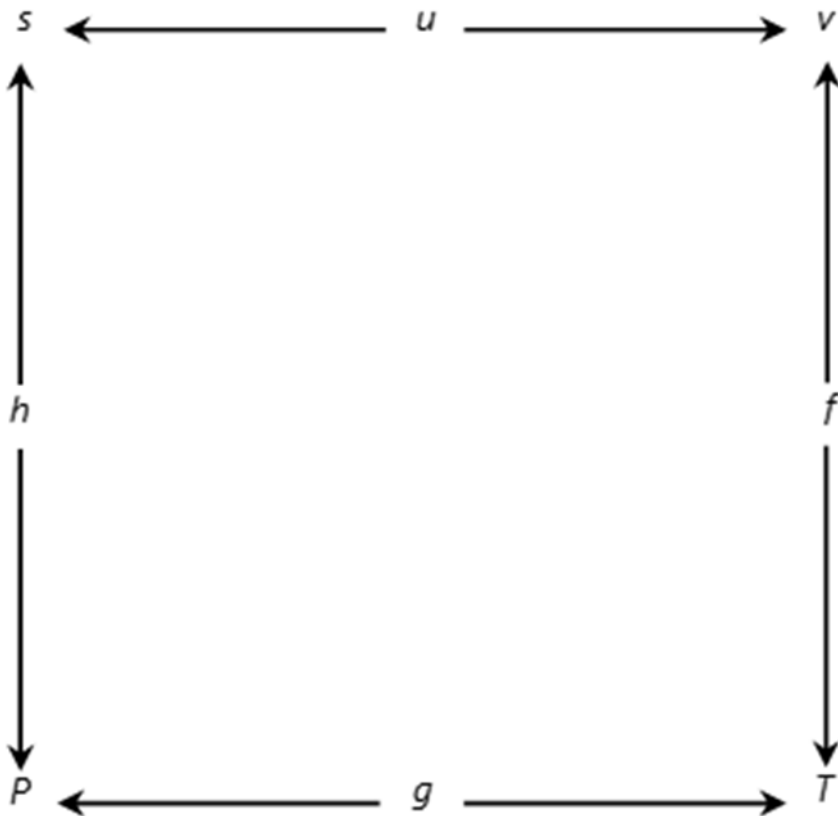
$$dg = -s \cdot dT + v \cdot dP \quad (2.112)$$

Аналогно на f , g се нарекува слободна енергија, или Гибсова (Josiah Willard Gibbs) слободна енергија и претставува енергетски износ кој се ослободува од енталпијата при изотермен реверзибилен процес. Оваа функција има голема примена при термодинамичка анализа на металуршките системи, бидејќи голем број процеси во металургијата се одвиваат при константен притисок.

Поглавје 2 Термодинамички принципи

Заемната врска помеѓу термодинамичките големини и нивните променливи (варијабли) може да се прикаже со шема како на слика 2-15.

Во согласност со шемата, врската помеѓу внатрешната енергија u и променливите s и v ја прикажува равенката (2.17.3), односно (2.17.4), додека равенките (2.17.5) и (2.17.6) ги даваат вредностите на парцијалните диференцијални количници. Во табела 2-4 е даден преглед на заемните врски за сите функции на состојбата.



Слика 2-15 *Заемна врска на термодинамичките големини со нивните променливи*

Табела 2-4 Заемни врски на термодинамичките големини

Функција на состојбата	Променливи на состојбата	Диференцијални количници
$u = u(v, s)$	v, s	$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P$
$du = T \cdot ds - P \cdot dv$		$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$
$h = h(P, s)$	P, s	$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v$
$dh = T \cdot ds + v \cdot dP$		$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T$
$f = f(T, v)$	T, v	$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s$
$df = -s \cdot dT - P \cdot dv$		$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -P$
$g = g(T, P)$	T, P	$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s$
$dg = -s \cdot dT + v \cdot dP$		$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v$

Хемиски потенцијал

Во досегашните дискусии количеството супстанција беше константно, односно бројот на честички во системот беше константен. Меѓутоа, внатрешната енергија се менува и со бројот на честичките во системот, покрај промената што системот ја претрпува при размена на топлина и работа со околината. Бројот на честичките се менува, на пример, при некоја хемиска реакција. Во вакви случаи, фундаменталната термодинамичка равенка (2.95) се проширува на следниот начин:

$$du = T \cdot ds - P \cdot dv + \sum_i \mu_i \cdot dn_i, \quad (2.113)$$

во која:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{s,v,n_k} \equiv \mu_i \quad (2.114)$$

μ_i е наречен хемиски потенцијал, при што $k \neq i$. Со помош на равенките во табела 2-4 и равенката (2.113) може да се изведат диференцијалите на сите термодинамички функции за системи со променлив број на честички. Притоа се добива:

$$du = T \cdot ds - P \cdot dv + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad (2.115)$$

$$dh = T \cdot ds + v \cdot dP + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad (2.116)$$

$$df = -s \cdot dT - P \cdot dv + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad (2.117)$$

$$dg = -s \cdot dT + v \cdot dP + \sum \mu_i \cdot dn_i \quad (2.118)$$

Од горните изрази за хемискиот потенцијал на компонентата i , следува:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{s,v} = \left(\frac{\partial h}{\partial n_i}\right)_{s,P} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_i}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,P} \quad (2.119)$$

Последниот парцијален диференцијален количник во горната равенка е идентичен со парцијалната Гибсова слободна енергија, која е од голема важност при термодинамичката анализа на металуршките процеси при $(T, P) = const$.

Максвелови релации

Ако равенката (1.9) ја примениме на термодинамичките потенцијали, се добиваат меѓусебните врски на нивните втори парцијални изводи, т.н. Максвелови релации. Во табела 2-4 се дадени првите парцијални изводи за внатрешната енергија u :

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -P \quad (2.120)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T \quad (2.121)$$

Вториот парцијален извод на равенките (2.120) и (2.121) гласи:

$$\frac{\partial}{\partial s} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \right]_v = \frac{\partial}{\partial s} [-P]_v = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \quad (2.122)$$

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \right]_s = \frac{\partial}{\partial v} [T]_s = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \quad (2.123)$$

Во согласност со равенката (1.9) важи:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} = \frac{\partial}{\partial s} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s \right]_v = \frac{\partial}{\partial v} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \right]_s = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s}.$$

Според тоа, од равенките (2.122) и (2.123), следува:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \quad (2.124)$$

Табела 2-5 Максвелови релации

Функција на состојбата	Променливи на состојбата	Диференцијални количници
$u = u(v, s)$	v, s	$-\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s$
$h = h(P, s)$	P, s	$\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$
$f = f(T, v)$	T, v	$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$
$g = g(T, P)$	T, P	$-\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

Аналогно на горната процедура, се изведуваат Максвеловите релации за останатите термодинамички потенцијали, кои се прикажани во табела 2-5.

ПРИМЕРИ

2.7. Кои променливи на состојбата се еднакви на парцијалните диференцијални количници: $\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s$ и $\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P$?

Решение: Да ја изразиме енталпијата h како функција од променливите s и P :

$$h = h(s, P).$$

Со диференцирање на горната функција како полн диференцијал се добива:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P \cdot ds + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s \cdot dP.$$

Од споредбата на горната равенка и равенката (2.101), односно $dh = T \cdot ds + v \cdot dp$, следува:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T \text{ и } \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s = v.$$

Одговорот на оваа задача можеме да го најдеме едноставно во табела 2-4.

2.8. Со користење на Максвеловите релации, да се докаже дека за идеален гас при $T = const.$, промената на енталпијата не е функција од притисокот, т.е.:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = 0 \tag{2.38}$$

Решение:

За $T = const.$, од равенката (2.101) се добива:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v + T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T.$$

Ако последниот член $\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$ во горната равенка го замениме со Максвеловата релација:

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$

се добива:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (a)$$

Од равенката за идеален, која за потсетување, гласеше:

$$v = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}, \quad (б)$$

следува:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{n \cdot R}{P} \quad (в)$$

Со замена на равенките (б) и (в) во равенката (а) се добива:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} - \frac{n \cdot R \cdot T}{P} = 0$$

2.9. Со користење на Максвеловите релации да се изрази промената на ентропијата на идеален гас како функција од P и v .

Решение:

Ако во Максвеловата релација:

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P,$$

ја замениме равенката (в) од претходната задача, за идеален гас, се добива:

$$ds = -\frac{n \cdot R}{P} dP = n \cdot R \cdot d \ln P. \quad (г)$$

Да ја логаритмираме, а потоа да ја диференцираме равенката за идеален гас:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{v},$$

$$\ln P = \ln(n \cdot R \cdot T) - \ln v,$$

$$d \ln P = -d \ln v, \quad (д)$$

Со замена на равенката (д) во равенката (г) се добива:

$$ds = n \cdot R \cdot d \ln v. \quad (ѓ)$$

Напомена: Равенките (г) и (ѓ) важат за $T = const.$

Трет принцип

Од сознанието дека во текот на реакцијата при спонтано одвивање на процесот, вкупната енергија расте, во 1883 г. Ван Хоф (Jacobus Henricus van't Hoff) ја изразил движечката сила преку промената на слободната енергија F , со неравенството:

$$F_2 - F_1 = \Delta F < 0 \quad (2.125)$$

Подоцна, во 1906 г. Нернст (Walther Nernst), врз основа на истражувањето на реакциите при снижена температура, го потврдил горното неравенство, при што дошол до заклучок дека:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta U \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \Delta F \quad (2.126)$$

односно:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta U - \Delta F) \rightarrow 0 \quad (2.127)$$

Слично важи и за Гибсовата слободна енергија:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta H \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \Delta G \quad (2.128)$$

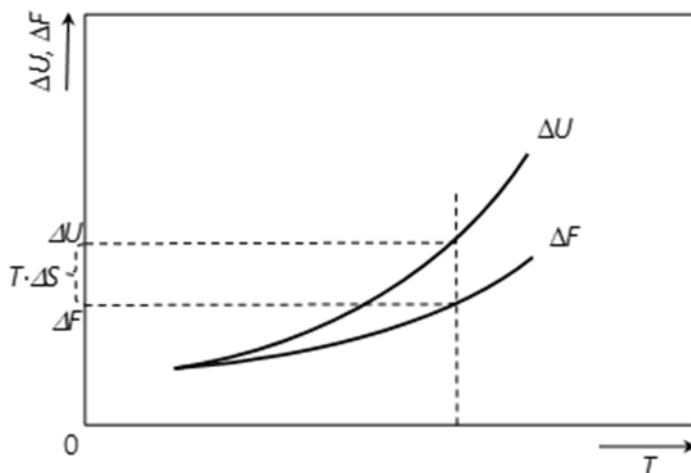
односно:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta H - \Delta G) \rightarrow 0 \quad (2.129)$$

Стремежот за соединување на кривите ΔU и ΔF во заедничка крива при снижена температура Нернст го дефинира као „нова топлотна теорема“, односно нов термодинамички принцип – III принцип на термодинамиката. Во 1906 г. Планк (Max Planck) покажал дека равенките (2.127) и (2.129) важат и во облик:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{U - F}{T} \rightarrow 0 \quad (2.130)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{H - G}{T} \rightarrow 0 \quad (2.131)$$



Слика 2-16 Положба на кривите ΔU и ΔF во подрачје на ниски температури

Од последните две равенки може да се извлечат следните заклучоци:

1. Да ги изразиме равенките (2.107) и (2.111) во однос на еден мол супстанција, т.е.:

$$F = U - T \cdot S \quad (2.132)$$

$$G = H - T \cdot S \quad (2.133)$$

Со замена на F од равенката (2.132) и G од равенката (2.133) во равенките (2.130) и (2.131) се добива:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{U - F}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{U - (U - T \cdot S)}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0 \quad (2.134)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{H - G}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{H - (H - T \cdot S)}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0 \quad (2.135)$$

Од последните две равенки Планк заклучил дека при $T = 0$, ентропијата исчезнува, односно $S = 0$. Од тука следува дека „ентропијата на чиста супстанција во кристална состојба (бездефектна структура) е нула при апсолутна нула“, односно:

$$\int_{T=0}^T dS = S_{(T)} - S_{(T=0)} = S_{(T)} \quad (2.136)$$

Од последната равенка се гледа дека ентропијата е единствена термодинамичка големина чија вредност при дадена температура може да се определи по апсолутен износ.

2. Во согласност со равенката (2.136), односно заклучокот дека $S_{(T=0)} = 0$, равенките (2.82) и (2.83) гласат:

$$S_V = \int C_V \cdot d \ln T \quad (2.137)$$

$$S_P = \int C_P \cdot d \ln T \quad (2.138)$$

Од изразот:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0,$$

следува дека од последните две равенки мора да важи:

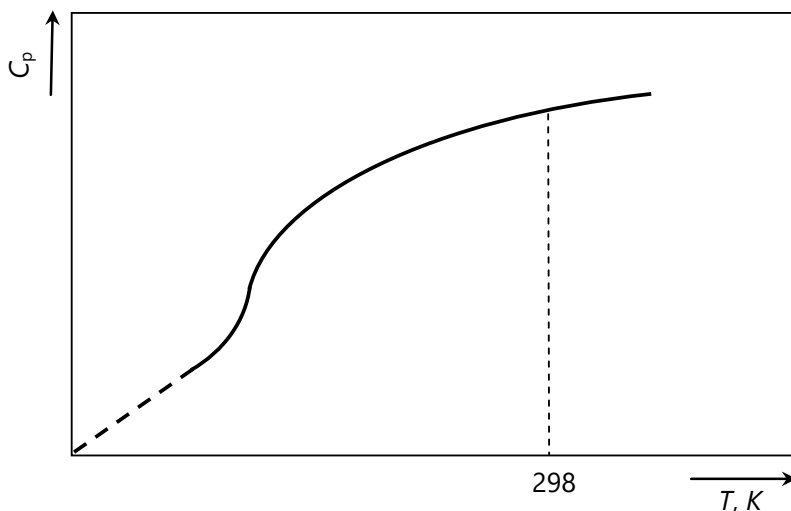
$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V \rightarrow 0 \quad (2.139)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_P \rightarrow 0 \quad (2.140)$$

Точноста на горните изрази, односно заклучокот дека при асполутна нула топлотните капацитети C_V и C_P исчезнуваат (нивните вредности се нула) во 1912 г. го потврдил Дебај (Peter Debye). Според т.н. „Дебај T^3 законот“ имаме:

$$C_V = \alpha \cdot T^3 \quad (2.141)$$

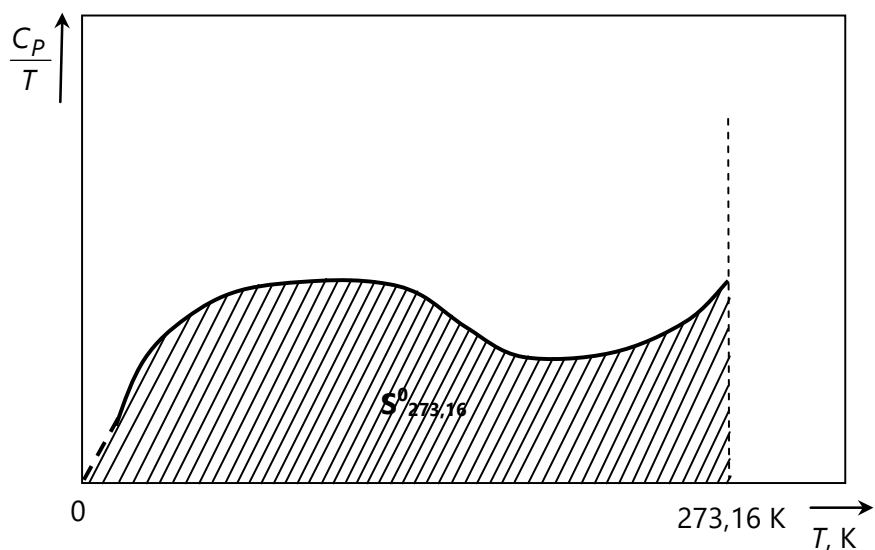
каде што α е карактеристична константа на супстанцијата.



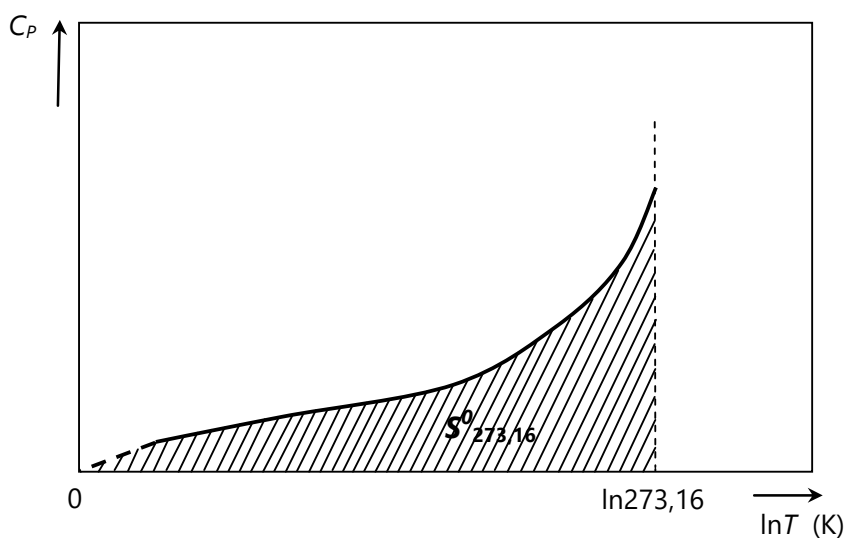
Слика 2-17 Графички приказ на температурната зависност на C_P во интервал 0 – 298 K

На слика 2-17 е даден графички приказ на температурната зависност на C_P на некоја кристална супстанција во температурниот интервал

0 – 298 К. Со испрекинатата линија на графикот е прикажана екстраполацијата на $C_p = f(T)$ до $T = 0$ К.



Слика 2-18 Графички приказ на зависноста $\frac{C_p}{T} = f(T)$



Слика 2-19 Графички приказ на зависноста $C_p = f(\ln T)$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Од познатата зависност $C_p = f(T)$ прикажана на сликата 2-17 се конструираат кривите $\frac{C_p}{T} = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$, претставени на сликите 2-18 и 2-19.

Површината под кривата $\frac{C_p}{T} = f(T)$ за интервал од $T = 0$ до $T = T_1$ и површината под кривата $C_p = f(\ln T)$ за истиот интервал, претставуваат вредност на ентропијата при температура T_1 .

3. Топлотните капацитети ги дефинираваме со равенките:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.21)$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (2.22)$$

Во последните две равенки е даден температурниот прираст на U и H . Колкав ќе биде прирастот во близина на $T = 0$ може да заклучиме од равенките (2.139) и (2.21):

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0, \quad (2.142)$$

односно од равенките (2.140) и (2.22):

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0. \quad (2.143)$$

Според тоа, при апсолутна нула температурниот прираст на U и H е нула. Од последните две равенки, и од равенките (2.126) и (2.128), следува:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0 \quad (2.144)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0 \quad (2.145)$$

Од последните две равенки следува дека при $T \rightarrow 0$ вредностите за U и F се приближуваат, односно при $T = 0$ се идентични (слика 2-16).

Аналогно, важи и за H и G : со снижување на температурата нивните вредности се приближуваат, односно при $T = 0$ се идентични.

ПРИМЕРИ

2.10. Да се пресмета ентропијата на 15 mol O_2 при 147 °C и $P = 120$ bar, ако се усвои дека O_2 при $P = 120$ bar се однесува како идеален гас:

$$S(298) = 205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$C_P [O_{2(g)}] = 31,323 + 3,894 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,105 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 0,335 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

[J·mol⁻¹·K⁻¹].

Решение:

Равенката (2.89) ја дава промената на ентропијата во зависност од T и P :

$$dS = C_P \cdot d \ln T - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot dP. \quad (2.89)$$

Задачата може да се реши на два начина:

1) Прво ја определуваме промената на ентропијата со промена на температурата од 298 до 420 K при $P = P^0 = \text{const.}$ ($P^0 = 1,01325$ bar), а потоа при 420 K ($T = \text{const.}$) промената на ентропијата со притисокот, т.е. од $P = 1,01325$ bar (P^0) до $P = 120$ bar;

2) Равенката (2.89) директно ја интегрираме од $T = 298$ K и $P = 1,01325$ bar (P^0) до $T = 420$ K и $P = 120$ bar.

Пред да поминеме на кое било од решенијата, потребно е количникот $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ да го прикажеме како функција од P . За еден мол идеален гас равенката на состојбата беше:

$$P \cdot V = R \cdot T,$$

или

$$V = \frac{R \cdot T}{P}.$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P},$$

при што $R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Со замена на горниот израз во равенката (2.89) се добива:

$$dS = C_p \cdot d \ln T - \frac{R}{P} \cdot dP = C_p \cdot d \ln T - R \cdot d \ln P.$$

Решение по начин (1):

За $P = P^0 = 1,01325 \text{ bar}$, следува дека $d \ln 1,01325 = 0$, па од тука имаме:

$$dS = C_p \cdot d \ln T$$

$$\int_{298}^{420} dS = \int_{298}^{420} C_p \frac{dT}{T} = \int_{298}^{420} \frac{1}{T} \cdot$$

$$\cdot (31,323 + 3,894 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,105 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 0,335 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \cdot dT$$

$$S_{(420 \text{ K}; P=1,01325 \text{ bar})} = S_{(298 \text{ K}; P=1,01325 \text{ bar})} + 31,323 \cdot \ln \frac{420}{298} +$$

$$+ 3,894 \cdot 10^{-3} \cdot (420 - 298) - \frac{3,105 \cdot 10^5}{2} \cdot \left(\frac{1}{420^2} - \frac{1}{298^2} \right) -$$

$$- 0,335 \cdot 10^{-6} \cdot (420^2 - 298^2),$$

$$S_{(420 \text{ K}; P=1,01325 \text{ bar})} = 205,016 + 10,341 = 215,357 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Понатаму, за $T = 420 \text{ K} = \text{const.}$ го интегрираме вториот член од равенката (2.89), за промена на притисокот од $P = 1,01325$ до $P = 120 \text{ bar}$.

$$\int_{1,01325}^{120} dS = - \int_{1,01325}^{120} R \cdot \frac{dP}{P},$$

$$S_{(420\text{ K}; P=120\text{ bar})} = S_{(420\text{ K}; P=1,01325\text{ bar})} - R \cdot \ln \frac{120}{1,01325},$$

$$S_{(420\text{ K}; P=120\text{ bar})} = 215,357 - 8,3144 \cdot 4,774 = 175,66 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

За 15 mol O₂ имаме:

$$S_{(420\text{ K}; P=120\text{ bar})} = 175,66 \cdot 15 = 2634,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Решение по начин (2):

$$\int_{298\text{ K}; 1,01325\text{ bar}}^{420\text{ K}; 120\text{ bar}} dS = \int_{298\text{ K}; 1,01325\text{ bar}}^{420\text{ K}; 120\text{ bar}} C_P \cdot d\ln T - \int_{298\text{ K}; 1,01325\text{ bar}}^{420\text{ K}; 120\text{ bar}} R \cdot d\ln P$$

$$S_{(420\text{ K}; P=120\text{ bar})} = S_{(420\text{ K}; P=1,01325\text{ bar})} +$$

$$+ \int_{298\text{ K}; 1,01325\text{ bar}}^{420\text{ K}; 120\text{ bar}} \frac{1}{T} \cdot (31,323 + 3,894 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,105 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 0,335 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \cdot dT -$$

$$- \int_{298\text{ K}; 1,01325\text{ bar}}^{420\text{ K}; 120\text{ bar}} R \cdot d\ln P$$

Првиот член во оваа равенка е $S^0(298)$, вториот и третиот член веќе се решени по постапката (а), па според тоа имаме:

$$S_{(420\text{ K}; P=120\text{ bar})} = 205,016 + 10,341 - 39,69 = 175,66 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Веќе пресметавме дека ентропијата за 15 mol O₂ изнесува 2634,9 J·K⁻¹.

