

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Донбаська державна машинобудівна академія (ДДМА)

ТЕОРІЯ ПРОЦЕСІВ ЗВАРЮВАННЯ

Навчальний посібник

**для студентів спеціальності
«Обладнання і технології зварювального виробництва»**

Частина I

Рекомендовано
Міністерством освіти і науки,
молоді та спорту України

Краматорськ
ДДМА
2012

УДК 621. 791
ББК 34.641
Т 33

**В. М. Карпенко,
О. А. Богуцький,
О. Г. Гринь,
С. В. Жаріков**

Рецензенти:

Чигарьов В. В., д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри «Металургія і теологія зварювального виробництва» Приазовський державний технічний університет;

Гедрович А. І., д-р техн. наук, професор, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля;

Дмитрик В. В., д-р техн. наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Рекомендовано

Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
(лист № 1/11-19128 від 12.12.2012)

Т 33 Теорія процесів зварювання. Ч. I: навчальний посібник /
О. А. Богуцький, О. Г. Гринь, С. В. Жаріков. – Краматорськ : ДДМА,
2012. – 192 с.
ISBN

У навчальному посібнику розглянуті питання фізичної природи зварювання, наведені енергетичні характеристики джерел зварювального нагрівання, висвітлені питання хімічної термодинаміки. Значну увагу приділено характеру температурних полів при зварюванні та їх впливу на розміри зони нагрівання, термічним циклом при одно- та багатопрохідному зварюванні, питанням нагрівання та плавлення основного та присадкового металу.

Цей посібник може використовуватися студентами, аспірантами та фахівцями, зайнятими в галузі зварювального виробництва.

**УДК 621. 791. 06
ББК 34.641**

ISBN

© В. М. Карпенко, О. А. Богуцький,
О. Г. Гринь, С. В. Жаріков, 2012
© ДДМА, 2012

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1 ФІЗИЧНІ ОСНОВИ, ДЖЕРЕЛА ЕНЕРГІЇ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ЗВАРЮВАННЯ.....	6
1.1 Види елементарних зв'язків у твердих тілах	6
1.2. Фізичні основи зварювання	8
1.3 Зварювальні джерела енергії	14
1.4 Оцінка ефективності джерел	17
1.5 Класифікація способів зварювання.....	20
2 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ОСНОВИ ЗВАРЮВАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ	22
2.1 Характеристики термодинамічних систем.....	22
2.2 Перший закон термодинаміки	25
2.3 Внутрішня енергія	25
2.4 Ізохоричні і ізобаричні процеси	26
2.5 Теплоємність речовин	31
2.6 Закони Кірхгофа і Гесса. Розрахунки теплового ефекту реакцій.....	42
2.7 Другий закон термодинаміки. Ентропія.....	50
2.8 Третій закон термодинаміки. Постулати Нернста і Планка.....	56
2.9 Термодинамічні потенціали.....	58
2.10 Максимальна робота процесу.....	60
2.11 Залежність енергії Гіббса від температури	62
2.12 Хімічна кінетика і рівновага процесів. Швидкість хімічних реакцій	65
2.13 Хімічна рівновага гомогенного середовища.....	72
2.14 Рівняння ізотерми хімічних реакцій	75
2.15 Рівновага в гетерогенних системах.....	78
2.16 Ступінь повноти реакції і склад рівноважної суміші	83
2.17 Досягнення рівноваги у зварювальних процесах	84
2.18 Принцип рухливості рівноваги	85
3 ТЕПЛОВІ ПРОЦЕСИ ПРИ ЗВАРЮВАННІ	88
3.1 Завдання розрахунків теплових процесів при зварюванні	88
3.2 Теплопровідність металу	88
3.3 Загальне диференціальне рівняння теплопровідності	94
3.4 Види тіл, які використовуються при розрахунках теплових процесів	102
3.5 Розрахункові схеми зварювальних процесів	105
3.6 Теплові властивості зварювальної дуги	113
3.7 Нагрівання виробу рухомим точковим зосередженим джерелом постійної потужності	116
3.8 Розрахунки граничної температури при автоматичному наплавленні валика на масивне тіло	119

3.9 Розрахунки граничної температури при автоматичному зварюванні листів встик з повним проплавленням	121
3.10 Етапи теплопередачі.....	123
3.11 Вплив погонної енергії і теплофізичних властивостей металу на форму температурного поля	129
3.12 Ширина зони нагрівання.....	131
3.13 Термічний цикл зварювання.....	135
3.14 Регулювання термічного циклу при наплавленні, а також однопрохідному і багатопрохідному зварюванні у стик.....	152
3.15 Розрахунки плавлення основного металу при зварюванні	159
3.16 Розрахунки плавлення присаджувального електродного металу	168
ЛІТЕРАТУРА	188

ВСТУП

Зварювальне виробництво в Україні було і залишається на достатньо високому рівні оснащення та обсягу виготовлення зварних конструкцій. Кінцева мета виробництва таких конструкцій полягає в отриманні економічних, відповідаючих заданим вимогам за формою і розмірами, механічним і фізичним властивостям і умовам для яких вони виготовляються.

Механічні і фізичні властивості зварних з'єднань прямо залежать від технологічних процесів зварювання. Призначення теорії процесів зварювання – дати науково обгрунтовані описи явищ, які відображають сутність процесу зварювання, та враховують особливості фізичних явищ, на яких базується той або інший спосіб зварювання.

Теорія процесів зварювання є одним із перших курсів навчального плану підготовки спеціалістів в галузі зварювання, що утворює необхідну теоретичну базу для вивчення різноманітних технологічних процесів, розроблення матеріалів для зварювання і наплавлення, а також обгрунтування і розуміння питань міцності зварних з'єднань.

Поданий навчальний посібник складається з трьох розділів. У першому розділі розглянуто фізичні, хімічні та механічні явища. У більшості випадків ці явища пов'язані з перетворенням різних видів енергії на теплову, завдяки чому нагрітий і розплавлений метал здатний створювати зварне з'єднання.

У другому розділі розглянуті питання хімічної термодинаміки та кінетики, які містять відповідь на опис металургійних реакцій, які протікають між рідким металом і шлаком або газом.

Третій розділ присвячений процесам нагрівання і охолодження металу при зварюванні. Розглянуто термічні цикли металу при зварюванні, характер температурних полів, від яких залежить величина деформацій і напружень у зварних з'єднаннях металевих конструкцій.

В основу написання цього посібника покладено курс лекцій з теорії процесів зварювання, який довгий час, для студентів спеціальності «Обладнання і технологій зварювального виробництва» ДДМА, викладав професор Карпенко В. М. За свою науково-педагогічну діяльність В. М. Карпенко зробив вагомий внесок у теорію розробки матеріалів для наплавлення і зварювання, підготовку кадрів вищої кваліфікації. Він автор або співавтор понад 200 наукових праць і 150 авторських свідоцтв і патентів, п'яти навчальних посібників з грифом МОНМіС України. Поданий навчальний посібник є останнім за його участі.

У посібнику містяться дані наукових досліджень ДДМА, НТУУ КПІ, ІЕС ім. Є. О. Патона, ПДТУ, МДТУ ім. М. Е. Баумана.

Автори висловлюють подяку рецензентам за цінні зауваження щодо матеріалу посібника.

1 ФІЗИЧНІ ОСНОВИ, ДЖЕРЕЛА ЕНЕРГІЇ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ЗВАРЮВАННЯ

1.1 Види елементарних зв'язків у твердих тілах

Тверде тіло являє собою комплекс атомів, що перебувають у взаємодії. Фізико-хімічні і міцнісні властивості твердого тіла залежать від типу зв'язків атомів і характеру їхнього взаємного розташування, тому, перш ніж розглядати природу зварного з'єднання, варто згадати деякі відомості про фізику твердого тіла.

Характер і значення енергії елементарних зв'язків (їх міцність) залежать від природи речовини й типу кристалічних ґраток твердого тіла.

Відповідно до сучасних подань, хімічний зв'язок атомів виникає в результаті руху електронів зовнішніх (валентних) оболонок атома в полі між ядрами. Кожний із цих електронів, проникаючи, наприклад, у поле, двох ядер, належить уже обом атомам. Хімічні сили за своєю природою електромагнітні і діють на відстанях порядку 10^{-10} м.

Вважають, що між частками твердого тіла крім електромагнітних існують взаємодії ще трьох типів: ядерні, або «сильні», що діють на відстанях менш $10^{-15} \dots 10^{-14}$ м (отже, на відстані 0,1 нм їх можна не враховувати); «слабкі», що обумовлюють β -розпад (вони слабкіше електромагнітних в 10^6 разів); гравітаційні, які в 10^{36} разів слабкіше електромагнітних.

Розрізняють чотири види елементарних зв'язків: ковалентну, іонну, міжмолекулярну і металеву. Залежно від переважних елементарних зв'язків у кристалах також розрізняють відповідно чотири групи зв'язків: атомні, іонні, молекулярні й металеві.

