

Федеральное агентство по образованию  
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»



**А.М. Панфилов, Н.С. Семенова**

## **РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Учебное электронное текстовое издание  
Подготовлено кафедрой «Теория металлургических процессов»  
Научный редактор: проф., д-р хим. наук А.И. Сотников

Учебно-методическое пособие по расчету термодинамических свойств простых веществ и соединений и их изменений в химических реакциях, происходящих при температурах, характерных для металлургических производств, по дисциплинам «Физическая химия» и «Физикохимия металлургических систем и процессов» для студентов всех специальностей металлургического профиля.

Описан алгоритм расчета термодинамических свойств и их изменений для простых веществ и соединений при высоких температурах с учетом полиморфных и фазовых превращений, в том числе для состояния переохлажденных жидкостей и разных вариантов выбора стандартного состояния. Приведен пример реализации алгоритма в пакете электронных таблиц с использованием специализированных функций и базы данных по термодинамическим свойствам.

© ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009

Екатеринбург  
2009

## Содержание

Введение .....	3
Особенности термодинамических расчетов при высоких температурах.....	4
Температурная зависимость теплоемкости. Полиморфные модификации и полиморфные превращения .....	7
Расчет основных термодинамических свойств при высоких температурах .....	11
Состояние переохлажденной жидкости и его учет при расчете свойств компонентов растворов.....	17
Выбор стандартных состояний реагентов .....	21
Расчет значений термодинамических свойств веществ и их изменений в химических реакциях при высоких температурах.....	25
Библиографический список.....	30

## ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические расчеты, как правило, связаны со сложными вычислениями. Это ограничивает круг задач, доступных в рамках учебного процесса. Применение персональных компьютеров снимает вычислительные затруднения, но реализация новых возможностей требует соответствующего пересмотра технологий расчетов и организации данных.

Даже для простых термодинамических расчетов требуется большой объем справочной информации. В настоящее время такие задачи решаются с помощью информационных технологий. Известно несколько программных комплексов, включающих базы данных по термодинамическим свойствам, созданных и поддерживаемых большими коллективами специалистов в течение последних двух-трех десятилетий, например, FactSage [1], HSC [2]. Приведенные ресурсы являются платными, а программный код закрыт для пользователя, что ограничивает возможности их использования в учебном процессе. Известны базы данных со свободным доступом, например ТКВ [3], но они содержат недостаточно информации для термодинамических расчетов при высоких температурах. В учебном процессе на металлургическом и физико-техническом факультетах используется база данных TDHT [4] авторов этого пособия, размещенная на сервере металлургического факультета.

Чрезвычайно простой алгоритм расчетов, основанный на применении уравнения Шварцмана-Темкина до появления вычислительной техники являвшийся основным, из-за объективных ограничений не может использоваться для высокотемпературных систем. Вместо него в пособии излагается алгоритм, свободный от ограничений и ориентированный на описание равновесий с учетом особенностей высокотемпературных систем.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Расчет термодинамических свойств и их изменений при высоких температурах, в частности, констант равновесия и тепловых эффектов процессов, происходящих в металлургических агрегатах, реализуется существенно сложнее, чем аналогичные расчеты для термодинамических систем при низких температурах по следующим причинам:

1. Традиционно принятые представления термодинамических свойств в справочниках и базах данных ориентированы на максимальное облегчение расчетов при низких температурах, поскольку такие задачи распространены намного шире. В частности, для расчетов констант равновесия при температуре 25 °С вообще не требуется сведений о температурной зависимости теплоемкости, поскольку справочные значения приведены именно для этой температуры. Если температура отличается от «комнатной» на несколько десятков, иногда сотен градусов, то можно пользоваться простым уравнением Шварцмана-Темкина и весьма ограниченным набором термодинамических свойств, например, приводимых в справочнике [5]. Если же температура отличается на несколько сот или тысяч градусов, то необходимо учитывать иногда многочисленные полиморфные модификации веществ, для которых отсутствует необходимая информация, в изданиях, ориентированных на химиков-технологов, и такой расчет невозможно сделать, применяя уравнение Шварцмана-Темкина. Учету полиморфных модификаций при выполнении термодинамических расчетов при высоких температурах посвящена, например, монография [6]. Модификация уравнения Шварцмана-Темкина, позволяющая учесть полиморфные превращения, оказывается неоправданно сложной.

2. Справочные данные, необходимые для термодинамических расчетов при высоких температурах, разбросаны по труднодоступным специальным изданиям, напечатанным в свое время очень ограниченным тиражом, например, [7], [8].

3. В металлургических агрегатах реагенты, как правило, входят в состав растворов. По технологическим соображениям такой раствор обычно находится в жидком состоянии – в виде расплава. Во всех распространенных моделях растворов предполагается его образование из компонентов, находящихся в том же агрегатном состоянии. Температуры плавления многих чистых компонентов превышают температуру расплава, поэтому их следует рассматривать в состоянии переохлажденной жидкости. Алгоритмы такого расчета традиционно в курсе «Физическая химия» не рассматриваются, а уравнение Шварцмана-Темкина не пригодно для таких задач.

4. Если предполагаемая модель раствора учитывает тепловой эффект его образования (бесконечно разбавленные, регулярные растворы), то требуется дополнительная информация об изменении энергии Гиббса при растворении, отсутствующая в распространенной справочной литературе.

В связи с необходимостью одновременного учета многих явлений, описываемых специфическими термодинамическими характеристиками, до настоящего времени для расчетов температурной зависимости констант равновесия процессов ( $K_p$ ), происходящих в металлургических агрегатах, использовали приближенные уравнения, вида:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = A + BT \quad (1)$$

или ему подобные. Коэффициенты ( $A$  и  $B$ ), которые трудно соотнести с какими-либо известными справочными термодинамическими характеристиками реагентов, для некоторых наиболее часто встречающихся реакций приводят в специальной научной и учебной литературе [8–12]. Такой подход страдает существенными недостатками:

– неизвестно точно, как и какими данными воспользовались авторы при получении коэффициентов уравнений;

– часто не вполне понятно, для какого агрегатного состояния реагентов следует применять уравнение, и учтены ли теплоты растворения для компонентов растворов;

– уравнения для одной и той же реакции, приводимые в разных литературных источниках, часто существенно различаются и невозможно установить, какому из них отдать предпочтение;

– список реакций, для которых можно найти указанные уравнения, весьма ограничен.

Такой подход вынужденно сформировался из-за отсутствия доступной информации по специфическим термодинамическим параметрам для высокотемпературных процессов и трудоемкости расчетов по теоретически обоснованным алгоритмам.

Перечисленные затруднения и ограничения снимаются в предлагаемом пособии следующим образом:

1. Для выполнения рутинных вычислений по громоздким формулам предусмотрено использование специальных термодинамических функций, встроенных в электронные таблицы как функции пользователя.

2. В предлагаемой базе данных представлена информация для известных полиморфных модификаций и фазовых состояний веществ, температуры и изменения энтропии при полиморфных и фазовых превращениях.

3. В указанных функциях предусмотрена возможность вычислений для переохлажденного состояния вещества.

4. В базе данных отдельными строками представлена информация для случаев особого выбора стандартных состояний, благодаря чему пользователь может выбрать подходящий для конкретной задачи вариант. В ней также представлена известная информация о теплотах растворения при использовании модели регулярных растворов, информация для расчета констант полимеризации и параметры взаимодействия для использования модели Вагнера [13].

5. База данных постоянно корректируется и пополняется новой информацией. Используя размещенную на сервере версию, пользователь получает наиболее точную и полную на данный момент информацию.

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ. ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ И ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Термодинамика как наука сформировалась при анализе энергетического взаимодействия изучаемого объекта (термодинамической системы) с окружающей средой. Как известно, величина теплоемкости определяет реакцию системы на теплообмен с окружающей средой, выражающуюся в изменении температуры. Очевидно, что теплоемкость играет очень важную роль в термодинамических расчетах при высоких температурах.

Реакция системы на поступление или отвод тепла должна зависеть от того, при каких условиях происходит теплообмен. Поэтому понятие теплоемкости приобретает конкретное содержание только тогда, когда определены эти условия. Наибольший практический интерес представляет анализ процессов, происходящих при постоянном давлении, поскольку именно в таких условиях работает большинство промышленных агрегатов. Поэтому чаще всего используют теплоемкость при постоянном давлении, обозначаемую обычно  $c_p$ . В соответствии с первым законом термодинамики в процессах, происходящих при постоянном давлении, все тепло расходуется на изменение энтальпии системы, поэтому

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

Определенная таким образом теплоемкость – положительная величина, которая в свою очередь зависит от температуры. Эта связь для чистых индивидуальных веществ описывается простым уравнением вблизи абсолютного нуля температур, согласно которому она возрастает от нулевого значения пропорционально третьей степени температуры. При дальнейшем увеличении температуры процессы перераспределения энергии в веществе усложняются настолько, что до настоящего времени отсутствует теоретически обоснованное уравнение для описания температурной зависимости теплоемкости.

В то же время теплоемкость веществ при разных температурах может быть определена экспериментально. При таких исследованиях, например, обнаружено, что при плавлении кристаллического вещества сама теплоемкость меняется скачком, а ее температурная зависимость становится другой. Еще большие изменения происходят, когда вещество испаряется. Оказалось, что и в кристаллическом состоянии одно и то же вещество в разных температурных интервалах может иметь существенно разные значения теплоемкости. Выяснилось также, что при переходе из одного такого интервала в другой спонтанно меняется структура (кристаллическая решетка) вещества и межчастичные энергии связи. Одновременно скачком меняются многие свойства, например, энтропия, энтальпия. Такие превращения получили название полиморфных превращений первого рода. Вместе с процессами изменения агрегатного состояния вещества – плавление, кристаллизация, испарение они образуют класс фазовых превращений первого рода. Для ряда веществ наблюдаются фазовые превращения второго рода. Они происходят без теплового эффекта, т.е. энтропия и энтальпия непрерывны, но скачком меняются первые производные этих свойств. Все фазовые превращения происходят при строго определенных значениях температуры, которые к настоящему времени для многих веществ при нормальном давлении известны достаточно точно.