2.11. Да се пресмета $S^0[\text{H}_2\text{O}_{(g)}]$ користејќи ги следните податоци:

$$S[273,16; \text{H}_2\text{O}_{(s)}] - S(0) = \int C_p[\text{H}_2\text{O}_{(s)}] \frac{dT}{T} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

При $T = 273,16 \text{ K}$: $\text{H}_2\text{O}_{(s)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)}$; $\Delta H = 6,008 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

При $273,16 \text{ K} < T(\text{K}) < 373$: $C_p[\text{H}_2\text{O}_{(l)}] = 75,438 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ при 298 K изнесува $0,0317 \text{ bar}$.

$$\Delta H[298, \text{H}_2\text{O}_{(l)}] = -285,830 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H[298, \text{H}_2\text{O}_{(g)}] = -241,814 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

T, K	$C_p[\text{H}_2\text{O}_{(g)}], \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
10	0,126
30	4,393
100	16,067
200	27,865
260	38,535
273,16	50,208

Решение:

Ако од податоците во табелата конструираме крива $\frac{C_p}{T} - T$, како на слика 2-17, површината зафатена под кривата е еднаква на $41,42 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Во согласност со Третиот принцип на термодинамиката, т.е. од равенките (2.135) и (2.140) имаме:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0 \text{ и } \lim_{T \rightarrow 0} C_p \rightarrow 0.$$

Кривата $\frac{C_p}{T} = f(T)$ при 10 K ја екстраполираме до $T = 0$. На тој начин, површината под кривата $\frac{C_p}{T} = f(T)$, од $T = 0$ до $T = 273,16$ K, претставува ентропија на цврстата (кристална) вода (мраз). Големината на оваа површина, како што веќе рековме, била определена и изнесува $41,42 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Стандардната ентропија на водената пареа при $T = 298,16$ K (или скратено $T = 298$ K) и $P = P^0 = 1,01325 \text{ bar}$, за идеална состојба на гасната фаза ќе се пресмета според следниот биланс на ентропијата:

$$S^0_{[298, \text{H}_2\text{O}_{(g)}]} = S_{273,16; \text{H}_2\text{O}_{(s)}} + S_{273,16; [\text{H}_2\text{O}_{(s \rightarrow l)}]} + S_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}[273,16 \rightarrow 298]} + S_{298; [\text{H}_2\text{O}_{(l \rightarrow g)}]} + S_{298; \text{H}_2\text{O}_{(g)}[P_{\text{H}_2\text{O}} = P^0]}$$

Во оваа равенка првиот член претставува површина под кривата $\frac{C_p}{T} = f(T)$, која беше претходно определена ($41,42 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Вториот член ја претставува промената на ентропијата на фазната претворба на водата од цврсто во течно ($s \rightarrow l$), при 273,16 K. При 273,16 K имаме:



Според тоа, вториот член во горната равенка ќе биде:

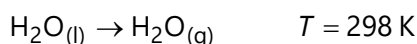
$$S_{273,16; [\text{H}_2\text{O}_{(s \rightarrow l)}]} = \frac{\Delta H_{\text{топ.}}}{T_{\text{топ.}}} = \frac{6,008}{273,16} = 22 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Третиот член од равенката претставува промена на ентропијата при загревање на течна вода од 273,16 до 298 K:

$$S_{\text{H}_2\text{O}(l)}[273,16 \rightarrow 298] = \int_{273,16}^{298} \frac{C_{P[\text{H}_2\text{O}(l)]}}{T} = \int_{273,16}^{298} 75,438 \cdot d \ln T = 75,438 \cdot \ln \frac{298}{273,16}$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}(l)}[273,16 \rightarrow 298] = 6,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Четвртиот член ја дава промената на ентропијата на испарување на водата при константна температура од 298 K:



$$\Delta H_{\text{исп.}} = \Delta H^0[298, \text{H}_2\text{O}(g)] - \Delta H^0[298, \text{H}_2\text{O}(l)],$$

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 241,814 + 285,830 = 44,016 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$S_{298; [\text{H}_2\text{O}(l \rightarrow g)]} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{T_{\text{исп.}}} = \frac{44016}{298} = 147,63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Петтиот член ја прикажува промената на ентропијата при компресија на водената пара при 298 K од рамнотежен притисок на водената пара 0,0317 bar до стандардниот притисок од 1,01325 bar, за идеално однесување на водената пара (идеална состојба на гас):

$$S_{298; \text{H}_2\text{O}(g)} [P_{\text{H}_2\text{O}} = P^0] = - \int_{P_{\text{H}_2\text{O}(g)}}^{P_{\text{H}_2\text{O}(g)} = P^0} R \cdot d \ln P = - \int_{0,0317}^{1,01325} 8,3144 \cdot d \ln P = -8,3144 \cdot \ln \frac{1,01325}{0,0317}$$

$$S_{298; \text{H}_2\text{O}(g)} [P_{\text{H}_2\text{O}} = P^0] = -28,81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Со замена на добиените резултати во равенката за билансот на ентропијата од $T = 0$ за $\text{H}_2\text{O}(s)$ до $T = 298 \text{ K}$, $\text{H}_2\text{O}(g)$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = P^0$ се добива вредноста за стандардната ентропија на водената пара:

$$S^0[298, \text{H}_2\text{O}(g)] = 41,42 + 22 + 6,6 + 147,63 - 28,81$$

$$S^0_{[298, \text{H}_2\text{O}_{(g)}}] = 188,84 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

2.12. Да се пресмета промената на вкупната ентропија на процесот на топење на железо, при стандарден притисок. Познато е следното:

$$T_{\text{топ.}} = 1809 \text{ K},$$

$$\Delta H_{\text{топ.}} = 13765 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}; \text{Fe}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_{(l)}.$$

Решение:

Бидејќи во оваа задача се анализира затворен систем (масата на системот не се менува, меѓутоа разменува топлина и работа со околината), при пресметување на промената на ентропијата на системот (железото) мора да се воведат и промената на ентропијата на околината. Според тоа, во согласност со равенката (2.76), имаме:

$$dS = dS_{\text{систем}} + dS_{\text{околина}}$$

Во овој процес топлината потребна за топење на железото мора да се доведе од околината (околината му оддава топлина на системот, односно железото), па за промената на ентропијата на околината имаме:

$$\Delta S_{\text{околина}} = -\frac{q_{\text{реверз.}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{топ.}}}{T_{\text{топ.}}} = -\frac{13765}{1809} = -7,61 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Бидејќи процесот на топење ($s \rightarrow l$) се одвива реверзибилно, системот ја прима целокупната топлина од околината (на системот му доведуваме топлина, позитивен предзнак), па промената на ентропијата на системот (железото) ќе биде:

$$\Delta S_{\text{систем}} = \frac{\Delta H_{\text{топ.}}}{T_{\text{топ.}}} = \frac{13765}{1809} = 7,61 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Според тоа, за промената на вкупната ентропија се добива:

$$dS = dS_{\text{систем}} + dS_{\text{околина}} = 7,61 - 7,61 = 0,$$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

што според критериумот на Вториот принцип на термодинамиката е израз за рамнотежа, т.е. коегзистенција на цврстата и течната фаза (цврсто/течно).

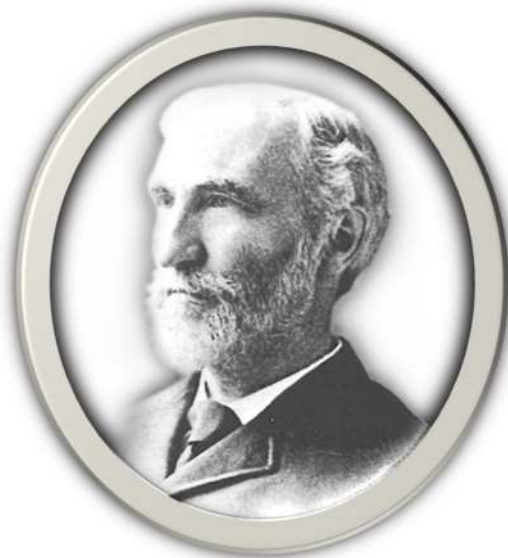


Џејмс Прескот Џул

(James Prescott Joule)

1818 – 1889

Англиски физичар, математичар и пивар. Ја проучувал природата на топлината и ја открил нејзината врска со механичката работа. Ова довело до формулирање на законот за зачувување на енергијата, кој, пак, довел до формирање на Првиот закон на термодинамиката. Единицата за енергија во SI системот, џул, е именувана по него.



Џозаја Вилард Гибс

(Josiah Willard Gibbs)

1839 – 1903

Американски математичар, физичар и хемичар, еден од основачите на векторската анализа, статистичката физика и математичката теорија на термодинамиката. Со неговото име се поврзани многу големини и поими од термодинамиката: Гибсова слободна енергија, Гибсов парадокс, Фазно правило на Гибс-Хемхолц, Гибсов триаголник итн.

Поглавје 3

Фазни рамнотежи

Содржина:

- ✓ Фазна рамнотежа во еднокомпонентен систем
- ✓ Клаузиус-Клапејронова равенка
- ✓ Графичко решение на Клаузиус-Клапејроновата равенка
- ✓ Општ дијаграм на состојбата
- ✓ Фазно правило
- ✓ Фазна рамнотежа во двокомпонентни системи
- ✓ Идеални раствори (Раулов закон)
- ✓ Реални раствори (Хенриев закон)
- ✓ Активност и притисок

Фазна рамнотежа во еднокомпонентен систем

Во досегашната дискусија, со помош на Нултиот, Првиот, Вториот и Третиот принцип на термодинамиката, беа утврдени критериумите за рамнотежна состојба, односно условите при кои некој систем се наоѓа во рамнотежна состојба. Во понатамошната дискусија ќе бидат разгледани условите за фазна рамнотежа (рамнотежна состојба на гасовите) и хемиска рамнотежа.

Овде ќе бидат разгледани условите при кои супстанција (систем) со постојан хемиски состав егзистира во една или повеќе фази и при преминот од една во друга фаза не настанува промена на хемискиот состав. На пример, при сублимација или испарување на некое соединение добиениот гас (пареа) треба да го има истиот хемиски состав, односно не смее да настапи дисоцијација (разлагање) на гасната фаза. Процеси кај кои покрај фазната промена настапува и хемиска ќе бидат разгледани во поглавјето хемиска рамнотежа. Да ги разгледаме условите за рамнотежа на течна и гасна фаза, односно еднокомпонентен систем течност–гас

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

(пареа). Ако системот се наоѓа при $T = const.$, а гасната фаза има, исто така, постојан притисок $P = const.$, тогаш со замена $dT = 0$ и $dP = 0$ во равенката (2.112) се добива:

$$dg = -s \cdot dT + v \cdot dP \quad (2.112)$$

$$dg = 0 \quad (3.1)$$

За процес на испарување на 1 mol течност, при што секако се добива 1 mol пареа ($l \rightarrow g$), имаме:

$$dG = dG_{(g)} - dG_{(l)} = 0 \quad (3.2)$$

Равенката (3.1) која се однесува за кое било количество систем, како и равенката (3.2) за 1 mol, претставуваат критериум за рамнотежа на фазите. Истиот критериум важи, на пример, и за процесите на фазна трансформација во тврда состојба, топење, сублимација итн.:

фаза 1 \rightarrow фаза 2

$$dG = dG_{(\text{фаза 2})} - dG_{(\text{фаза 1})} = 0 \quad (3.1.3)$$

Од равенката (3.2) следува:

$$dG_{(g)} = dG_{(l)} \quad (3.1.4)$$

Да ја напишеме повторно равенката (2.112) за 1 mol супстанција:

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP \quad (3.5)$$

За гасната, односно течната фаза од равенката (3.5) следува:

$$dG_{(g)} = -S_{(g)} \cdot dT + V_{(g)} \cdot dP,$$

$$dG_{(l)} = -S_{(l)} \cdot dT + V_{(l)} \cdot dP.$$

Ако ги замениме $dG_{(g)}$ и $dG_{(l)}$ од последните две равенки во равенката (3.2), се добива:

$$dG_{(g)} - dG_{(l)} = 0.$$

$$-S_{(g)} \cdot dT + V_{(g)} \cdot dP + S_{(l)} \cdot dT - V_{(l)} \cdot dP = 0,$$

односно:

$$[V_{(g)} - V_{(l)}] \cdot dP - [S_{(g)} - S_{(l)}] \cdot dT = 0 \quad (3.6)$$

Ако системот (течност + пареа) се наоѓа при константна температура $dT = 0$, од равенката (3.6) следува:

$$[V_{(g)} - V_{(l)}] \cdot dP = 0 \quad (3.7)$$

Бидејќи $V_{(g)}$ и $V_{(l)}$ и при дадена температура се конечни големини, следува дека во равенката (3.7) само dP може да биде нула, односно при дадена температура притисокот е константен ($dP = 0$):

$$P(T) = const. \quad (3.8)$$

Од равенката (3.8) може да се заклучи дека секоја течност при одредена температура има точно определен притисок на пареата, кој го викаме напон на пареите над течната фаза или рамнотежен притисок над течната фаза.

Клаузиус-Клапејронова равенка

Оваа равенка овозможува да се определи промената на рамнотежниот притисок на пареата при процеси на топење, испарување, сублимација и фазна претворба во цврста состојба, во зависност од температурата. Така, на пример, за процес на испарување ($l \rightleftharpoons g$) равенката (3.6) може да се преуреди во следниот облик:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{(g)} - S_{(l)}}{V_{(g)} - V_{(l)}} \quad (3.9)$$

Броителот во равенката (3.9) претставува промена на ентропијата за процес на испарување, кој се одвива реверзибилно при дадена температура $T_{исп.}$:

$$S_{(g)} - S_{(l)} = S_{(l \rightarrow g)} = \frac{Q_{реверз.}}{T_{(l \rightarrow g)}} = \frac{H_{(l \rightarrow g)}}{T_{(l \rightarrow g)}} = \frac{\Delta H_{исп.}}{T}.$$

Со замена во равенката (3.9) се добива:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{(V_{(g)} - V_{(l)}) \cdot T} \quad (3.10)$$

По аналогија на равенката (3.10), на истиот начин може да се постави Клаузиус-Клапејроновата (Rudolf Clausius и Benoît Paul Émile Clapeyron) равенка и за следните процеси:

- сублимација ($s \rightarrow g$):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{субл.}}}{(V_{(g)} - V_{(s)}) \cdot T}; \quad (3.11)$$

- топење ($s \rightarrow l$):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{топ.}}}{(V_{(l)} - V_{(s)}) \cdot T}; \quad (3.12)$$

- фазна претворба ($\alpha \rightarrow \beta$) за супстанција A:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{(\alpha \rightarrow \beta)}}{(V_{(\beta)} - V_{(\alpha)}) \cdot T}. \quad (3.13)$$

Во последната равенка (3.13) $\Delta H_{(\alpha \rightarrow \beta)}$ претставува промена на енталпијата при фазната претворба на α во β -облик, а P е притисок на пареата на супстанцијата A во рамнотежа со нејзините цврсти модификации α и β .

За процеси на фазна претворба при кои гасната фаза е во рамнотежа со кондензираната фаза, разликата на моларните волумени на фазите е многу голема, бидејќи $V_{(g)}$ е многу поголемо отколку $V_{(s)}$ или $V_{(l)}$. На тој начин равенката (3.10) може да се среди во облик:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{V_{(g)} \cdot T} \quad (3.14)$$

Аналогно на равенката (3.14), за процес на сублимација би имале:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{субл.}}}{V_{(g)} \cdot T} \quad (3.15)$$

Ако гасната фаза се однесува идеално при дадена температура, тогаш имаме:

$$V_{(g)} = \frac{R \cdot T}{P},$$

па со замена во равенките (3.14) за процес на испарување и (3.15) за процес на сублимација се добива:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}} \cdot P}{R \cdot T^2}$$

$$\frac{dP}{P} \cdot \frac{1}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R \cdot T^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R \cdot T^2} \quad (\text{испарување}) \quad (3.16)$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{субл.}}}{R \cdot T^2} \quad (\text{сублимација}) \quad (3.17)$$

За определување на температурната зависност на рамнотежниот притисок ($P = f(T)$), или, пак, зависноста на температурата на фазната трансформација $T_{\text{ф.т.}}$ од притисокот ($T_{\text{ф.т.}} = f(P)$), за интегрирање на равенките (3.16) и (3.17) е потребно познавање на зависноста на енталпијата на фазната трансформација $\Delta H_{\text{ф.т.}}$ од притисокот и температурата во дадениот интервал на температурата и притисокот:

$$\Delta H_{\text{ф.т.}} = f(P, T) \quad (3.18)$$

Обично, во широк интервал на притисок и температура, $\Delta H_{\text{ф.т.}}$ има константна вредност. На пример, при $\Delta H_{\text{ф.т.}} = \text{const.}$, со интегрирање на равенката (3.16), добиваме:

$$\int d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \int \frac{dT}{T^2},$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R \cdot T} + B$$

каде што B е интеграциона константа.

Ако усвоиме замена $A = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R}$, следува:

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \quad (3.19)$$

Константите A и B во горната равенка се својства на системот. Во литературата вредностите на A и B за конкретни супстанции се даваат табеларно, при што се наведува и температурниот интервал во кој важи равенството (3.19) и големините A и B . Равенката (3.19) најчесто се прикажува во линеарна форма $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$. За температурни интервали во кои промената на енталпијата на процесот на фазната претворба покажува значителна температурна зависност равенката (3.19) се проширува со други членови, како, на пример:

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B \cdot \ln T + C \cdot T + D. \quad (3.19a)$$

За даден температурен интервал $T_1 \leq T \leq T_2$, со интеграција на равенката (3.16) се добива:

$$\int_{\ln P_1}^{\ln P_2} d \ln P = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2},$$

$$\frac{\ln P_2}{\ln P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.20)$$

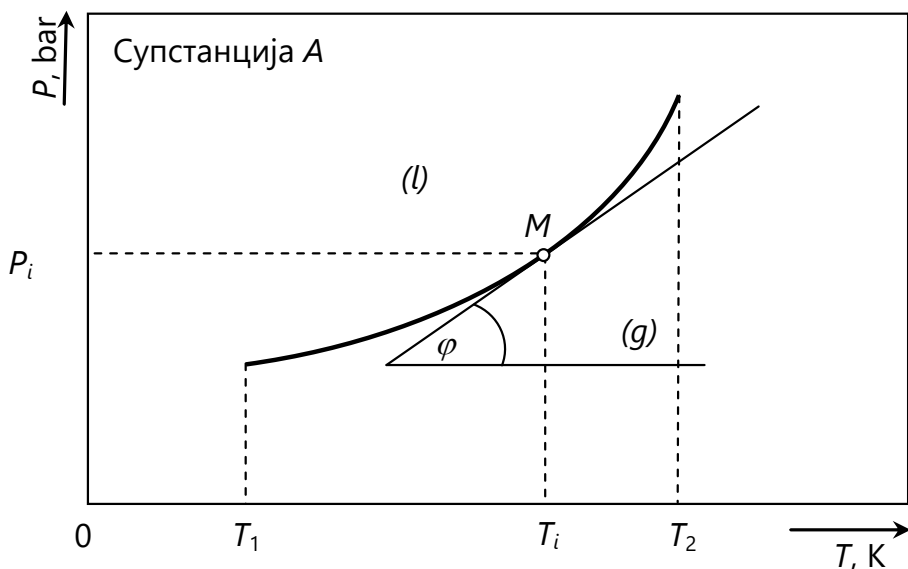
Од горната равенка се гледа дека вредноста за $\Delta H_{\text{исп.}}$ приближно може да се пресмета ако експериментално се определат рамнотежните притисоци при соодветните температури.

Графичко решение на Клаузиус-Клапејроновата равенка

Да ја прикажеме графички рамнотежата (l) = (g). Од експерименталните резултати за рамнотежниот притисок на пареите на супстанцијата A над течната фаза A при различни температури (температурна зависност на рамнотежниот притисок) се конструира рамнотежна крива во температурниот интервал од T_1 до T_2 , како што е прикажано на слика 3-1.

Потребно е да се определи моларната енталпија на испарување на супстанцијата A при некоја температура T_i , која лежи во интервалот T_1-T_2 .

За температурата T_i рамнотежниот притисок на гасот го отчитуваме на ординатата P_i .



Слика 3-1 Графички приказ на температурната зависност на рамнотежниот притисок на супстанцијата A

Понатаму, го определуваме моларниот волумен на гасот при T_i . Ако гасот се покорува на законот за идеални гасови, т.е. ако тој се однесува идеално, тогаш од равенката за идеални гасови (1.26) следува:

$$V_i = \frac{R \cdot T_i}{P_i} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad (3.21)$$

каде што P_i е изразен во [bar], T_i во [K], а R изнесува $8,3144 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Од равенката (3.14) за $\Delta H_{\text{исп.}}$ имаме:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = T_i \cdot V_i \cdot \frac{dP}{dT}, \quad (3.22)$$

при што со замена на V_i од равенката (3.21) во равенката (3.22) се добива:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = \frac{R \cdot T_i^2}{P_i} \cdot \frac{dP}{dT}. \quad (3.23)$$

Во равенките (3.3.2) и (3.3.3) непознат е диференцијалниот количник $\frac{dP}{dT}$ при T_i . За да го определиме $\frac{dP}{dT}$ при T_i , ќе повлечеме тангента на кривата $P = f(T)$ во точката M , односно пресекот со T_i , како што е прикажано на слика 3-1. Тангентата затвора агол φ со апсцисата T .

$$\text{tg } \varphi = \left(\frac{dP}{dT} \right)_{T_i} \quad [\text{bar} \cdot \text{K}^{-1}]. \quad (3.24)$$

Со замена на $\text{tg } \varphi$ наместо $\frac{dP}{dT}$ во равенката (3.3.2) или (3.3.3) се пресметува $\Delta H_{\text{исп.}}$ во единица $\text{bar} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. За изразување на моларната енталпија на испарување во единици $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ се користи релацијата:

$$1 \text{ J} \cong 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{dm}^3.$$

ПРИМЕРИ

3.1. Температурната зависност на рамнотежниот притисок на гасен цинк над цврст, односно над течен е дадена со следните равенства:

$$(s \rightarrow g) \quad \log P[\text{mmHg}] = -\frac{6850}{T} - 0,755 \cdot \log T + 11,24$$

$$(l \rightarrow g) \quad \log P[\text{mmHg}] = -\frac{6620}{T} - 1,255 \cdot \log T + 12,34$$

Да се определи температурната зависност на топлините на сублимација и испарување ($\Delta H_{\text{ф.т.}} = f(T)$) и да се пресметаат топлините на сублимација и на испарување на 1200 K.

Решение:

Топлината на фазна трансформација (испарување или сублимација) на некоја супстанција, како и нејзината зависност од температурата, може да се пресмета со помош на Клаузиус-Клапејроновата равенка (3.16 и 3.17):

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{суб.}}}{R \cdot T^2} \quad (3.16)$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R \cdot T^2} \quad (3.17)$$

За да може да ги примениме овие равенства, зададените зависности на притисокот од температурата треба да ги преведеме во зависност на природниот логаритам на притисокот од температурата, а единицата на притисокот од mmHg треба да ја преведеме во bar.

Прво ја правиме претворбата на притисокот од mmHg во bar. Поставуваме просто тројно правило, во кое притисокот од 1 atm одговара на 760 mmHg, односно на 1,01325 bar:

$$760 \text{ mmHg} \quad \rightarrow \quad 1,01325 \text{ bar}$$

$$P[\text{mmHg}] \quad \rightarrow \quad P[\text{bar}]$$

Од овде произлегува:

$$760 \cdot P[\text{bar}] = 1,01325 \cdot P[\text{mmHg}],$$

или:

$$P[\text{bar}] = \frac{1,01325}{760} \cdot P[\text{mmHg}]$$

Ако го логаритмираме последното равенство, добиваме:

$$\log P[\text{bar}] = \log\left(\frac{1,01325}{760}\right) + \log P[\text{mmHg}]$$

Ако ги замениме зависностите $\log P[\text{mmHg}]$ за соодветните фазни трансформации, ќе добиеме:

$$(s \rightarrow g) \quad \log P[\text{bar}] = \log\left(\frac{1,01325}{760}\right) - \frac{6850}{T} - 0,755 \cdot \log T + 11,24$$

$$\log P[\text{bar}] = -2,875 - \frac{6850}{T} - 0,755 \cdot \log T + 11,24$$

$$\log P[\text{bar}] = -\frac{6850}{T} - 0,755 \cdot \log T + 8,365$$

$$(l \rightarrow g) \quad \log P[\text{bar}] = \log\left(\frac{1,01325}{760}\right) - \frac{6620}{T} - 1,255 \log T + 12,34$$

$$\log P[\text{bar}] = -2,875 - \frac{6620}{T} - 1,255 \cdot \log T + 12,34$$

$$\log P[\text{bar}] = -\frac{6620}{T} - 1,255 \cdot \log T + 9,465$$

Сега следува претворбата на зависноста на декадниот логаритам на притисокот од температурата во зависност на природен логаритам на притисокот од температурата. За таа цел ќе го искористиме равенството за зависност на природниот и декадниот логаритам:

$$\ln X = \log X \cdot \ln 10, \text{ или:}$$

$$\ln P[\text{bar}] = \log P[\text{bar}] \cdot \ln 10$$

$$(s \rightarrow g) \quad \ln P[\text{bar}] = \left(-\frac{6850}{T} - 0,755 \cdot \log T + 8,365 \right) \cdot \ln 10$$

Поглавје 3 Фазни рамнотежи кај металуршките процеси

$$\ln P[\text{bar}] = -\frac{15772,708}{T} - 0,755 \cdot \log T \cdot \ln 10 + 19,261$$

$$\log T \cdot \log 10 = \ln T$$

$$\ln P[\text{bar}] = -\frac{15772,708}{T} - 0,755 \cdot \ln T + 19,261$$

$$(l \rightarrow g) \quad \ln P[\text{bar}] = \left(-\frac{6620}{T} - 1,255 \cdot \log T + 9,465 \right) \cdot \ln 10$$

$$\ln P[\text{bar}] = -\frac{15243,113}{T} - 1,255 \cdot \log T \cdot \ln 10 + 21,794$$

$$\ln P[\text{bar}] = -\frac{15243,113}{T} - 1,255 \cdot \ln T + 21,794$$

Од Клаузиус-Клапејроновата равенка се гледа дека топлината (енталпијата) на фазната претворба зависи од диференцијалната промена на притисокот од температурата, т.е. од првиот извод на зависноста на логаритамот на притисокот по температурата.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{cyб.}}}{R \cdot T^2}$$

$$(s \rightarrow g) \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{15772,708}{T^2} - \frac{0,755}{T}$$

Ако левите страни на двете равенки се еднакви, тогаш може да ги изедначиме и десните:

$$\frac{\Delta H_{\text{cyб.}}}{R \cdot T^2} = \frac{15772,708}{T^2} - \frac{0,755}{T}, \text{ или:}$$

$$\Delta H_{\text{cyб.}} = \frac{15772,708}{T^2} \cdot R \cdot T^2 - \frac{0,755}{T} \cdot R \cdot T^2$$

$$\Delta H_{\text{cyб.}} = 15772,708 \cdot R - 0,755 \cdot R \cdot T$$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Последното равенство претставува температурна зависност на топлината на сублимација, $\Delta H_{\text{суб.}} = f(T)$.

За $T = 1200$ K:

$$\Delta H_{\text{суб.}} = 15772,708 \cdot 8,3144 - 0,755 \cdot 8,3144 \cdot 650$$

$$\Delta H_{\text{суб.}} = 123607,757 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 123,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R \cdot T^2}$$

$$(l \rightarrow g) \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{15243,113}{T^2} - \frac{1,255}{T}$$

$$\frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R \cdot T^2} = \frac{15243,113}{T^2} - \frac{1,255}{T},$$

или:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = \frac{15243,113}{T^2} \cdot R \cdot T^2 - \frac{1,255}{T} \cdot R \cdot T^2$$

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 15423,113 \cdot R - 1,255 \cdot R \cdot T$$

Ова равенство претставува температурна зависност на топлината на испарување, $\Delta H_{\text{исп.}} = f(T)$.

За $T = 1200$ K:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 15423,113 \cdot 8,3144 - 1,255 \cdot 8,3144 \cdot 1150$$

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 115713,05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 115,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Напомена:

Бидејќи притисокот покажува посложена зависност од температурата, со еден дробнорационален и еден логаритамски член во полиномот, топлината на дадената фазна трансформација силно зависи од темпера-

турата и има различна вредност за различна температура. Ако зависноста е поедноставна, како, на пример, во равенството (3.19), тогаш топлината на фазната трансформација е константна во поширок интервал на температурата (види пример 3.4.).

3.2. За процесот на трансформација $\text{Sn}_{(\alpha)} \rightarrow \text{Sn}_{(\beta)}$, при што α е сива модификација на калајот (сив калај), а β е бела, познати се следните податоци:

$$T_{(\alpha \rightarrow \beta)} = 286 \text{ K (при } P = 1.01325 \text{ bar)};$$

$$\Delta H_{(\alpha \rightarrow \beta)} = 2092 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\rho_{(\alpha)} = 5,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3};$$

$$\rho_{(\beta)} = 6,56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$A_{(\text{Sn})} = 119 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$1 \text{ J} \cong 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{dm}^3.$$

Потребно е да се пресмета при која температура настанува фазната претворба, ако притисокот изнесува 21,278 bar .