Найбільш типові перші два хімічні зв'язки – ковалентний й іонний.

Ковалентний хімічний зв'язок часто в літературі називають валентним, атомним або обмінним зв'язком. Він може утворитися взаємодією або «спарюванням» валентних електронів. Якщо атоми однакові, наприклад, у молекулах водню H_2 , лужних металів у газоподібному стані Li_2 , K_2 , Na_2 , галогенів F_2 , Cl_2 , азоту N_2 – зв'язок неполярний, а при взаємодії різних атомів, наприклад HF , – полярний.

Сильний ковалентний зв'язок з енергією порядку 10^5 Дж/моль визначає високу температуру плавлення і міцність кристалів. Ковалентним зв'язком обумовлені структури так званих атомних кристалів – алмаза, кремнія, германія, сірого олова й ін.

Кількість утворених атомом ковалентних зв'язків у першому наближенні може служити кількісною мірою валентності.

Кожний ковалентний зв'язок між атомами утворюється при спарюванні їхніх валентних електронів (із протилежними спинами). Оскільки валентні можливості атомів обмежені, найважливіша властивість ковалентного зв'язку – насичуваність хімічних сил спорідненості.

Для зварників важливо мати на увазі, що міцні зв'язки ковалентного типу встановлюються не тільки в атомних кристалах, але й при з'єднанні металів з металоїдами, оксидами металів, а також напівпровідниками або інтерметалідами, що мають напівпровідникові властивості. Інтерметаліди – з'єднання типових металів з металами, що мають слабкі металеві властивості, наприклад: Fe_3Al , TiAl , MgZn , Fe_3Ni , Al_2Cu та інші.

Іонний, або гетерополярний, зв'язок, типовий для молекул і кристалів, утворених з різних іонів (аніонів і катіонів). Типовий представник іонних кристалів – сіль NaCl . Утворення катіона – результат втрати атомом електрона. Мірою міцності зв'язку електрона в атомі може служити потенціал іонізації атома.

Утворення аніонів відбувається в результаті приєднання електрона до атома. Мірою здатності до такого приєднання служить так звана спорідненість до електрона.

Іонний зв'язок відноситься до категорії сильних; його енергія досягає $10^5 \dots 10^7$ Дж/моль. Особливість іонного зв'язку – відсутність насичуваності й просторової спрямованості.

Подання про чисто ковалентний і чисто іонний зв'язки значною мірою ідеалізовані. Часто зустрічаються проміжні випадки. Якщо при іонному зв'язку один атом віддає електрон іншому, а при ковалентному – кожний електрон належить нарівно обом зв'язаним атомам, то в проміжних випадках можливі зв'язки з будь-яким «відсотком іонності».

Крім двох найбільш типових хімічних зв'язків – ковалентного і іонного розрізняють міжмолекулярні зв'язки, що виникають унаслідок дії універсальних сил Ван-Дер-Ваальса, і металеві зв'язки.

Міжмолекулярні зв'язки діють між будь-якими атомами й молекулами, але вони дуже малі (порядку 10^3 Дж/моль). Тому молекулярні кристали, обумовлені цими силами (тверді інертні гази, молекули кисню, азоту й ін.), відрізняються досить низькою температурою плавлення ($\text{He} - 1,8 \text{ K}$, $\text{Ar} - 40 \text{ K}$). Утворення міцних структур обумовлено головним чином сильними типово хімічними зв'язками, наприклад ковалентними, а сили Ван-Дер-Ваальса служать лише невеликою «добавкою». Силами Ван-Дер-Ваальса обумовлені звичайно адгезійні зв'язки при склеюванні, змочуванні твердих тіл рідинами і т. п.

Металеві зв'язки утворюють структури шляхом взаємодії позитивних іонів ґратки (атомних залишків) і делокалізованих, усупільнених електронів. Ці зв'язки є гомеополярними. Вони по суті не відносяться до хімічних, і поняття «металеві зв'язки» можна вважати якісним, тому що метали не мають молекулярної будови, а їхні атоми з'єднуються в кристалічні утворення. Цей вид зв'язку й обумовлює високу міцність, пластичність і електропровідність металів. Енергія зв'язку – близько 10^5 Дж/моль. Міцний металевий зв'язок спостерігається при утворенні інтерметалідів і деяких твердих розчинів. Одна з його особливостей – відсутність насичення, обумовленого валентністю відповідних атомів.

Металевий зв'язок за своєю природою має значну подібність із ковалентним зв'язком. В обох випадках електронні орбіти зливаються, але в металі відбувається узагальнення не окремих, а всіх валентних електронних орбіт. При цьому встановлюються загальні рівні енергії в повному обсязі кристала. Число рівнів буде одного порядку із числом атомів у даному об'ємі металу. Рівні досить схожі між собою і утворюють енергетичні смуги або зони, які іноді розглядають як розщеплення валентних рівнів (орбіт) окремих атомів.

Оскільки в металі існує як би «хмара» узагальнених електронів, металевий зв'язок допускає більший зсув атомів, чим інші типи зв'язків. Цим обумовлюється висока пластичність металевих кристалів у порівнянні з валентними або іонними кристалами.

Усі чотири типи зв'язку в кристалах (атомні, іонні, молекулярні і металеві) рідко існують у чистому виді. Звичайно сполучення різних зв'язків існують одночасно, причому, як ми вже відзначали вище, молекулярні зв'язки слабкі в порівнянні з іншими трьома. Слід також зазначити, що поверхні твердих тіл в атмосферних умовах звичайно інертні, тому що валентності їхніх атомів насичені зв'язком з атомами навколишнього середовища. Прикладом насичення може служити окислювання речовин у газовому середовищі. На поверхні можуть також відбуватися процеси типу фізичної адсорбції, обумовлені силами Ван-Дер-Ваальса.

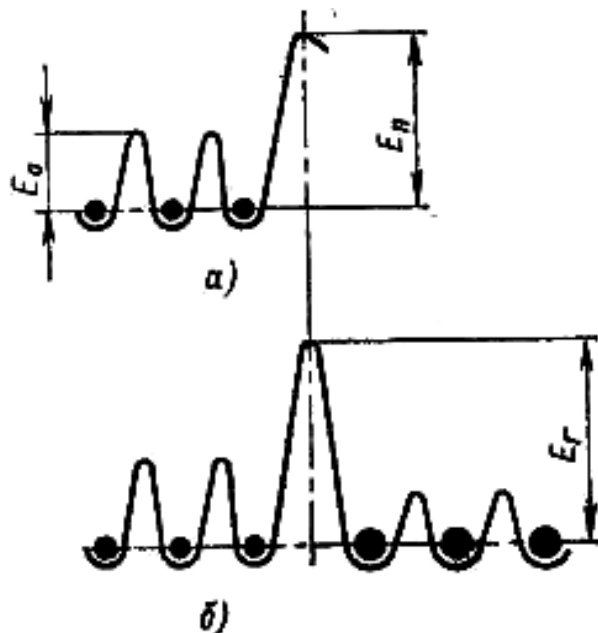
1.2 Фізичні основи зварювання

У техніці використовують різні види рознімних і нерознімних з'єднань твердих тіл. Рознімні з'єднання, які можна розбирати і знову збирати, бувають у вигляді нарізних, клинових, плішкових та інших з'єднань.

Нерознімні з'єднання можуть бути монолітними (суцільними) та немонолітними. До монолітних відносяться з'єднання, що утворюються зварюванням, паянням або склеюванням, а до немонолітних – клепані з'єднання.

Для утворення монолітних нерознімних з'єднань твердих тіл потрібні певні умови.

Елементарні зв'язки утримують кожен атом усередині кристала симетрично направленими силами. На вільній поверхні тіла атом невірноважений унаслідок відсутності або ослаблення зв'язків із зовнішнього боку (рис. 1.1, а) [1, 2]. Це явище збільшує потенційну енергію E_n поверхневого шару. При з'єднанні тіл потрібна ззовні механічна або теплова енергія E_r для подолання енергетичного бар'єру (рис. 1.1, б).



а – біля поверхні кристала; б – на межі рідкої та твердої фаз у початковий період їх контактування

Рисунок 1.1 – Енергетичний бар'єр потенційної енергії системи атомів

Зовнішня механічна енергія деформації буде витрачена на подолання сил відштовхування, що виникають між поверхневими атомами зближуваних тіл. Коли відстані між ними будуть близькі до міжатомних, у ґратках кристалів виникають квантові процеси взаємодії електронних оболонок атомів. Після цього загальна енергія системи почне знижуватися до рівня, відповідного енергії E_0 атомів у ґратках цілого кристала, тобто буде отримано монолітне з'єднання.