Для некоторых веществ полиморфные превращения не обнаружены, другие, особенно это характерно для металлов, имеют более двух полиморфных модификаций. Например, для железа известно четыре модификации. Полиморфные модификации принято обозначать греческими буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т.д., начиная с модификаций, устойчивых при низких температурах. Общее название для полиморфных и агрегатных превращений – фазовые превращения.

В пределах одной модификации температурная зависимость теплоемкости, как правило, описывается сравнительно простой функцией. В связи с этим, экспериментальные данные в пределах одной полиморфной модификации или определенного агрегатного состояния вещества договорились описывать полиномом вида:



$$c_p = \sum_j b_j \cdot T^j \quad (3)$$

где  $b_j$  – некоторые постоянные, определенные, например, методом наименьших квадратов. Обычно выбирают значения индекса  $j$  в интервале от  $-2$  до  $3$ . По некоторым соображениям неудобным является значение  $j = -1$ , поэтому его исключают. Построим дальнейшее обсуждение, исходя из того, что температурная зависимость теплоемкости определенной модификации вещества описывается уравнением:

$$c_p = \sum_{\substack{j=-2, \\ j \neq -1}}^3 b_j \cdot T^j \quad (4)$$

для которого все пять значений коэффициентов  $b_j$  определены по результатам экспериментов. Обычно такое уравнение действительно передает изменение теплоемкости с температурой с точностью, отвечающей погрешности экспериментальных данных и вполне достаточной для практических расчетов.

Для некоторых модификаций веществ, например  $\alpha$ -Fe, зависимость теплоемкости от температуры оказывается настолько сложной, что воспроизвести ее полиномом указанного вида во всем интервале температур (для  $\alpha$ -Fe: 298.15 – 1042 К) оказывается невозможным. В таком случае интервал температур делят на две части, например, 298.15 – 800 и 800 – 1042 К, в каждой из которых применяют свои коэффициенты полиномов, подобранные таким образом, чтобы при температуре 800 К оба полинома давали одинаковое значение. Для второй части используют обозначение модификации с индексом –  $\alpha_2$ .

Известны также примеры, когда экспериментальные данные для одного агрегатного состояния, например, для газа, получены с такой малой погрешностью и в столь широком интервале температур, что передать их изменение полиномом указанного вида без потери точности тоже невозможно. И в этом случае также используют разбиение температурного интервала на части. Так, для оксида углерода общий интервал 298.15 – 20000 К разбивают на три части:

298.15 – 1600, 1600 – 10500 и 10500 – 20000 К, в каждом из которых определены свои значения коэффициентов полинома вида (4).

В большинстве случаев, напротив, погрешность высокотемпературного эксперимента по объективным причинам весьма велика и детальное определение температурной зависимости теплоемкости оказывается невозможным. Тогда части коэффициентов приписывают нулевое значение. Например, для состояния вещества в виде жидкости (расплава), как правило, определен (имеет ненулевое значение) только коэффициент  $b_0$ .

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости железа от температуры 298.15 К (с которой и начинаются все термодинамические расчеты) до температуры почти на 200 °С превышающей температуру плавления. В этом интервале железо претерпевает три полиморфных превращения и одно агрегатное (плавление). Температуры превращений легко установить визуально.

Коэффициенты температурной зависимости теплоемкости полиморфных модификаций и жидкого железа, использованные при построении этого графика, заимствованы из опубликованных справочных подборок Объединенного института высоких температур РАН [14] и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты температурных зависимостей теплоемкостей полиморфных модификаций железа в интервале температур от 298 до 2000 К  
(по данным ИВТАНТЕРМО)

Полиморф. модификация	$b_{-2}$ , Дж·К/моль	$b_0$ , Дж/(моль·К)	$b_1$ , Дж/(моль·К <sup>2</sup> )	$b_2$ , Дж/(моль·К <sup>3</sup> )	$b_3$ , Дж/(моль·К <sup>4</sup> )	Интервал температур
$\alpha$ -Fe	441900	-6.70	0.13719	-0.00019	$1.1 \cdot 10^{-7}$	298–800
$\alpha_2$ -Fe	$2.902 \cdot 10^9$	-38217	87.681	-0.0753	$2.3 \cdot 10^{-5}$	800–1042
$\beta$ -Fe	$7.323 \cdot 10^9$	-33784	39.610	-0.0131	0	1042–1184
$\gamma$ -Fe	0	24.3	0.00828	0	0	1184–1665
$\delta$ -Fe	0	24.4	0.01004	0	0	1665–1809
Жидкое Fe	0	46.0	0	0	0	1809–3343

Особого внимания заслуживает пик теплоемкости при полиморфном превращении  $\alpha$ -модификации железа в  $\beta$ -модификацию при температуре 1042 К. Эта особая точка известна как точка Кюри – температура исчезновения магнитных свойств железа. Она является примером фазового перехода второго рода, когда скачкообразного изменения таких свойств как энтропия и энтальпия не наблюдается, но скачком меняется, например, величина и даже знак температурного коэффициента теплоемкости.

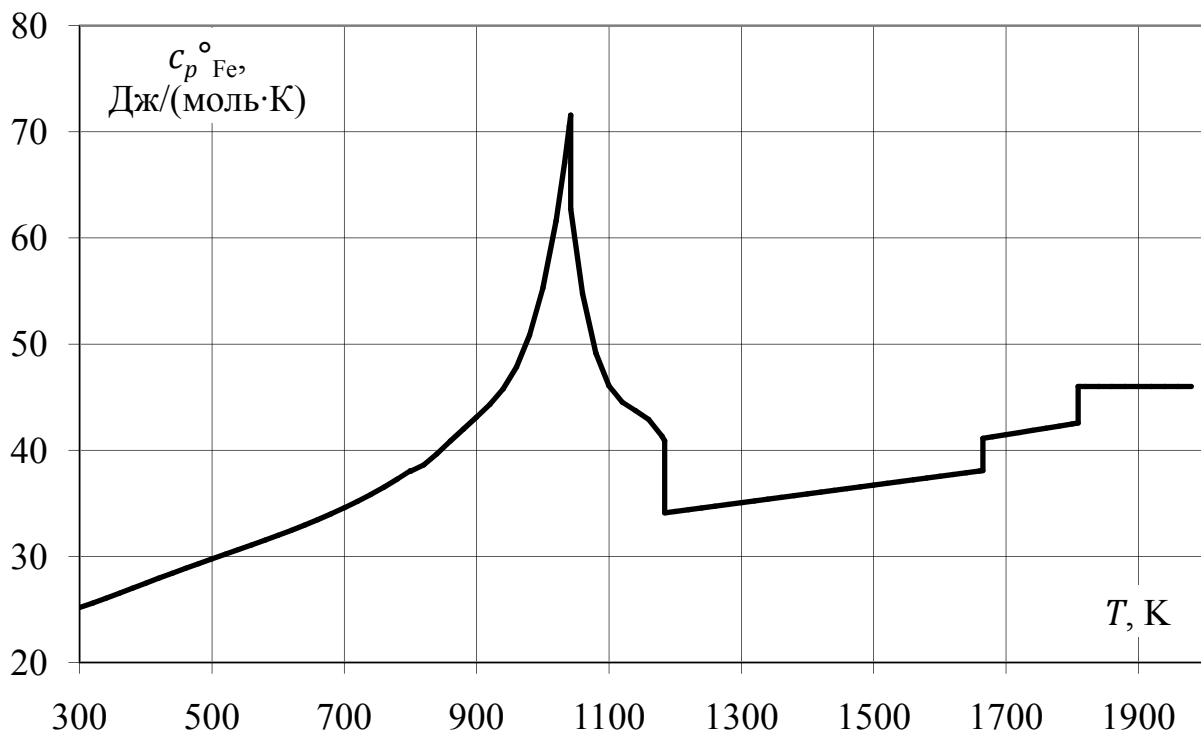


Рис. 1. Зависимость теплоемкости железа от температуры в интервале 300–2000 К с учетом последовательных полиморфных превращений  $\alpha \rightarrow \beta$  (1042 К),  $\beta \rightarrow \gamma$  (1187 К),  $\gamma \rightarrow \delta$  (1664 К) и плавления  $\delta$ -Fe при температуре 1812 К

## РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Хорошо известно, что понятие внутренней энергии сформулировано таким образом, что для любой термодинамической системы (любого вещества) численное значение этой величины не может быть измерено. Естественно, это ограничение распространяется на все термодинамические свойства, включаю-

щие внутреннюю энергию – энтальпию, энергию Гиббса, энергию Гельмгольца, химический потенциал и др. Такое определение не препятствует использованию указанных свойств для практических расчетов, поскольку в этом случае интересно не само значение свойства, а его изменение при переходе системы из одного состояния в другое. Изменения свойств могут быть определены экспериментально и рассчитаны с использованием термодинамических соотношений по известным справочным данным. Отметим, что при решении термодинамических задач чаще требуется определение энтальпии, а не внутренней энергии.