Решение:

Од равенката (3.13) следува:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{(\alpha \rightarrow \beta)}}{(V_{(\beta)} - V_{(\alpha)}) \cdot T}.$$

Бидејќи во задачата се бара зависност на температурата од притисокот, равенката (3.2.5) ќе ја прикажеме во облик:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{(V_{(\beta)} - V_{(\alpha)}) \cdot T}{\Delta H_{(\alpha \rightarrow \beta)}}$$

Моларните волумени за α и β може да се изразат преку соодветните густини:

$$V_{(\alpha)} = \frac{A_{(Sn)}}{\rho_{(\alpha)}} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$V_{(\beta)} = \frac{A_{(Sn)}}{\rho_{(\beta)}} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{A_{(Sn)} \cdot \left[\frac{1}{\rho_{(\beta)}} - \frac{1}{\rho_{(\alpha)}} \right] \cdot T}{\Delta H_{(\alpha \rightarrow \beta)}} = \frac{119 \cdot \left[\frac{1}{6,56} - \frac{1}{5,8} \right] \cdot 286}{\Delta H_{(\alpha \rightarrow \beta)}},$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{-679,821}{\Delta H_{(\alpha \rightarrow \beta)}}.$$

Од релацијата $1 \text{ J} \cong 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{dm}^3$ следува:

$$\Delta H_{(\alpha \rightarrow \beta)} = 2092 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 = 20920 \text{ [bar} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}].$$

Со замена во горната равенка се добива:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{-679,821}{20920} = 0,0325 \text{ [K} \cdot \text{bar}^{-1}].$$

$$\int_{286}^T dT = -0,0325 \int_{1,01325}^{21,278} dP;$$

$$(T - 286) = -0,0325 \cdot (21,278 - 1,01325),$$

$$T = 286 - 0,0325 \cdot (21,278 - 1,01325),$$

$$T = 285,34 \text{ K}.$$

3.3. Температурната зависност на рамнотежниот притисок во системот $\text{Pb}_{(s)} = \text{Pb}_{(g)}$ е дадена со равенката:

$$\log P[\text{mmHg}] = -\frac{10130}{T} - 0,985 \cdot \log T + 11,16,$$

со важност во температурниот интервал $600 \leq T(\text{K}) \leq 2013$.

Поглавје 3 Фазни рамнотежи кај металуршките процеси

а) Да се прикаже горната зависност во облик $\log P[\text{bar}] = f(T)$, ако е позната релацијата: $760 \text{ mmHg} \cong 1,01325 \text{ bar} \cong 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

б) Да се прикаже истата зависност во облик $\log P[\text{Pa}] = f(T)$.

в) Да се пресмета $P[\text{bar}]$ при 1300 K.

Решение:

а) Од релацијата $760 \text{ mmHg} \cong 1,01325 \text{ bar}$ следува:

$$P[\text{bar}] = \frac{1,01325}{760} \cdot P[\text{mmHg}] \quad / \log$$

$$\log P[\text{bar}] = \log \frac{1,01325}{760} + \log P[\text{mmHg}]$$

$$\log P[\text{bar}] = \log \frac{1,01325}{760} - \frac{10130}{T} - 0,985 \cdot \log T + 11,16$$

$$\log P[\text{bar}] = -2,875 - \frac{10130}{T} - 0,985 \cdot \log T + 11,16$$

$$\log P[\text{bar}] = -\frac{10130}{T} - 0,985 \cdot \log T + 8,285.$$

б) $P[\text{Pa}] = \frac{1,01325 \cdot 10^5}{760} \cdot P[\text{mmHg}] \quad / \log$

$$\log P[\text{Pa}] = \log \frac{1,01325 \cdot 10^5}{760} + \log P[\text{mmHg}]$$

$$\log P[\text{Pa}] = \log \frac{1,01325 \cdot 10^5}{760} - \frac{10130}{T} - 0,985 \cdot \log T + 11,16$$

$$\log P[\text{Pa}] = 2,125 - \frac{10130}{T} - 0,985 \cdot \log T + 11,16$$

$$\log P[\text{Pa}] = -\frac{10130}{T} - 0,985 \cdot \log T + 13,285$$

в) Притисокот во [bar] се пресметува така што во равенството на зависноста на притисокот од температурата ($\log P[\text{bar}] = f(T)$), за температурата ставаме 1300 K.

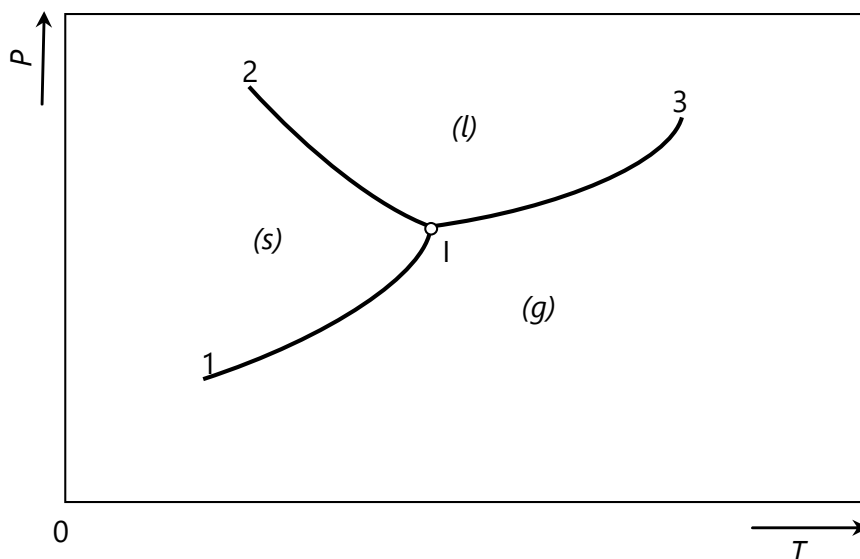
$$\log P[\text{bar}] = -\frac{10130}{1300} - 0,985 \cdot \log 1300 + 8,285 = -2,5745$$

$$P = 10^{-2,5745} = 2,664 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

Општ дијаграм на состојбата

Температурната зависност на рамнотежниот притисок за еднокомпонентен систем обично се прикажува графички како $P - T$ дијаграм. На пример, за рамнотежата $s - l - g$ тој е прикажан на слика 3-2. Со кривите 1, 2 и 3 се прикажани следните фазни рамнотежи:

- 1) $s \rightleftharpoons g$,
- 2) $s \rightleftharpoons l$,
- 3) $l \rightleftharpoons g$.

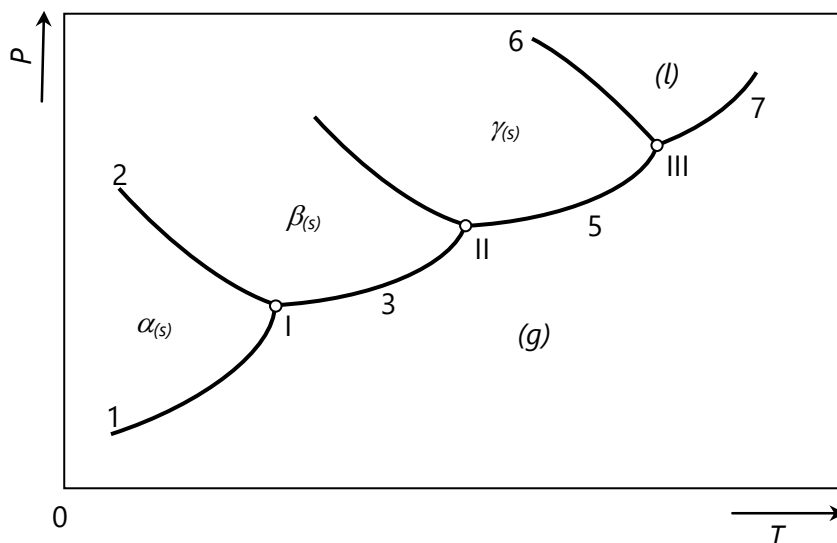


Слика 3-2 $P - T$ дијаграм на еднокомпонентен систем

Поглавје 3 Фазни рамнотежи кај металуршките процеси

Секторот ограничен со две рамнотежни криви претставува подрачје на стабилност на една фаза (еднофазно подрачје). На пример, помеѓу кривите 2 и 3 егзистира само течната фаза (l). Самата крива претставува место (граница) на стабилност на две фази, па се вика коегзистентна линија или крива. На пример, на кривата 1 коегзистираат (стабилни се) цврстата (s) и гасната (g) фаза. Во пресекот на рамнотежните криви, во т.н. тројна точка (точка I), коегзистираат сите три фази ($s-l-g$), па велиме дека во таа точка во рамнотежа се наоѓаат сите три фази.

На слика 3-3 е претставен $P-T$ дијаграм на супстанција која егзистира во пет агрегатни состојби и тоа: α -модификација, β -модификација, γ -модификација, течна и гасна состојба. На сликата, со кривите од 1 до 7, се претставени следните фазни рамнотежи:



Слика 3-3 Фазна рамнотежа за супстанција која трпи фазни трансформации во тврда состојба

- 1) $\alpha_{(s)} \rightleftharpoons g$,
- 2) $\alpha_{(s)} \rightleftharpoons \beta_{(s)}$,
- 3) $\beta_{(s)} \rightleftharpoons g$,
- 4) $\beta_{(s)} \rightleftharpoons \gamma_{(s)}$,

$$5) \gamma_{(s)} \rightleftharpoons g,$$

$$6) \gamma_{(s)} \rightleftharpoons l,$$

$$7) l \rightleftharpoons g.$$

Во тројните точки I, II и III коегзистираат, т.е. во рамнотежа се следните фази:

$$I) \alpha_{(s)} = \beta_{(s)} = g,$$

$$II) \beta_{(s)} = \gamma_{(s)} = g,$$

$$III) \gamma_{(s)} = l = g.$$

Во литературата за различни супстанции се дадени аналитички изрази за температурната зависност на рамнотежниот притисок, па од тука може да се конструира $P - T$ дијаграмот.

ПРИМЕР

3.4. Температурната зависност на рамнотежниот притисок на гасен ка-лај јодид (SnI) над цврст и над течен SnI е прикажана со следните равенства:

$$(s \rightarrow g) \quad \log P[\text{mmHg}] = -\frac{3990}{T} + 10,08$$

$$(l \rightarrow g) \quad \log P[\text{mmHg}] = -\frac{2975}{T} + 7,666$$

Да се пресмета:

- а) топлината на сублимација и топлината на испарување;
- б) топлината на топење;
- в) топлината на испарување и температурата на вриење при надворешен притисок од 1 bar и
- г) рамнотежниот притисок при температура на тројната точка.

Решение:

Како и во примерот 3.1, пред да ја примениме Клаузиус-Клапејроновата равенка за пресметка на топлината на сублимација, односно испарување, прво вршиме претворба на притисокот од mmHg во bar, а потоа и преведување од декаден во природен логаритам на наведените температурни зависности на притисокот.

Зависноста на притисокот во mmHg и во bar беше дадена со равенството:

$$P[\text{bar}] = \frac{1,01325}{760} \cdot P[\text{mmHg}]$$

Со логаритмирање се добива:

$$\log P[\text{bar}] = \log\left(\frac{1,01325}{760}\right) + \log P[\text{mmHg}]$$

Ако ги замениме зависностите $\log P[\text{mmHg}]$ за соодветните фазни трансформации ќе добиеме:

$$(s \rightarrow g) \quad \log P[\text{bar}] = \log\left(\frac{1,01325}{760}\right) - \frac{3990}{T} + 10,08$$

$$\log P[\text{bar}] = -2,875 - \frac{3990}{T} + 10,08$$

$$\log P[\text{bar}] = -\frac{3990}{T} + 7,205$$

$$(l \rightarrow g) \quad \log P[\text{bar}] = \log\left(\frac{1,01325}{760}\right) - \frac{2975}{T} + 7,666$$

$$\log P[\text{bar}] = -2,875 - \frac{2975}{T} + 7,666$$

$$\log P[\text{bar}] = -\frac{2975}{T} + 4,791$$

Аналогно како во примерот 3.1, зависноста помеѓу природниот и декадниот логаритам на притисокот е дадена со равенството:

$$\ln P[\text{bar}] = \log P[\text{bar}] \cdot \ln 10$$

$$(s \rightarrow g) \quad \ln P[\text{bar}] = \left(-\frac{3990}{T} + 7,205 \right) \cdot \ln 10$$

$$\ln P[\text{bar}] = -\frac{9187,315}{T} + 16,59$$

$$(l \rightarrow g) \quad \log P[\text{bar}] = \left(-\frac{2975}{T} + 4,791 \right) \cdot \ln 10$$

$$\ln P[\text{bar}] = -\frac{6850,191}{T} + 11,032$$

а) Ја применуваме Клаузиус-Клапејроновата равенка, а истовремено, бараме прв извод на зависноста на логаритамот на притисокот по температурата.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{суб.}}}{R \cdot T^2}$$

$$(s \rightarrow g) \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{9187,315}{T^2}$$

Бидејќи левите страни на двете равенки се еднакви, тогаш ги изедначуваме и десните:

$$\frac{\Delta H_{\text{суб.}}}{R \cdot T^2} = \frac{9187,315}{T^2},$$

или:

$$\Delta H_{\text{суб.}} = \frac{9187,315}{T^2} \cdot R \cdot T^2 = 9187,315 \cdot R = 9187,315 \cdot 8,3144$$

$$\Delta H_{\text{суб.}} = 76387,012 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 76,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R \cdot T^2}$$

$$(l \rightarrow g) \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{6850,191}{T^2}$$

Бидејќи левите страни на двете равенки се еднакви, тогаш ги изедначуваме и десните:

$$\frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R \cdot T^2} = \frac{6850,191}{T^2},$$

или:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = \frac{6850,191}{T^2} \cdot R \cdot T^2 = 6850,191 \cdot R = 6850,191 \cdot 8,3144$$

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 56955,228 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 56,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Поради едноставната зависност на притисокот од температурата (равенка (3.19)), топлината на испарување и сублимација се константни во поширок температурен интервал.

б) Знаејќи ги топлините на сублимација и на испарување, со примена на Хесовиот закон може да ја пресметаме топлината на топење. Имено, реакцијата на топење може да ја добиеме со примена на математички операции (собирање или вадење) на реакциите на испарување и сублимација. Аналогно на реакцијата, топлината на топење ја добиваме со истите математички операции помеѓу топлините на сублимација и испарување.

$$1) A_{(s)} = A_{(g)} \quad \Delta H_{\text{суб.}} = 76,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2) A_{(l)} = A_{(g)} \quad \Delta H_{\text{исп.}} = 56,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ако ги извадиме реакциите 1 и 2, т.е. (1) – (2), ќе добиеме:

$$A_{(s)} - A_{(l)} = A_{(g)} - A_{(g)}$$

$$A_{(s)} = A_{(l)}$$

Значи, со вадење на реакцијата на сублимација и реакцијата на испарување ја добиваме реакцијата на топење. Аналогно на тоа, топлината

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

на топење ќе биде еднаква на разликата на топлината на сублимација и топлината на испарување:

$$\Delta H_{\text{топ.}} = \Delta H_{\text{суб.}} - \Delta H_{\text{исп.}}$$

$$\Delta H_{\text{топ.}} = 76,4 - 56,95 = 19,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

в) За да ја определеме температурата на вриење, во кое било од равенствата за температурната зависност на притисокот ($\log P[\text{mmHg}] = f(T)$, $\log P[\text{bar}] = f(T)$ или $\ln P[\text{bar}] = f(T)$), внесуваме вредност на притисокот $P = 1 \text{ bar}$. Ние ќе го земеме последното равенство $\ln P[\text{bar}] = f(T)$:

$$(l \rightarrow g) \quad \ln P[\text{bar}] = -\frac{6850,191}{T} + 11,032$$

$$\ln 1 = -\frac{6850,191}{T} + 11,032, \quad \ln 1 = 0$$

$$\frac{6850,191}{T} = 11,032$$

$$T = \frac{6850,191}{11,032} = 620,94 \text{ K}$$

Истата вредност треба да ја добиеме и ако замениме во равенството $\log P[\text{mmHg}] = f(T)$.

$$(l \rightarrow g) \quad \log P[\text{mmHg}] = -\frac{2975}{T} + 7,666$$

Притисокот од 1 bar, преведен во mmHg, е:

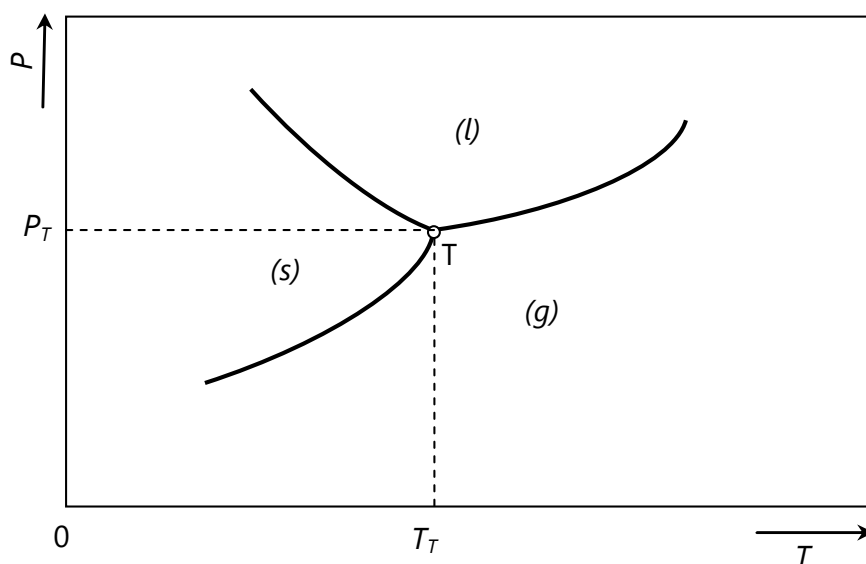
$$P[\text{mmHg}] = \frac{760}{1,01325} \cdot P[\text{bar}] = \frac{760}{1,01325} \cdot 1 = 750,062 \text{ mmHg}$$

$$\log 750,062 = -\frac{2975}{T} + 7,666$$

$$\frac{2975}{T} = 7,666 - 2,875$$

$$T = \frac{2975}{4,791} = 620,95 \text{ K}$$

г) Тројната точка во која се наоѓаат во рамнотежа сите фази на системот е еднозначно определена со притисок P_T и температура T_T , како што е прикажано на долната слика.



Со изедначување на равенствата за температурната зависност на притисокот (независно од тоа во кои единици е изразен) за процесот на субlimација и испарување ќе добиеме равенка со една непозната – температурата на тројната точка T_T . Потоа, вредноста на оваа температура ја заменуваме во кое било равенство на температурната зависност на притисокот и ќе го добиеме притисокот во тројната точка P_T .

$$-\frac{9187,315}{T} + 16,59 = -\frac{6850,191}{T} + 11,032$$

$$\frac{2337,124}{T} = 5,558$$

$$T_T = \frac{2337,124}{5,558} = 420,5 \text{ K}$$

$$\ln P[\text{bar}] = -\frac{9187,315}{T_T} + 16,59 = -\frac{9187,315}{420,5} + 16,59 = -5,26$$

$$P = e^{-5,26} = 5,195 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$$

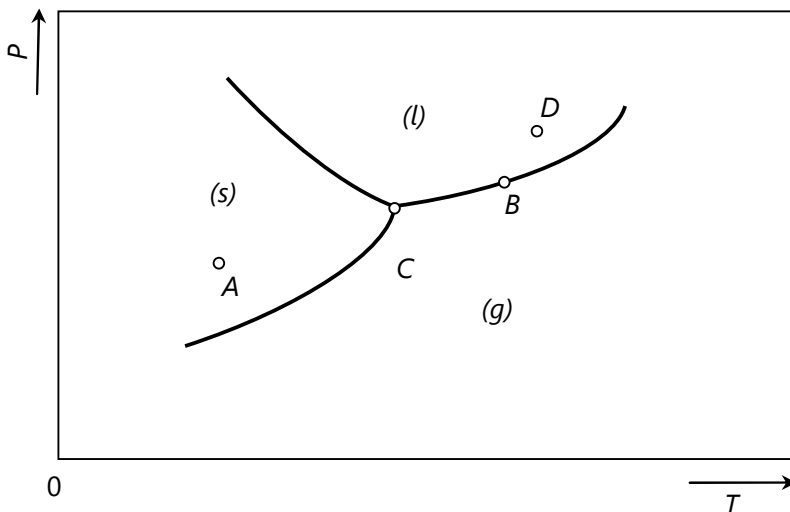
Фазно правило

Во 1875 г. Гибс востановил правило кое овозможува при варијација на термодинамичките големини да се претскажат рамнотежните состојби во еден систем во кој се одигруваат фазни и хемиски претворби (реакции). Ова правило се прикажува со изразот:

$$F = K - P + 2 \quad (3.25)$$

каде што F претставува број на степени на слобода, т.е. бројот на променливи кои произволно може да се менуваат, а со тоа да не се промени состојбата на системот; K е број на компоненти во системот (за еднокомпонентен систем $K = 1$) и P е број на фази во системот.

На слика 3-4 е прикажано фазното правило на еднокомпонентен систем на $P - T$ дијаграм за некоја супстанција, при различни состојби означени со точките A , B , C и D .



Слика 3-4 $P - T$ дијаграм на еднокомпонентен систем

Точка А:

$$F = K - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2;$$

За $F = 2$ системот е биваријантен, што значи дека P и T може произволно да се променат, а системот и понатаму да остане во истата состојба, односно да егзистира само (s).

Точка В:

Оваа точка лежи на фазната граница (l) \rightleftharpoons (g) и во неа коегзистираат фазите (l) и (g). За F следува:

$$F = K - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Системот е моноваријантен, односно произволно може да се промени само една променлива. За да остане системот во истата состојба (рамнотежата $l \rightleftharpoons g$), промената на другата променлива не е дозволена, туку еднозначно определена (условена) од положбата на рамнотежната крива (l) \rightleftharpoons (g).

Точка С:

Оваа точка се поклопува со тројната точка на системот:

$$F = K - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Системот е нонваријантен и не постои никаква можност произволна промена на некоја од променливите P или T да обезбеди постојаност на состојбата, т.е. рамнотежа $s - l - g$.

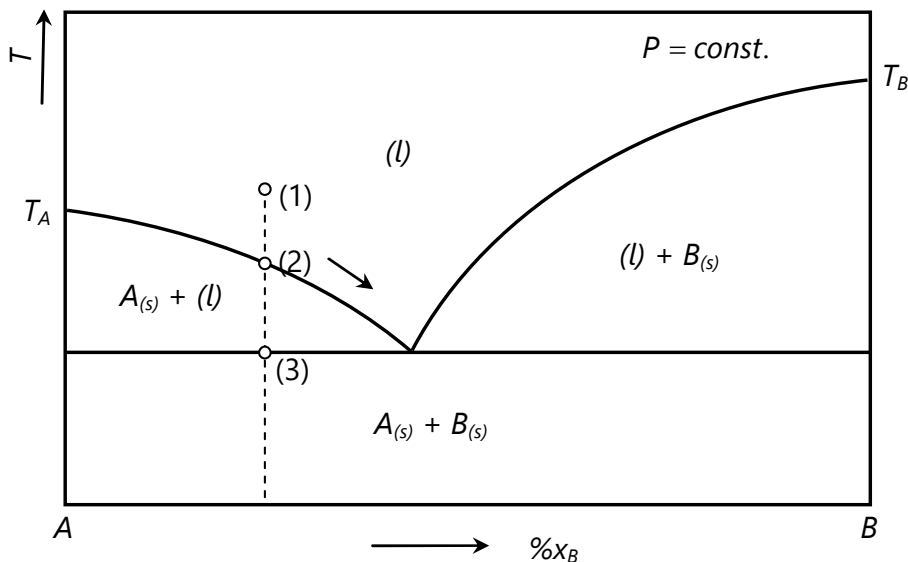
Точка D:

За оваа точка важи истото како и за точката А, со таа разлика што овде системот се наоѓа во подрачје на стабилност на (l), додека во точката А системот се наоѓаше во состојба на стабилност на фазата (s).

Рамнотежа во двокомпонентни системи

Рамнотежа течно-цврсто (liquidus-solidus)

Во претходните поглавја беше разгледана рамнотежата во еднокомпонентен систем и беше прикажана во зависност од притисокот и температурата. Кај повеќекомпонентните системи, каде што доаѓа до образување раствори во кондензирана состојба, рамнотежата помеѓу фазите е функција и од составот на системот кој го анализираме. Така, на пример, рамнотежната положба помеѓу кондензираните фази може да се прикаже само преку зависноста на температурата од составот, бидејќи притисокот кај кондензираните системи не влијае значително врз нивната рамнотежна положба. За двокомпонентен систем, составен од металите A и B , кои во течна состојба образуваат раствор, а во цврста не се раствораат, дијаграмот T – состав при $P = const.$ може да изгледа, на пример, како на слика 3-5.

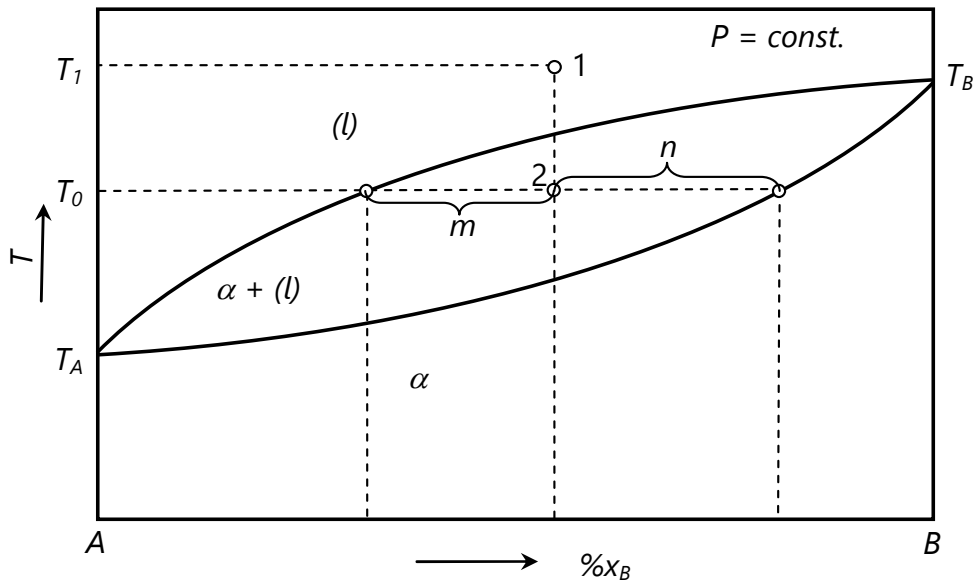


Слика 3-5 Дијаграм на состојба за метали A и B со потполна нерастворливост во цврста состојба

Со (l) е означена течната фаза (*liquidus*) која претставува хомоген раствор на металите A и B . Со $A_{(s)} + l$ е означено подрачјето во $T - \%X_B$ рамнината, каде што во рамнотежа егзистира чиста фаза (метал A) и раствор

од металите A и B . При ладење на течната легура од хомогено подрачје, т.е. од температурата при која металите A и B образуваат раствор (точка 1) со состав $\%X_B$, растворот ќе егзистира како хомогена фаза сè до достигнување на точката 2, односно до достигнување на рамнотежната крива $A_{(s)} \rightleftharpoons (l)$.

Во температурното подрачје помеѓу точките 2 и 3 од растворот се таложи металот A во цврста состојба, бидејќи во точката 2 системот претставува заситен раствор. Составот на течната фаза во ова подрачје поради осиромашување со металот A (се таложи или се кристализира) се движи во насока на стрелката, односно се обогатува со металот B . Во точката 3 е достигната т.н. евтектичка температура, при која растворот оцврснува целосно. Бидејќи металите A и B не се раствораат во цврста состојба, при оваа температура со оцврснување на растворот се добиваат две цврсти фази A и B . Во подрачјето под евтектичката температура, означено со $A_{(s)} + B_{(s)}$, егзистираат (во рамнотежа се) фазите A и B (чисти метали) во цврста состојба.