Теплова енергія, яка надана поверхневим атомам при підвищенні температури, збільшує флуктуаційну вірогідність розвитку процесів електронної взаємодії і полегшує процес з'єднання.

Тристадійність процесу зварювання пов'язана з тим, що її (так само як і паяння) можна віднести до класу так званих топохімічних реакцій. Останні на мікроділянках відрізняються двостадійністю процесу утворення міцних зв'язків між атомами речовин, що сполучаються (рис. 1.2). У макрооб'ємах процес зварювання завершується третьою стадією – дифузією.

На першій стадії А розвивається фізичний контакт, тобто здійснюється зближення речовин, що з'єднуються, на відстань, потрібну для міжатомної взаємодії, а також відбувається підготовка поверхонь до взаємодії. На другій стадії Б – стадії хімічної взаємодії – закінчується процес утворення міцного з'єднання на мікроділянці.

Дифузійні процеси розвиваються майже одночасно з проростанням дислокацій при пластичній деформації контактуючих поверхонь або за наявності високої температури.

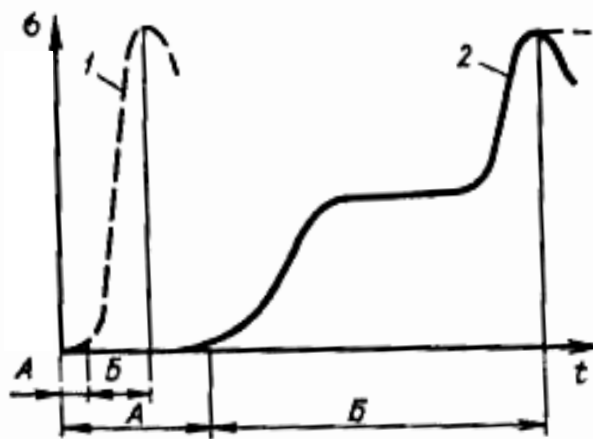


Рисунок 1.2 – Кінетика зміни міцності з'єднання σ при швидкому (1) та повільному (2) розвитку фізичного контакту (А) і хімічної взаємодії (Б) залежно від тривалості зварювання

Практичне отримання монолітних з'єднань ускладнене двома чинниками:

- зварювані поверхні мають мікронерівності, тому при поєднанні поверхонь контакт можливий лише в окремих точках;
- зварювані поверхні мають забруднення, оскільки на будь-якій поверхні твердого тіла адсорбуються атоми зовнішнього середовища.

Таким чином, для одержання нероз'ємного з'єднання твердих тіл необхідно забезпечити взаємодію між їхніми поверхневими атомами. з цією метою потрібно зблизити поверхневі атоми частин, що з'єднуються, на відстань, близьку до міжатомної, тобто порядку декількох ангстрем ($3...5 \times 10^{-10}$ м), щоб між ними по всій площині зіткнення встановився фізичний контакт, тоді виникнуть міжатомні зв'язки.

Такий процес зближення атомів супроводжується їхньою активацією, тобто підвищенням енергії.

Якщо для рідини зближення атомів досягається порівняно легко, за рахунок великої рухливості частинок і змочування нею поверхні, то при спробі з'єднати указаним способом тверді тіла виникають значні труднощі. Поверхні твердих тіл, навіть після найретельнішої механічної обробки (шліфування, полірування і т. п.), мають мікроскопічні нерівності, горбки і западини, унаслідок чого при їхньому зближенні потрібний контакт здійсниться лише в окремих фізичних точках. На всіх же інших ділянках відхилення в рельєфі поверхні лежить у межах $10^{-6}...10^{-7}$ м, що значно більше, ніж необхідно.

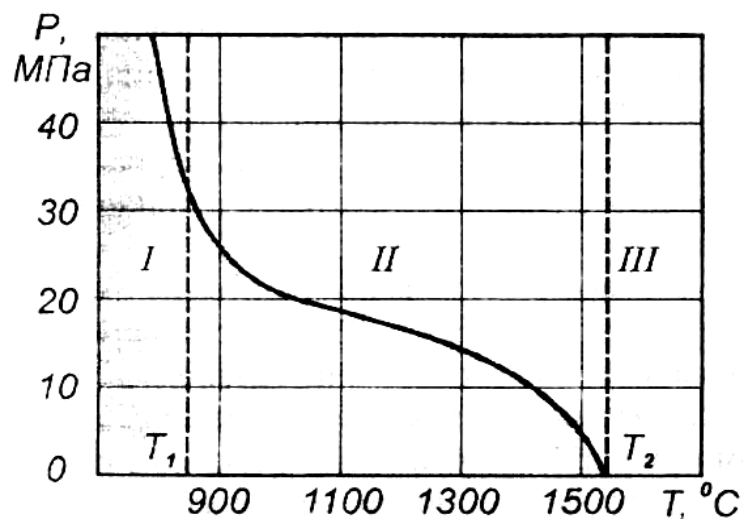
Можливість безпосередньої взаємодії електронних оболонок поверхневих атомів ускладнюється ще й тим, що поверхня тіла не буває вільною від окислів, жирових плівок та інших забруднень, а також шару адсорбованих газів і парів, що утворюються в атмосфері повітря. Тому атоми з'єднувальних поверхонь твердих тіл у звичайних умовах не можуть безперешкодно ввійти в контакт один з одним. Усе сказане досить типове явище

для металів та їх сплавів, з яких виготовляються зварні конструкції найрізноманітнішого призначення. Для подолання зазначених труднощів у зварювальній техніці використовуються два основні прийоми: нагрівання і зтискування.

Якщо з'єднувальні частини металу нагрівати до розплавлення, то доволіно утворюється зварювальна ванна рідкого металу, у процесі затвердіння якої легко встановлюються необхідні міжатомні зв'язки і формується зварний шов, що міцно з'єднує дві металеві частини в моноліт.

Однак для одержання зварного з'єднання можна використовувати нагрівання і без розплавлення металу. У процесі нагрівання з підвищенням температури металу зв'язки між атомами послабляються, вони стають більш рухомими, метал набуває м'якості, зростають його пластичні властивості. Якщо далі здійснювати стискання з'єднувальних частин (їх осад), то виникнуть пластичні деформації, «витікання» металу в місці з'єднання, поверхневі шари окислів і забруднень зруйнуються, тоді на з'єднувальні поверхні вийдуть внутрішні, свіжі, «ювенільні» (що не були в контакті з зовнішнім середовищем) шари металу, здійсниться їхній фізичний контакт і встановляться необхідні міжатомні зв'язки.

Отже, нагрівання й осад при зварюванні в розглянутому випадку доповнюють один одного. Більшому нагріванню відповідає менший осад і навпаки. Для кожного металу існує певне співвідношення: між мінімально необхідним тиском і температурою нагрівання – достатнє, щоб здійснити його зварювання. Така залежність, наприклад для технічно чистого заліза, в умовах, що виключають забруднення з'єднувальних поверхонь, показана на рисунку 1.3 [3, 4].



I – область обмеженого зварювання;

II – область зварювання тиском; III – область зварювання плавленням

Рисунок 1.3 – Залежність між температурою і тиском, необхідними для зварювання заліза

Поле рисунка 1.3 поділяється кривою на дві зони: зварювання (вище кривої) і відсутність якісного зварювання (нижче кривої). Штрихові вертикальні лінії дозволяють установити температурні межі зі зварювання заліза. Так, при температурі металу нижче T_1 , для одержання якісних зварних з'єднань потрібний дуже великий, такий, що практично не застосовується, осаджувальний тиск.

Тому зона (I) названа зоною обмеженого зварювання заліза. При нагріванні заліза до більш високих температур у межах T_1 – T_2 , щоб здійснити зварювання, потрібно прикласти осаджувальний тиск тим менший, чим до більш високої температури нагрітий метал. Зона зварювання заліза (II), що відповідає цьому інтервалові температур, названа зоною зварювання тиском. І, нарешті, при досягненні залізом температури його плавлення (T_2) і більше, осаджувальний тиск прикладати немає необхідності ($P = 0$). Зварювання заліза при таких параметрах процесу належить до області зварювання плавленням (зона III).

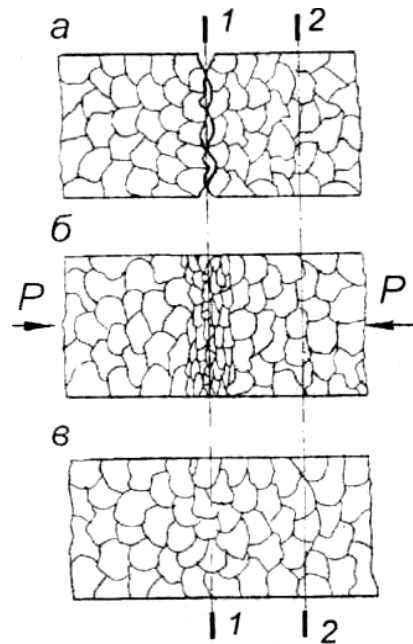
Зварне з'єднання можна одержати і без будь-якого нагрівання зварювальних частин металу, тобто в холодному стані, здійснюючи їх значне стискання. При високому питомому тиску в металі розвиваються великі пластичні деформації, що призводять до «витікання» металу вздовж поверхонь розділу й оголення нових ювенільних поверхонь металу. Це приводить до встановлення необхідного фізичного контакту та виникнення міцних міжатомних зв'язків.