В этом случае удобно присвоить энтальпии каждого вещества определенное значение, согласованное со значениями энтальпий остальных веществ. Для этого разделим все вещества на две группы – простые вещества и соединения. Простыми веществами будем называть те, которые образованы только одним элементом периодической системы, например, железо (Fe), углерод (C), кислород (O<sub>2</sub>). Соединения – все остальные вещества, которые образуются из простых за счет химических реакций, сопровождающихся тепловым эффектом. Энтальпиям простых веществ, находящихся в термодинамически устойчивом состоянии в чистом виде при температуре 25 °C и давлении 1 атм, присвоим нулевые значения. Очевидно, в этом случае энтальпии всех соединений должны равняться теплотам их образования из простых веществ при температуре 25 °C и давлении 1 атм, чтобы все присвоенные значения оказались взаимно согласованными. Если соединение или простое вещество находится в составе раствора, то к значению энтальпии следует прибавить изменение энтальпии – тепловой эффект его растворения при температуре 25 °C и давлении 1 атм.

Отметим, что определенная таким образом энтальпия фактически уже является изменением энтальпии, отсчитанным от ее действительного значения в указанном состоянии. В базе данных TDHT для этих величин принято обозначение  $H_{298}^{\circ}$ . Верхний индекс может быть «0», когда в качестве стандартного используется состояние чистого вещества, или «1», если стандартным состоянием является однопроцентный гипотетический бесконечно разбавленный раствор. Нижний индекс представляет округленное значение температуры 25 °C в абсо-

лотной шкале. Точное ее значение определим как постоянную  $T_0 = 298.15$  К и далее везде будем пользоваться этим обозначением.

Изменение энтропии и энтальпии системы с ростом температуры определяется исключительно теплоемкостью. Дифференциальные соотношения, описывающие такие функции, приводятся в курсе физической химии:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = c_p \quad (6)$$

Соответствующие интегральные выражения для одного фазового состояния вещества, устойчивого при температуре 298.15 К, имеют вид:

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{c_p^\circ}{T} dT \quad (7)$$

$$H_T^\circ = H_{298}^\circ + \int_{T_0}^T c_p^\circ dT \quad (8)$$

При температуре фазового превращения ( $T_{pt}$ ) значения термодинамических свойств для нового состояния определяются уравнениями:

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \int_{T_0}^{T_{pt}} \frac{c_p^\circ}{T} dT + \Delta S_{pt} \quad (9)$$

$$H_T^\circ = H_{298}^\circ + \int_{T_0}^{T_{pt}} c_p^\circ dT + T_{pt} \cdot \Delta S_{pt} \quad (10)$$

где  $\Delta S_{pt}$  – изменение энтропии при фазовом превращении.

Если до интересующей температуры  $T$  вещество претерпевает  $k$  фазовых превращений, происходящих при температурах  $T_k$ , то изменения свойств можно рассчитать по формулам:

$$S_T^\circ = S_{298}^\circ + \sum_{i=1}^k \left( \int_{T_{i-1}}^{T_i} \frac{c_{p_i}^\circ}{T} dT + \Delta S_i \right) + \int_{T_k}^T \frac{c_{p_{k+1}}^\circ}{T} dT \quad (11)$$

$$H_T^\circ = H_{298}^\circ + \sum_{i=1}^k \left( \int_{T_{i-1}}^{T_i} c_{p_i}^\circ dT + T_i \cdot \Delta S_i \right) + \int_{T_k}^T c_{p_{k+1}}^\circ dT \quad (12)$$

На рисунке 2 приведена зависимость энтропии железа от температуры, рассчитанная по уравнению (11) для того же интервала температур, для которого приведена температурная зависимость теплоемкости на рисунке 1. Здесь особенно сильное изменение наблюдается при плавлении железа, но можно заметить небольшие скачки и при полиморфных превращениях. Напротив, при температуре точки Кюри энтропия меняется плавно.

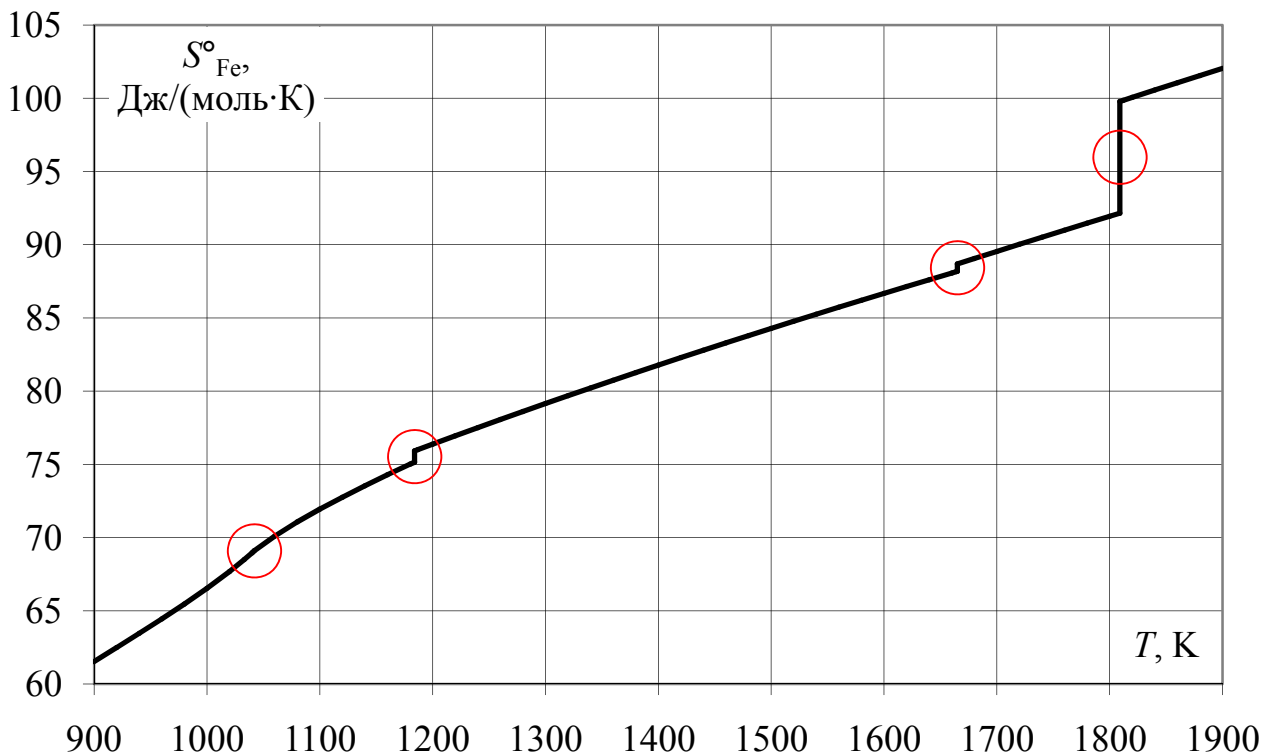


Рис. 2. Зависимость энтропии железа от температуры в интервале 900–1900 К с учетом последовательных полиморфных превращений  $\alpha \rightarrow \beta$  (1042 К),  $\beta \rightarrow \gamma$  (1187 К),  $\gamma \rightarrow \delta$  (1664 К) и плавления  $\delta\text{-Fe}$  при температуре 1812 К

Обратите внимание, что в отличие от теплоемкости, которая с ростом температуры может увеличиваться или уменьшаться (оставаясь положительной), энтропия с увеличением температуры только растет, в том числе и при фазовых превращениях. Это принципиальный момент, поскольку энтропия является мерой беспорядка в системе, а с ростом температуры беспорядок увеличивается.

На зависимости энергии Гиббса от температуры, в отличие от аналогичных зависимостей многих других свойств, при температурах фазовых превращений скачкообразных изменений не наблюдается и это естественно, потому что полиморфные модификации или вещество в разных агрегатных состояниях при этих температурах находятся в равновесии. Вообще температурная зависимость энергии Гиббса, согласно известному уравнению, определяется энтропией:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (13)$$

Интегральное представление этой зависимости для одной полиморфной модификации вещества с учетом формулы (7) имеет вид:

$$\begin{aligned} G_T^\circ &= H_{298}^\circ - T_0 S_{298}^\circ - \int_{T_0}^T \left( S_{298}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{c_p^\circ}{T} dT \right) dT = \\ &= H_{298}^\circ - T S_{298}^\circ - \int_{T_0}^T dT \int_{T_0}^T \frac{c_p^\circ}{T} dT \end{aligned} \quad (14)$$

Если в рассматриваемом интервале происходит  $k$  полиморфных превращений, аналогичная формула приобретает вид:

$$\begin{aligned} G_T^\circ &= H_{298}^\circ - T_0 S_{298}^\circ - \\ &- \int_{T_0}^T \left( S_{298}^\circ + \sum_{i=1}^k \left( S_i^\circ + \int_{T_{i-1}}^{T_i} \frac{c_{p_i}^\circ}{T} dT \right) + \int_{T_k}^T \frac{c_{p_{k+1}}^\circ}{T} dT \right) dT = \\ &= H_{298}^\circ - T S_{298}^\circ - \\ &- \int_{T_0}^T dT \left( \sum_{i=1}^k \left( S_i^\circ + \int_{T_{i-1}}^{T_i} \frac{c_{p_i}^\circ}{T} dT \right) + \int_{T_k}^T \frac{c_{p_{k+1}}^\circ}{T} dT \right) = \\ &= H_{298}^\circ - T S_{298}^\circ - (T - T_0) \sum_{i=1}^k S_i^\circ - \int_{T_0}^T dT \sum_{i=1}^{k+1} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \frac{c_{p_i}^\circ}{T} dT \end{aligned} \quad (15)$$

В этом выражении  $T_{k+1} = T$ .

Результат расчета по этой формуле температурной зависимости энергии Гиббса железа в интервале температур 900–1900 К представлен на рис. 3. Энер-

гия Гиббса монотонно убывает, а при фазовых превращениях (за исключением перехода  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \beta\text{-Fe}$  при температуре 1042 К) скачком меняется значение производной энергии Гиббса по температуре и на кривой наблюдаются слабо выраженные изломы (соответствующие точки отмечены на рисунке крестиками).