Слика 3-6 Дијаграм на состојба на систем A и B со образување раствор во течна и цврста состојба (потполна растворливост во цврста состојба)

Да разгледаме двокомпонентен систем A и B во кој компонентите образуваат раствор и во цврста и во течна состојба, како што е прикажано на дијаграмот на слика 3-6.

Со α е означен цврстиот раствор на компонентите A и B (хомоген систем, т.е. еднофазно подрачје). Од сликата се гледа дека компонентите (металите A и B) при кој било состав образуваат раствори во цврста и во течна состојба. Бројот на фазите во кое било подрачје на рамнината $T - \%x_B$ (T -состав) може да се определи од фазното правило во облик:

$$F = K - P + 1 \quad (3.26)$$

За разлика од равенката (3.25), во равенката (3.26) бројот на степени на слобода е намален за еден. Кај овие системи притисокот е константен, па според тоа еден степен на слобода веќе е искористен. Ваквите дијаграми кои ја прикажуваат рамнотежната состојба на кондензираните компоненти имаат голема примена во металургијата. Имено, при добивање на металите по пирометалуршки постапки обично се добива течен метал кој претставува поликомпонентен систем. Кога ни е од интерес да добиеме метал или метална легура (на пример, феролегура) со одреден состав, потребно е суровиот метал да се прочисти, односно од него да се отстранат непожелните примеси (процес на рафинација). Со помош на овие дијаграми може да се даде оценка при која температура е најповолно да се задржи суровиот течен метал, за да може примесите (или тој самиот) да кристализираат, кои понатаму би биле отстранети. Во теорија на металуршки процеси 2 подетално ќе бидат разгледани основите на процесите на рафинација на суровите метали, кај кои се користат особините на системите растворот да се раслојува со намалување на температурата, односно да преоѓа од еднофазно во повеќефазно подрачје (се мисли на рамнотежното подрачје во рамнината T -состав). Понатаму, овие дијаграми наоѓаат широка примена и во процесите на термичка обработка на металните легури, односно кај системи во кои постои хетерогена рамнотежа на фазите во цврста состојба. Бидејќи при промена на температурата настанува промена на составот, а со тоа и на меѓусебниот однос на количествата на фазите, од посебен интерес би било да го изведеме т.н. „правило на лостови“. Со негова помош, врз основа на дијаграмот „ T – состав“, може да се направи брза анализа на количеството, односно односот на фазите при дадена температура.

Правило на лостови

Ова правило ќе го изведеме на примерот за системот A и B прикажан на слика 3-6. Течната легура со состав x_0 (масен % на компонентата B во легурата) ја ладиме од точката 1 ($T = T_1$) до точка 2 при температура $T = T_0$. При овој процес течната легура од рамнотежна состојба во точката 1 преоѓа во друга рамнотежна состојба (точка 2), во која две фази се во рамнотежа (течната фаза со состав x_1 и цврстата фаза со состав x_s). Да го означиме количеството на цврстата фаза (цврстиот раствор α) со S (*solidus*), а количеството на течната фаза со L (*liquidus*). Од равенката за материјалниот биланс во однос на компонентата B следува дека количеството на B содржано во течната и цврстата фаза е еднакво со количеството на вкупниот систем, односно на количеството содржано во легурата $A-B$ со состав x_0 . Истото важи и за распределбата на металот A содржан во фазите s и l . Равенката за материјалниот биланс во однос на легурата B има облик:

$$S \cdot \frac{\%x_s}{100} + L \cdot \frac{\%x_l}{100} = (S + L) \cdot \frac{\%x_0}{100},$$

$$S \cdot \left(\frac{\%x_s}{100} - \frac{\%x_0}{100} \right) = L \cdot \left(\frac{\%x_0}{100} - \frac{\%x_l}{100} \right) \quad / \cdot \frac{1}{L},$$

$$\frac{S}{L} = \frac{\%x_0 - \%x_l}{\%x_s - \%x_0}. \quad (a)$$

Во равенката (a) количникот $\frac{S}{L}$ претставува однос на количеството на цврстата фаза наспроти течната фаза. Именителот и броителот во равенката претставуваат отсечки на дијаграмот на слика 3-6, па може да се претстават на следниот начин:

$$m = \%x_0 - \%x_l,$$

$$n = \%x_s - \%x_0.$$

Со замена во равенката (a) се добива:

$$\frac{S}{L} = \frac{m}{n} \quad (6)$$

До сега беа разгледани рамнотежите на двокомпонентен систем во кондензирана состојба (не образуваат цврсти раствори) и систем кај кој компонентите покажуваат неограничена растворливост во цврста состојба, односно за кој било состав A и B образуваат цврст раствор. Меѓутоа, во металургијата се среќаваат системи кај кои компонентите образуваат хемиски соединенија, кои од своја страна се третираат како компоненти во системот. Анализата на таквите системи е надвор од рамките на овој предмет, бидејќи тие се анализираат подетално во рамките на други научни дисциплини кои се занимаваат со анализа на конкретни процеси.

Рамнотежа течно-гас (liquidus-gas)

Појавите на испарување и кондензација имаат голема примена во металургијата. Ова својство во поликомпонентните системи се користи во редица екстрактивни постапки, како за добивање на металите или екстракција на нивни соединенија, така и во процесите на рафинација на металите. Поради тоа рамнотежата ликвидус-гас во која ликвидус фазата претставува раствор за голем број металуршки системи е доста испитана и објавена во литературата. Ако системот го анализираме при $T = const.$, тогаш тој може графички да се прикаже во рамнината P -состав, при што се анализира рамнотежната положба *liq-gas* во зависност од составот на растворот. Така, на пример, за двокомпонентен систем $A - B$, кондензираната фаза претставува раствор од A и B , а гасната фаза – смеса на гасови (пареи од истите компоненти). Во тој случај рамнотежната крива *liq-gas* претставува рамнотежа на раствор со заситените пареи на соодветните компоненти. Според тоа, вкупниот притисок во системот ќе претставува збир од парцијалните притисоци на соодветните компоненти. Големината на парцијалните рамнотежни притисоци на соодветните компоненти, а со тоа и вкупниот притисок во системот при дадена температура $T = const.$ зависи од својствата на растворот.

Воопшто, растворите може да се поделат во две групи: идеални и реални раствори.

Идеални раствори (Раулов закон)

Доколку силата на заемно дејство помеѓу честичките (атоми, молекули, јони итн.) на чистата компонента A , ε_{AA} е еднаква со онаа за компонентата B , ε_{BB} , и еднаква со онаа во растворот помеѓу A и B , ε_{AB} , тогаш за таков раствор велиме дека е идеален:

$$\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} \quad (3.27)$$

Со P_A^0 и P_B^0 да ги означиме рамнотежните притисоци на чистите компоненти A и B при еднаква температура T , а со P_A и P_B соодветните парцијални притисоци во гасната фаза над растворот $A-B$ со даден состав. Според Далтоновиот закон (John Dalton), доколку рамнотежните пареи од A и B при дадената температура се покоруваат на законите за идеални гасови за вкупниот притисок следува:

$$P = P_A + P_B \quad (3.28)$$

Доколку равенките (3.27) и (3.28) важат за која било концентрација на растворот $A-B$ за дадената температура, тогаш парцијалниот притисок за кое било количество би бил пропорционален на молскиот удел на истиот (x_i) во растворот:

$$P_i = x_i \cdot P_i^0 \quad (3.29)$$

Равенката (3.29) претставува математичка формулација на Рауловиот закон (François-Marie Raoult). Така, на пример, за растворот $A-B$ би имале:

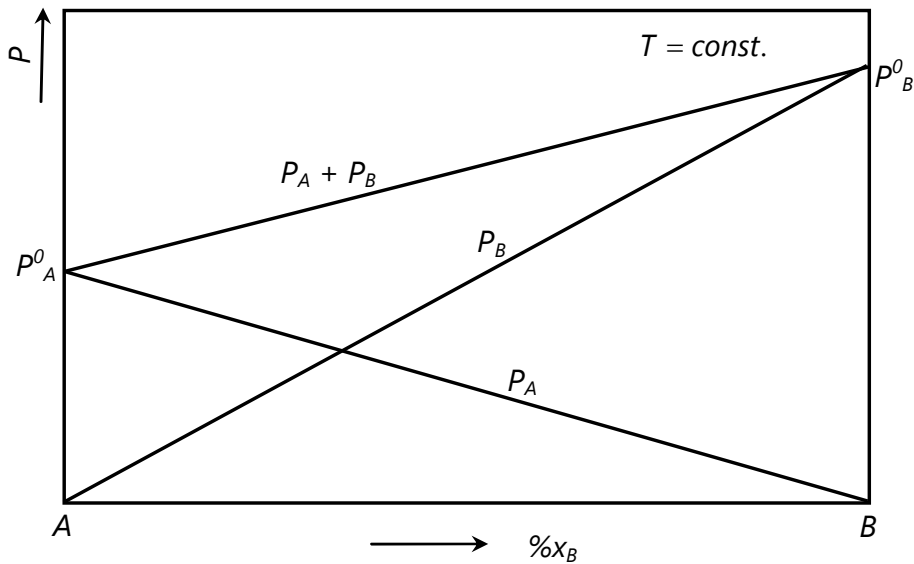
$$P_A = x_A \cdot P_A^0,$$

$$P_B = x_B \cdot P_B^0.$$

Значи, Рауловиот закон може да се формулира на следниот начин:

„Парцијалниот притисок во гасната смеса на секоја компонента е пропорционален на молскиот удел на компонентата во идеалниот течен раствор и рамнотежниот притисок на пареите на чиста компонента.“

Зависноста на P_i од составот може да се прикаже графички како на слика 3-7.



Слика 3-7 Графички приказ на зависноста на притисокот од составот

Со P_A и P_B се прикажани рамнотежните притисоци на чистите супстанции A и B при $T = const.$, а со x_B молскиот удел на компонентата B во растворот ($x_A + x_B = 1$).

Да ја напишеме равенката (3.29) за компонентата A :

$$P_A = x_A \cdot P_A^0.$$

Бидејќи системот е двокомпонентен, тогаш важи:

$$x_A + x_B = 1,$$

при што x_i е молски удел. Со замената:

$$x_A = 1 - x_B$$

во горната равенка (Раулов закон) се добива:

$$P_A = (1 - x_B) \cdot P_A^0,$$

$$P_A = P_A^0 - x_B \cdot P_A^0,$$

$$P_A^0 - P_A = x_B \cdot P_A^0 \quad / \frac{1}{P_A^0},$$

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = x_B. \quad (3.30)$$

Ако $P_A^0 - P_A = \Delta P_A$, равенката (3.6.5) добива облик:

$$\frac{\Delta P_A}{P_A^0} = x_B. \quad (3.31)$$

Од последната равенка се гледа дека ако на чиста компонента A ѝ додадеме компонента B , рамнотежниот притисок на компонентата A опаѓа. Со други зборови, за одредена температура снижувањето на рамнотежниот притисок на компонентата A (ΔP_A) е функција од молскиот удел на компонентата B во растворот (x_B).

Во согласност со досега кажаното, вкупниот притисок во системот P може да се искаже како функција од составот на растворот преку x_B :

$$P = P_A + P_B = x_A \cdot P_A^0 + x_B \cdot P_B^0 = (1 - x_B) \cdot P_A^0 + x_B \cdot P_B^0,$$

$$P = P_A^0 - x_B \cdot (P_A^0 - P_B^0).$$

Од последната равенка составот на растворот (x_B) може да се изрази на следниот начин:

$$x_B = \frac{P_A^0 - P}{P_A^0 - P_B^0} \quad (T = \text{const.}).$$

Составот на гасната фаза се искажува преку молските удели y_A и y_B , при што е:

$$y_A + y_B = 1.$$

Уделот на компонентата A искажан преку парцијалните притисоци се изразува со следната равенка:

$$y_A = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{P_A}{P} = \frac{x_A \cdot P_A^0}{P} \quad (3.32)$$

Аналогно на компонентата A , за уделот на компонентата B имаме:

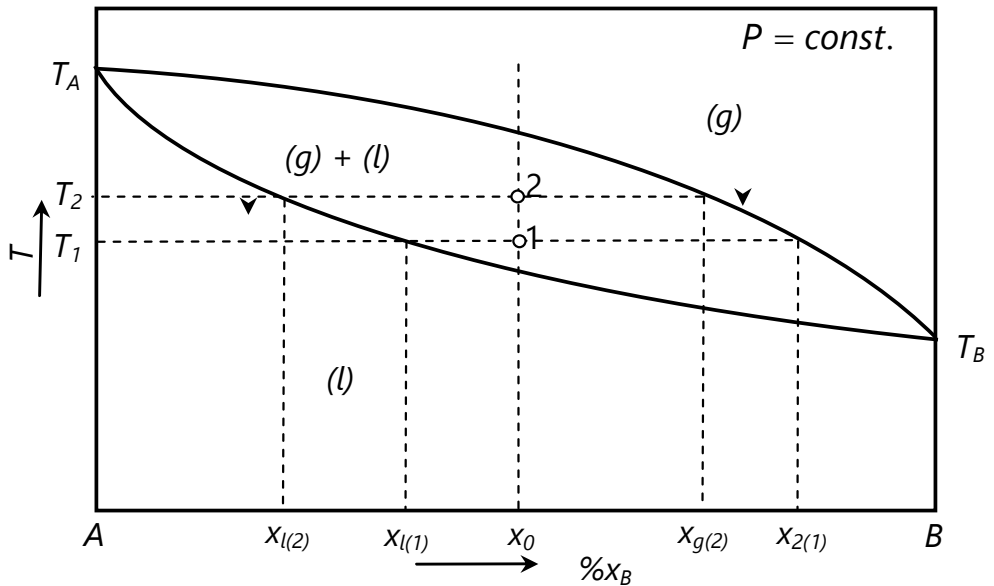
$$y_B = \frac{x_B \cdot P_B^0}{P} \quad (3.33)$$

Ако при $T = const.$, рамнотежниот притисок на едната компонента, на пример, P_i , е поголем од истиот на другата компонента, велиме дека компонентата i е полесно испарлива. Според тоа, на слика 3-7 полесно испарлива е компонентата B во однос на компонентата A , бидејќи при иста температура $P_B^0 > P_A^0$.

Ако ги пресметаме рамнотежните притисоци P_A^0 и P_B^0 за низа температури, тогаш при константен вкупен притисок, од равенките (3.32) и (3.33), може да се претстави рамнотежата *liq – gas* во рамнината T – состав. На слика 3-8 е даден графички приказ на рамнотежата *liq – gas*.

Бидејќи на слика 3-7 имавме систем во кој компонентата B беше полесно испарлива, таа во споредба со компонентата A би го достигнала вкупниот притисок P при пониска температура. Затоа, T_A (температура при која $P_A^0 = P$) е повисока од T_B (температура при која $P_B^0 = P$). Со „ g “ е означена гасната фаза, односно $T - x_B$ подрачјето, во кое егзистира само гасна фаза со вкупен притисок P . Со „ l “ е означено подрачјето во кое егзистира растворот составен од A и B , а помеѓу рамнотежните криви егзистира двофазно подрачје $g + l$. Да го загрееме растворот составен од A и B , со состав x_0 во однос на компонентата B ($x_B = x_0$). При достигнување на температурата T_1 системот се наоѓа во двофазно подрачје $l + g$. Составот на растворот (течна фаза) при T_1 е определен од рамнотежната крива и изнесува $x_{l(1)}$, а на гасната $x_{g(1)}$. И во овој случај како и до сега, со x се означени молските удели на A и B во која било фаза. Ако се покачи температурата во системот од T_1 до T_2 ,

составот на двете фази (*liq – gas*) се менува долж рамнотежните линии во насока на стрелките означени на слика 3-8.



Слика 3-8 Графички приказ на рамнотежниот систем *liq-gas* при $P = const.$

Составот на течната фаза при температура T_2 е даден со $x_{l(2)}$, а на гасната со $x_{g(2)}$. Бидејќи B е полесно испарлива компонента од A , при покачување на температурата од T_1 до T_2 течната фаза е посиромашна со компонентата B , додека со компонентата A е осиромашена во многу помал однос. Во тоа многу лесно може да се увериме, ако според правилото на лстови го пресметаме односот $\frac{L}{S}$ при T_1 и T_2 ($\frac{L}{S} = \frac{liq}{gas}$), а потоа ги пресметаме количествата на A и B во соодветните фази. Ова својство на рамнотежата *liq-gas* во металургијата се користи за рафинирање на металите (дестилациона рафинација), посебно ако компонентите во суровиот метал имаат изразено различна испарливост (голема разлика на рамнотежните притисоци при еднаква температура). На ваков начин се рафинира суровиот цинк од примесите, а, исто така, се врши и раздвојување на кадмиумот од цинкот.

Реални раствори (Хенриев закон)

Доколку во некој систем, на пример, двокомпонентниот систем $A-B$, не е запазено равенството: $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB}$, односно $\varepsilon_{AB} \neq \varepsilon_{AA} \neq \varepsilon_{BB}$, тогаш за таквите раствори велиме дека се реални. Реалните раствори отстапуваат од Рауловиот закон. Кај овие раствори може да имаме случај кога $\varepsilon_{AA} > \varepsilon_{AB}$ или пак, $\varepsilon_{AA} < \varepsilon_{AB}$, како и $\varepsilon_{BB} > \varepsilon_{AB}$ и $\varepsilon_{BB} < \varepsilon_{AB}$. Во физичка смисла, тоа значи дека привлечните/одбојните сили помеѓу честичките кои го образуваат растворот при одредена температура се различни.

Ако привлечните сили помеѓу A и B се поголеми отколку помеѓу $A-A$ и $B-B$, тогаш рамнотежата на таков систем графички може да се прикаже во рамнината P – состав во однос на x_B , на пример, како на слика 3-9.

Ако, пак, привлечните сили $A-B$ се помали од $A-A$ и $B-B$, тогаш важи рамнотежата прикажана на слика 3-10.

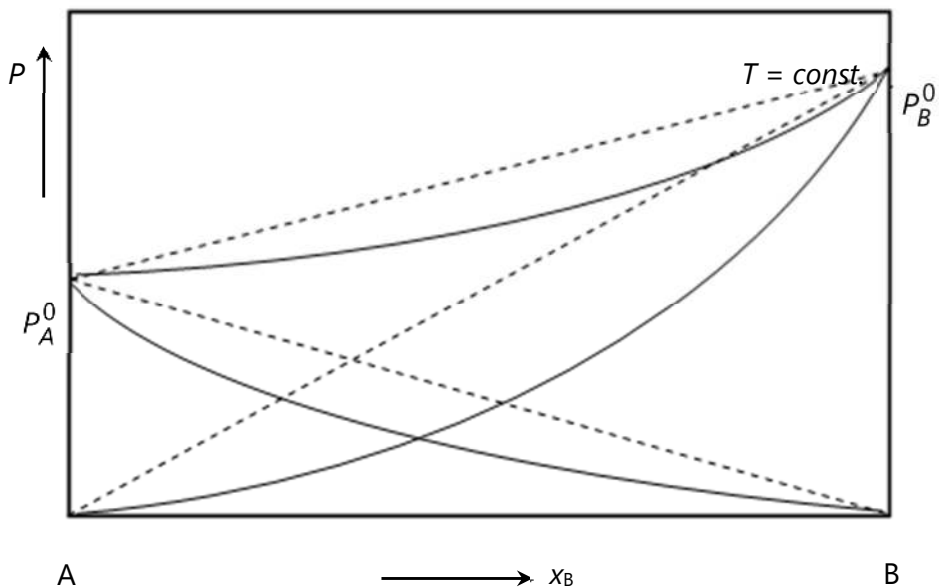
Во случај кога $A-B$ се различни од поодделните за $A-A$ и $B-B$, рамнотежата се воспоставува како на сликите 3-11 и 3-12.

На сликите со испрекинатите линии се означени P_A и P_B за идеални раствори за да се види појасно отстапувањето на реалните од идеалните раствори. Вкупниот притисок на сликите 3-11 и 3-12 не е нанесен, бидејќи неговата зависност од составот може да покажува позитивно (над рамнотежата за идеален гас) или негативно (под рамнотежата за идеален гас) отстапување.

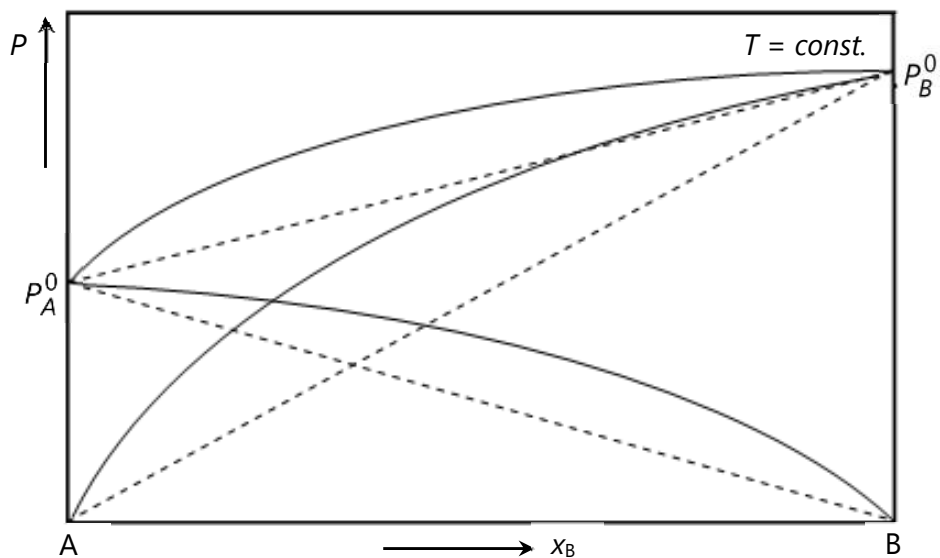
За разлика од идеалните раствори, кај кои парцијалниот притисок на која било компонента може да се искаже аналитички преку нејзиниот молски удел за целото концентрациско подрачје $0 \leq x_i \leq 1$, кај реалните раствори не постои таков израз. Меѓутоа, за многу разредени раствори, на пример, кога $x_B \rightarrow 0$, зависноста на парцијалниот притисок на компонентата i може да се прикаже со Хенриев закон (William Henry, 1803 г.):

$$P_i = k_H \cdot x_i; \quad T = \text{const.}, \quad (3.34)$$

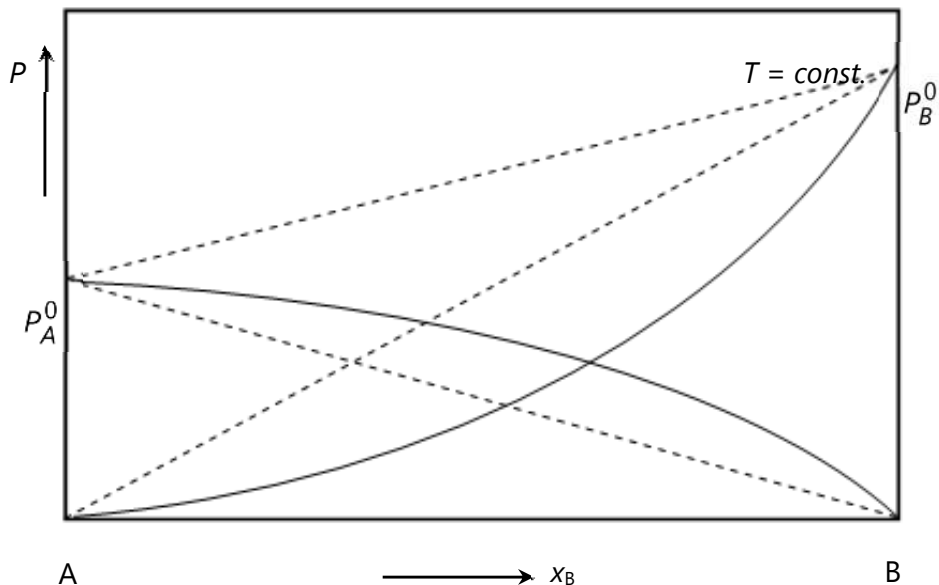
при што k_H е т.н. Хенриева константа.



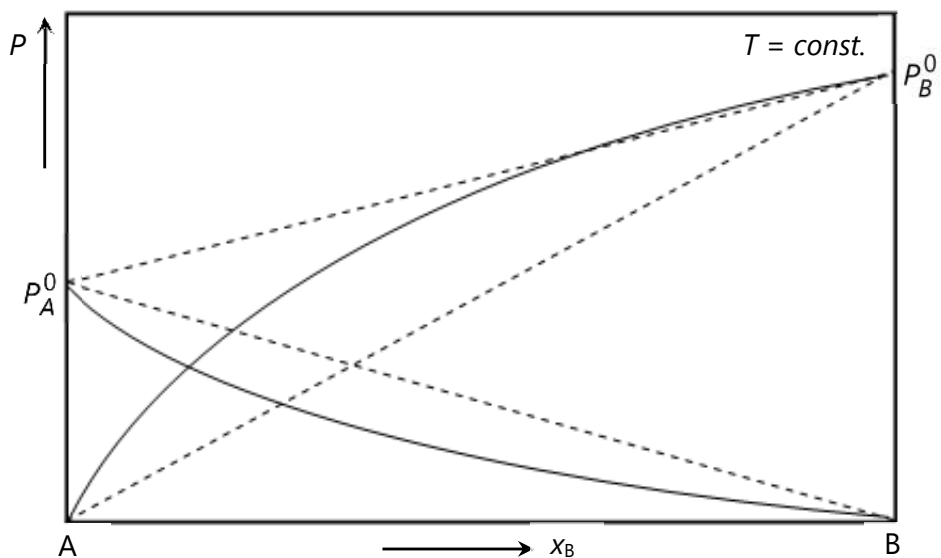
Слика 3-9 Графички приказ на рамнотежниот систем liq-gas при $P = \text{const.}$ ($\epsilon_{AB} > \epsilon_{AA}$; $\epsilon_{AB} > \epsilon_{BB}$)



Слика 3-10 Графички приказ на рамнотежниот систем liq-gas при $P = \text{const.}$ ($\epsilon_{AB} < \epsilon_{AA}$; $\epsilon_{AB} < \epsilon_{BB}$)



Слика 3-11 Графички приказ на рамнотежниот систем liq-gas при $P = \text{const.}$ ($\epsilon_{AB} > \epsilon_{AA}$; $\epsilon_{AB} < \epsilon_{BB}$)



Слика 3-12 Графички приказ на рамнотежниот систем liq-gas при $P = \text{const.}$ ($\epsilon_{AB} < \epsilon_{AA}$; $\epsilon_{AB} > \epsilon_{BB}$)

Хенриевит закон може да се формулира на следниот начин:

„Гасот се раствора во течност пропорционално на неговиот притисок.“

Подоцна, Далтон (John Dalton) во 1807 г., овој закон ќе го прошири на идеални гасни смеси:

„Гасот од идеална гасна смеса се раствора во течност, пропорционално на неговиот парцијален притисок.“

Овој закон има голема примена во термодинамиката на мешани фази (раствори, легури). Со негова помош, во подрачјето на разредени раствори се одредуваат вредностите на термодинамичките големини кои се употребуваат при термодинамички анализи.