Однак для такого зварювання з'єднувальні метали повинні мати високі пластичні властивості. Такі властивості мають алюміній, мідь, свинець і деякі інші метали. Встановлення зв'язків між частинками металу, що з'єднуються, є необхідним, але не єдиним процесом, який протікає при їхньому зварюванні. Коли при зварюванні використовується нагрівання, то цей найважливіший процес супроводжує інший – формування в зоні з'єднання безперервного структурного зв'язку з утворенням загальних зерен металу. Щоб зрозуміти зміст сказаного, необхідно мати хоча б загальну уяву про будову (або структуру) металу.

Усі метали (і сплави) мають кристалічну будову, тобто складаються з безлічі окремих кристалів або зерен, пов'язаних між собою міжкристалічними або міжзереними границями. Певний порядок у розташуванні атомів властивий металевим тілам узагалі, більш витриманий у самих кристалах, на відміну від границь між ними. Від співвідношення властивостей зерен і міжзерених границь у значній мірі залежать властивості металу в цілому.

Візьмемо дві металеві деталі (рис. 1.4) [3, 4] і здійснимо їхнє нагрівання і стискання так, щоб за рахунок спільної пластичної деформації утворилося з'єднання. Неважко собі уявити, що спочатку відбудеться зіткнення деталей в окремих точках (рис. 1.4, а), потім зминання всіх мікроступів і встановлення фізичного контакту поверхонь з подальшим установленням міжатомних зв'язків. Границі ж між зернами металу, що вступили в контакт, виявляться в одному перетині, як це показано на рисунку 1.4, б (перетин I–I).

За цим перетином варто очікувати гірших властивостей металу, ніж за будь-яким іншим (наприклад, перетин 2–2), поза місцем з'єднання двох деталей, що перетинає як межі зерен, так і тіла самих зерен, властивості яких, у загальному випадку, вищі, ніж на межі.



*а – у стані вихідного сполучення торців з'єднувальних деталей;
б – після прикладання тиску та встановлення взаємозв'язку граничних зерен за всією поверхнею; в – після дифузії та утворення загальних зерен за рахунок перекристалізації*

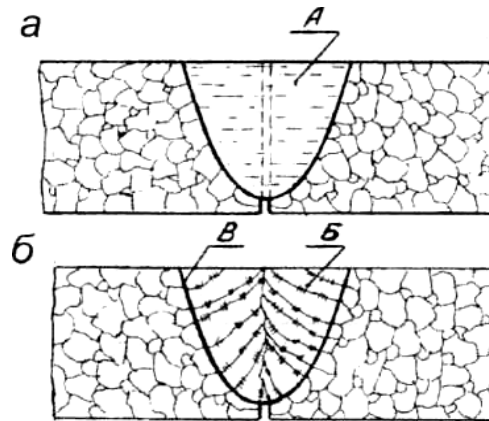
Рисунок 1.4 – Схема сполучення і зварювання у твердому стані двох деталей

Однак цим не обмежується процес утворення зварного з'єднання. Унаслідок взаємодифузії (тобто переміщення частинок через поверхню взаємозіткнення частин металу) і подальшої перекристалізації зерен утворюються загальні зерна (рис. 1.4, в), завдяки чому властивості металу в місці з'єднання стануть близькими до властивостей самих деталей.

У зварному з'єднанні, що отримане розплавленням металу, можна побачити ту ж характерну безперервність структур у зоні з'єднання: шов-границя сплавлення-вихідний метал. Як видно з рисунка 1.5 [3, 4], на якому показано поперечний переріз зварного з'єднання, кристали шва, що мають стовпчасту форму, виростають від оплавлених зерен металу, що зварюється, утворюючи з ними єдине ціле.

У деяких окремих випадках при зварюванні значною є роль процесу дифузії, тобто переміщення в зоні зварювання атомів металу або окремих елементів, що входять до складу сплаву, що зварюється, – під впливом різних причин – нерівномірного нагрівання, різниці вмісту елементів, що дифундують, в окремих ділянках зварного з'єднання, здатності елементів до дифузії й ін. Однак у загальному випадку ступінь розвитку цього явища

в зоні зварювання незначна, не є вирішальною для одержання зварного з'єднання і тому не є його відмінною ознакою.



*а — на момент розплавлення з'єднувальних кромок (А — рідкий метал зварювальної ванни);
б — після кристалізації рідкого металу (Б — зварний шов);
в — межа спалення*

Рисунок 1.5 – Схема зварювання плавленням

Таким чином, розглянуте дозволяє дати таке визначення зварювання з урахуванням фізичної природи цього процесу, згідно з ГОСТ2601-74:

Зварюванням називається процес отримання нерознімних з'єднань за допомогою встановлення міжатомних зв'язків між зварювальними частинами при їх місцевому або загальному нагріванні або пластичному деформуванні, або спільній дії того й іншого.

Зварні з'єднання характеризуються безперервним структурним зв'язком.

Близьким за властивостями до зварювання є процес паяння. При паянні проміжок між з'єднувальними твердими поверхнями заповнюється рідким сплавом-припоєм, температура плавлення якого нижча за температуру плавлення з'єднувальних металів. У результаті взаємодії припою з поверхневими шарами нагрітих деталей, що паяються, можуть утворитися тверді розчини або хімічні сполуки або встановитися бездифузійне зчеплення (адгезія).

Останній випадок зближує паяння зі склеюванням, яке знаходить усе більше застосування для одержання нерознімних з'єднань металів та інших матеріалів.

1.3 Зварювальні джерела енергії

Необхідною умовою зварювання, як було показано в попередньому розділі, є активація з'єднувальних поверхонь, тобто надання поверхневим атомам твердого тіла деякої енергії.

Така енергія активації може бути надана у вигляді теплоти (термічна активація), пружно-пластичної деформації (механічна активація), електронного опромінювання й інших видів впливу.

Усі відомі на даний час процеси зварювання металів здійснюються за рахунок уведення тільки двох видів енергії – термічної (Т) і механічної (М) або їхнього поєднання – термомеханічної (ТМ). Теплоносії та джерела названих видів енергії можуть бути різноманітними. Так, термічна енергія може вводиться у зварювальний виріб електричною дугою, газовим полум'ям, електронним, світловим, лазерним і плазмовим променями, прохідним струмом та ін.

Джерелами механічної енергії можуть бути тертьовий контакт, вібрувальний контакт, пресово-механічний контакт, ударний контакт тощо. Зазначені джерела реалізуються при використанні ультразвукових коливань, тертя ковзання, тиску, вибуху й ін.

Відмінною рисою сучасних зварювальних процесів є те, що вони переважно «термічні» і зазвичай здійснюються при введенні в зону зварювання термічної або термомеханічної енергії. Якщо ж уводиться тільки механічна енергія, то все рівно значною мірою вона перетвориться на теплову форму.

Енергія, що вводиться, у зварюваний матеріал, витрачається (перетворюється) на нагрівання, деформацію з'єднувальних матеріалів, а також на розвиток дифузійних процесів.

На рисунку 1.6 [3, 4] наводиться спрощена структурна схема видів енергії, що використовуються при зварюванні. Як видно зі схеми для здійснення зварювання, можуть бути використані різні джерела енергії, кількість яких разом з їх модифікаціями становить кілька десятків.