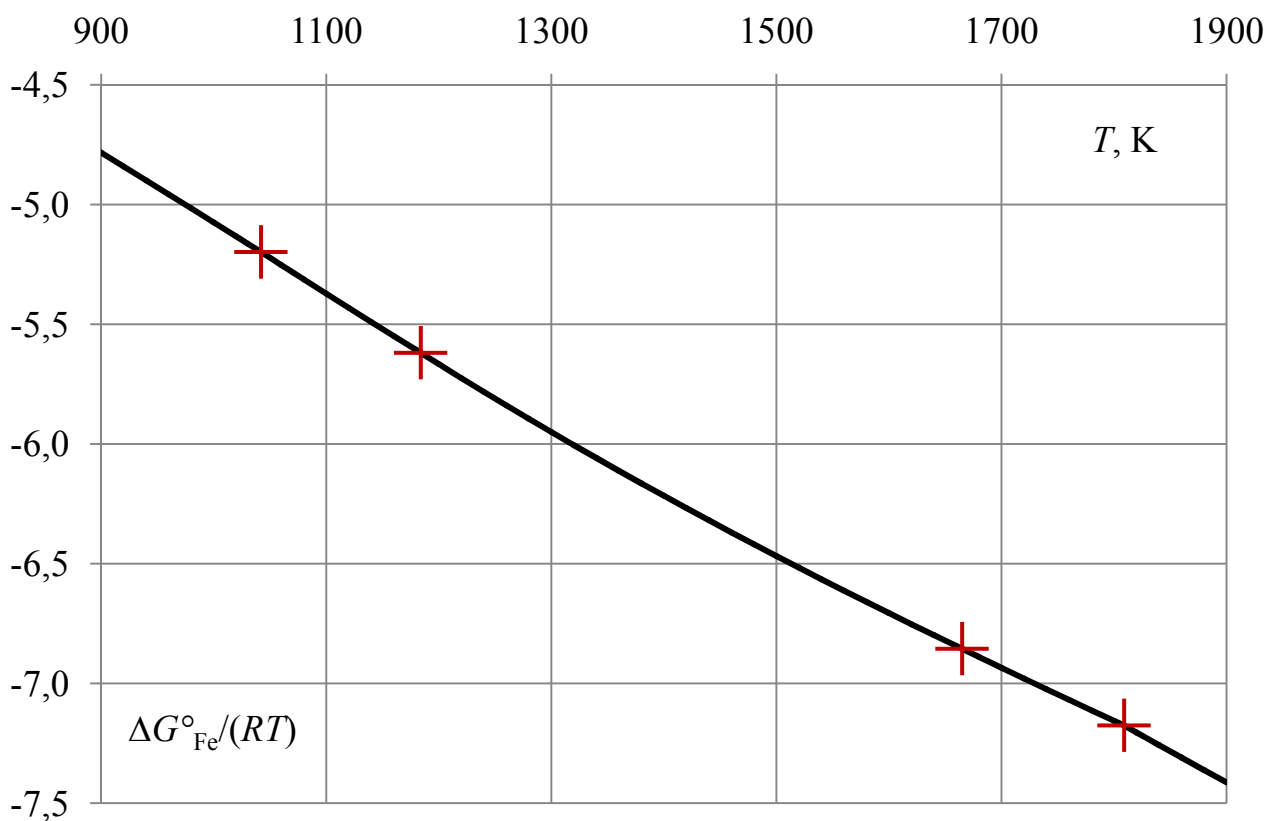


Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса чистого железа, отнесенной к произведению универсальной газовой постоянной на температуру, от температуры в интервале 900–1900 К с учетом последовательных полиморфных превращений  $\alpha \rightarrow \beta$  (1042 К),  $\beta \rightarrow \gamma$  (1187 К),  $\gamma \rightarrow \delta$  (1664 К) и плавления  $\delta\text{-Fe}$  при температуре 1812 К. Крестиками отмечены значения при температурах фазовых превращений, при которых кривая претерпевает слабо выраженный излом

В широко использовавшемся ранее уравнении Шварцмана-Темкина для расчета констант равновесия учет изменений свойств при фазовых превращениях вообще не предусмотрен, что делает его практически непригодным для расчета высокотемпературных равновесий, поскольку реакций с участием веществ, не имеющих полиморфных превращений при нагреве до температур, характерных для металлургических производств, чрезвычайно мало.



## СОСТОЯНИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ЖИДКОСТИ И ЕГО УЧЕТ ПРИ РАСЧЕТЕ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ

Основные металлургические процессы стараются проводить при температурах, при которых реагирующие фазы находятся в жидком состоянии, примером чему является доменное, сталеплавильное и ферросплавное производство в черной металлургии, производство черновой меди и многие другие процессы в цветной металлургии. Связано это с тем, что в жидком состоянии увеличивается поверхность контакта фаз, а также существенно возрастает скорость диффузионных процессов. В то же время многие вещества, участвующие в металлургических процессах, имеют весьма высокую температуру плавления, например, температура плавления углерода 4020 К, оксида кальция – 2823 К, оксида алюминия – 2326 К, а оксида марганца – 2120 К. Поэтому в металлургических агрегатах в жидком состоянии можно получать только многокомпонентные растворы, для которых, как известно, температура перехода в жидкое состояние может сильно понижаться. Отметим, что шлаковый расплав оказывается многокомпонентным уже из-за присутствия пустой породы в составе шихтовых материалов.

В качестве примера рассмотрим простую диаграмму двойной системы  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4). При мольной доле  $X(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.182$  система будет находиться в жидком состоянии уже при температуре 1520 К, а при температуре, например, 1750 К интервал составов в жидком состоянии расширяется от  $X(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.03$  до  $X(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.42$ . При этом в чистом виде оба компонента будут твердыми.

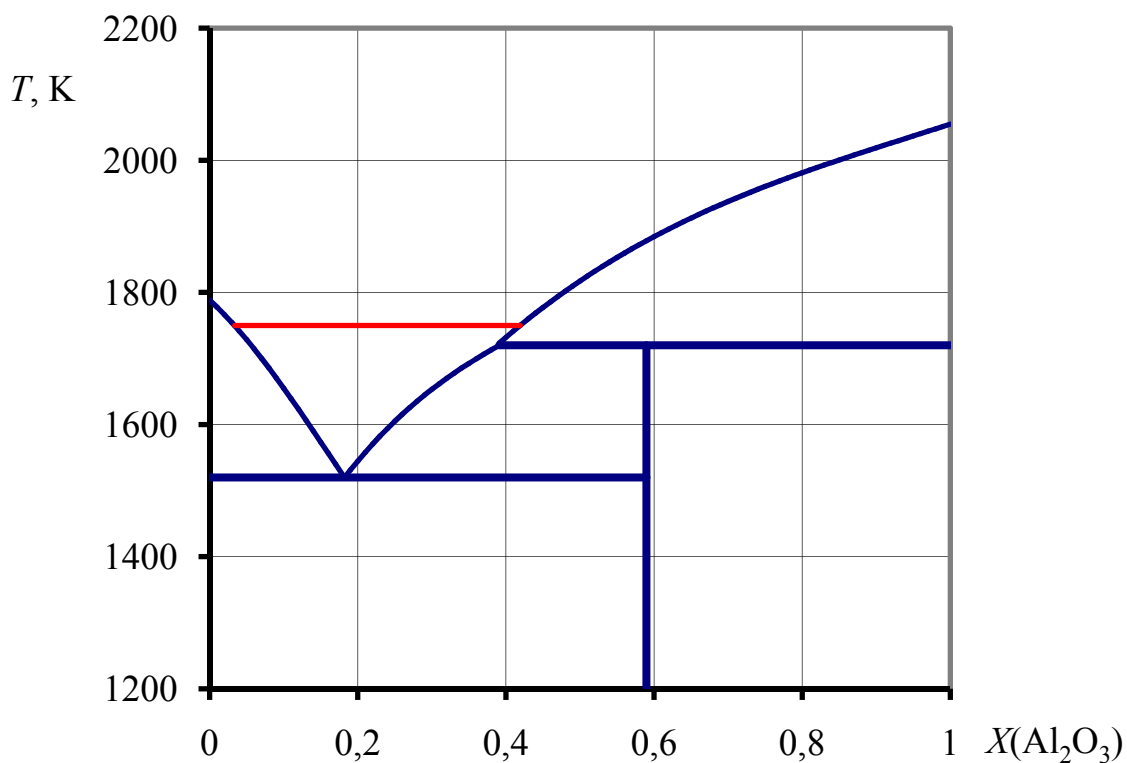


Рис. 4. Диаграмма состояния системы  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  по данным [11]

Таким образом, по объективным причинам металлургические расплавы являются многокомпонентными растворами и при расчете равновесного состава необходимо учитывать активности реагентов, входящих в состав растворов. Для этого применяют модели растворов, наиболее распространенными из которых для описания металлических расплавов являются: идеальный, бесконечно разбавленный и регулярный, а для описания оксидных расплавов: регулярный, совершенный ионный и полимерная модель.

Во всех моделях предполагается, что раствор образуется из компонентов, находящихся в чистом виде в том же агрегатном состоянии, что и образующийся раствор. Например, в модели расплава  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  при температуре 1750 К предполагается, что он образован смешением жидких оксидов марганца и алюминия при этой температуре. Такое возможно, если указанные компоненты будут находиться в состоянии переохлажденных жидкостей. Естественно, активности компонентов, определенные в такой модели, можно пересчитать для стандартного состояния компонентов в виде чистых твердых веществ, термо-

динамически устойчивых при этой температуре. Подробнее о таком пересчете можно посмотреть в [12].