Активност и притисок

Во дискусијата за раствори констатиравме дека рамнотежниот притисок на растворувачот и растворената супстанција кој владее над растворот зависи од својствата на растворот, поточно од силите на заемно дејство помеѓу честичките од кои е составен. Исто така, и кај смеса на гасови разликуваме идеална и неидеална (реална) смеса, зависно од силите на заемно дејство на честичките на гасните компоненти (атоми, молекули). За да може да се искористат формалните односи на термодинамичките големини кои важат за идеални смеси (гасови, раствори итн.), т.е. идеални системи, а кои од своја страна се едноставни и кај реалните системи, воведуваме нова големина – **активност, a** .

Активноста на некоја супстанција i во раствор над кој гасната фаза се однесува идеално претставува однос на нејзиниот парцијален притисок наспроти притисокот во некоја стандардна состојба:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (3.35)$$

Стандардната состојба се избира договорно и тоа обично се усвојува за чиста супстанција или бесконечно разреден раствор. Ако смесата се однесува реално, тогаш активноста се изразува преку **фугацитет, f** .

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3.36)$$

при што f_i^0 е фугацитет на супстанцијата i при стандардна состојба. Фугацитетот може да го интерпретираме како фиктивен или „коригиран“ притисок. Фугацитетот претставува сложена функција од притисокот и температурата, чија изведба може да се најде во кој било учебник по хемиска термодинамика.

Од дефиницијата за активност (равенка (3.35)) следува дека кај раствори што се покоруваат на Рауловиот закон, таа претставува молски удел, односно равенката (3.35) е идентична со равенката (3.29):

$$x_i = \frac{P_i}{P_i^0}, \quad (3.29)$$

па од тука имаме:

$$a_i = x_i. \quad (3.37)$$

Од равенката (3.37) следува дека за идеално однесување на растворот концентрацијата на супстанцијата i е еднаква на нејзиниот „активен“ удел во растворот, па лежи исто како и x_i , во интервал $0 \leq a_i \leq 1$.

Ако P_i од равенката (3.35) го искажеме како:

$$P_i = a_i \cdot P_i^0,$$

и го замениме во Хенриевиот закон (равенка (3.34)), се добива:

$$a_i \cdot P_i^0 = k_H \cdot x_i,$$

односно:

$$a_i = \frac{k_H \cdot x_i}{P_i^0}.$$

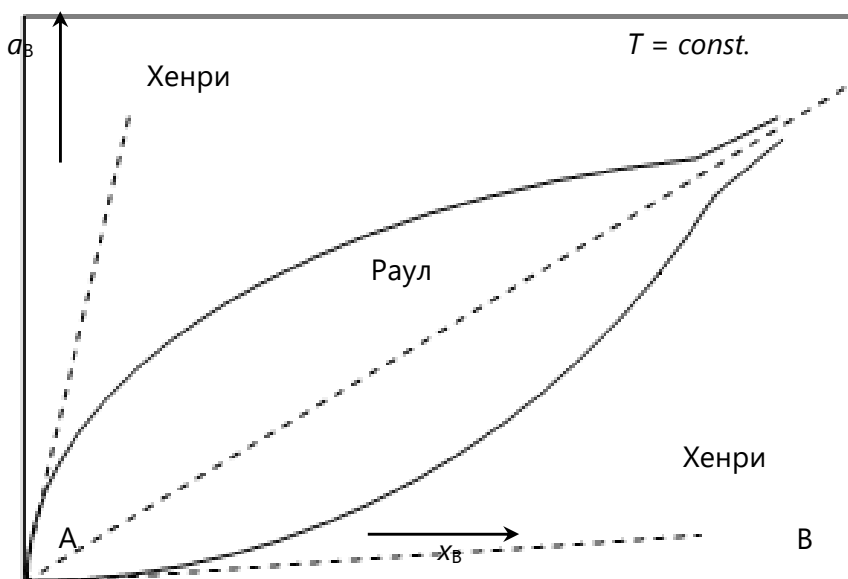
Бидејќи при константна температура k_H и P_i^0 се константни, со замена:

$$\gamma_i = \frac{k_H}{P_i^0},$$

во горната равенка, се добива:

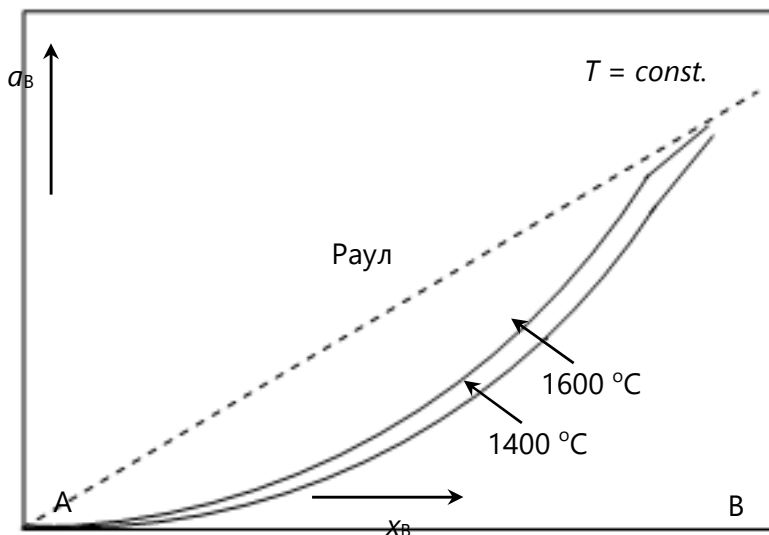
$$a_i = \gamma_i \cdot x_i. \quad (3.6.13)$$

Константата γ претставува **коэффициент на активност** и при концентрации во подрачје на бесконечно разредување прима константни вредности, бидејќи претставува тангента на кривата $a_i - x_i$, како што е прикажано на слика 3-13.



Слика 3-13 Крива $a_i = f(x_i)$ за реален раствор при температура T

При покачување на температурата, особините на реалниот раствор се приближуваат кон тие на идеалните раствори (кон Рауловата права), што може да се види од слика 3-14.



Слика 3-14 Шематски приказ на влијанието на температурата врз особините на реален раствор

ПРИМЕРИ

3.5. Етанол и метанол меѓусебно целосно се раствораат и градат идеален раствор. При температура од 20 °C рамнотежниот напон на парите над течниот етанол е 0,059 bar, а рамнотежниот напон на парите над течниот метанол е 0,118 bar.

Да се пресметаат:

- молските удели на етанолот и метанолот, ако растворот е добиен со мешање на 100 g етанол и 100 g метанол;
- парцијаните притисоци на етанолот и метанолот и вкупниот притисок на гасната фаза и
- молските удели на етанолот и метанолот во гасната фаза.

Решение:

а) Молскиот удел на дадена компонента (x_i) од растворот е еднаков на односот на количеството супстанција (број на молови) на таа компонента и вкупниот број молови на сите компоненти. Така, за етанолот би имале:

$$x_E = \frac{n_E}{n_E + n_M} = \frac{\frac{m_E}{M_E}}{\frac{m_E}{M_E} + \frac{m_M}{M_M}} = \frac{\frac{100}{46}}{\frac{100}{46} + \frac{100}{32}} = \frac{2,174}{2,174 + 3,125} = 0,41$$

Аналогно на етанолот, го определуваме молскиот удел и на метанолот:

$$x_M = \frac{n_M}{n_E + n_M} = \frac{\frac{m_M}{M_M}}{\frac{m_E}{M_E} + \frac{m_M}{M_M}} = \frac{\frac{100}{32}}{\frac{100}{46} + \frac{100}{32}} = \frac{3,125}{2,174 + 3,125} = 0,59$$

Молскиот удел на метанолот може да го определиме и врз основа на фактот дека збирот на молските удели на компонентите во растворот е еднаков на единица:

$$x_E + x_M = 1$$

$$x_M = 1 - x_E = 1 - 0,41 = 0,59$$

б) Парцијалните притисоци на етанолот и метанолот во гасната фаза се пресметуваат со помош на Рауловиот закон, кој беше прикажан со равенството (3.39):

$$P_i = x_i \cdot P_i^0$$

$$P_E = x_E \cdot P_E^0 = 0,41 \cdot 0,059 = 0,024 \text{ bar}$$

$$P_M = x_M \cdot P_M^0 = 0,59 \cdot 0,118 = 0,07 \text{ bar}$$

Вкупниот притисок на гасната фаза претставува збир од парцијалните притисоци на компонентите (равенка (3.28)):

$$P = P_E + P_M = 0,024 + 0,07 = 0,094 \text{ bar}$$

в) Молскиот удел на дадена компонента во гасната фаза (на пр., етанол или метанол) беше даден со равенството (3.32):

$$y_E = \frac{P_E}{P_E + P_M} = \frac{P_E}{P} = \frac{x_E \cdot P_E^0}{P} = \frac{0,024}{0,094} = 0,255$$

$$y_M = \frac{P_M}{P_E + P_M} = \frac{P_M}{P} = \frac{x_M \cdot P_M^0}{P} = \frac{0,07}{0,094} = 0,745$$

Аналогно на молските удели во растворите и за молските удели во гасната фаза важи:

$$y_E + y_M = 1$$

$$y_M = 1 - y_E = 1 - 0,255 = 0,745$$

3.6. Рамнотежните напони на пареите над течната фаза за супстанциите А и В при температура од 50 °C се 0,467 и 1,01325 bar, соодветно. Да се пресметаат молските удели на компонентите А и В во гасната фаза, ако пареите се во рамнотежа со растворот. Растворот е добиен при мешање на 0,5 mol од компонентата А и 0,7 mol од компонентата В и се однесува идеално.

Решение:

Во согласност со равенството (3.32), за молскиот удел на компонентата А во гасната фаза имаме:

$$y_A = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{P_A}{P} = \frac{x_A \cdot P_A^0}{P}$$

За компонентата В:

$$y_B = \frac{P_B}{P_A + P_B} = \frac{P_B}{P} = \frac{x_B \cdot P_B^0}{P}$$

Поглавје 3 Фазни рамнотежи кај металуршките процеси

Во согласност со наведените равенства, за да го определиме молскиот удел во гасната фаза, претходно треба да ги определиме молските удели на компонентите А и В (x_A и x_B) во растворот и вкупниот притисок на гасната фаза P .

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{0,5}{0,5 + 0,7} = 0,417$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0,417 = 0,583$$

Вкупниот притисок на гасната фаза претставува збир од парцијалните притисоци на компонентите:

$$P = P_A + P_B$$

Парцијалните притисоци на компонентите А и В во гасната фаза се пресметуваат со помош на Рауловиот закон:

$$P_i = x_i \cdot P_i^0$$

$$P_A = x_A \cdot P_A^0 = 0,417 \cdot 0,467 = 0,195 \text{ bar}$$

$$P_B = x_B \cdot P_B^0 = 0,583 \cdot 1,01325 = 0,591 \text{ bar}$$

$$P = P_A + P_B = 0,195 + 0,591 = 0,786 \text{ bar}$$

$$y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{0,195}{0,786} = 0,248$$

$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{0,591}{0,789} = 0,752$$

3.7. Растворливоста на кислородот во вода при притисок од 0,4 bar и температура од 25 °C е $16 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Да се пресмета Хенриевата константа, ако концентрацијата се изрази во $\text{bar} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Решение:

Во согласност со Хенриевиот закон (равенство (3.34)), имаме:

$$P_i = k_H \cdot x_i$$

Во равенството на Хенриевит закон, x_i може да биде молски удел (без-димензионална големина) или концентрација изразена во $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Значи, Хенриевит закон за нашиот случај може да се запише како:

$$P_{\text{O}_2} = k_H \cdot C_{\text{O}_2}$$

$$k_H = \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2}}$$

$$C_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{V} = \frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2} \cdot V} = \frac{16 \cdot 10^{-3}}{32 \cdot 1} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$k_H = \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{O}_2}} = \frac{0,4}{0,5 \cdot 10^{-3}} = 800 \text{ bar}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

3.8. При температура од 35°C рамнотежниот напон на пареите над течна супстанција А е $0,459 \text{ bar}$, а рамнотежниот напон на пареите над течна супстанција В е $0,391 \text{ bar}$. Парцијалните притисоци на компонентите А и В во гасната фаза се $0,268$ и $0,096 \text{ bar}$, соодветно. Растворот содржи 36 молски % од компонентата В. Да се пресмета активноста и коефициентот на активноста на компонентите А и В во растворот.

Решение:

Активноста на компонентите во раствор над кој гасната фаза се однесува идеално беше дадена со равенството (3.35):

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \tag{3.35}$$

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^0} = \frac{0,268}{0,459} = 0,584$$

$$a_B = \frac{P_B}{P_B^0} = \frac{0,096}{0,391} = 0,246$$

Поглавје 3 Фазни рамнотежи кај металуршките процеси

Со помош на равенството (3.38) беше дадена врската помеѓу активноста и молскиот удел на дадена компонента во растворот:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (3.38)$$

каде што γ_i е коефициент на активноста. Во согласност со ова равенство, коефициентот на активноста ќе биде:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

Ако компонентата В е застапена во растворот со 36 молски %, тоа значи дека $x_B = 0,36$.

$$x_A + x_B = 1$$

$$x_A = 1 - x_B = 1 - 0,36 = 0,64$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0,584}{0,64} = 0,912$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0,246}{0,36} = 0,683$$

3.9. Рамнотежните напони на пареите над течната фаза за супстанциите А и В при температура од 35 °С се како во претходниот пример. Парцијалните притисоци на компонентите А и В во гасната фаза се 0,18 и 0,157 bar, соодветно. Растворот содржи 51,43 молски % од компонентата В. Да се пресмета коефициентот на активноста и активноста на компонентите А и В во растворот.

Решение:

Ако ги поврземе равенствата (3.35) и (3.38), се добива:

$$\frac{P_i}{P_i^0} = \gamma_i \cdot x_i, \text{ или:}$$

$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 \cdot x_i}$$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Молскиот удел на компонентата В е $x_B = 0,5143$, а на компонентата А:

$$x_A = 1 - x_B = 1 - 0,5143 = 0,4857$$

Коефициентите на активноста ќе бидат:

$$\gamma_A = \frac{P_A}{P_A^0 \cdot x_A} = \frac{0,18}{0,459 \cdot 0,4857} = 0,807$$

$$\gamma_B = \frac{P_B}{P_B^0 \cdot x_B} = \frac{0,157}{0,391 \cdot 0,5143} = 0,781$$

Активноста ја преметуваме по равенството (3.38):

$$a_A = \gamma_A \cdot x_A = 0,807 \cdot 0,4857 = 0,392$$

$$a_B = \gamma_B \cdot x_B = 0,781 \cdot 0,5143 = 0,402$$

Активноста може да ја пресметаме и директно од равенството (3.35):

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^0} = \frac{0,18}{0,459} = 0,392$$

$$a_B = \frac{P_B}{P_B^0} = \frac{0,157}{0,391} = 0,402$$

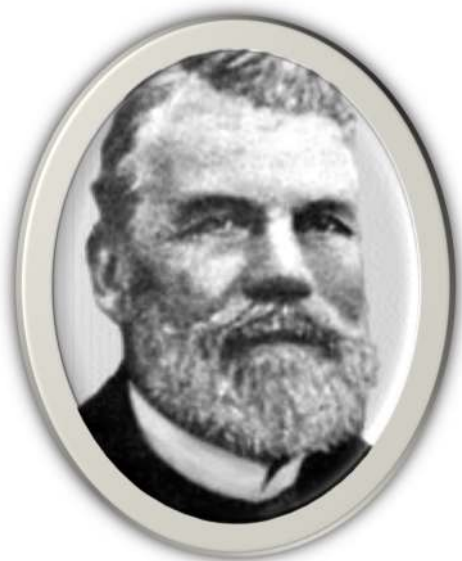


Рудолф Клаузиус

(Rudolf Clausius)

1822 – 1888

Германски физичар и математичар, кој се смета за еден од основачите на термодинамиката. Со неговото преформулирање на Карноовиот принцип ја поставува „теоријата на топлината“ (претходно воведена и развиена од сер Томпсон и Карно) на пореални и поцврсти основи. Во 1834 г. ја изведува „Клаузиус-Клапејроновата равенка“ која ја опишува претворбата помеѓу две агрегатни состојби на материјата, изворно предложена од Клапејрон (Benoît Paul Émile Clapeyron). Објавувајќи го научниот труд „*За движечката сила на топлината*“ во 1850 г. прв ги поставува идеите за Вториот принцип на термодинамиката. Во 1865 г. го воведува концептот за ентропија.



Франсоа-Мари Раул

(François-Marie Raoult)

1830 – 1901

Француски хемичар кој го истражувал однесувањето на растворите, особено нивните физички својства. Во 1882 година предлага закон за идеални раствори кој бил наречен според неговото име. Рауловиот закон гласи: „Притисокот на пареите над идеален раствор зависи од притисокот на пареите на секоја компонента присутна во растворот.“

Поглавје 4

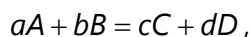
Хемиска рамнотежа

Содржина:

- ✓ Закон за дејство на масите
- ✓ Врска помеѓу слободната Гибсова енергија и рамнотежната константа
- ✓ Температурна зависност на рамнотежната константа
- ✓ Термодинамичка процена за насоката на хемиската реакција
- ✓ Формална врска помеѓу K_p и составот на рамнотежните концентрации на гасните реакциони учесници

Закон за дејство на масите

Овој закон вели дека брзината на некоја хемиска реакција е пропорционална на концентрацијата на супстанциите кои реагираат. Така, на пример, за хемиската реакција:



за брзината v_1 со која реагираат реактантите A и B , важи следната равенка:

$$v_1 = k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad T = \text{const.} \quad (4.1)$$

во која со c_i е означена концентрацијата на реакциските учесници, во случајов, реактантите A и B . За брзината v_2 со која се создаваат реакционите продукти C и D , важи:

$$v_2 = k_2 \cdot c_C^c \cdot c_D^d. \quad (4.2)$$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Во двете равенки (4.1) и (4.2), со k_i ($i = 1$ и 2) е означена константата на брзината на соодветната реакција. Ако брзината v_1 е еднаква на v_2 , следува:

$$k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b = k_2 \cdot c_C^c \cdot c_D^d,$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}.$$

Бидејќи k_1 и k_2 на дадена температура се константни, нивниот однос е, исто така, константен:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2},$$

односно:

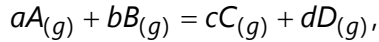
$$K_C = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad (4.3)$$

Во равенката (4.3) K_C е рамнотежна константа и нејзината големина зависи од температурата T . Состојбата на системот при која $v_1 = v_2$ велиме дека е рамнотежна, бидејќи концентрациите на супстанциите кои реагираат не се менува. Таков систем се наоѓа во хемиска рамнотежа. Равенката (4.3) за реални системи е приближна, односно K_C во такви системи само приближно ја опишува состојбата на хемиска рамнотежа. Точниот израз за хемиската рамнотежа на реални системи се добива ако концентрациите се заменат со активностите:

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}. \quad (4.4)$$

Договорно е утврдено рамнотежната константа да се изразува како производ од активноста на продуктите во броителот и производ од активноста на реактантите во именителот, бидејќи и обратниот однос е константен. Во тој случај, рамнотежната константа би била еднаква на реципрочната вредност на K_a од равенката (4.4).

Ако набљудуваме хемиска реакција во гасни смеси кои се однесуваат идеално, тогаш рамнотежната константа може да се изрази не преку концентрацијата на гасовите, туку преку нивните парцијални притисоци. Така, за хемиската реакција:



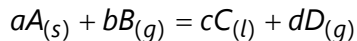
имаме:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}. \quad (4.5)$$

Ако гасовите во смесата се однесуваат реално, тогаш рамнотежната константа се изразува не преку парцијалните притисоци, туку преку фугацитетите на реакциските учесници (реактанти и продукти):

$$K_f = \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}. \quad (4.6)$$

Хемиската рамнотежа во хетероген систем, како, на пример, во хемиската реакција:



преку K_a би се изразила со равенката (4.4):

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}.$$

Доколку супстанцијата $A_{(s)}$ не образува раствор со останатите реакциски учесници (B , C , D) во состојба на хемиска рамнотежа, нејзината активност е еднаква на единица. За чиста супстанција, $P_i = P_i^0$, па од равенката (3.35) следува:

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^0} = \frac{P_A^0}{P_A^0} = 1.$$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Ако супстанцијата C која е во течна состојба, исто така, е чиста (во себе нема растворено некој од гасовите B или D , ниту, пак, цврстиот реагенс A), тогаш следува дека $a_c = 1$. Доколку, пак, гасните учесници во реакцијата се однесуваат идеално, и за избор на стандарден притисок $P^0 = 1$, од равенката (3.35) следува:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} = \frac{P_i}{1} = P_i,$$

за $P_B^0 = P_D^0 = \dots = P_{i(gas)}^0 = 1$.

Со замена на овие активности во равенката (4.1.4) се добива:

$$K_a = \frac{1 \cdot P_D^d}{1 \cdot P_B^b} = \frac{P_D^d}{P_B^b},$$

па бидејќи K_a е изразен преку притисокот P , може да се запише:

$$K_P = \frac{P_D^d}{P_B^b} \quad (4.7)$$

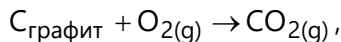
Голем број металуршки процеси (системи) кои се одвиваат при повишени температури може да се опишат со доволна приближност (точност) преку:

$$a_i \approx 1$$

или

$$P_i \approx f_i.$$

Така, на пример, хемиската рамнотежа за реакцијата:



која се одвива при повишени температури може да се опише доволно добро со равенката:

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}},$$

бидејќи O_2 и CO_2 се однесуваат приближно идеално на високи температури.

Врска помеѓу слободната Гибсова енергија и рамнотежната константа

Да ја запишеме равенката (2.112) за 1 mol идеален гас:

$$dG = -SdT + VdP \quad (4.8)$$

За изотермен процес ($T = \text{const.}$, $dT = 0$) од равенката (4.8) следува:

$$dG = VdP.$$

Ако при стандарден притисок P^0 , со G^0 го обележаме стандардниот термодинамички потенцијал, имаме:

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P^0}^P VdP. \quad (4.9)$$

При идеално однесување на гасот важи:

$$V = \frac{R \cdot T}{P},$$

па со замена во равенката (4.9) се добива:

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P^0}^P \frac{R \cdot T}{P} dP,$$

или:

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P^0}^P R \cdot T \cdot d \ln P.$$

Со интегрирање на горната равенка се добива:

$$G - G^0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P^0},$$
$$G = G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P^0}. \quad (4.10)$$

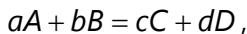
Со G е означена слободната енергија, односно термодинамичкиот потенцијал за еден мол идеален гас при произволен притисок P , а со G^0 е означен термодинамичкиот потенцијал при стандарден притисок $P^0 = 1 \text{ atm. (1,01325 bar)}$. Со оваа замена во равенката (4.10) се добива:

$$G = G^0 + R \cdot T \cdot \ln P,$$

односно за n мола од гасот i :

$$n_i \cdot G_i = n_i \cdot G_i^0 + n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln P. \quad (4.11)$$

За хемиска реакција на идеални гасови од типот:



важи равенката:

$$\Delta G = (c \cdot G_C + d \cdot G_D) - (a \cdot G_A + b \cdot G_B), \quad (4.12)$$

односно промената на слободната енергија на хемиската реакција, исто како и во договорот за ΔH и ΔS , се изразува преку разликата од сумите на слободните енергии на продуктите и реактантите:

$$\Delta G = \sum_{\text{продукти}} k_i \cdot G_i - \sum_{\text{реактанти}} k_i \cdot G_i.$$

Со замена на равенката (4.12) во равенката (2.11), за горната хемиска реакција се добива:

$$\Delta G = c \cdot G_C^0 + c \cdot R \cdot T \cdot \ln P_C + d \cdot G_D^0 + d \cdot R \cdot T \cdot \ln P_D -$$
$$- a \cdot G_A^0 - a \cdot R \cdot T \cdot \ln P_A - b \cdot G_B^0 - b \cdot R \cdot T \cdot \ln P_B,$$

$$\Delta G = c \cdot G_C^0 + d \cdot G_D^0 - a \cdot G_A^0 - b \cdot G_B^0 + c \cdot R \cdot T \cdot \ln P_C + d \cdot R \cdot T \cdot \ln P_D - a \cdot R \cdot T \cdot \ln P_A - b \cdot R \cdot T \cdot \ln P_B$$

Со замена:

$$\Delta G^0 = c \cdot G_C^0 + d \cdot G_D^0 - a \cdot G_A^0 - b \cdot G_B^0,$$

при што ΔG^0 е промена на стандардната слободна енергија на хемиската реакција, односно промена на стандардниот термодинамички потенцијал. Во горната равенка се добива:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}. \quad (4.13)$$

Оваа равенка уште се нарекува и изотерма на Ван Хоф (Jacobus Henricus van 't Hoff). Во неа со P_i е означен притисокот на гасот i во гасната смеса, што од своја страна претставува парцијален притисок. Бидејќи ΔG^0 е еднозначно определена со стандардниот притисок P^0 , од равенката (4.13) следува дека вредноста на G варира при варијација на P_i . Ако хемиската реакција ја достигнала рамнотежната состојба, парцијалните притисоци на A , B , C и D претставуваат рамнотежни парцијални притисоци на A , B , C и D :

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right]_{\text{рамн.}}.$$

Изразот во заградата е идентичен со равенката (4.12):

$$\left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right]_{\text{рамн.}} = K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b},$$

па со замена:

$$K_P = \left[\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right]_{\text{рамн.}},$$

во горниот израз се добива:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K_p. \quad (4.14)$$

Во согласност со критериумот за хемиска рамнотежа ($\Delta G = 0$), од равенката (4.14) следува:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K_p = 0, \\ \Delta G^0 &= -R \cdot T \cdot \ln K_p \end{aligned} \quad (4.15)$$

Равенката (4.15) овозможува од податоците за ΔG^0 при дадена температура да се определи K_p и обратно.

Ако наместо преку парцијалниот притисок, рамнотежната константа ја изразиме преку рамнотежните концентрации на реакциските учесници, тогаш равенката (4.15) го добива следниот облик:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_C. \quad (4.16)$$

Идентични равенки би имале со воведување K_a или K_f .