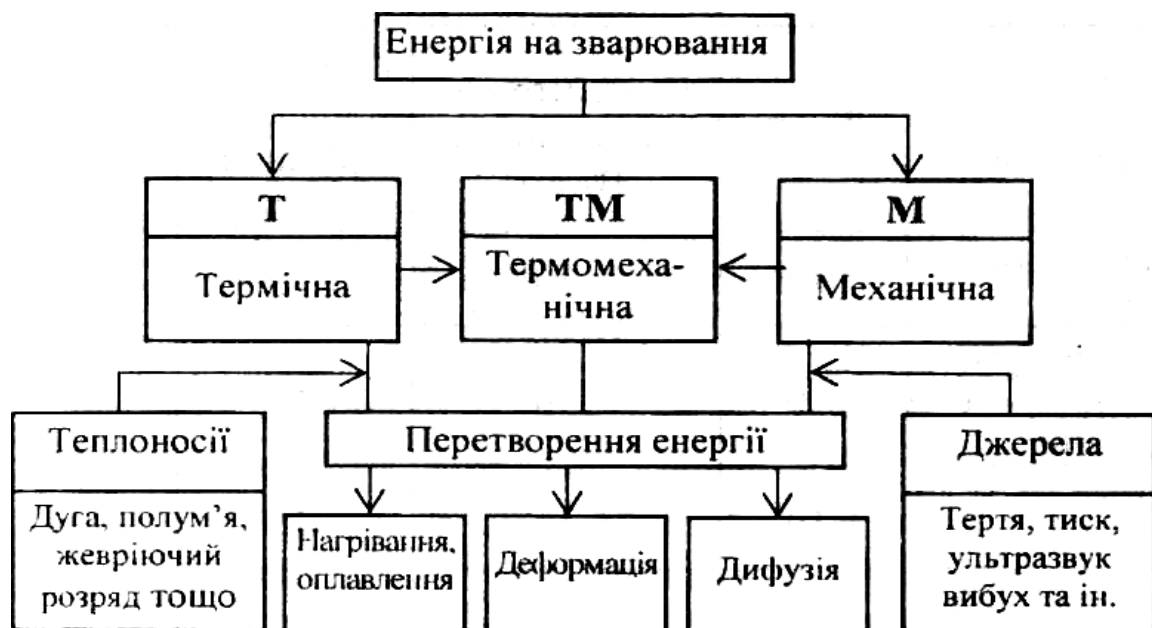


Рисунок 1.6 – Види енергії, що використовуються при зварюванні

Незважаючи на істотні відмінності фізичної природи джерел і носіїв енергії, що використовуються при зварюванні, у них можна знайти загальні закономірності й характеристики, що дозволяють порівнювати їх за єдиними ознаками.

Плазмовий струмінь і газове полум'я широко використовуються для розділового різання, напилювання на поверхню виробу шару зі спеціальними властивостями та в інших галузях.

Найважливішими характеристиками джерел зварювального нагрівання є: загальна потужність, рівень концентрації потужності на одиницю площі (плями) нагрівання й ефективний коефіцієнт корисної дії нагрівання (к.к.д.), що являє собою відношення потужності, яка вводиться у зварюваний виріб, до загальної потужності, що відбирається від джерела енергії. Граничні характеристики деяких джерел нагрівання наведені в таблиці 1.1 [4]. Варто зазначити, що всі джерела нагрівання, наведені в таблиці 1.1, які можуть використовуватися не тільки з метою з'єднання (зварювання) частин у нероз'ємний моноліт, але й навпаки – з метою роз'єднання (різання) цілого виробу (заготовки) на частини.

З термічних джерел найбільше поширення поки має електрична дуга, через простоту її одержання, підтримки і регулювання. Однак порівняно невисока гранична концентрація потужності в плямі нагрівання знижує ефективність її застосування при зварюванні товстостінних конструкцій.

Використання висококонцентрованих електронних пучків знаходить на даний час усе більші галузі застосування: для зварювання хімічно активних і жаростійких, високоміцних сплавів, для зварювання в умовах космічного простору і т. п.

Таблиця 1.1 – Енергетичні характеристики основних термічних джерел зварювального нагрівання

Джерела нагрівання	Потужність, Вт	Концентрація потужності, Вт/см ²	Найменша площа нагрівання, см ²	Ефективний к.к.д. нагрівання
Газове полум'я	1×10^4	6×10^2	1×10^{-2}	0,55
Зварювальна дуга	2×10^5	4×10^4	1×10^{-4}	0,75
Електродуговий плазмовий струмінь	1×10^5	1×10^5	1×10^{-6}	0,80
Електронний промінь	1×10^5	1×10^7	1×10^{-7}	0,85
Промінь лазера	$2,5 \times 10^4$	1×10^{10}	1×10^{-8}	0,15

Перспективним джерелом зварювального нагрівання є лазерний промінь, який має найвищу, із усіх відомих на даний час джерел, концентрацію потужності. Лазерний промінь застосовується поки для зварювання виробів порівняно невеликих товщин (до 15 мм). Серйозним недоліком цього джерела є низький к.к.д. (до 15 %). Створення могутніх і високоефективних лазерних джерел нагрівання дозволить їм у майбутньому посісти більш гідне місце у зварювальному виробництві.

1.4 Оцінка ефективності джерел енергії

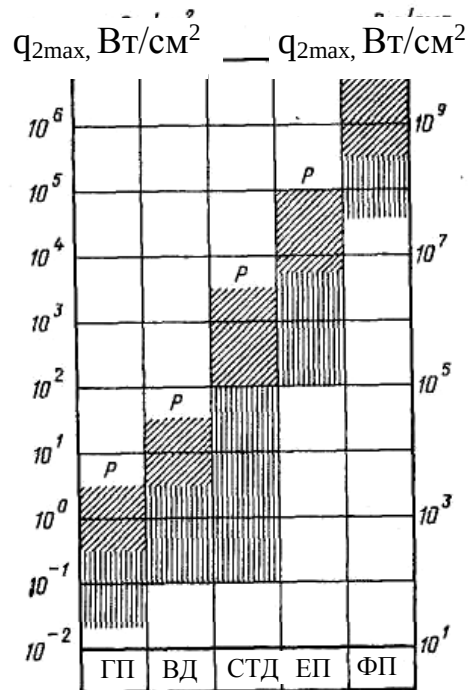
Для правильного вибору того або іншого зварювального процесу стосовно конкретного виробу слід враховувати принаймні три основні чинники: технічну зможу застосування процесу; якість і надійність отриманого з'єднання; енергетичну і економічну ефективність зварювального процесу.

Перший чинник має бути виконаний безумовно. Другі два чинники слід враховувати так, щоб знайти оптимальне рішення у кожному конкретному випадку. Для правильного і обгрунтованого обліку чинників якості і надійності з'єднань одночасно зі ступенем ефективності вживаного процесу зварювання потрібна єдина методика їх кількісної оцінки. Ефективність процесів зварювання плавленням оцінюють зазвичай такими показниками, як: ефективний і термічний к.к.д., коефіцієнти розплавлення і наплавлення і тому подібне. Джерела зварювального нагріву характеризують зазвичай питомим тепловим потоком у плямі нагріву $q_{2\max}$ Вт/см² і коефіцієнтом зосередженості k . Оцінюють також питомі витрати на 1 м довжини шва або на 1 кг наплавленого металу.

Порівняння термічних джерел енергії для зварювання (рис. 1.7) [1] показує, що найбільшу питому потужність у плямі нагріву мають променеві джерела, для яких $q_{2\max}$ приблизно 1×10^{10} Вт/см².

Проте їх застосування для зварювання обмежено верхньою межею 1×10^7 Вт/см² для електронного і фотонного променя (див. табл. 1.1). При вищій щільності енергії в плямі нагріву зварювання неможливе – відбувається випаровування матеріалу; можливе різання і розмірна обробка (променеве фрезерування) виробів.

Проте наведені показники не дозволяють порівнювати між собою процеси різних класів – термічні, термомеханічні і механічні. У той же час часто є змога виконати одне і те ж з'єднання різними методами зварювання, а також паянням або склеюванням. Основне завдання будь-якого із цих трьох процесів – отримання певної площі якісно сполучених матеріалів. Тому доцільно застосовувати питомі показники ефективності, віднесені до одиниці площі з'єднання [5]. Підрахунок питомих затрат енергії, праці або засобів на одиницю площі отриманого з'єднання дає змогу отримати універсальні кількісні критерії ефективності будь якого способу з'єднання.



ГП – газове полум'я; ВД – вільна дуга; STD – стиснута дуга;
 ЕП – електронний промінь; ФП – фотонний промінь
 Вертикальна штриховка відповідає зварюванню, похила – різанню (P)

Рисунок 1.7 – Питома потужність різних джерел енергії зварювальних процесів в плямі нагріву.

Основні показники ефективності зварювальних процесів умовно розподілені на три групи: енергетичні, економічні і показники повної ефективності процесу з урахуванням якості або надійності отримуваних з'єднань. Практично корисно також порівняння величин, зворотних питомій вартості. Вони можуть бути виражені як «напрацювання» у квадратних міліметрах з'єднання, яке отримують на одиницю витрат.

Розрахунок значень енергії зварювання $\epsilon_{зв}$ для різних способів зварювання корозійностійкої сталі типу 18-8 показав (рис. 1.8) [1], що зі збільшенням товщини виробу питома зварювальна енергія різко зростає при використанні багатопрохідного зварювання.

Наприклад, аргондугове зварювання W-електродом (АДВ) забезпечує зварювання стикового з'єднання листів завтовшки 15 мм при загальних витратах на всі проходи до 1 000 Дж/мм². Електронно-променевий процес (ЕП) завдяки кинджальному проплавленню і однопрохідному зварюванню дозволяє зварювати встик метал завтовшки 10...50 мм практично при одній і тій самій питомій енергії 30...60 Дж/мм². Використання плазменної дуги (ПД) і дуги у вакуумі (ВД) при вузькому обробленні також дозволяє споживати при зварюванні менше енергії ($\epsilon_{св} = 150...300$ Дж/мм²), чим для дуги під флюсом (ДФ), яка залежно від оброблення кромки вимагає $\epsilon_{зв} = 400...800$ Дж/мм².