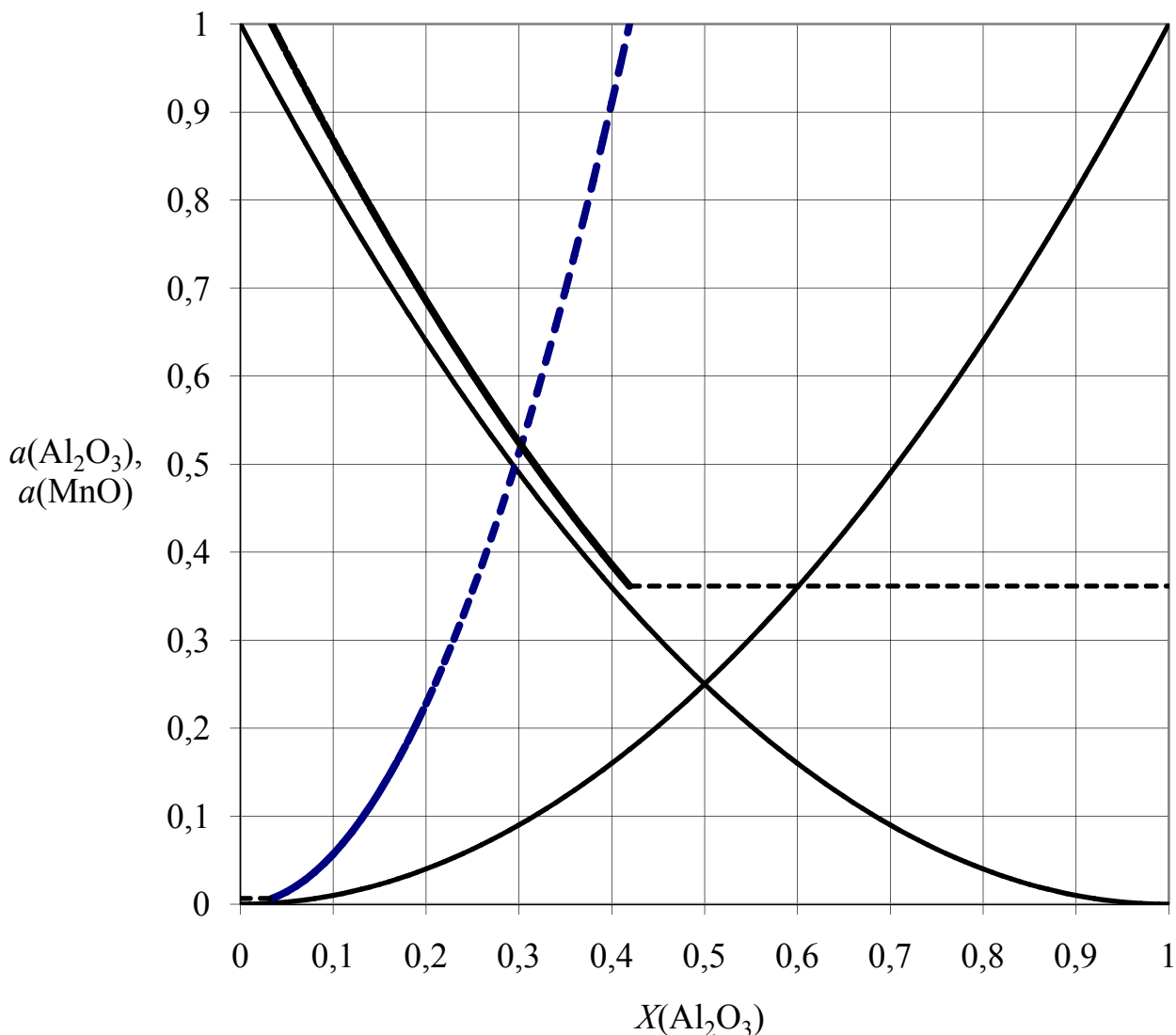


Рис. 5. Активности компонентов расплава  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  при температуре 1750 К, вычисленные по модели совершенных ионных растворов. Стандартное состояние: сплошные линии – чистая переохлажденная жидкость, пунктирные – чистый твердый компонент

Для такого состояния возможен расчет термодинамических свойств компонентов или их изменений. Он должен включать расчет изменения свойства при обратимом нагреве компонента до температуры его плавления, изменение свойства при плавлении и расчет изменения свойства при обратимом охлаждении жидкого компонента (без его кристаллизации) до искомой температуры.

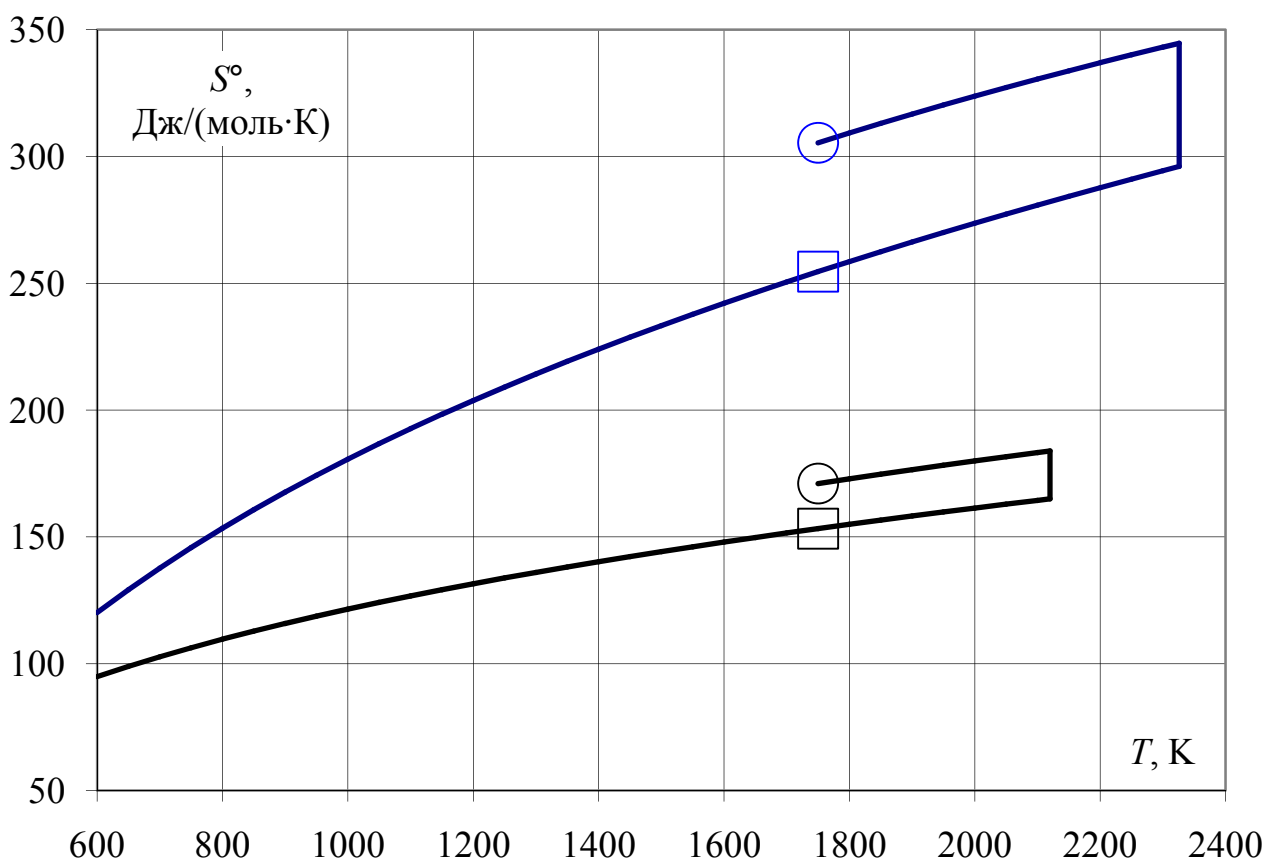


Рис. 6. Иллюстрация к расчету энтропии компонентов расплава  $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$  при температуре 1750 К в состоянии переохлажденных жидкостей (кружок) в сравнении с твердым состоянием (квадрат). Верхняя кривая – энтропия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нижняя – энтропия  $\text{MnO}$

Другой по характеру вид имеет зависимость изменения энергии Гиббса, приведенная на рисунке 7 для оксида марганца. Поскольку при температуре плавления энергии Гиббса жидкого и твердого оксидов совпадают (они находятся в равновесии), на графике отсутствуют скачкообразные изменения свойств. В то же время хорошо видно, насколько различаются значения энергий Гиббса для чистого жидкого и чистого твердого оксидов при температуре 1750 К, они отмечены на графике кружками.