Температурна зависност на рамнотежната константа

Да ја напишеме равенката (2.111) за 1 mol супстанција i :

$$G_i = H_i - T \cdot S_i.$$

За супстанција во стандардна состојба би имале:

$$G_i^0 = H_i^0 - T \cdot S_i^0. \quad (4.17)$$

За хемиска реакција, промената на термодинамичкиот потенцијал може да се изрази со замена на ΔG_i^0 од равенката (4.17) во равенката (4.12), при што се добива:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0. \quad (4.18)$$

Равенката (4.18) се нарекува ентрописка формула за пресметување на ΔG^0 од податоците за ΔS^0 и ΔH^0 . Во равенката (4.18) со ΔH^0 и ΔS^0 се означени промените на стандардната реакциона енталпија и ентропија, соодветно. Со замена на ΔG^0 од равенката (4.18) во равенката (4.15) се добива:

$$\Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_P,$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (4.19)$$

Во равенката (4.15) K_P се однесува само за одредена температура T . Со диференцирање на равенката (4.15) по T при константен притисок се добива:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right]_P = -R \cdot \ln K_P - R \cdot T \cdot \left[\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right]_P.$$

Ако двете страни ги помножиме со T , се добива:

$$T \cdot \left[\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right]_P = -R \cdot T \cdot \ln K_P - R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right]_P. \quad (4.20)$$

Равенката (2.112) за 1 mol идеален гас гласи:

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP \quad (4.21)$$

При константен притисок ($P = const., dP = 0$) следува:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S,$$

односно за $P = P^0$ имаме:

$$\left[\frac{\partial G^0}{\partial T} \right]_P = -S^0 \quad (4.22)$$

Ако наместо G^0 и S^0 за 1 mol ги замениме реакционите големини ΔG^0 и ΔS^0 во равенката (4.22), слично како и за равенката (4.18), се добива:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right]_P = -\Delta S^0. \quad (4.23)$$

Ако ΔS^0 од равенката (4.23) го замениме во равенката (4.18), се добива:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T \cdot \left[\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right]_P. \quad (4.24)$$

Со замената $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_P$ во равенката (4.20) се добива:

$$T \cdot \left[\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right]_P = \Delta G^0 - R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right]_P \quad (4.25)$$

Со замена на ΔG^0 од равенката (4.24) во равенката (4.25), по средување, за $P = \text{const.}$ се добива:

$$T \cdot \left[\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right]_P = \Delta H^0 + T \cdot \left[\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T} \right]_P - R \cdot T^2 \cdot \left[\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right]_P,$$

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R \cdot T^2}. \quad (4.26)$$

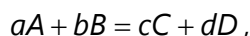
Равенката (4.3.10) во литературата е позната како Ван Хофова изохора, бидејќи најпрво била изведена преку ΔU^0 , т.е. за константен волумен. Овој назив за оваа равенка е јасно погрешен, па соодветниот назив за равенката (4.26) би бил Ван Хофова изобара, бидејќи се однесува за константен притисок ($P = \text{const.}$).

Доколку ΔH^0 во температурниот интервал $T_1 \leq T \leq T_2$ е приближно константна, со интегрирање на равенката (4.26) се добива:

$$\ln \frac{K_P(T_2)}{K_P(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.27)$$

Термодинамичка оценка за насоката на хемиската реакција

Да ја разгледаме повторно хемиската реакција:



за која K_P при стандарден притисок P^0 е даден со изразот:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (4.28)$$

Во горниот израз, парцијалниот рамнотежен притисок има димензија единица, односно е бездимензионална големина. Постапката на стандардизација е следна: ако P_i е даден во димензија, на пример, bar, тогаш стандардизацијата се врши со изразот:

$$P_i = \frac{P_i(\text{bar})}{P^0(\text{bar})}.$$

Да земеме некоја смеса од A , B , C и D со произволна големина на парцијалните притисоци и ги димензионираме:

$$p_i = \frac{p_i(\text{bar})}{p^0(\text{bar})}.$$

Ако со π го означиме односот на произволните притисоци p_i , аналогно на K_P , би имале:

$$\pi = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (4.29)$$

Да го замениме изразот за π од равенката (4.29) во равенката (4.13):

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \pi \quad (4.30)$$

Ако ΔG^0 од равенката (4.24) го замениме во равенката (4.30), се добива:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_P + R \cdot T \cdot \ln \pi,$$

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln \pi - \ln K_p]. \quad (4.31)$$

Од предзнакот за ΔG во равенката (4.31) може да се претскаже насоката на хемиската реакција и тоа на следниот начин:

- 1) Ако $\Delta G = 0$, системот е во рамнотежа;
- 2) Ако $\Delta G < 0$, хемиската реакција ќе се одвива во насока од лево кон десно;
- 3) Ако $\Delta G > 0$, хемиската реакција ќе се одвива во насока од десно кон лево.

Бидејќи R и T се само позитивни големини и предзнакот на $R \cdot T$ е секогаш поголем од нула, следува дека предзнакот за ΔG зависи само од големината на $\ln \pi$ и $\ln K_p$. Така, на пример, за хемиската реакција:



за K_p и π при дадени температури важи:

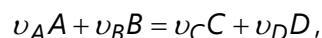
$$K_p = P_{\text{CO}_2},$$

$$\pi = p_{\text{CO}_2}.$$

Ако $P_{\text{CO}_2} > p_{\text{CO}_2}$, тогаш и $\ln K_p > \ln \pi$, па изразот $[\ln \pi - \ln K_p] < 0$, односно $\Delta G < 0$. Во овој случај реакцијата ќе се одвива од лево кон десно, што значи дека е стабилен MeO , а MeCO_3 е нестабилен.

Формална врска помеѓу K_p и составот на рамнотежните концентрации на гасните реакциони учесници

Хемиската реакција помеѓу гасните реакциони учесници A , B , C и D може да се прикаже со равенки од општ вид:



во која со ν_i се означени стехиометриските коефициенти $i = (A, B, C, D)$. За инфинитезимална промена на бројот на молови n_i во текот на хемиската реакција во затворен систем, важи равенката:

$$dn_i = \nu_i \cdot d\alpha \quad (4.32)$$

во која α има димензија мол и го дава бројот на изреагирани, односно образувани молови од реакциониот учесник i , сè до моментот на достигнување рамнотежа во системот. Со интегрирање на равенката (4.32), за почетен број на молови n_i^0 и $\alpha = 0$ следува:

$$\int_{n_i^0}^{n_i} dn_i = \nu_i \cdot \int_0^{\alpha} d\alpha ,$$
$$n_i = n_i^0 + \nu_i \cdot \alpha . \quad (4.33)$$

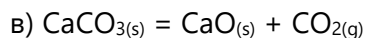
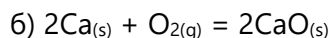
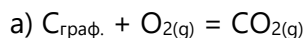
Во равенката (4.33) со n_i е означен бројот на молови на реакциониот учесник i во состојба на рамнотежа. За продуктите, ν_i има позитивен, а за реактантите негативен предзнак во равенката (4.33). Вкупниот број на молови во рамнотежен систем се пресметува по равенката:

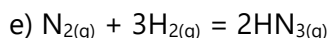
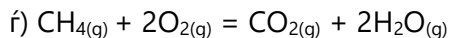
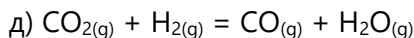
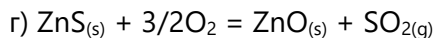
$$\sum n = \sum_i n_i \quad (4.34)$$

ПРИМЕРИ

4.1. За кои од наведените хемиски реакции е потребна стандардизација на притисокот, за да се добие бездимензионална вредност на константата на рамнотежа.

Решение:





Решение:

Ако разликата на сумите на бројот на молови на гасните продукти и на гасните реактанти е различна од 0, т.е.:

$$\Delta n_{(g)} = \sum_{\text{прод.}} n_{(g)} - \sum_{\text{реак.}} n_{(g)} \neq 0, \quad (1)$$

тогаш е потребна стандардизација на парцијалните притисоци на гасните реакциски учесници, за да се добие бездимензионална вредност на константата на рамнотежа. Постапката на стандардизација беше прикажана погоре. Парцијалниот притисок P_i даден во димензија, на пример, bar, се дели со стандардниот (атмосферскиот) притисок изразен, исто така, во bar:

$$P_i = \frac{P_i[\text{bar}]}{P^0[\text{bar}]} \quad (2)$$

Ако горната разлика е еднаква на 0 (рав. (1)), тогаш не е потребна стандардизација на притисокот, бидејќи единиците на притисокот се кратат и константата на рамнотежа станува бездимензионална големина.

а) $\Delta n_{(g)} = \sum_{\text{прод.}} n_{(g)} - \sum_{\text{реак.}} n_{(g)} = 1 - 1 = 0$ не треба;

б) $\Delta n_{(g)} = \sum_{\text{прод.}} n_{(g)} - \sum_{\text{реак.}} n_{(g)} = 0 - 1 = -1 \neq 0$ треба;

в) $\Delta n_{(g)} = \sum_{\text{прод.}} n_{(g)} - \sum_{\text{реак.}} n_{(g)} = 1 - 0 = 1 \neq 0$ треба;

$$\text{г) } \Delta n_{(g)} = \sum_{\text{прод.}} n_{(g)} - \sum_{\text{реак.}} n_{(g)} = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2} \neq 0 \text{ треба;}$$

$$\text{д) } \Delta n_{(g)} = \sum_{\text{прод.}} n_{(g)} - \sum_{\text{реак.}} n_{(g)} = (1 + 1) - (1 + 1) = 2 - 2 = 0 \text{ не треба;}$$

$$\text{ѓ) } \Delta n_{(g)} = \sum_{\text{прод.}} n_{(g)} - \sum_{\text{реак.}} n_{(g)} = (1 + 2) - (1 + 2) = 3 - 3 = 0 \text{ не треба;}$$

$$\text{е) } \Delta n_{(g)} = \sum_{\text{прод.}} n_{(g)} - \sum_{\text{реак.}} n_{(g)} = 2 - (3 + 1) = 2 - 4 = -2 \neq 0 \text{ треба.}$$

4.2. Температурната зависност на стандардниот термодинамички потенцијал (слободната Гибсова енергија) за хемиската реакција:



е дадена со следното равенство:

$$\Delta G^0 = 117570 - 169,87 \cdot T \text{ [J], } 298 \leq T[\text{K}] \leq 1000.$$

Да се пресмета:

а) количеството топлина (енталпија) во kJ, потребна за дисоцијација на 1 mol MgCO₃ при 900 K;

б) рамнотежниот парцијален притисок на CO₂ [bar] при 640 K.

Решение:

а) Равенството на зависност на стандардната слободна енергија од температурата важи во интервалот од 298 до 1000 K, што значи дека промената на енталпијата и ентропијата на дадената хемиска реакција се константни во наведениот температурен интервал. Во даденото равенство лесно може да се препознае ентрописката равенка на слободната Гибсова енергија (4.18):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S.$$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Според тоа, промената на топлината (енталпијата) изнесува 117570 J, односно 117,57 kJ. Исто така, промената на ентропијата изнесува 169,87 J·mol⁻¹·K⁻¹.

б) За дадената хемиска реакција константата на рамнотежа изразена преку односот на парцијалните притисоци на гасните реакциски учесници е дадена со равенството:

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

Значи, парцијалниот притисок на CO₂ е еднаков на константата на рамнотежа на дадената хемиска реакција. Зависноста помеѓу стандардната слободна Гибсова енергија и константата на рамнотежа е дадена со равенството (4.24):

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p,$$

или:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} = -\frac{117570 - 169,87 \cdot T}{R \cdot T} = -\frac{117570}{R \cdot T} + \frac{169,87 \cdot T}{R \cdot T}$$

$$\ln K_p = -\frac{117570}{R \cdot T} + \frac{169,87}{R} = -\frac{117570}{8,3144 \cdot 640} + \frac{169,87}{8,3144}$$

$$\ln K_p = -22,095 + 20,431 = -1,664$$

$$K_p = e^{-1,664} = 0,189, \text{ т.е.}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0,189.$$

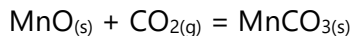
Оваа вредност на притисокот е бездимензионална, бидејќи за дадената хемиска реакција е извршено негово стандардизирање ($\Delta n_{(g)} = 1 \neq 0$), според равенството (2) од претходниот пример:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]},$$

или:

$$P_{\text{CO}_2} [\text{bar}] = P_{\text{CO}_2} \cdot P^0 [\text{bar}] = 0,189 \cdot 1,01325 = 0,192 \text{ bar.}$$

4.3. За хемиската реакција:



позната е константата на рамнотежа, K_p за следните температури:

$$T = 650 \text{ K} \quad K_p = 0,3393$$

$$T = 670 \text{ K} \quad K_p = 0,1822 .$$

Да се пресмета количеството топлина во kJ потребно за дисоцијација (разлагање) на 5 kg MnCO_3 при 665 K, ако се претпостави дека промената на реакционата енталпија (топлина) и ентропија е приближно температурно независна.

Решение:

За пресметка на топлината (енталпијата) потребна за дисоцијација на MnCO_3 ќе ја искористиме Ван Хофовата равенка (4.27):

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta H^0 = \frac{\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \cdot R}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = \frac{\ln \left(\frac{0,1822}{0,3393} \right) \cdot 8,3144}{\left(\frac{1}{650} - \frac{1}{670} \right)}$$

$$\Delta H^0 = -112570,76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -112,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Меѓутоа, вака пресметаната топлина, всушност, претставува топлина потребна за создавање MnCO_3 . Топлината потребна за разлагање е еднаква на онаа за создавање, но со обратен предзнак.

$$\Delta H_{\text{дис.}}^0 = 112,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

За дисоцијација на 5 kg MnCO_3 имаме:

$$\Delta h_{\text{дис.}} = n_{\text{MnCO}_3} \cdot \Delta H_{\text{дис.}}^0$$

$$n_{\text{MnCO}_3} = \frac{m}{M_{\text{MnCO}_3}} = \frac{5000}{114,93} = 43,505 \text{ mol}$$

$$\Delta h_{\text{дис.}} = n_{\text{MnCO}_3} \cdot \Delta H_{\text{дис.}}^0 = 43,505 \cdot (112,57)$$

$$\Delta h_{\text{дис.}} = 4897,36 \text{ kJ.}$$

4.4. Да се претскаже дали во воздух со притисок од 0,987 bar, кој содржи:

а) 5 % CO₂,

б) 20 % CO₂,

при 1000 K би настанала дисоцијација на CaCO₃, според хемиската реакција:



$$K_{P(1000)} = 0,1.$$

Решение:

Термодинамичката оценка за насоката на одвивање дадена хемиска реакција е дадена со равенството (4.31):

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln \pi - \ln K_P] \quad (4.31)$$

Зависно од предзнакот на ΔG , можевме да процениме дали хемиската реакција е во рамнотежа, дали се одвива од десно кон лево или, пак, обратно. Предзнакот на ΔG зависи од вредноста на K_P и π . Односот на произволните парцијални притисоци на гасните реакциски учесници, π , за наведената хемиска реакција може да го изразиме со равенството:

$$\pi = p_{\text{CO}_2}$$

Значи, произволниот однос π е еднаков на парцијалниот притисок на CO_2 во гасната смеса со воздухот, кој е изразен со производот на молскиот удел на CO_2 , x_{CO_2} и вкупниот притисок на гасната смеса:

$$p_{\text{CO}_2} [\text{bar}] = x_{\text{CO}_2} \cdot P$$

Но, бидејќи за оваа хемиска реакција $\Delta n_{(g)} = 1 \neq 0$, парцијалниот притисок на CO_2 мора да го стандардизираме:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2} [\text{bar}]}{p^0} = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot P}{p^0}$$

$$\text{а) } \pi = p_{\text{CO}_2} = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot P}{p^0} = \frac{0,05 \cdot 0,987}{1,01325} = 4,87 \cdot 10^{-2}$$

Заменуваме во равенството (4.31) за K_P и за π .

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln 4,87 \cdot 10^{-2} - \ln 0,1] = R \cdot T \cdot (-0,719) < 0$$

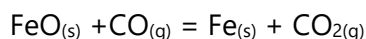
Со првата гасна смеса реакцијата ќе се одвива од лево кон десно, односно ќе имаме дисоцијација на CaCO_3 .

$$\text{б) } \pi = p_{\text{CO}_2} = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot P}{p^0} = \frac{0,2 \cdot 0,987}{1,01325} = 0,195$$

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln 0,195 - \ln 0,1] = R \cdot T \cdot (0,095) > 0$$

Со втората гасна смеса реакцијата ќе се одвива од десно кон лево, односно ќе нема дисоцијација на CaCO_3 , туку негово создавање од CaO и CO_2 .

4.5. Процесот на редуција на вистит (FeO) со CO се одвива по хемиската реакција:



Да се претскаже која од гасните смеси би била погодна за редуција на виститот при 1100 K:

$$\text{а) } 15 \% \text{ CO и } 85 \% \text{ CO}_2,$$

б) 35 % CO и 65 % CO₂,

в) 50 % CO и 50 % CO₂ и

г) 80 % CO и 20 % CO₂,

ако стандардната слободна Гибсова енергија изнесува 6,091 kJ·mol⁻¹.

Решение:

Како и во претходниот пример, погодноста на наведените гасни смеси за редукција на виститот ја оценуваме со помош на равенството (4.31):

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln \pi - \ln K_p]$$

Во овој случај не е дадена вредноста на константата на рамнотежа K_p . Бидејќи е дадена промената на стандардната слободна Гибсова енергија, константата на рамнотежа може да ја пресметаме со помош на равенството (4.15):

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p, \text{ или:}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} = -\frac{6091}{8,3144 \cdot 1100} = -0,67$$

Произволниот однос на парцијалните притисоци на гасните реакциски учесници за дадената хемиска реакција е:

$$\pi = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot P}{x_{\text{CO}} \cdot P} = \frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}}$$

а) $\pi = \frac{0,85}{0,15} = 5,667$

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln 5,667 - (-0,67)] = R \cdot T \cdot (2,405) > 0$$

Оваа гасна смеша не е погодна за редукција на виститот, бидејќи во согласност со добиената вредност на ΔG реакцијата ќе се одвива од десно кон лево, т.е. кон оксидација на чистото железо до вистит.

$$\text{б) } \pi = \frac{0,65}{0,35} = 1,857$$

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln 1,857 - (-0,67)] = R \cdot T \cdot (1,289) > 0.$$

И оваа гасна смеса не е погодна за редукција на виститот.

$$\text{в) } \pi = \frac{0,50}{0,50} = 1$$

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln 1 - (-0,67)] = R \cdot T \cdot (0,67) > 0$$

Сè уште количеството на CO не е доволно за оваа гасна смеса да биде погодна за редукција на виститот.

$$\text{г) } \pi = \frac{0,20}{0,80} = 0,25$$

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln 0,25 - (-0,67)] = R \cdot T \cdot (-0,716) < 0$$

Оваа гасна смеса е погодна за редукција на виститот.

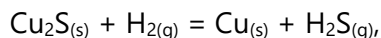
4.6. Се располага со следните гасни смеси:

$$\text{а) } \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{1}{100},$$

$$\text{б) } \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{1}{1000} \text{ и}$$

$$\text{в) } \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{1}{2000}.$$

Да се претскаже која од гасните смеси при 1000 K би била погодна за одвивање на процесот на десулфурација по хемиската реакција:



ако константата на рамнотежа при 1000 K е $K_{P(1000)} = 6,6 \cdot 10^{-4}$.

Решение:

Процентата на насоката на одвивање на хемиската реакција ја правиме со равенството:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln \pi - \ln K_p]$$

Произволниот однос на парцијалните притисоци на гасните реакциски учесници за дадената хемиска реакција е:

$$\pi = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$$

а)
$$\pi = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{1}{100} = 10^{-2}$$

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln 10^{-2} - \ln 6,6 \cdot 10^{-4}] = R \cdot T \cdot (2,718) > 0$$

Оваа гасна смеса не е погодна за десулфурација на бакарниот сулфид.

б)
$$\pi = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{1}{1000} = 10^{-3}$$

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln 10^{-3} - \ln 6,6 \cdot 10^{-4}] = R \cdot T \cdot (0,415) > 0$$

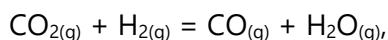
И оваа гасна смеса не е погодна за десулфурација на бакарниот сулфид.

в)
$$\pi = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{1}{2000} = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln 5 \cdot 10^{-4} - \ln 6,6 \cdot 10^{-4}] = R \cdot T \cdot (-0,278) < 0$$

Оваа гасна смеса е погодна за десулфурација на бакарниот сулфид.

4.7. За хемиската реакција:



при 1000 К вредноста за $K_p = 0,62$. Да се одреди составот на рамнотежната смеса добиена од почетното количество CO_2 од 2 mol и почетното количество H_2 од 5 mol. Вкупниот притисок на рамнотежната смеса е $P_\Sigma = 2,0265 \text{ bar}$.

Решение:

$$n_{\text{CO}_2}^0 = 2; \quad n_{\text{H}_2}^0 = 5; \quad n_{\text{CO}}^0 = 0; \quad n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.$$

$$\nu_{\text{CO}_2} = -1; \quad \nu_{\text{H}_2} = -1; \quad \nu_{\text{CO}} = +1; \quad \nu_{\text{H}_2\text{O}} = +1.$$

Од равенките (4.33) и (4.34) следува:

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2}^0 + \nu_{\text{CO}_2} \cdot \alpha = 2 - \alpha \text{ mol};$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 + \nu_{\text{H}_2} \cdot \alpha = 5 - \alpha \text{ mol};$$

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}}^0 + \nu_{\text{CO}} \cdot \alpha = 0 + \alpha \text{ mol};$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \nu_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \alpha = 0 + \alpha \text{ mol};$$

$$\sum n = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 - \alpha + 5 - \alpha + \alpha + \alpha = 7 \text{ mol}.$$

Парцијалните притисоци на гасните специи во состојба на рамнотежа при стандардизирана вредност (P_i) се пресметуваат по формулата:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot \frac{P_\Sigma(\text{bar})}{P^0(\text{bar})};$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{\sum_i n_i} \cdot \frac{P_\Sigma(\text{bar})}{P^0(\text{bar})} = \frac{\alpha}{7} \cdot \frac{P_\Sigma(\text{bar})}{P^0(\text{bar})};$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{\sum_i n_i} \cdot \frac{P_\Sigma(\text{bar})}{P^0(\text{bar})} = \frac{\alpha}{7} \cdot \frac{P_\Sigma(\text{bar})}{P^0(\text{bar})};$$

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{\frac{\alpha}{7} \cdot \frac{P_\Sigma(\text{bar})}{P^0(\text{bar})} \cdot \frac{\alpha}{7} \cdot \frac{P_\Sigma(\text{bar})}{P^0(\text{bar})}}{\frac{2-\alpha}{7} \cdot \frac{P_\Sigma(\text{bar})}{P^0(\text{bar})} \cdot \frac{5-\alpha}{7} \cdot \frac{P_\Sigma(\text{bar})}{P^0(\text{bar})}};$$

$$K_P = \frac{\alpha^2}{(2-\alpha) \cdot (5-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{10 - 7 \cdot \alpha + \alpha^2};$$

$$10 \cdot K_P - 7 \cdot K_P \cdot \alpha + K_P \cdot \alpha = \alpha^2;$$

$$(K_P - 1) \cdot \alpha^2 - 7 \cdot K_P \cdot \alpha - 10 \cdot K_P = 0.$$

Со замената $K_P = 0,62$ се добива:

$$\alpha^2 + 11,421 \cdot \alpha - 16,3158 = 0;$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{-11,421 \pm \sqrt{11,421^2 + 4 \cdot 16,3158}}{2};$$

$$\alpha_{1,2} = -5,7105 \pm 6,9947;$$

$$\alpha_1 = -5,7105 + 6,9947 = 1,2842 \text{ mol};$$

$$\alpha_2 = -5,7105 - 6,9947 = -12,7052 \text{ mol}.$$

Сега се поставува прашањето која вредност на α е реална: α_1 или α_2 ? Бидејќи во појдовната смеса беа присутни 5 mol водород и 2 mol јаглерод диоксид, реално решение за α би било тоа, кое е помало од најмалиот број молекули во појдовната смеса:

$$\alpha_{\text{реално}} < n_{\text{CO}_2}^0, \text{ а тоа е } \alpha_1 < n_{\text{CO}_2}^0 \text{ или } 1,2842 < 2.$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{\sum_i n_i} = \frac{2-\alpha}{7} = \frac{2-1,2842}{7} = 0,1023 \cong 10,23\% (\text{vol.});$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{\sum_i n_i} = \frac{5 - \alpha}{7} = \frac{5 - 1,2842}{7} = 0,5308 \cong 53,08\% \text{ (vol.)};$$

$$x_{CO} = x_{H_2O} = \frac{\alpha}{7} = \frac{1,2842}{7} = 0,1835 \cong 18,35\% \text{ (vol.)}.$$

Во овој пример видовме дека вкупниот притисок на рамнотежната смеса $P_\Sigma = 2,0265 \text{ bar}$ не влијае врз составот на рамнотежната смеса, бидејќи за оваа хемиска реакција $\Delta n = 0$:

$$\Delta n = \sum_{\text{гасни продукти}} \nu_i - \sum_{\text{гасни реактанти}} \nu_i = (\nu_{CO_2} + \nu_{H_2}) - (\nu_{CO} + \nu_{H_2O});$$

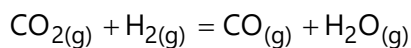
$$\Delta n = (1 + 1) - (1 + 1) = 0.$$

Инаку, вкупниот притисок P_Σ влијае на рамнотежниот состав само кога $\Delta n \neq 0$ (види пример 4.1).

4.8. Да се пресмета рамнотежниот состав при 1000 K за хемиската реакција во задачата 4.1, при следната почетна концентрација на реакционите учесници: 5 mol CO_2 , 4 mol H_2 , 2 mol CO и 3 mol H_2O .

Решение:

Хемиската реакција е следната:



Од равенката (4.34) следува:

$$n_{CO_2} = n_{CO_2}^0 + \nu_{CO_2} \cdot \alpha = 5 - \alpha \text{ mol};$$

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 + \nu_{H_2} \cdot \alpha = 4 - \alpha \text{ mol};$$

$$n_{CO} = n_{CO}^0 + \nu_{CO} \cdot \alpha = 2 + \alpha \text{ mol};$$

$$n_{H_2O} = n_{H_2O}^0 + \nu_{H_2O} \cdot \alpha = 3 + \alpha \text{ mol}$$

$$\sum n = n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{CO} + n_{H_2O} = 5 - \alpha + 4 - \alpha + 2 + \alpha + 3 + \alpha = 14 \text{ mol}$$

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Парцијалните притисоци на гасните специи во состојба на рамнотежа при стандардизирана вредност се следните:

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]}$$

$$P_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{\sum_i n_i} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]} = \frac{(2 + \alpha)}{14} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{\sum_i n_i} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]} = \frac{(3 + \alpha)}{14} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{\sum_i n_i} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]} = \frac{(5 - \alpha)}{14} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{\sum_i n_i} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]} = \frac{(4 - \alpha)}{14} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]}$$

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{\frac{(2 + \alpha)}{14} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]} \cdot \frac{(3 + \alpha)}{14} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]}}{\frac{(5 - \alpha)}{14} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]} \cdot \frac{(4 - \alpha)}{14} \cdot \frac{P_\Sigma [\text{bar}]}{P^0 [\text{bar}]}} \quad (1)$$

$$K_P = \frac{(2 + \alpha) \cdot (3 + \alpha)}{(5 - \alpha) \cdot (4 - \alpha)}$$

Од последниот израз ја добиваме следната квадратна равенка:

$$\alpha^2 - 27,842 \cdot \alpha - 16,842 = 0$$

$$\alpha_{1,2} = 13,921 \pm 14,5133$$

$$\alpha_1 = -0,5923 \text{ mol}$$

$$\alpha_2 = 28,4343 \text{ mol.}$$

Кое решение за α е реално? Од равенката (4.33) следува:

$$n_{\text{CO}_2}(1) = n_{\text{CO}_2}^0 + \nu_{\text{CO}_2} \cdot \alpha_1 = 5 - 1 \cdot (-0,5923) = 5,5923 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2}(2) = n_{\text{CO}_2}^0 + \nu_{\text{CO}_2} \cdot \alpha_1 = 5 - 1 \cdot 28,4343 = -23,4343 \text{ mol.}$$

Бидејќи $n_{\text{CO}_2}(2)$ има негативна вредност, решението α_2 е нереално. Од големината на $n_{\text{CO}_2}(1)$ следува дека $n_{\text{CO}_2}(1) > n_{\text{CO}_2}^0$, т.е. во рамнотежната смеса се наголемил бројот на молекули јаглерод диоксид во однос на влезното количество кое изнесуваше 5 mol. Тоа значи дека за дадената појдовна смеса рамнотежата била поместена во лево, односно во насока на реакција на јаглерод монооксид и вода и образување јаглерод диоксид и водород. Анализата на реалното решение за α (α_1 или α_2) на другите реакциски учесници (H_2 , CO , H_2O) може да се направи исто како и онаа за CO_2 .