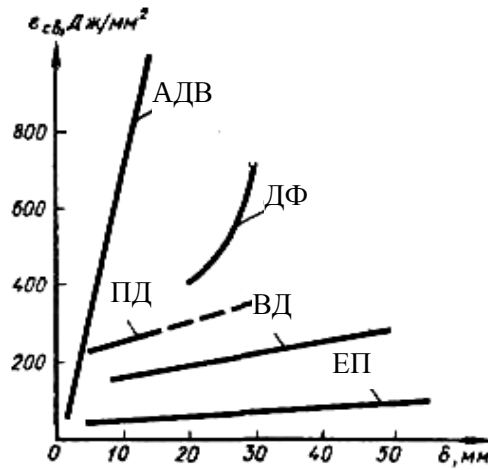


Рисунок 1.8 – Середні значення питомої енергії ε , необхідної при зварюванні сталі 18-8 $\delta \leq 40$ мм різними методами

Плазмова дуга при достатніх потужностях розрізає корозійностійку сталь при питомій енергії різання $\varepsilon_p = 80 \dots 100$ Дж/мм².

Проте при товщині понад 100...120 мм потужності джерела не достатньо для інтенсивного ведення процесу, і ε_p зростає до 300...350 Дж/мм².

Порівняння ефективності Т-, ТМ- і М-процесів зварювання показує, що для багатьох видів з'єднань і матеріалів механічні і термомеханічні процеси зварювання вимагають значно менше енергії, чим зварювання плавленням. Наприклад, для зварювання встик сталевих стрижнів діаметром 20 мм при дуговому ванному способі необхідно $\varepsilon_{зв} = 1\,800$ Дж/мм² при контактному стиковому зварюванні оплавленням ~ 400 Дж/мм², при зварюванні тертям – 130 Дж/мм². Для зварювання встик пластин з алюмінієвого сплаву завтовшки 5 мм потрібний: при аргонодуговому зварюванні $\varepsilon_{зв} = 300$ Дж/мм², при контактному зварюванні ~ 200 Дж/мм², при холодному зварюванні ~ 30 Дж/мм².

Аналіз ефективності різних класів зварювальних процесів дозволяє побудувати умовну діаграму питомої енергії, необхідної для зварювання з'єднань певного типу із застосуванням різних процесів або джерел енергії. На діаграмі (рис. 1.9) [1] за вертикальною віссю в логарифмічному масштабі відкладені приблизні значення ефективної енергії $\varepsilon_{\text{н}}$, а за горизонтальною віссю вказані можливі процеси стосовно зварювання встик сталевих листів завтовшки до 20 мм або стрижнів діаметром до 20 мм.

Слід зазначити, що величини питомих енергій ε , Дж/мм² показують не тільки питому енергоємність процесу зварювання одиниці площі стику. Наприклад, $\varepsilon_{\text{н}}$ характеризує також кількість переплавленого або розігрітого матеріалу на одиницю площі шва, а отже, величину активної зони зварного з'єднання, у якій відбулися істотні зміни в стані матеріалу, деформацію з'єднання і так далі. Такі відомості вельми важливі, тому доцільно у ряді

випадків застосовувати показник питомої енергії $\varepsilon = \frac{q}{V\delta}$ (Дж/м²), як більш інформативний, ніж показник погонної енергії q/V , вимірюваний (Дж/м).

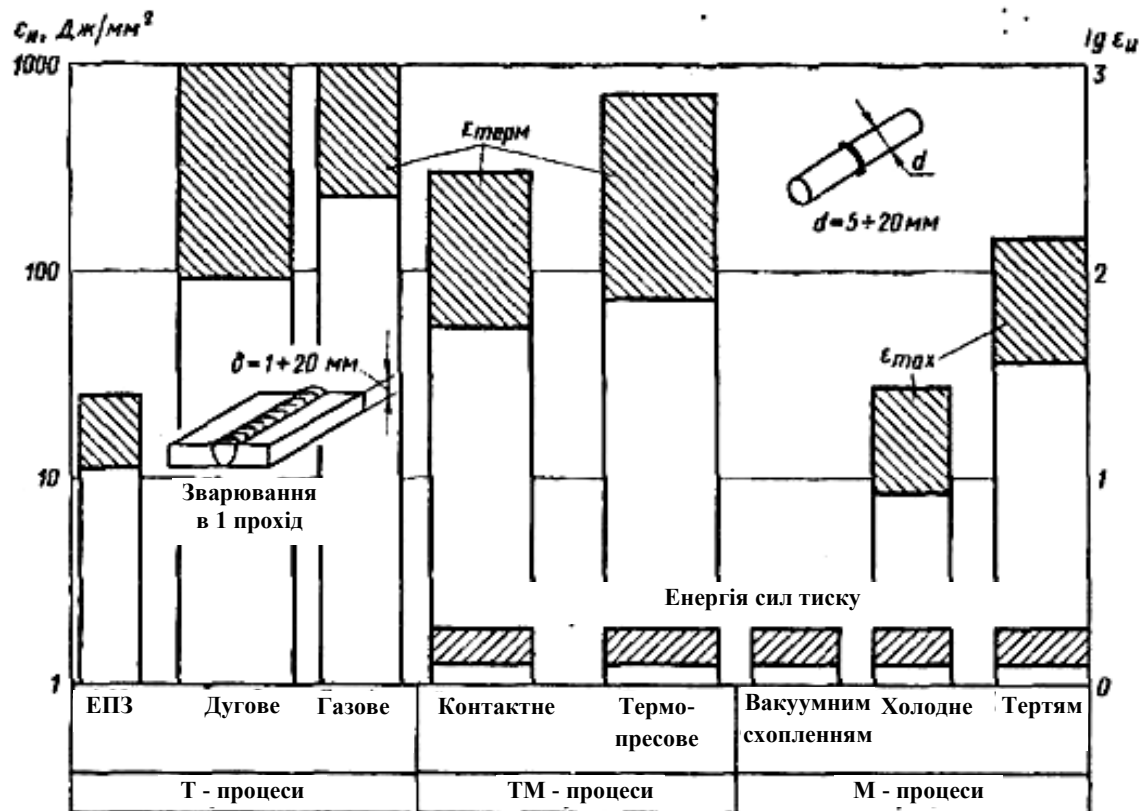


Рисунок 1.9 – Питома енергія, яка необхідна для виконання однотипних стикових з'єднань з використанням різних процесів

1.5 Класифікація способів зварювання

При класифікації процесів зварювання доцільно зазначити три основних фізичних признаки: форму енергії, що вводиться, наявність тиску і вид інструменту – носія енергії. Решта ознак умовно віднесена до технічних і технологічних (табл. 1.2). Така класифікація використана в ГОСТ 19521-74. За видом енергії, яка вводиться у виріб, усі основні зварювальні процеси, включаючи зварювання, паяння і різання, розподілені (табл. 1.3) на термічні (Т), термомеханічні (ТМ) (або точніше термопресові) і механічні (М) (точніше – пресово-механічні). Ознака класифікації за наявністю тиску застосовується тільки до зварювання і паяння.

Форма енергії, вживаної в джерелі енергії для зварювання (електрична, хімічна і ін.), як класифікаційна ознака в стандарті не використана, так як вона характеризує головним чином не процес, а устаткування для зварювання.

Т-процеси здійснюються без тиску (зварювання плавленням), інші – зазвичай тільки з тиском (зварювання тиском). Указані в таблиці 1.2 терміни (клас, метод) умовні, але, увійшовши до класифікації, вони дозволяють в подальшому вести чітку систему типізації процесів зварювання. Термін «процес» використаний як незалежний від класифікаційних груп.

Таблиця 1.2 – Основні ознаки і ступені класифікації процесів зварювання [1, 6]

Групи ознак	Найменування ознак	Ступені класифікації
Фізичні	Форма енергії, яка вводиться при зварюванні і використовується для виникнення з'єднання	Класи енергії
	Наявність тиску при зварюванні	Класи тиску
	Вид джерела енергії – інструмента, що визначає характер нагрівання або механічного впливу безпосередньо при утворенні з'єднання	Види
Технічні	Захист зони зварювання і фактори, які від неї залежать Безперервність процесу Ступінь механізації процесу	Методи і різновиди
Технологічні	Ознаки встановлюють для кожного методу зварювання окремо	Способи і прийоми

Усі відомі зараз процеси зварювання металів здійснюються за рахунок введення тільки двох видів енергії – термічної і механічної або при їх поєднанні. Тому до четвертого підкласу особливих процесів поки можуть бути включені тільки нейтронне зварювання пластмас і (умовно) склеювання, яке відбувається без істотного введення енергії ззовні. У таблиці 1.3 ці процеси не вказані, так само як зварювання відновленням з солей металів, електролітичне зварювання, зварювання напиленням та інші вельми рідко використовувані процеси.