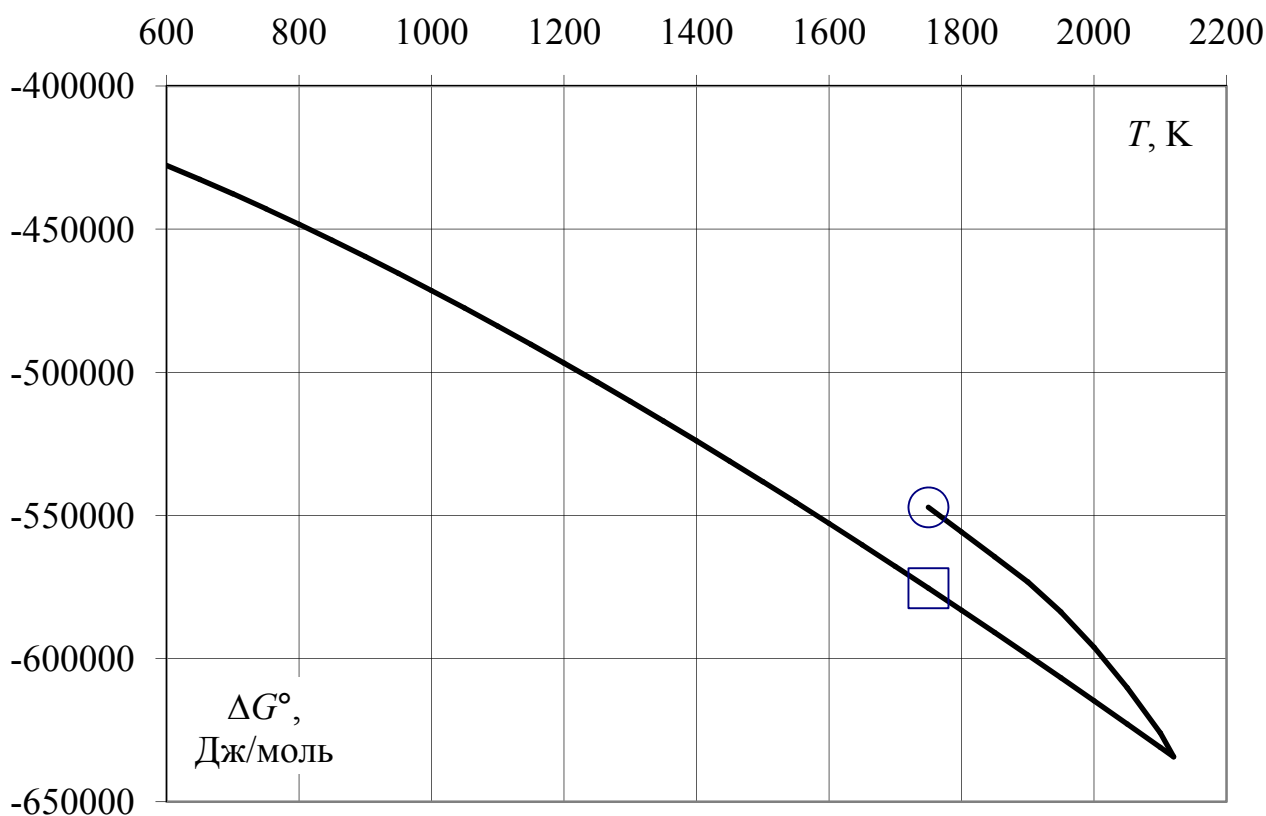


Рис. 7. Иллюстрация к расчету изменения энергии Гиббса оксида марганца в состоянии переохлажденной жидкости при температуре 1750 К

Использование предлагаемых далее специальных функций совместно с базой данных по термодинамическим свойствам веществ и соединений при высоких температурах позволяет проводить расчеты для состояния компонентов растворов в виде переохлажденных жидкостей так же просто, как и для твердого состояния. Отметим, что все расчеты для представленных в этом пособии иллюстраций выполнены по такому алгоритму.

## ВЫБОР СТАНДАРТНЫХ СОСТОЯНИЙ РЕАГЕНТОВ

Для моделирования металлического расплава с явно выраженным растворителем (для процессов в черной металлургии таким растворителем является железо) обычно используют параметры взаимодействия, предложенные Вагнером. Подробнее о параметрах взаимодействия и способах выбора стандартного состояния можно посмотреть в пособии [13], специально посвященном этим вопросам.

Как известно, активность компонента раствора связана с его концентрацией, выраженной в мольных долях ( $X_i$ ) или массовых процентах ( $[\% i]$ ) или в других единицах, простыми соотношениями:

$$a_i = \gamma_i X_i = f_i [\% i] \quad (16)$$

в которых  $\gamma_i$  и  $f_i$  – коэффициенты активности для соответствующего выражения состава. Известно также, что при  $[\% i] \rightarrow 0$  справедливо:  $f_i \rightarrow f_i^\infty$ , где  $f_i^\infty$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента в бесконечно разбавленном растворе, зависящий для данного компонента только от температуры. Для применения параметров взаимодействия использование в качестве стандартного состояние вещества в чистом виде не очень удобно, поскольку по определению параметр взаимодействия характеризует отклонение коэффициента активности от его значения в бесконечно разбавленном растворе. Введем новую величину, определив ее как отношение коэффициента активности в растворе заданного состава к коэффициенту активности этого вещества в бесконечно разбавленном растворе:

$$f_i^1 = \frac{f_i}{f_i^\infty} \quad (17)$$

тогда

$$a_i = f_i^\infty f_i^1 [\% i] \quad (18)$$

Теперь определим новое стандартное состояние, активность для которого выражается соотношением:

$$a_i^1 = f_i^1 [\% i] \quad (19)$$

Следует заметить, что переход от одного стандартного состояния к другому при постоянной температуре реализуется простым умножением исходной активности на некоторую постоянную величину. Новая активность равна единице (новое стандартное состояние), когда  $f_i^1 = 1$  и  $[\% i] = 1$ , т.е. когда в качестве стандартного состояния принято состояние компонента в гипотетическом бесконечно разбавленном растворе при концентрации 1 мас. %. Заметим, что термин «гипотетическом» появился потому, что при концентрации 1 мас. % реальный раствор может быть далек от бесконечно разбавленного. Такой переход пред-

ставляет большие удобства для расчетов, поскольку именно величина  $f_i^1$  определена с помощью параметров взаимодействия Вагнера  $e_i^j$ :

$$f_i^1 = 10^{\sum_{j=1}^k e_i^j [\% j]} \quad (20)$$

Представим зависимость коэффициента активности компонента в бесконечно разбавленном растворе от температуры в виде

$$RT \ln f_i^\infty = \Delta H_i^\infty - T \Delta S_i^\infty \quad (21)$$

считая при этом теплоту растворения ( $\Delta H_i^\infty$ ) и изменение энтропии при растворении ( $\Delta S_i^\infty$ ) величинами постоянными, поскольку реально параметры взаимодействия используют в сравнительно узком температурном интервале 100–200 К. Эти величины для основных компонентов сплавов на основе железа, а также меди и никеля определены экспериментально.

Энергия Гиббса  $i$ -го вещества ( $\Delta G_i^1$ ), находящегося в новом стандартном состоянии определяется соотношением:

$$\Delta G_i^1 = \Delta G_i^\circ + \Delta H_i^\infty - T \Delta S_i^\infty \quad (22)$$

или, учитывая выражение (15):

$$\Delta G_i^1 = H_{i,298}^\circ - T S_{i,298}^\circ - (T - T_0) \sum_{i=1}^k S_i^\circ - \int_{T_0}^T dT \sum_{i=1}^{k+1} \int_{T_{i-1}}^{T_i} \frac{c_{p_i}^\circ}{T} dT G_i^0 + \Delta H_i^\infty - T \Delta S_i^\infty \quad (23)$$

Если ввести новые обозначения:

$$\begin{aligned} \Delta H_{i,298}^{\text{Fe}} &= H_{i,298}^\circ + \Delta H_i^\infty \\ S_{i,298}^{\text{Fe}} &= S_{i,298}^\circ + \Delta S_i^\infty \end{aligned} \quad (24)$$

то выражение (23) примет совершенно такой же вид, как формула (15) для расчета изменения энергии Гиббса при стандартном состоянии в виде чистого компонента. Это весьма удобно, поскольку позволяет пользоваться единым алгоритмом при выборе любого состояния в качестве стандартного.

Отметим, что величины  $\Delta H_{i,298}^{\text{Fe}}$  и  $S_{i,298}^{\text{Fe}}$ , хотя и выступают в роли значений свойств  $i$ -го компонента раствора на основе жидкого железа при темпера-

туре 298.15 К, но на самом деле физического смысла не имеют, поскольку при этой температуре не определен сам раствор.

Обратите внимание, что при такой организации расчета, в соответствии с формулой (23) используются коэффициенты температурной зависимости теплоемкости для чистых веществ.

На рис. 8 представлена зависимость энергии Гиббса никеля от температуры, рассчитанная для двух вариантов выбора стандартного состояния: в виде чистого вещества и в состоянии гипотетического бесконечно разбавленного раствора при концентрации 1 мас. %. В последнем случае в интервале температур от 298 К до температуры плавления железа зависимость представлена пунктирной линией, поскольку не имеет физического смысла.