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2}^0 + \nu_{\text{CO}_2} \cdot \alpha = 5 - 1 \cdot (-0,5923) = 5,5923 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^0 + \nu_{\text{H}_2} \cdot \alpha = 4 - 1 \cdot (-0,5923) = 4,5923 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}}^0 + \nu_{\text{CO}} \cdot \alpha = 2 + 1 \cdot (-0,5923) = 1,408 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \nu_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \alpha = 3 + 1 \cdot (-0,5923) = 2,408 \text{ mol}$$

Да докажеме дека рамнотежата се поместува од десно кон лево:

$$K_p = \frac{1,408 \cdot 2,408}{5,5923 \cdot 4,5923} = 0,132 \quad \ln K_p = -2,025$$

$$\pi = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} = 0,3 \quad \ln \pi = -1,204$$

Во согласност со критериумот за определување на насоката на хемиската реакција имаме:

$$\Delta G = R \cdot T \cdot [\ln \pi - \ln K_p] = R \cdot T \cdot [-1,204 - (-2,025)] = R \cdot T \cdot 0,821 > 0$$

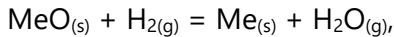
Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

Кога за некоја хемиска реакција $\Delta n = 0$, изразот за π може да се прес-

мета директно од односот $\pi = \frac{n_{CO}^0 \cdot n_{H_2O}^0}{n_{CO_2}^0 \cdot n_{H_2}^0}$. Докажи!

Доказот за оваа констатација, всушност, претставува равенството (1) во овој пример.

На крај, да го спомнеме и влијанието на инертниот гас врз рамнотежниот состав на гасната смеса. Имено, за системи при кои $\Delta n \neq 0$, инертниот гас влијае врз составот на реакционите учесници (гасни реактанти и продукти), било во хомоген или хетероген систем. Меѓутоа, за системи при кои $\Delta n = 0$, инертниот гас (неговиот парцијален притисок) влијае само на номиналната вредност на уделот на гасните реакциони учесници, но не и на нивниот меѓусебен однос. Така, на пример, нека рамнотежниот состав за хемиската реакција:



при некоја температура изнесува 60 % H_2 и 40 % H_2O . Ако во гасната смеса учествува и азот со 75 % (волуменски), тогаш номиналниот состав на водородот и водата би бил 15 % H_2 и 10 % H_2O , додека при 85 % азот би имале 9 % H_2 и 6 % H_2O . Меѓутоа, во сите три случаи односот е константен:

$$\frac{\%H_2}{\%H_2O} = \frac{60}{40} = \frac{15}{10} = \frac{9}{6} = 1,5.$$



Анри Луи Лешателие
(Henri Louis Le Châtelier)
1850 – 1936

Француски хемичар, познат по принципот користен за предвидување на ефектите од промената на условите врз хемиската рамнотежа („принцип на Ле Шателие“). Неговата научна работа најмногу е поврзана со растворливоста на солите во идеални водни раствори и со металургијата. Тој е еден од основачите на металуршкото списание „Металуршка ревија“ (La revue de métallurgie).



Јакоб Хенрик вант Хоф
(Jacobus Henricus van 't Hoff)
1852 – 1911

Холандски, високовлијателен теоретски хемичар од своето време, познат како прв добитник на Нобеловата награда за хемија. Неговата пионерска работа дала голем придонес во воспоставување на модерната теорија за хемиски афинитет, хемиска рамнотежа, хемиска кинетика и хемиска термодинамика. Во 1874 година ја формулирал теоријата за тетраедарскиот јаглороден атом и ги поставил темелите на стереохемијата. Тој, исто така, се смета за еден од основачите на физичката хемија, во облик како што е позната денес.

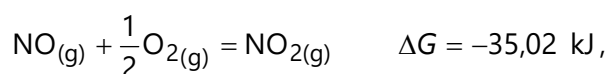
Поглавје 5

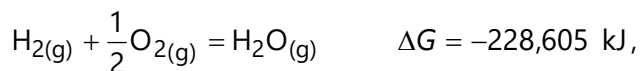
Кинетика на металуршките процеси

Содржина:

- ✓ Кинетика на хомогени процеси
- ✓ Кинетика на хетерогени процеси
- ✓ Температурна зависност на брзината на хемиските реакции

Во досегашната дискусија металуршките процеси беа разгледувани само од енергетски аспект, т.е. можноста за нивно одвивање во одредена насока, поточно условите за достигнување рамнотежна состојба. Врз основа на материјалниот биланс можеше да се даде оценка за топлотниот биланс на процесот. Меѓутоа, од технолошки аспект ова не е доволно. Имено, во процесното инженерство битен критериум за технолошката и економската оправданост на некој процес е брзината со која тој се одвива. На пример, некој процес може да биде извонредно атрактивен од енергетски аспект, а, од друга страна, економски крајно неподобен (неоправдан) ако е извонредно бавен. Врз основа на предзнакот за промената на термодинамичкиот потенцијал, како што видовме, може да се претскаже насоката на некој процес при зададени услови. Доколку ΔG е помало од нула, тогаш процесот би се одвивал во насока од лево кон десно. Меѓутоа, вредноста на ΔG не кажува ништо за брзината со која би се одвивал процесот. Така, на пример, за хемиските реакции:



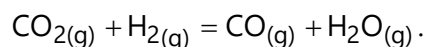
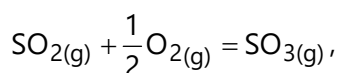
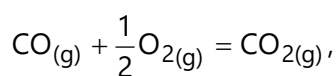


при 298 K, се гледа дека втората е термодинамички поатрактивна, поради многу поголемата негативна вредност на ΔG . Меѓутоа, првата реакција се одвива многу побрзо од втората. Испитувањето на брзината на некоја реакција или каков било процес е предмет на хемиската кинетика. Познавањето на условите при кои некој процес се одвива со одредена брзина има голема теоретска и практична важност. Обично, врз основа на кинетичките податоци може да се опише механизмот на процесите. Познавањето на механизмот на процесите од своја страна овозможува проширување на сознанијата за природата на самата хемиска реакција или процес. Инаку, кинетичките податоци за процесите имаат голема важност во металуршката пракса. Така, на пример, познавајќи ја брзината на некој процес може да се претскаже времето за кое реактантите достигнуваат одреден степен на прореагираност, врз основа на што се проектираат производствените капацитети, се контролира квалитетот на производот итн. Исто така, доколку е познато дека некој метал во одредена средина (атмосфера) брзо оксидира или кородира може да се преземат мерки за негова заштита преку забавување на хемиската реакција по која металот кородира. Во такви услови, за забавување на хемиската реакција која е непожелна (на пример, корозија), во системот се воведуваат супстанции кои во механизмот на процесот претставуваат бавен стадиум, па брзината на бруто реакцијата се намалува. Во иста смисла, хемиската реакција може да се забави и на тој начин што се формира систем во кој се воведува хемиска реакција во спротивна насока на непожелната реакција (катодна заштита). Во преработувачката металургија, кај процесите на термичка обработка, често пати е потребно на металните делови да се нанесе слој, односно да се образува површински слој отпорен на корозија или слој со одредени механички својства (со зголемена тврдина, отпорен на абеење или корозија итн.). И во овој случај е потребно да се познава брзината на процесот за да може тој да се контролира. Таму каде што е пожелно процесите да се одвиваат побрзо, меѓу другото, се користат супстанции т.н. катализатори кои во механизмот на реакцијата го забрзуваат најбавниот стадиум. Според Освалд (Wilhelm Oswald), суштината на катализаторите се состои во тоа што тие активно учествуваат во хемиските реакции создавајќи одредени меѓупродукти, а на крај излегуваат од процесот хемиски непроменети. Примената на катализаторите е толку голема што дел од хемијата која се занимава со изучување на

каталитичките реакции се нарекува **хемиска катализа**. Во зависност од тоа дали процесот се одвива во една или во повеќе фази разликуваме хомогени и хетерогени процеси, односно кинетика на хомогени и хетерогени процеси.

Кинетика на хомогени процеси

Кај хомогените процеси хемиската реакција се одвива во целиот волумен на фазата (гас, раствор итн.). Во металургијата хомогени процеси би биле процесите во гасна фаза:



Брзината на овие реакции аналитички може да се изрази преку промената на прореагираната, односно образуваната супстанција, со формулата:

$$v = \pm \frac{dn}{dt} \cdot \frac{1}{V} \quad (5.1)$$

во која со v е означена брзината на хемиската реакција, со n бројот на молови на прореагираната (знак минус) супстанција (реагенс), односно молите на образуваниот продукт (знак плус), со V волуменот на системот, а t е времето. Ако концентрацијата ја изразиме со односот:

$$C = \frac{n}{V},$$

односно:

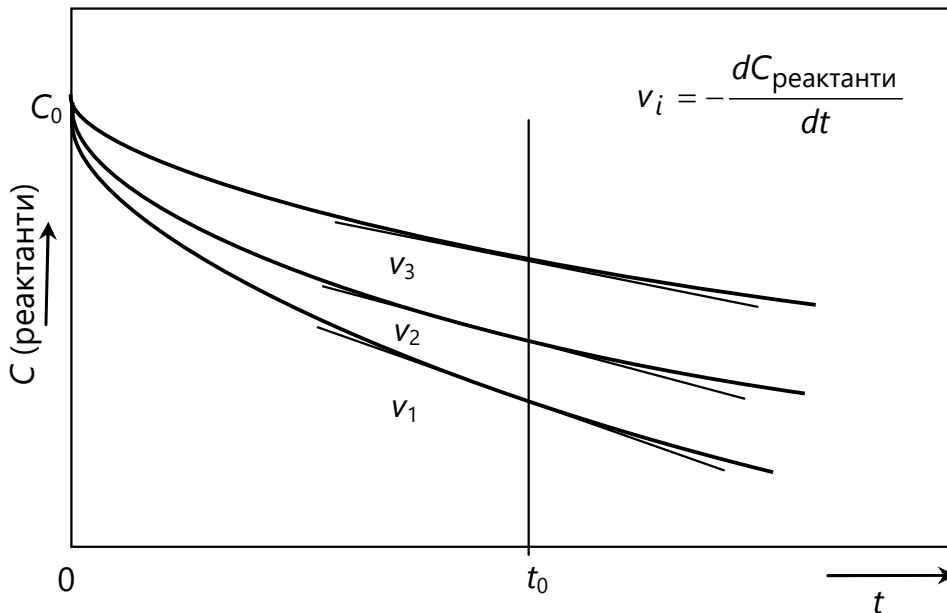
$$dC = \frac{dn}{V},$$

со замена во равенката (5.1) се добива:

$$v = \pm \frac{dC}{dt} \quad (5.2)$$

Ако волуменот со текот на времето е константен, во текот на реакцијата концентрацијата C постојано ќе се менува, а со тоа и брзината. Поради тоа, во ваков систем брзината е зависна од времето, па се зборува за брзина при дадено време t .

На слика 5-1 е прикажана зависноста на концентрацијата од времето за хомоген процес. Брзината на процесот v при време t_0 претставува тангентата $\frac{dC}{dt}$ во t_0 , во согласност со изразот (5.2).



Слика 5-1 Временска промена на концентрацијата C при 1. брза реакција, 2. нормална (умерена) реакција и 3. бавна реакција

Брзината на реакцијата во хомоген систем зависи од температурата, концентрацијата на реагенсите (притисокот) и дејството на катализаторот, додека кај хетероген систем и од реакционата површина. Во металургијата процесите во најголем дел припаѓаат во подрачјето на хетерогената кинетика, па затоа ќе бидат и пошироко дискутирани.

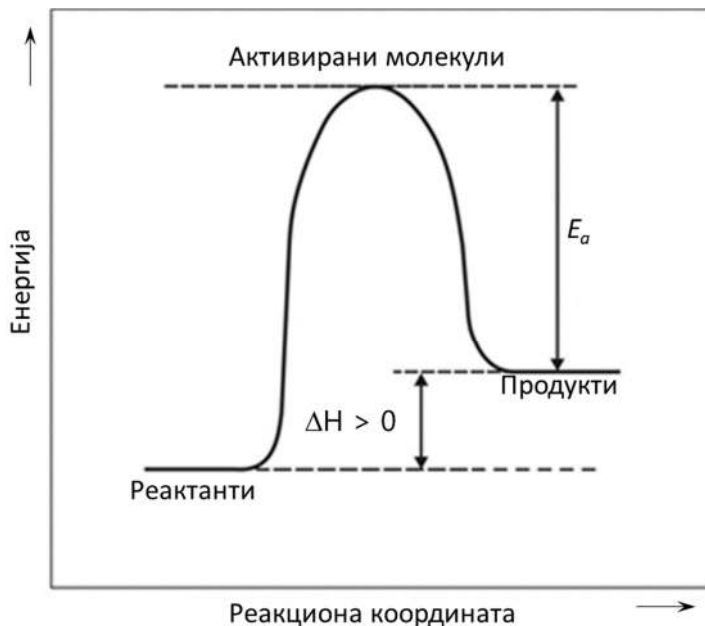
Кинетика на хетерогени процеси

Карактеристични хетерогени реакции во металургијата се процесите од типот:

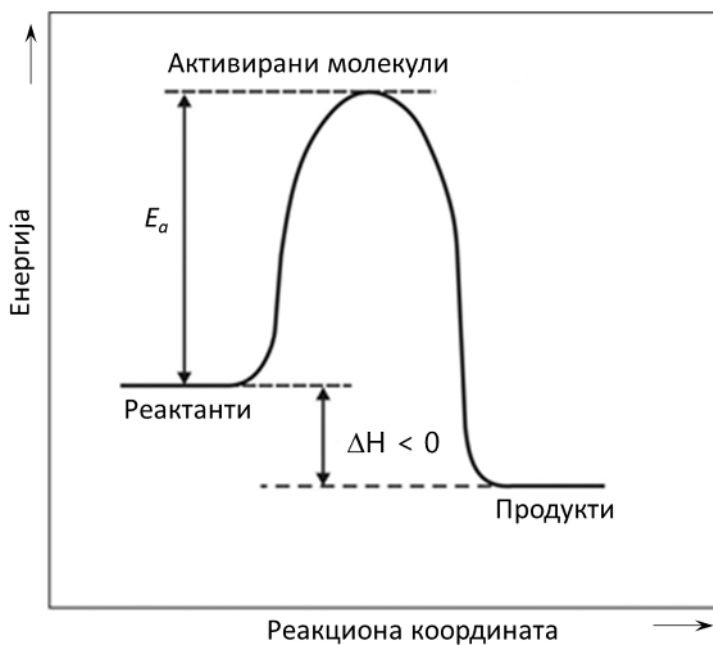
- | | | |
|-----|---|--|
| 1) | $(s_1) + (g) \rightarrow (s_2)$ | Оксидирање на металите, хлорирање итн. |
| 2) | $(s_1) \rightarrow (s_2) + (g)$ | Дисоцијација на карбонати, дехидратација на кристална вода |
| 3) | $(s_1) + (g_1) \rightarrow (s_2) + (g_2)$ | Редукција на метални оксиди со гасовит редуценс, пржење на метални сулфиди |
| 4) | $(s) \rightarrow (l)$ | Топење |
| 5) | $(s_1) \rightarrow (s_2)$ | Фазна претворба во цврста состојба, на пример, $\alpha \rightarrow \beta$ |
| 6) | $(s_1) + (l_1) \rightarrow (l_2)$ | Растворање, лужење |
| 7) | $(l) \rightarrow (g)$ | Испарување |
| 8) | $(g) \rightarrow (l)$ | Кондензација, дестилација |
| 9) | $(l_1) + (g_1) \rightarrow (l_2) + (g_2)$ | Рафинација на челик |
| 10) | $(l_1) \rightarrow (l_2) + (s)$ | Ликвациона рафинација |

Типично за хетерогените процеси е тоа што тие се одвиваат на границата на фазите, па од тука и природата на површината на фазната граница влијае од своја страна на процесот. Денешното теоретско гледиште за хемиската претворба на реактантите во продукти поаѓа од претпоставката механизмот на процесот да се одвива во повеќе стадиуми:

појдовни реагенси \rightarrow меѓупродукти \rightarrow продукти
 \downarrow
 (преодна или активирана состојба)



Слика 5-2 Енергетска промена при ендотермен процес



Слика 5-3 Енергетска промена при егзотермен процес

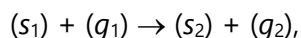
Енергијата во системот за време на хемиската реакција постојано се менува. Во најопшт случај, таа може шематски да се прикаже како на сликите 5-2 и 5-3 за ендотермна и егзотермна реакција. Реакционата координата на сликите го прикажува патот на хемиската претворба на реактантите во продукти, или воопшто патот на промената од почетна до крајна состојба.

Бидејќи кај хетерогените процеси хемиската реакција се одвива на границата на фазите, во равенката за брзина треба да се воведат и големината на површината. Кај реакциите од прв ред, кај кои брзината е директно зависна (пропорционална) од концентрацијата или притисокот на реагенсите, потребно е и овие да се воведат во изразот за брзината. За изотермни процеси, кај кои брзината на повратниот процес е занемарливо мала, важи изразот:

$$v = -\frac{dm}{dt} = k \cdot S \cdot C \quad (5.3)$$

каде што со m е означена масата на реактантот кој исчезнува во текот на реакцијата (за продукти би бил предзнакот плус), со S реакционата површина, со C концентрацијата (за гасови наместо C се користи само притисокот P), а со k е означена константата на брзината која е зависна од температурата.

Со равенката 5.3 се опишува кинетиката на хетерогените процеси во кои брзината на хемиската реакција претставува најбавен стадиум во целиот (брuto) процес. Во најопшт случај, хетерогениот процес од типот:



може да се прикаже шематски како на слика 5-4.

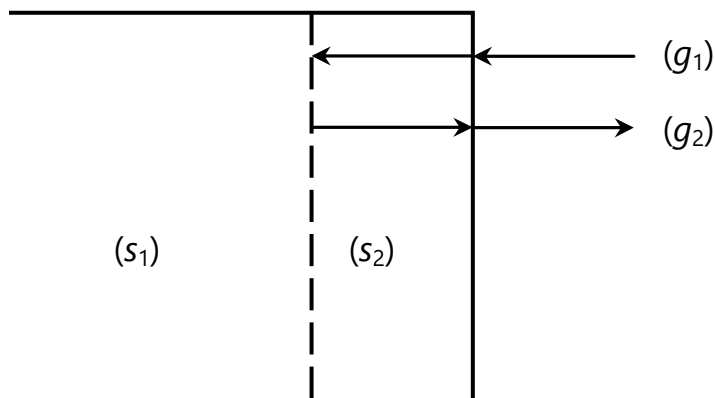
Процесот на слика 5-4 се состои од следните елементарни процеси (стадиуми):

- 1) довод на гасниот реактант (g_1) од гасната фаза до површината на образуваниот цврст реакционен продукт (s_2);
- 2) пренос (дифузија) на гасниот реактант (g_1) низ слојот на образуваниот продукт (s_2) до фазната граница (s_1)/(s_2);

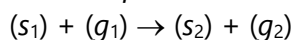
3) хемиска реакција $(s_1) + (g_1) \rightarrow (s_2) + (g_2)$ на фазната граница $(s_1)/(s_2)$;

4) пренос (дифузија) на гасниот реактант (g_2) низ слојот на образуваниот продукт (s_2) до границата $(s_2)/(gas)$;

5) одвод на гасниот продукт (g_2) во гасната фаза.



Слика 5-4 Шематски приказ на хетероген процес:



Бидејќи стадиумите од 1 до 5 имаат одредена индивидуална брзина v_i , вкупниот (брuto) процес ќе биде одреден од најбавниот стадиум, односно брзината на вкупниот процес ќе биде еднаква на брзината на најбавниот стадиум. Стадиумите од 1 до 5 се сукцесивни, односно откако ќе се оствари првиот стадиум на него се надоврзува вториот, па третиот итн. Брзината со која се одигруваат сите стадиуми ќе биде еднаква со брзината на најбавниот стадиум, а со него ќе биде одредена (лимитирана) и брзината на вкупниот процес. Ако за индивидуалната брзина на поделните стадиуми (во случајов од 1 до 5) при дадена температура T важи неравенството:

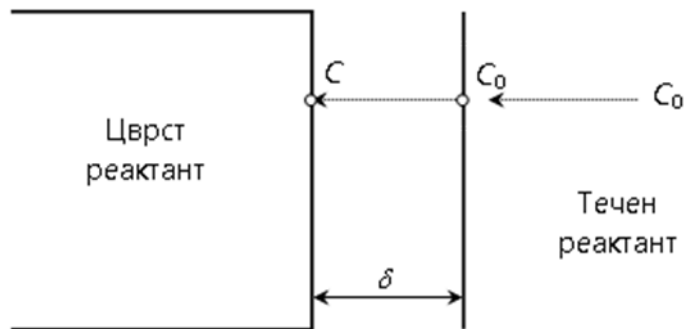
$$v_1 \neq v_2 \neq v_3 \neq v_4 \neq v_5,$$

за брзината на вкупниот процес v во стационарен случај ќе важи:

$$v_{\text{брuto процес}} = v_{\text{најбавен стадиум}} = v_1 = v_2 = v_3 = v_4 = v_5.$$

Доколку брзината на вкупниот (брото) процес е одредена од брзината на хемиската реакција во некој температурен интервал, велиме дека процесот се наоѓа во „**кинетичко подрачје**“. Ова е случај кога во текот на процесот сите стадиуми кои претставуваат транспортни процеси (процеси на пренос на маса и топлина) се многу побрзи (индивидуално) од брзината на хемиската реакција (стадиум на хемиски акт). Хетерогените процеси може да бидат „кинетички контролирани“ и тогаш кога во процесот образуваат цврсти продукти кои се толку порозни што немаат влијание врз брзината на преносот на реактантите (гасни или течни) до реакционата површина, ниту, пак, врз преносот на гасните или течните продукти од реакционата површина кон волуменот на гасните или течните реактанти. Со други зборови, „да немаат влијание врз брзината на транспортните процеси“ значи образуваните продукти да овозможуваат транспорт на флуидните реактанти со брзина поголема од брзината на хемиската реакција.

Меѓутоа, при процеси на растворање, односно лужење (хидрометалуршки процеси), на површината на цврстиот реактант се наоѓа еден адхериран слој течност, кој се нарекува граничен или Нернстов слој, кој во одредени случаи може да го забави транспортот толку што тој станува побавен од брзината на хемиската реакција, а со тоа ја лимитира и вкупната брзина на процесот.



Слика 5-5 Шематски приказ на граничен слој

На слика 5-5 е даден шематски приказ на граничниот слој означен со δ . Со C_0 е означена концентрацијата на течниот реактант во внатрешноста на растворот, а со C концентрацијата на реакционата површина. Брзината на транспортот на течниот реактант низ граничниот слој δ во овој случај се опишува со Првиот Фиков закон:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot S \cdot \frac{dC}{dx} \quad (5.4)$$

Во равенката (5.4) со D е означен коефициентот на дифузија на течниот реагенс, а со $\frac{dC}{dx}$ е означен концентрацискиот градиент во насока кон површината на цврстиот реактант долж патот x , кој е нормален (перпендикуларен) на реакционата површина. Знакот минус во равенката значи дека течниот реагенс се движи (транспортира) од подрачје со поголема кон подрачје со помала концентрација. Ако хемиската реакција е многу побрза од брзината со која се пренесува течниот реагенс до реакционата површина, тогаш концентрацијата на реагенсот на површината на цврстиот реактант е практично многу помала од концентрацијата во растворот, па важи неравенството $C_0 \gg C$. Ако дебелината на граничниот слој во текот на процесот е приближно константна, тогаш оваа е еднаква на должината на патот на транспортот, односно граничниот слој δ . Понатаму, за тенки гранични слоеви може да претпоставиме дека концентрацијата долж граничниот слој δ линеарно опаѓа, па во согласност со горните приближувања концентрацискиот градиент може да се изрази со:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_0 - C}{\delta} \quad (5.5)$$

Бидејќи реагенсот на реакционата површина многу брзо се троши (брза хемиска реакција), неговата концентрација C може да се смета дека е приближно нула, односно $C = 0$. Ако, пак, концентрацијата во растворот во текот на процесот е приближно непроменета, C_0 е константна. Во тој случај, од равенката (5.5) се добива:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_0}{\delta} \quad (5.6)$$

Ако равенката (5.6) ја замениме во равенката (5.4) и ја помножиме на двете страни со $\frac{1}{V}$, се добива:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = -\frac{D \cdot S \cdot C_0}{V \cdot \delta}$$

Со замената $\frac{dn}{dV} = dC$ се добива:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{D \cdot S \cdot C_0}{V \cdot \delta} \quad (5.7)$$

Ако во текот на процесот D , S , V и δ се константни, од равенката (5.7) се добива:

$$-\frac{dC}{dt} = k' \cdot C_0 \quad (5.8)$$

во која:

$$k' = \frac{D \cdot S}{V \cdot \delta} \quad (5.9)$$

Кинетиката на растворање (лужење) на MgO во раствор на HCl се опишува со равенката (5.8), што упатува на заклучок дека хемиската реакција на MgO со HCl е многу побрза отколку транспортот на HCl низ граничниот слој кој претставува заситен раствор на $MgCl_2$ во HCl .

Ако хетероген процес при кој се образува цврст продукт е „**дифузио-но контролиран**“, тогаш брзината на процесот може да се изрази преку брзината со која прираснува дебелината на слојот на образуваниот цврст продукт. Ако со x ја означиме дебелината на слојот на образуваниот цврст продукт и со оглед на тоа дека промената (намалувањето) на концентрацијата на реагенсот е пропорционална на количеството образуван продукт (знак плус), а количеството на продуктот е пропорционален на неговата дебелина, следува дека брзината на прирастот на дебелината на слојот образуван цврст продукт може да се опише со следната кинетичка равенка:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x}, \quad (5.10)$$

каде што k е константа на брзината во која е содржан коефициентот на дифузија D .