Під зварювальними процесами зараз розуміють достатньо широку групу технологічних процесів з'єднання, роз'єднання (різання) і локальної обробки матеріалів, як правило, з використанням місцевого нагрівання виробів. Прикладами зварювальних процесів можуть служити: зварювання, наплавлення, паяння, паяння-зварювання, зварювання-склеювання, напилення, спікання, термічне різання і т. д. Відмінною рисою зварювальних процесів є те, що вони «термічні» і зазвичай йдуть з введенням в місце обробки термічної або термомеханічної енергії. Якщо ж вводиться тільки механічна енергія, то значною мірою використовується саме ефект її перетворення на теплову, термічну форми.

Таблиця 1.3 – Класифікація джерел енергії і процесів зварювання за фізичними ознаками

Джерела енергії	Класи процесів		
	Термічні Т-процеси	Термомеханічні ТМ-процеси	Механічні М-процеси
	Види зварювання		
Термічні А. Зовнішні джерела: фотонний промінь електронний промінь плазмовий промінь електрична дуга електророзплав реакція терміту газове полум'я нагрітий газ атомна енергія	Лазерно-променеве Світлове Електронно-променеве Плазменно-променеве Іонно-променеве Дугове Електрошлакове Термітне Газове Газотеплове (пл)	 Електронно-променеве з тиском Дугопресове Термітно-пресове Газопресове Газотеплова з тиском Нейтронна з тиском (пл)	
Б. Внутрішні джерела: електрична індукція електричний контакт Механічні: пресовий контакт пресовомеханічний _контакт тертьовий контакт вібруючий контакт ударний контакт	Індукційне	Індукційно-пресове Контактне	Вакуумним схопленням Холодне Тертям Ультразвукове Вибухом

Примітки: 1. Букви (пл) відносяться до зварювання пластмас.

2. Джерело атомної енергії показане як термічне умовно, щоб не вводити графу особливих процесів.

3. Порядок розташування джерел енергії в групі А приблизно відповідає зменшенню їх інтенсивності.

Дуга, промінь, газове полум'я – зовнішні носії енергії, від яких енергія передається у виріб тим або іншим способом. При термітному зварюванні розігрівання відбувається за рахунок внутрішнього джерела в результаті перетворення в теплоту хімічної енергії, що виділяється при реакції горіння терміта. Для всіх термічних процесів зварювання плавленням встик незалежно від вигляду носія енергії вона завжди вводиться шляхом розплавлення металу. У термомеханічних і механічних процесах переважають внутрішні носії енергії, в яких її перетворення в теплоту відбувається головним чином поблизу контакту виробів, що сполучаються – стику.

2 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ОСНОВИ ЗВАРЮВАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ

2.1 Характеристики термодинамічних систем

Термодинаміка являє собою науку, що вивчає переходи енергії з однієї форми в іншу, енерговиділення при різних процесах, що протікають в системах, а також можливість довільного перебігу процесів в даних умовах.

Нерозривний зв'язок між матерією та енергією проявляється в тому, що зміна енергії в будь-якій системі обумовлена відповідними кількісними або якісними змінами в самій матеріальній системі. Вивчаючи зміну енергії, можна одночасно вивчати і зміни, що відбуваються в цій матеріальній системі.

Цими питаннями і займається хімічна термодинаміка.

Хімічна термодинаміка є самостійною частиною загальної науки про зміни та правила переходу енергії, а в її основі лежать, головним чином, два закони: перший закон термодинаміки, який є законом збереження матерії та енергії, сформульований М. В. Ломоносовим в 1756 р., і другий закон термодинаміки, що дозволяє судити про можливість довільного перебігу процесів у певних фізичних умовах.

Не задовольняючись загальними феноменологічними рівняннями термодинаміки, хімічна термодинаміка доповнює їх квантово-механічним вченням про будову речовини, використовує статистичний метод дослідження, значно розширюючи цим можливості термодинамічного методу дослідження складних матеріальних систем.

Під **термодинамічною системою** розуміють комплекс фізичних тіл, які знаходяться у взаємодії між собою та уявно відокремлених від навколишнього середовища.

Системи можуть бути гомогенними і гетерогенними.

Гомогенні термодинамічні системи не розподіляються на окремі частини, що відрізняються своїми властивостями один від одного, і тому не мають фізичних меж поділу між ними (газові суміші, рідкі або тверді розчини).

Гетерогенні термодинамічні системи мають фізичні межі поділу між окремими своїми частинами (фазами), що відрізняються одна від одної хімічним складом або фізичними властивостями, зумовленими будовою (рідина і пар, що знаходяться в рівновазі і т. ін.).

Таким чином, фазою називається частина гетерогенної системи, обмежена фізичною поверхнею поділу, тобто межею різкої якісної зміни властивостей.

Граничні шари конденсованих фаз (твердих і рідких речовин) мають особливі властивості, і при тонкому подрібненні речовини їх властивості будуть домінувати над звичайними об'ємними властивостями речовини і можуть переводити її в метастабільні стани (колоїдні системи).

Тому для точного визначення фази необхідно вказати, що речовина повинна бути присутньою в таких кількостях, щоб властивості поверхні не визначали його стану.

Термодинамічні системи можуть бути або *ізолюваними*, тобто не мати змоги обмінюватися речовиною та енергією з навколишнім середовищем, або *замкнутими*, тобто такими системами, у яких можливий обмін енергією з навколишнім середовищем, але не можливий обмін речовиною.

Сукупність усіх властивостей термодинамічної системи визначає її стан.

Будь-яка фізична величина, що впливає на стан системи (об'єм, тиск, температура, внутрішня енергія, ентальпія або ентропія), має назву термодинамічного параметра стану або просто параметра стану.

Зміна хоча б тільки одного параметра стану викликає зміну всієї системи і називається *термодинамічним процесом*.

Послідовна зміна параметрів стану системи, яка в остаточному підсумку приводить її знову у вихідний стан, називається *круговим процесом*, або *циклом*.

Зміна параметрів стану не залежить від процесу, а визначається тільки початковим і кінцевим станом системи.

Термодинамічні процеси, в тому числі і кругові, потрібно поділяти на оборотні і необоротні.

Оборотним процесом називається такий процес, який будучи проведений в прямому і зворотньому напрямку не залишає ніяких змін у навколишньому середовищі.

Оборотний процес можна розглядати як суму нескінченно близьких рівноваг, коли нескінченно мала зміна зовнішніх умов може змінити напрям процесу.

Тому істинно оборотний процес може відбуватися тільки з нескінченно малою швидкістю з тим, щоб дотримувалася умова рівноваги або оборотності. Процес, що відбувається з кінцевою швидкістю, особливо при невеликих температурах є процесом *необоротним*.

Оборотний термодинамічний процес можна ототожнити з термодинамічною рівновагою, тобто з таким станом системи, при якому взаємно компенсовані процеси не призводять до зміни параметрів системи.

Робота всякого оборотного процесу є максимально досяжною, якщо в системі немає ніяких механічних втрат (тертя і т. д.), і проведення такого процесу в навколишньому середовищі дійсно не залишає ніяких змін.

У термодинаміці розрізняють також однорідні і неоднорідні системи, маючи на увазі під цим рівномірний або нерівномірний розподіл властивостей (густина, концентрації, температури, тиску) за обсягом фази.

Неоднорідні системи не є рівноважними і в них завжди виникають довільні процеси дифузії і теплопередачі, тобто принципово необоротні процеси. Такі системи розглядає термодинаміка необоротних систем, використовуючи рівняння математичної фізики.

2.2 Перший закон термодинаміки

При протіканні зварювальних процесів виділяється світлова, електрична, теплова й інші види енергії, що обумовлюють протікання металургійних процесів в окремих фазах і між фазами з виділенням і поглинанням теплоти (екзотермічні й ендотермічні процеси), яка може бути перетворена на роботу. Кількісний взаємозв'язок між перетворенням енергії з одного виду на інший і на механічну роботу встановлює перший закон термодинаміки, який фактично являє собою закон збереження енергії. Оскільки згідно із цим законом енергія не може виникнути з нічого, то залишається допустити, що тепловий ефект і робота реакції є наслідком зміни кількості енергії.

Для замкнених систем, які схильні до обміну енергією з навколишнім середовищем, перший закон термодинаміки встановлює зв'язок між уведеною в систему теплотою, зміною її внутрішньої енергії й виконаною системою роботою. При цьому будемо мати на увазі, що термодинамічною системою називається тіло або група тіл, взаємодіючих між собою й умовно ізольованих від навколишнього середовища.