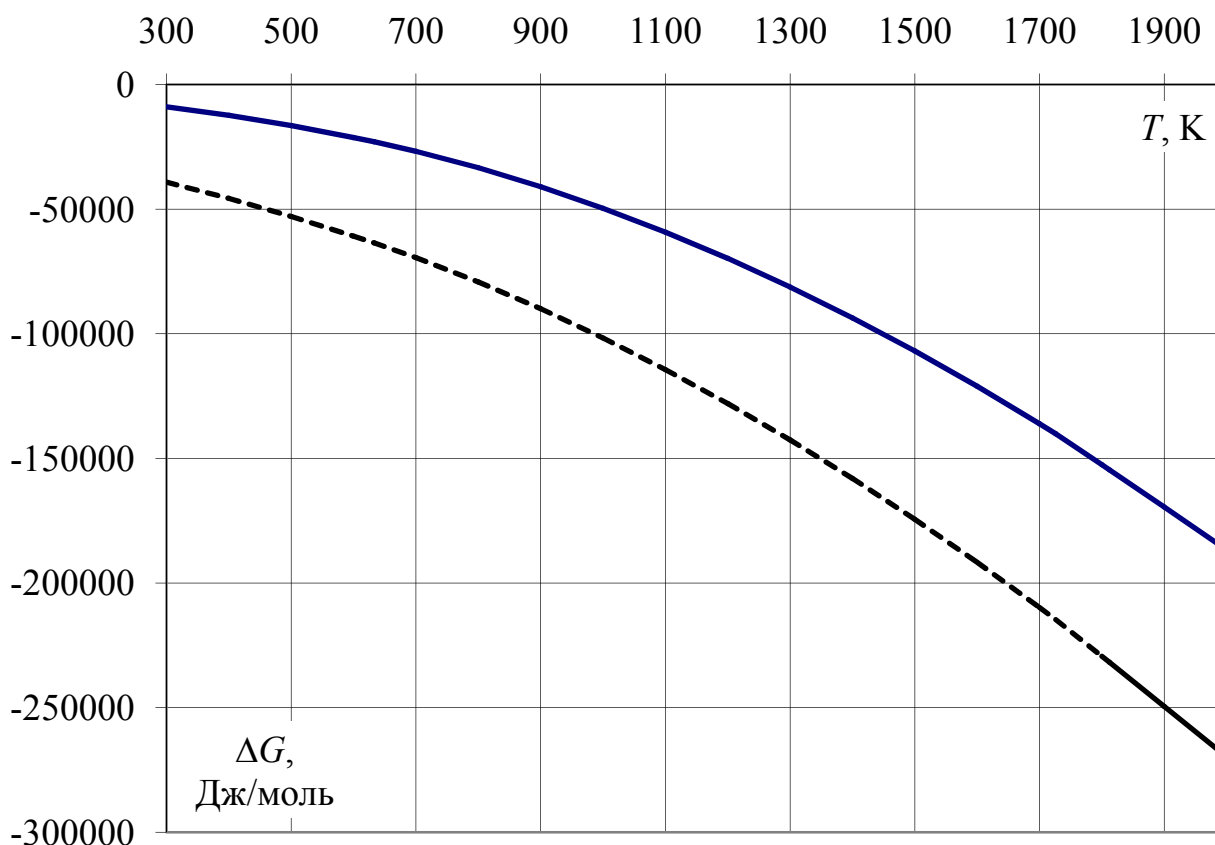


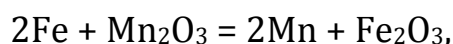
Рис. 8. Зависимость изменения энергии Гиббса никеля от температуры при выборе стандартного состояния в виде чистого вещества (верхняя кривая) и состояния никеля в гипотетическом бесконечно разбавленном растворе в жидком железе при концентрации никеля 1 мас. %



## РАСЧЕТ ЗНАЧЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И ИХ ИЗМЕНЕНИЙ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Рассмотрим корректный вариант расчета изменений термодинамических свойств в реакциях, происходящих при высоких температурах. Очевидно, что наибольший практический интерес представляет расчет изменения энтальпии (тепловой эффект реакции) и изменения энергии Гиббса, определяющего константу равновесия.

Необходимость учета фазовых превращений при расчете изменений термодинамических свойств с увеличением температуры требует изменить порядок расчета – сначала рассчитать изменения свойств для каждого реагента при увеличении температуры от 298 К до заданного значения, а потом изменение свойства в реакции в целом уже при заданной температуре. В классических алгоритмах расчета (полное термодинамическое уравнение, метод Шварцмана-Темкина) принята обратная последовательность: сначала рассчитать изменения свойств в реакции при температуре 298 К, а потом учесть, как они меняются при переходе к заданной температуре. В рамках такого подхода для каждой комбинации полиморфных модификаций реагентов или их агрегатного состояния получают свои наборы изменений свойств в реакции и расчет неоправданно усложняется. Для иллюстрации приведем зависимость изменения теплоемкости в реакции



в интервале температур 300 – 2000 К. Из-за многочисленных полиморфных модификаций реагентов указанный интервал оказывается разбит на 15 участков, в каждом из которых зависимость  $\Delta c_p(T)$  описывается отдельным полиномом. Часть из этих участков видна на графике визуально.

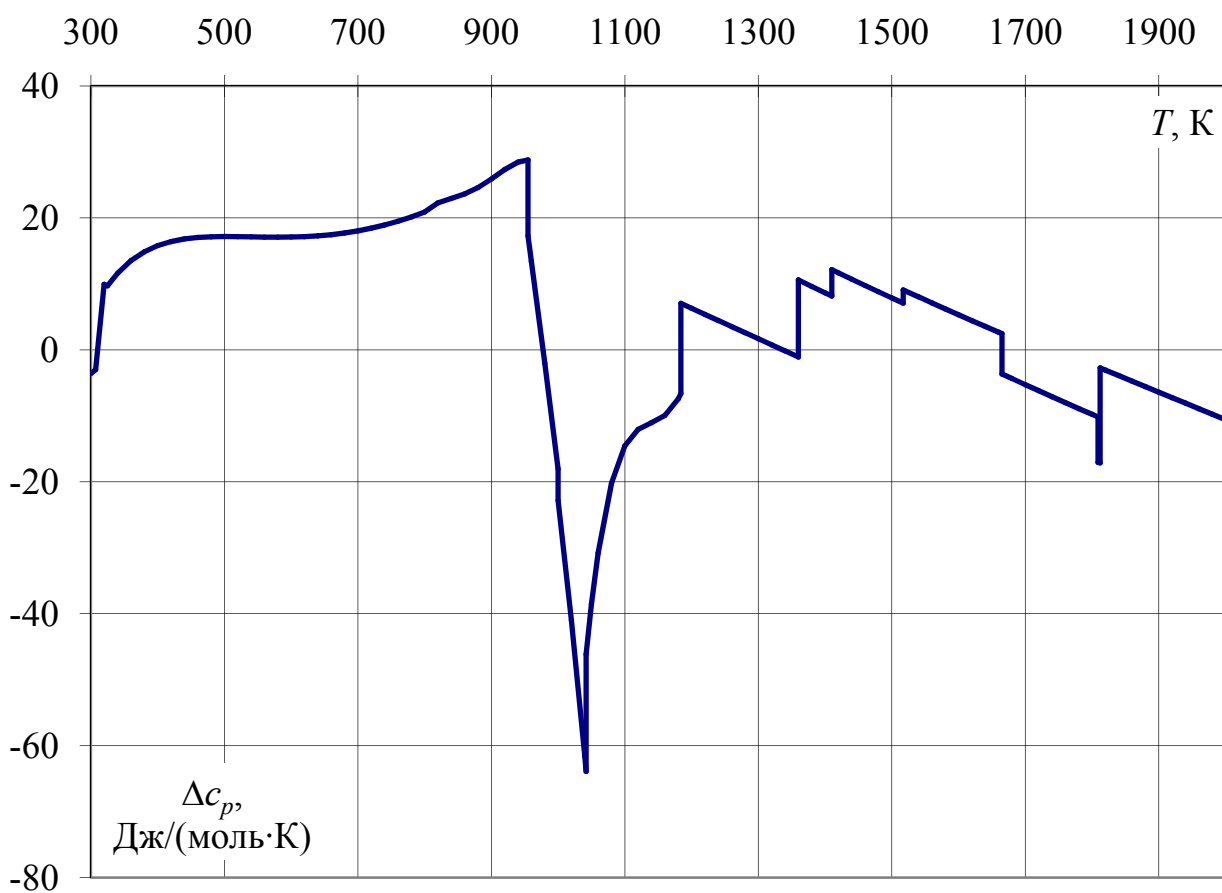


Рис. 9. Зависимость изменения теплоемкости в реакции  $2\text{Fe} + \text{Mn}_2\text{O}_3 = 2\text{Mn} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  от температуры в интервале 300 – 2000 К. Включает 15 участков, каждый из которых описывается отдельным полиномом

Расчет изменения свойства с температурой по известной температурной зависимости теплоемкости с появлением ПК превращается в самостоятельную чисто техническую (вычислительную) задачу. В данном случае имеет смысл создание специальной (пользовательской) функции. Это давно делают математики, реализовав функции Бесселя, Эйлера и т.п., практически во всех вычислительных пакетах программ и предоставив возможности для расширения этого набора.

Такие пользовательские функции для расчета изменений термодинамических свойств присутствуют в базе данных TDHT.xls, реализованной в электронных таблицах. Альтернативными вариантами использования специализированных функций является включение в состав надстроек электронных таблиц предлагаемого авторами файла TDF.xls или самостоятельный ввод функций в

модуль рабочей книги. Подробнее об этом можно узнать в пособии [15], специально посвященном термодинамическим расчетам в электронных таблицах.

Представляется, что для последовательной реализации процесса обучения следует использовать несколько функций разной степени интеграции. Две функции из предлагаемого набора – HInT и SInT позволяют вычислить изменение соответственно энтальпии и энтропии в заданном температурном интервале для одной полиморфной модификации или агрегатного состояния вещества. Вычисления в этих функциях реализуются по формулам (7) и (8).

Функции HFT, SFT и GFT разработаны для вычисления значений энтропии и изменений энтальпии и энергии Гиббса при заданной температуре с учетом всех полиморфных модификаций и агрегатных превращений, попадающих в интервал, и позволяют выполнять оценку для состояния переохлажденной жидкости. В них вычисления выполняются по формулам (11), (12) и (15).

Указанные функции применяются для каждого реагента, после этого расчет теплового эффекта реакции выполняется по формуле:

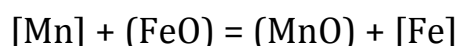
$$\Delta H_T^\circ = \sum_{j=1}^r \nu_j \Delta H_{T,j}^\circ \quad (25)$$

а изменения энергии Гиббса (и константы равновесия) реакции – по аналогичной формуле

$$\Delta G_T^\circ = \sum_{j=1}^r \nu_j \Delta G_{T,j}^\circ = -RT \ln K_p \quad (26)$$

где  $\nu_j$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Приведем в качестве примера расчет по предлагаемой технологии с использованием базы данных TDHT.xls теплового эффекта и константы равновесия реакции



при температуре 1800 К.