Од досега кажаното можеме да преминеме на интегрирање на кинетичките равенки за хетерогените процеси. Доколку реакционата површина S во тек на процесот претставува рамна површина чија големина

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

во текот на процесот е константна, за „кинетички“ контролиран процес со интегрирање на равенката (5.3) се добива:

$$-\frac{dm}{dt} = k \cdot S \cdot C \quad (5.3)$$

$$-\int_{m_0}^m dm = k \cdot S \cdot C \cdot \int_{t_0}^t dt,$$

$$-m + m_0 = k \cdot S \cdot C \cdot (t - t_0),$$

$$m = m_0 - k \cdot S \cdot C \cdot (t - t_0). \quad (5.11)$$

Ако процесот го опишеме од почетното време $t_0 = 0$, тогаш со замената $k^* = k \cdot S \cdot C$ од равенката (5.11) се добива:

$$m = m_0 - k^* \cdot t \quad (5.12)$$

Во координати $m - t$, за масата на прореагираната супстанција m за време t се добива права линија. Количеството прореагиран реактант може да се изрази и преку степенот на прореагираност ξ ($0 \leq \xi \leq 1$):

$$\xi = \frac{m_0 - m}{m_0}. \quad (5.13)$$

Ако равенката (5.13) ја изразиме преку m , се добива:

$$m = m_0 \cdot (1 - \xi) \quad (5.14)$$

Со замена на равенката (5.14) во (5.12) се добива:

$$\xi = k' \cdot t, \quad (5.15)$$

во која $k' = \frac{k^*}{m_0}$.

За опишување на кинетиката на хетерогени процеси со „дифузиона област“ ќе ја интегрираме равенката (5.10):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x}. \quad (5.10)$$

На пример, за гранични услови $x = 0$ при $t = 0$ и $x = x$ при $t = t$ се добива:

$$\int_{x=0}^{x=x} x dx = k \cdot \int_{t=0}^{t=t} dt,$$

$$\frac{x^2}{2} = k \cdot t.$$

Со замената $k^* = 2 \cdot k$ се добива:

$$x^2 = k^* \cdot t \quad (5.16)$$

односно со замената $k_2^* = \sqrt{k^*}$ се добива:

$$x = k_2^* \cdot t^{0,5}. \quad (5.17)$$

Дебелината на образуваниот тврд продукт може да се изрази и преку неговата маса m , преку фактор на пропорционалност a , во кој се содржани густината и порозитетот:

$$x = a \cdot m.$$

Со оваа замена во равенката (5.17) се добива:

$$m = \frac{k_2^*}{a} \cdot t^{0,5} \quad (5.18)$$

Со замената $k_3^* = \frac{k_2^*}{a}$ во равенката (5.18) се добива:

$$m = k_3^* \cdot t^{0,5} \quad (5.19)$$

Во равенката (5.19) може да се воведи масата на прореагираниот тврд реактант m' , преку факторот на пропорционалност b , при што се добива:

$$m' = b \cdot m \quad (5.20)$$

па со замена на равенката (5.19) во (5.20) се добива:

$$m' = b \cdot k_3^* \cdot t^{0,5} \quad (5.21)$$

Степенот на прореагираност на цврстиот реактант може да се изрази преку односот на прореагираното количество m' и почетното количество цврст реактант:

$$\xi = \frac{m'}{m_0'}$$

Ако равенката (5.2.19) ја помножимо со $\frac{1}{m_0'}$, се добива:

$$\frac{m'}{m_0'} = \frac{b \cdot k_3^*}{m_0'} \cdot t^{0,5},$$

па со замената $k_4^* = \frac{b \cdot k_3^*}{m_0'}$ се добива:

$$\xi = k_4^* \cdot t^{0,5} \quad (5.22)$$

Со равенката (5.22) може да се опише степенот на прореагираност ξ ($0 \leq \xi \leq 1$) на тврдиот реактант со рамна површина во „дифузионото подрачје“. Треба да се разликува кинетиката на хетерогените процеси во кои тврдите реактанти имаат поинаква геометрија, на пример, сфера или цилиндар.

Температурна зависност на брзината на хемиските реакции

Досега беше дискутирана брзината на процесите при константна температура, бидејќи константата на брзината е температурно зависна. Оваа зависност на k се изразува со равенката на Арениус (Svante August Arrhenius):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R \cdot T^2}, \quad (5.23)$$

во која со E_a е означена активационата енергија на процесот. Равенката (5.23) е поврзана со термодинамиката на процесот, меѓутоа нејзиното изведување овде ќе биде изоставено. Со интегрирање на равенката (5.23) се добива:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + b,$$

во која b е интеграциона константа. Со замената $b = \ln k_0$ се добива:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R \cdot T} + \ln k_0, \quad (5.24)$$

односно во експоненцијален облик:

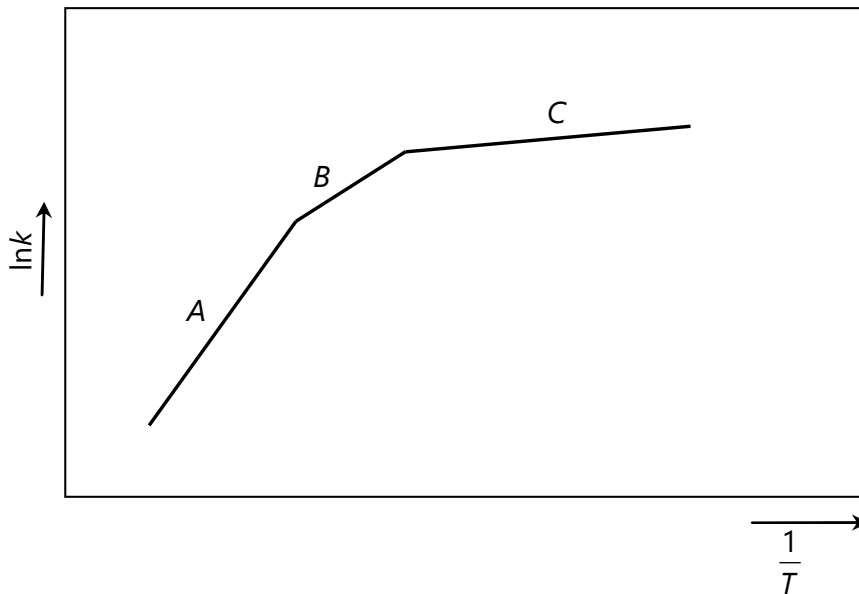
$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right). \quad (5.25)$$

E_a и k_0 во равенката (5.25) според кинетичката теорија на судири на гасни молекули, во тесен температурен интервал, се приближно константни и својствени на процесот.

Активационата енергија E_a обично се изразува во димензии $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ и нејзината физичка смисла кај хомогените реакции во гасна состојба е таа што претставува енергија која ја поседуваат реакционо способните (активните молекули). На сликите 5-2 и 5-3 е прикажана нејзината големина за хомогена гасна реакција.

Меѓутоа, кај хетерогените процеси енергетската промена долж реакционата координата има сложен облик, различен од оној на сликите 5-2 и 5-3, поради што експериментално определената активациона енергија се вика привидна активациона енергија. Константата k_0 се вика Арениусова константа или фактор на фреквенција (зачестеност). Ако за некој процес се определи k во интервалот $T_1 \leq T \leq T_2$ и вредностите за k се нанесат во рамнината $\ln k - \frac{1}{T}$, се добива права од чиј тангенс на аголот со апсцисата се определува вредноста на активационата енергија

E_a , а од слободниот член вредноста за k_0 . Обично константата на брзината на хемиската реакција е посилно температурно зависна отколку процесите на пренос на маса, па кога во еден процес ќе настапи промена на механизмот во некој температурен интервал, правата $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ се прекршува како на слика 5-6.



Слика 5-6 Шематски приказ на $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ за процес во кој со промена на температурата настанува промена на брзината на процесот

На слика 5-6 со A е означено температурното подрачје во кое брзината на процесот е „кинетички“ контролирана, а со C подрачјето во кое брзината е „дифузионо“ контролирана. Со B е означено преодното подрачје. Кај процесите во кои брзината на хемиската реакција е силно температурно зависна, преодното подрачје е многу мало, често пати експериментално и не може да се забележи. Ако е позната вредноста за k при две температури, тогаш E_a и k_0 може да се определат од равенката (5.24) на следниот начин:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{R \cdot T_1} + \ln k_0 \quad (5.26a)$$

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{R \cdot T_2} + \ln k_0 \quad (5.266)$$

Ако од равенката (5.26a) ја одземеме равенката (5.266), се добива:

$$\begin{aligned} \ln k_1 - \ln k_2 &= -\frac{E_a}{R \cdot T_1} + \frac{E_a}{R \cdot T_2}, \\ \ln \frac{k_1}{k_2} &= -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \\ E_a &= \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_1 - T_2)} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} \end{aligned} \quad (5.27)$$

Со замена на E_a во равенките (5.26a) и (5.266) за k_0 се добива:

$$\begin{aligned} \ln k_0 &= \ln k_1 + \frac{E_a}{R \cdot T_1}, \\ k_0 &= k_1 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T_1}\right), \end{aligned} \quad (5.28a)$$

односно:

$$k_0 = k_2 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T_2}\right). \quad (5.286)$$

На крај, потребно е да се напомене дека димензијата на k зависи од димензиите на големините со кои се изразува брзината на процесот: количество прореагирана супстанција, степен на прореагираност, дебелина на образуваниот цврст реакциски продукт итн.

Хетерогените процеси кои се одвиваат во повеќе стадиуми, како што веќе беше дискутирано, се одвиваат со брзина еднаква на лимитирачкиот (најбавниот) стадиум. Оценка за најбавниот стадиум може да се даде и од следната анализа. Да претпоставиме дека брзината на дифузија преку единечна површина и брзината на хемиската реакција можат доволно точно да се опишат со изразите:

$$\text{брзина на дифузија} = \frac{D}{\delta} \cdot (C^0 - C), \quad (5.29)$$

$$\text{брзина на хемиска реакција} = k \cdot C. \quad (5.30)$$

во кои важат ознаките:

D – коефициент на дифузија;

δ – дебелина на слојот низ кој дифундира реагенсот (гас, течност);

C^0 – концентрација во волуменот на течнота (или парцијален притисок кај гасовите);

C – концентрација (или притисок) на реагенсот на реакционата површина;

k – константа на брзината на хемиската реакција.

Во стационарен случај, брзината со која реагенсот дифундира е еднаква со брзината на хемиската реакција, па равенката (5.29) може да се израмни со равенката (5.30):

$$\frac{D}{\delta} \cdot (C^0 - C) = k \cdot C \quad (5.31)$$

Со решавање на равенката (5.31) по C се добива:

$$C = \frac{\frac{D}{\delta} \cdot C^0}{\frac{D}{\delta} + k} \quad (5.32)$$

Со замена на C од равенката (5.31) во која било од равенките (5.3.7) или (5.3.8) се добива:

$$\text{брзина на процес} = \frac{\frac{D}{\delta} \cdot k \cdot C^0}{\frac{D}{\delta} + k} \quad (5.33)$$

Ако $\frac{D}{\delta} \gg k$, т.е. доколку брзината на дифузија е многу поголема од брзината на хемиската реакција, тогаш:

$$\frac{D}{\delta} + k \approx \frac{D}{\delta},$$

па со замена во равенката (5.33) се добива:

$$\text{брзина на процес} = k \cdot C^0 \quad (5.34)$$

односно брзината на процесот е еднаква со брзината на хемиската реакција (равенка (5.30)), па хемиската реакција е лимитирачкиот (најбавен) стадиум во целиот процес.

Ако $\frac{D}{\delta} \ll k$, следува:

$$\frac{D}{\delta} + k \approx k, \quad (5.35)$$

па со замена во равенката (5.33) се добива:

$$\text{брзина на процес} = \frac{D}{\delta} \cdot C^0. \quad (5.36)$$

Од равенката (5.36) следува дека во овој случај брзината на процесот е лимитирана од дебелината на дифузиониот (граничниот) слој δ и коефициентот на дифузија D , односно најбавен стадиум во процесот е дифузијата на реагенсот до реакционата површина.

Меѓутоа, анализата на механизмот на хетерогените процеси е многу сложена, бидејќи хемиската реакција и дифузијата не се единствени стадиуми во процесот. Кинетиката на металуршките процеси е обично сложена, па нејзиното проучување бара комплексна студија.

ПРИМЕРИ

5.1. При испитување на кинетиката на термичката дисоцијација на CaCO_3 во вакуум била определена константата на брзината на хемиската реакција k при следните температури:

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

$$T_1 = 985 \text{ K} \quad k_1 = 3,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1};$$

$$T_2 = 1020 \text{ K} \quad k_2 = 63,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Да се пресмета вредноста за E_a и k_0 во температурниот интервал од 985 до 1020 K, како и вредноста на k при 1000 K (види равенка 5.24).

Решение:

Горните експериментални резултати ги прикажуваме во следната табела:

Точка бр.	T (K)	$\frac{1}{T}$	k	$\ln k$
1	985	$10,1523 \cdot 10^{-4}$	3,51	1,2556
2	1020	$9,8039 \cdot 10^{-4}$	63,60	4,1510

Да ја воведеме следната смена:

$$a = -\frac{E_a}{R}, \text{ каде што } R = 8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (5.37)$$

$$b = \ln k_0. \quad (5.38)$$

Со замена во равенката (5.24) се добива општа равенка:

$$\ln k = \frac{a}{T} + b \quad (5.39)$$

Од горната равенка (види слика 5-6) следува дека вредностите на $\ln k$ и $\frac{1}{T}$ во табелата се координати на точки кои лежат на правата

$$\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right) \text{ во рамнината } \ln k - \frac{1}{T}.$$

Од вредностите во табелата, според формулата за равенка на права низ две точки, се добива аналитички израз:

$$\ln k = -\frac{83050}{T} + 85,5717 \quad (5.40)$$

Од равенките (5.37), (5.38) и (5.40) следува:

$$E_a = 83050 \cdot R = 690511 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}, \text{ односно } E_a = 690,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\ln k_0 = 85,5717, \text{ односно } k_0 = \exp(85,5717) = 1,4565 \cdot 10^{37}.$$

Вредноста за k при 1000 K се пресметува од равенката (5.40):

$$\ln k(1000) = -\frac{83050}{1000} + 85,5717 = 2,5217,$$

$$k(1000) = \exp(2,5217) = 12,45 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}}.$$

Од горните решенија следува дека Арениусовата равенка за овој процес во експоненцијален облик гласи:

$$k = 1,4565 \cdot 10^{37} \cdot \exp\left(-\frac{83050}{1000}\right) \quad (5.41)$$

со важност во температурниот интервал $985 \leq T \text{ (K)} \leq 1020$.

Напомена: Разбирливо е дека вредностите за E_a , k_0 и k при 1000 K може да се пресметаат и директно од равенките 5.3.4а, 5.3.5 и 5.3.6а.

Прашање: Колкава маса [g] CaCO_3 со рамна површина од 25 cm^2 би се разложила при 737°C во вакуум за време од 10 min?

Напомена: Површината на карбонатот за време на процесот е константна.

Одговор: Масата m на разложен карбонат [g] се пресметува од равенката:

$$m = k \cdot t \cdot S \quad (5.42)$$

во која со k е означена константата на брзината, со t е означено времето на процесот [min], а со S површината на карбонатот [cm^2].

Со замена на k од равенката (5.3.19) во равенката (5.3.20) се добива општа равенка за овој процес:

$$m = f(t, T, S) \quad [\text{g}],$$

ОДНОСНО:

$$m = 1,4565 \cdot 10^{37} \cdot \exp\left(-\frac{83050}{1000}\right) \cdot t \cdot S, \quad [\text{g}] \quad (5.43)$$

За 737°C , односно $T = 737 + 273 = 1010 \text{ K}$, $t = 10 \text{ min}$ и $S = 25 \text{ cm}^2$, од равенката (5.43) се пресметува:

$$m = 1,4565 \cdot 10^{37} \cdot \exp\left(-\frac{83050}{1000}\right) \cdot 10 \cdot 25 = 7082,8 \text{ g}.$$



Фридрих Вилхелм Оствалд

(Friedrich Wilhelm Ostwald)

1853 – 1932

Балтички германски хемичар и филозоф. Тој е еден од основачите на физичката хемија, со Јакоб Хенрик вант Хоф, Валтер Нернст и Сванте Арениус. Добитник е на Нобеловата награда за хемија во 1909 година, за неговиот научен придонес во областа на катализата, хемиската рамнотежа и брзината на хемиски реакции.



Сванте Август Арениус

(Svante August Arrhenius)

1859 – 1927

Шведски физичар и хемичар, се смета за основоположник на физичката хемија заедно со Освалд (Wilhelm Ostwald) и Ван Хоф (Jacobus Henricus van 't Hoff). Најпрепознатлив е по неговата „Арениусова равенка“, во која ја дава температурната зависност на брзината на хемиските реакции (константа на брзината) и ја формулира активационата енергија. Оваа равенка е основа на „хемиската кинетика“. Исто така, работел на полето на електричната спроводливост на електролитите, при што прв ја изнел тезата дека солите во водени раствори дисоцираат на јони и тие може да егзистираат и без присуство на електрична струја, за разлика од Мајкл Фарадеј кој многу порано го открил постоењето на јоните, но тврдел дека тие егзистираат само во присуство на електрична струја (електролиза).

Прилози

Прилог 1

Табела 1 Термодинамички податоци за некои цврсти и течни супстанции

Супст.	$\Delta H^0(298),$ kJ·mol ⁻¹	$S^0(298),$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]				Граница на важност, T ₁ -T ₂ , K
			<i>a</i>	<i>b</i> ·10 ³	<i>c</i> ·10 ⁻⁵	<i>d</i> ·10 ⁶	
Pb _(s)	-	65,061	23,56	9,75	-	-	298-600
Pb _(l)	-	-	32,426	-3,096	-	-	600-1200
PbO _(s)	-219,409	66,316	45,815	15,7	4,184	-	298-1000
Pb ₃ O _{4(s)}	-717,686	211,962	137,235	32,635	-	-	298-1000
PbO _{2(s)}	-274,470	71,797	63,216	31,016	-8,979	-13,991	298-1200
Cu _(s)	-	33,137	22,635	6,276	-	-	298-1356
Cu ₂ O _(s)	-167,96	93,094	62,342	23,85	-	-	298-1200
CuO _(s)	-156,063	42,593	48,598	7,427	-7,616	-0,002	298-1397
Cu ₂ S _(α)	-79,496	120,918	81,588	-	-	-	298-376
Cu ₂ S _(β)	-	-	97,278	-	-	-	376-623
Cu ₂ S _(γ)	-	-	84,935	-	-	-	623-1000
CuSO _{4(s)}	-770,902	109,202	78,533	71,965	-	-	298-900
Fe ₃ C _(α)	25,104	104,6	82,173	83,68	-	-	298-463
Fe ₃ C _(β)	-	-	107,194	12,552	-	-	463-1500
Zn _(s)	-	41,631	22,384	10,042	-	-	298-693
Zn _(l)	-	-	31,38	-	-	-	693-1179

Перица Пауновиќ, Иван Митровски – Теорија на металуршки процеси 1

ZnO _(s)	-350,619	43,639	48,995	5,104	-9,121	-	298-1600
ZnS _(s)	-205,225	57,656	50,877	5,188	-5,69	-	298-1200
ZnSO _{4(s)}	-983,031	110,541	91,63	76,149	-	-	298-1015
C _(графит)	-	5,740	0,109	38,940	-1,481	-17,385	298 - 1100
C _(графит)	-	-	24,439	0,435	-31,627	-	1100-4000
Ag _(s)	-	42,677	21,297	8,535	1,506	-	298-1233
Ag _(l)	-	-	7,3	-	-	-	1233-1600
CaO _(s)	-634,298	39,748	49,622	4,519	-6,945	-	298-1117
CaCO _{3(s)}	-1207,126	88,701	104,516	21,924	-25,941	-	298-1200
MgO _(s)	-601,241	26,945	48,995	3,138	-11,715	-	298-3098
MgCO _{3(s)}	-1111,689	65,865	77,907	57,739	-17,405	-	298-2500
H ₂ O _(l)	-285,830	69,948	75,438	-	-	-	273-373
MnCl _{2(s)}	-481,997	118,198	75,479	13,221	-5,732	-	298-923
MnCl _{2(l)}	-	-	94,558	-	-	-	923-1200
Mn _(α)	-	32,008	23,849	14,142	-1,569	-	298-993
Mn _(β)	-	-	34,853	2,761	-	-	993-1363
Mn _(γ)	-	-	25,23	14,895	-1,854	-	1363-1409
Mn _(δ)	-	-	46,442	-	-	-	1409-1517
Mn _(l)	-	-	46,024	-	-	-	1517-2333
S _(α)	-	32,058	16,782	20,058	-	-	298-368,3
S _(β)	-	-	25,008	118,545	-	-	368-388
S _(l)	-	-	266,307	508,013	126,922	302,453	338-882
Ti _(α)	-	30,759	25,166	3,872	-1,38	3,484	298-1166
Ti _(β)	-	-	12,094	11,266	57,506	-	1166-1939
Ti _(l)	-	-	35,564	-	-	-	1939-3630
In _(s)	-	57,823	24,309	10,46	-	-	298-430
In _(l)	-	-	30,292	1,381	-	-	430-800
In ₂ O _{3(s)}	-925,919	107,947	123,846	7,950	-23,054	-	298-1600

Прилог 2

Табела 2 Термодинамички податоци за некои гасни супстанции

Супст.	$\Delta H^0(298),$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S^0(298),$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2} + d \cdot T^2$ $[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$				Границана важност, T_1-T_2, K
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^6$	
$\text{H}_{2(\text{g})}$	-	130,583	27,280	3,264	0,502	-	298-3000
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$	-20,502	205,644	32,677	12,385	-1,925	-	298-2000
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	-241,814	188,724	30,0	10,711	0,355	-	298-2500
$\text{SO}_{3(\text{g})}$	-395,723	256,688	57,321	26,861	-13,054	-	298-1200
$\text{SO}_{2(\text{g})}$	-296,813	248,111	43,43	10,627	-5,941	-	298-1800
$\text{CO}_{(\text{g})}$	-110,541	197,569	28,41	4,1	-0,46	-	298-2500
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	-393,505	213,677	44,14	9,037	-8,535	-	298-2500
$\text{O}_{2(\text{g})}$	-	205,016	31,323	3,894	-3,105	-0,335	298-5000
$\text{CH}_{4(\text{g})}$	-74,852	186,188	23,640	47,865	-1,925	-	298-1500
$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{g})}$	226,731	200,832	43,639	31,652	-7,506	-	298-2000
$\text{S}_{2(\text{g})}$	128,658	228,028	36,484	0,669	-3,766	-	298-3000
$\text{Cl}_{2(\text{g})}$	-	222,965	36,903	0,251	-2,845	-	298-3000
$\text{HCl}_{(\text{g})}$	-92,311	186,786	26,527	4,602	1,088	-	298-2100
$\text{N}_{2(\text{g})}$	-	191,61	30,418	2,544	-2,38	-	258-2500

Прилог 3

Табела 3 Термодинамички податоци за некои фазни трансформации

Фазна трансформација	Температура на трансформацијата, К	$\Delta H^0(\text{трансф.}), \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Pb(s)} = \text{Pb(l)}$	600	4,812
$\text{Fe}_3\text{C}(\alpha) = \text{Fe}_3\text{C}(\beta)$	463	25,104
$\text{Cu}_2\text{S}(\alpha) = \text{Cu}_2\text{S}(\beta)$	376	3,849
$\text{Cu}_2\text{S}(\beta) = \text{Cu}_2\text{S}(\gamma)$	623	0,837
$\text{Zn(s)} = \text{Zn(l)}$	693	7,28
$\text{Ag(s)} = \text{Ag(l)}$	1233	11,088
$\text{Mn}(\alpha) = \text{Mn}(\beta)$	993	2,218
$\text{Mn}(\beta) = \text{Mn}(\gamma)$	1363	2,218
$\text{Mn}(\gamma) = \text{Mn}(\delta)$	1409	1,8
$\text{Mn}(\delta) = \text{Mn(l)}$	1517	14,641
$\text{MnCl}_2(\text{s}) = \text{MnCl}_2(\text{l})$	923	37,656
$\text{Ti}(\alpha) = \text{Ti}(\beta)$	1166	4,172
$\text{Ti}(\beta) = \text{Ti(l)}$	1939	14,146
$\text{In(s)} = \text{In(l)}$	430	14,146
$\text{S}(\alpha) = \text{S}(\beta)$	368	0,402
$\text{S}(\beta) = \text{S(l)}$	388	1,72

Литература

1. D. Kondepudi, Introduction to Modern Thermodynamics, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008.
2. K. Kant Prasad, H. Shanker Ray, K. P. Abraham, Chemical and Metallurgical Thermodynamics, New Age International (P) Ltd., New Delhi, 2007.
3. I. M. Klotz, R. M. Rosenberg, Chemical Thermodynamics, Basic Concepts and Methods, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008.
4. J. Bevan Ott, J. Boerio-Goates, Chemical Thermodynamics: Principles and Applications, Elsevier, Amsterdam, 2000.
5. G. M. Anderson, Thermodynamics of Natural Systems, Cambridge University Press, 2005.
6. C. Kumar Gupta, Chemical Metallurgy: Principles and Practice, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
7. J. J. Moore, Chemical Metallurgy, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1990.
8. Ž. Živković, V. Savović, Principi metalurške termodinamike, Tehnički fakultet u Boru, Bor, 1997.
9. M. Hillert, Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Their Thermodynamic Basis, Cambridge University Press, 2008.
10. C.B. Alcock, Thermochemical Processes Principles and Models, Butterworth-Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford, 2001.
11. M. Binnewies, E. Mike, Thermochemical Data of Elements and Compounds, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.

12. P. W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press, 1994.
13. S. E. Wood, R. Battino, Thermodynamics of Chemical Systems, Cambridge University Press 1990.
14. M. M. Abbot, H. G. Van Ness, Shaum's Outline of Theory and Problems of Thermodynamics, McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 1989.
15. Frank Weinhold, Classical and Geometrical Theory of Chemical and Phase Thermodynamics, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2009.
16. Z. Z. Zavargo, R. N. Paunović, Osnovi hemijske termodinamike, Tehnološki fakultet Novi Sad, Novi Sad, 1995.



Перица Пауновиќ е редовен професор на Технолошко-металуршкиот факултет при Универзитетот „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје. Негово поле на научен интерес е: примената на наноматеријали во водородната економија; добивање, карактеризација и примена на јаглеродни наноструктури; синтеза и примена на наночестички од TiO_2 ; наносензори. Наставни предмети: Теорија на металуршки процеси 1, Теорија на металуршки процеси 2, Корозија и заштита на металите, Вовед во инженерство на материјали Електродни наноматеријали.



Иван Митровски (1944-2013) бил редовен професор на Технолошко-металуршкиот факултет при Универзитетот „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје. Негово поле на научен интерес: хемиска термодинамика на хетерогени металуршки процеси; кинетика на хетерогени металуршки процеси; развој на компјутерски програми за термодинамичка анализа на системот C–H–N–O во отсуство и присуство на графит и развој на компјутерски програми за конструкција на Kellog фазни дијаграми на повеќефазни металуршки системи. Наставни предмети: Теорија на металуршки процеси, Одбрани поглавја од теорија на металуршки процеси.