Сначала выполняется запрос к базе данных для выборки термодинамических свойств всех реагентов. Потом рассчитывают стандартные изменения эн-

тальпии и энергии Гиббса для всех реагентов с использованием функций HFT и GFT при заданной температуре. Наконец, по формулам (25) и (26) вычисляют изменения этих свойств в реакции и значение константы равновесия. Лист электронной таблицы с указанными вычислениями для случая, когда железо и оксид марганца находятся в состоянии переохлажденных жидкостей, а марганец растворен в железе приведен на рис. 10. В этом случае протекание реакции сопровождается выделением тепла в количестве 131.66 кДж/моль (ячейка G7), а константа равновесия равна 6.41 (ячейка I7).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1			<b>Init</b>				T= 1800				
2		<b>Sub</b>	<b>St</b>	<b>DH298</b>	<b>S298</b>		<b>ΔH</b>	<b>ΔG</b>	<b>v</b>		
3		Fe	a	0	27.15		72184.4	-107024.5	1		
4		FeO	a	-264850	60.75		-144232.9	-472292.9	-1		
5		Mn	SolFe	4086	70.19		82146.4	-184165.8	-1		
6		MnO	CR	-385350	61.55		-265935.8	-577228.6	1		
7			<b>Termo</b>				-131664.8	-27794.4	6.41		
8		<b>Sub</b>	<b>St</b>	<b>-2</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>Th</b>	<b>DSpt</b>	
9		Fe	a	441900	-6.7	0.13719	-0.0001906	0.00000011	800	0	
10		Fe	a	2901968000	-38217	87.6812	-0.0753195	0.000023009	1042	0	
11		Fe	b	7323171000	-33784	39.6095	-0.0130519	0	1184	0.76	
12		Fe	g	0	24.3	0.00828	0	0	1665	0.5	
13		Fe	d	0	24.4	0.01004	0	0	1809	7.63	
14		Fe	LQ	0	46	0	0	0	3343	112.17	
15		FeO	CR	-646300	58.5	-0.00871	0.0000091	0	1650	18.79	
16		FeO	LQ	0	68.2	0	0	0	3000	0	
17		Mn	a	-2501500	110.9	-0.27808	0.0003348	-1.25E-07	1000	2.2	
18		Mn	b	-4596800	44.2	-0.00189	0	0	1360	1.62	
19		Mn	g	0	45	0	0	0	1410	1.35	
20		Mn	d	0	47	0	0	0	1517	9.29	
21		Mn	LQ	0	48	0	0	0	2368	94.95	
22		MnO	CR	-473800	47.4	0.0072	0	0	2120	18.87	
23		MnO	LQ	0	67	0	0	0	5000	0	
24											

Рис. 10. Участок листа электронных таблиц с результатами расчета теплового эффекта и изменения энергии Гиббса реакции  $[Mn] + (FeO) = (MnO) + [Fe]$  при температуре 1800 К. Стандартное состояние марганца – 1 % бесконечно разбавленный раствор, железо и оксид марганца находятся в состоянии переохлажденных жидкостей

Для вычисления значений в диапазоне ячеек G3:H7 и ячейке I7 при другой температуре достаточно только ввести новое значение в ячейку H1.

Результаты сопоставления предлагаемой методики расчета с традиционным вариантом представлены на рисунке 11. Для сравнения использованы дан-

ные ИВТАНТЕРМО [6] (прямая 4) и рекомендуемое уравнение из кн. [5] (прямая 1). Расчет по предлагаемой методике выполнен для переохлажденных жидкостей (кривая 3) и без учета переохлаждения (кривая 2).

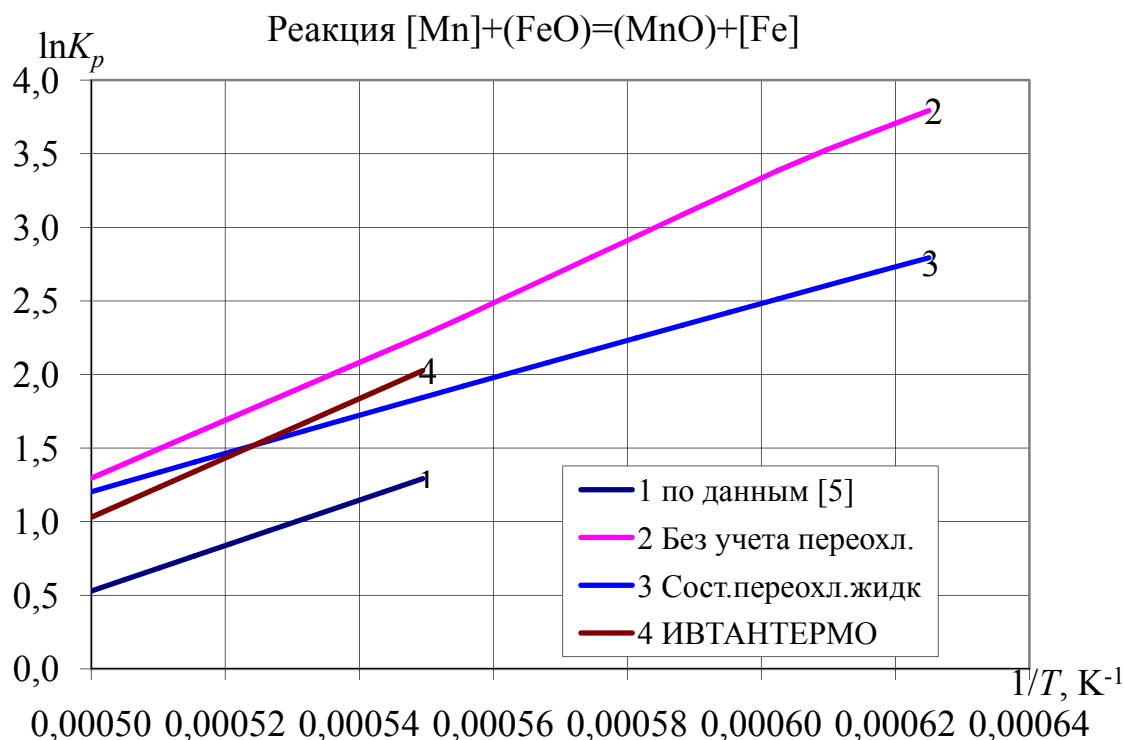


Рис. 11. Сопоставление результатов расчета по предлагаемой технологии с традиционными вариантами

Прежде всего, отметим, что предлагаемая методика не имеет температурных ограничений, характерных для традиционного варианта, поэтому полученные с ее использованием данные представлены в более широком температурном интервале. Судя по наклону линий и в варианте ИВТАНТЕРМО, и по данным [5] расчет не предусматривает состояние переохлаждения. В остальном предлагаемая методика дает значения, близкие к наиболее надежным данным ИВТАНТЕРМО. Причину существенных отклонений результатов расчета по данным [5] от остальных значений установить невозможно, поскольку, как отмечалось выше, неизвестно, какими данными пользовались авторы при выводе уравнения. Подчеркнем, что в предлагаемой методике точно известно, как и какие термодинамические данные использованы, и при получении уточненной информации по каким-либо свойствам, результат легко может быть скорректирован.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **FactSage 5.5** [Электронный ресурс] / С.W. Bale, P. Chartrand, S.A. Degterov и др. <http://www.factsage.com>.
2. **Roin, A.** Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database. <http://www.outocumpu.com>.
3. **Юнгман, В.С.** База данных «Термические константы веществ». <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>.
4. **Панфилов, А.М.** База данных для термодинамических расчетов при высоких температурах / А.М. Панфилов, Н.С. Лямкина. – [\\mtfpub\db\tdph](http://mtfpub/db/tdph).
5. **Краткий справочник физико-химических величин** / Под ред. Мищенко А.М. и Равделя А.А. – М. : Наука, 2000. – 250 с.
6. **Владимиров, Л.П.** Термодинамические расчеты равновесий металлургических реакций. – М. : Metallurgia, 1970. – 528 с.
7. **Термодинамические свойства неорганических веществ** : Справочник / Под ред. Зефирова А.П. – М. : Атомиздат, 1965. – 460 с.
8. **Эллиот, Д.Ф.** Термохимия сталеплавильных процессов / Д.Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна ; пер. с англ. – М. : Metallurgia, 1969. – 252 с.
9. **Рыжонков, Д.И.** Расчеты металлургических процессов на ЭВМ : учеб. пособие для вузов / Д.И. Рыжонков, С.И. Падерин и др. – М. : Metallurgia, 1987. – 231 с.
10. **Казачков, Е.А.** Расчеты по теории металлургических процессов: учеб. пособие для вузов / Е.А. Казачков. – М. : Metallurgia, 1988. – 288 с.
11. **Григорян, В.А.** Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов : учеб. пособие для вузов / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин и др. – М. : Metallurgia, 1989. – 288 с.
12. **Морачевский, А.Г.** Термодинамические расчеты в металлургии : Справочник / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков. – М. : Metallurgia, 1993. – 303 с.

13. **Топорищев, Г.А.** Элементы термодинамики растворов и параметры взаимодействия компонентов расплавленного металла : учеб. пособие / Г.А. Топорищев. – Свердловск : издание УПИ, 1981. – 122 с.
14. <http://www.ihed.ras.ru/napr1.shtml#13>.
15. **Панфилов, А.М.** Термодинамические расчеты в электронных таблицах [Электронный ресурс] : учеб.-метод. пособие / А.М. Панфилов, Н.С. Семенова. – Екатеринбург, Издательство ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009. – 31 с.

**Учебное электронное текстовое издание**

Панфилов Александр Михайлович  
Семенова Наталья Сергеевна

**РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Редактор *Н.В. Лутова*  
Компьютерная верстка *авторская*

Рекомендовано РИС ГОУ ВПО УГТУ-УПИ  
Разрешен к публикации 24.03.10  
Электронный формат – pdf  
Формат 60×90 1/8 Объем 1,5 уч.-изд. л.

Издательство ГОУ ВПО УГТУ-УПИ  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Информационный портал  
ГОУ ВПО УГТУ-УПИ  
<http://study.ustu.ru>