Рівняння першого закону термодинаміки має вигляд

$$Q = \Delta U + A, \quad (2.1)$$

де Q – енергія, яка отримана системою з навколишнього середовища;

ΔU – приріст внутрішньої енергії системи;

A – робота, яка виконана системою.

Згідно з рівнянням (2.1) перший закон термодинаміки формулюється так: ***уведена в систему тіл теплота витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи й на виконання нею зовнішньої роботи.***

У термодинаміці величина Q вважається позитивною, якщо теплота поглинається системою, і негативною, якщо теплота виділяється системою, тобто якщо внутрішня енергія зменшується. Роботу A вважають позитивною, якщо система виконує роботу, негативною – якщо робота виконується над системою.

2.3 Внутрішня енергія

Кожна термодинамічна система в будь-якому стані має деякий запас енергії. Основним термодинамічним поняттям є ***внутрішня енергія системи***, існування якої доведено Р. Клаузіусом (1850 р.).

Внутрішня енергія U містить у собі всі види енергії в речовинах, які утворюють систему: енергії поступального, обертального

й коливального рухів елементарних часточок, енергії їх взаємодії й внутрішньоядерну енергію. Для гетерогенної системи, що складається з декількох гомогенних (однорідних) систем, що характерно для зварювання, вона включає, крім цього, енергію міжмолекулярної взаємодії, яка зосереджена на поверхні поділу.

Внутрішня енергія системи залежить не тільки від маси й природи, але й від стану системи, тобто від зовнішніх умов, у яких вона перебуває. Із цих умов виходить, що при визначенні внутрішньої енергії необхідно враховувати об'єм V , тиск p і температуру T , тобто $U = \mathcal{U}(V, p, T)$.

Внутрішня енергія речовин має величезне значення. У зварювальних процесах вона змінюється не повністю. У зв'язку із цим для спрощення розрахунків зручно вимірювати зміну не всієї внутрішньої енергії системи, а зміни тільки частини її, яка відповідає зміні стану системи:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (2.2)$$

де U_1 і U_2 – внутрішня енергія системи в стані 1 і в стані 2.

Якщо система не обмінюється енергією з навколишнім середовищем, тобто є ізольованою, то зміна її внутрішньої енергії дорівнює нулю. У зв'язку із цим в ізольованих системах має місце перетворення однієї форми руху матерії або виду енергії в іншу.

2.4 Ізохоричні й ізобаричні процеси

Якщо відомий закон зміни параметрів стану і їх зв'язок, то рівняння (2.1) можна записати в диференціальній формі:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (2.3)$$

де δQ – нескінченно мала зміна енергії системи;

dU – повний диференціал внутрішньої енергії системи;

δA – нескінченно мала механічна робота.

Процеси, що протікають у системах при зміні їх стану, поділяються на ізохоричні ($V = \text{const}$) й ізобаричні ($p = \text{const}$). Зварювальні процеси протікають переважно при постійному тиску.

2.4.1 Ізохоричні процеси

Якщо при протіканні процесу об'єм не змінюється ($V = \text{const}$), то механічна робота цієї системи теж не змінюється, тобто

$$\delta A = p dV = 0.$$

При цьому рівняння (2.3) набуде вигляду

$$\delta Q_V = dU, \quad (2.4)$$

де δQ_V – теплота, яка поглинена системою в процесі.

З рівняння (2.4) випливає, що при постійному об'ємі системи вся теплота, що поглинається нею в процесі, витрачається на збільшення запасу внутрішньої енергії.

Для ідеального газу можна записати

$$\frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = C_V, \quad (2.5)$$

де C_V – середня молярна ізохорна теплоємність системи в заданому інтервалі температур, Дж моль⁻¹ К⁻¹.

Розрахунковим рівнянням для визначення зміни внутрішньої енергії при переході від стану 1 до стану 2 є

$$\int_{T_1}^{T_2} dQ_V = \int_{T_1}^{T_2} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT.$$

Звідки

$$U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT, \quad (2.6)$$

а для ідеального газу

$$U = C_V (T_2 - T_1). \quad (2.7)$$

З рівнянь (2.6) і (2.7) бачимо, що мірою зміни внутрішньої енергії системи в ізохоричному процесі є молярна ізохорна теплоємність цієї системи.

2.4.2 Ізобаричні процеси

Більшість зварювальних процесів протікає при постійному тиску $1,013 \times 10^5$ Па. При цьому поглинена системою теплота витрачається не тільки на збільшення її внутрішньої енергії, але й на виконання нею зовнішньої роботи.

У цьому випадку рівняння (2.3) можна записати у вигляді

$$\Delta Q_p = \Delta U + p\Delta V. \quad (2.8)$$

При переході системи зі стану 1 у стан 2, наприклад при нагріванні від температури T_1 до температури T_2 , маємо:

$$\Delta Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (2.9)$$

З рівняння (2.9) видно, що тепло, отримане системою, йде на збільшення деякої термодинамічної функції $U + pV$, яка має назву **ентальпія** і позначається літерою H :

$$H = U + pV. \quad (2.10)$$

Вона дорівнює енергії, необхідної для приведення системи із стану 1 у стан 2, у тому числі, для зміни внутрішньої енергії й виконання зовнішньої роботи.

Рівняння (2.9) можна подати як

$$\Delta Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (2.11)$$

де H_1 і H_2 – ентальпії початкового і кінцевого станів відповідно.

З рівняння (2.11) бачимо, що поглинена системою теплота в ізобарних процесах витрачається на приріст ентальпії, тому

$$\frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH}{dT} = C_p, \quad (2.12)$$

де C_p – середня молярна ізобарна теплоємність в інтервалі температур від T_1 до T_2 , Дж моль⁻¹ К⁻¹.

З рівняння (2.12) випливає, що

$$dH = C_p \cdot dT$$

або

$$H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT. \quad (2.13)$$

Для стандартних умов ($T = 298,15 \text{ К}$ и $p = 1,013 \times 10^5 \text{ Па}$) ентальпії більшості речовин наведені в термодинамічних довідниках. з урахуванням цього рівняння (2.13) набуде вигляду

$$H_T = H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT, \quad (2.14)$$

де H_T – ентальпія при заданій температурі;

H_{298}^0 – ентальпія для стандартних умов.

Для простих речовин, наприклад O_2 , H_2 , N_2 , ентальпії в стандартних умовах дорівнюють нулю.

Ентальпії реальних речовин, які можуть змінювати свій фазовий стан і теплоємність яких залежить від температури й стрибкоподібно змінюється в межах фазових переходів, змінюються також стрибкоподібно (рис. 2.1).

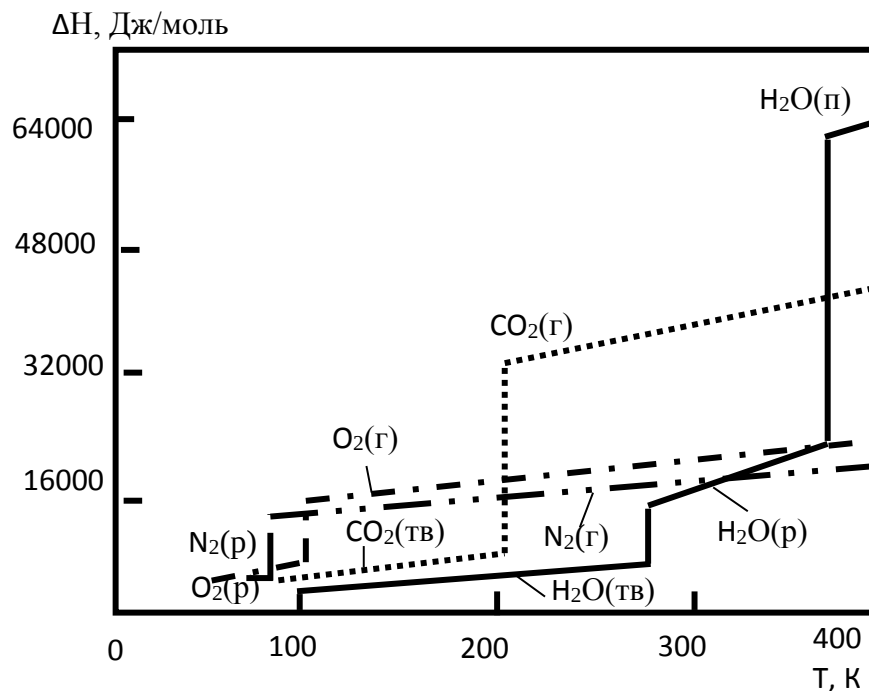


Рисунок 2.1 – Зміна ентальпії речовин залежно від температури

У загальному виді рівняння для розрахунків ентальпії реальних речовин, що мають один фазовий перехід у твердому стані, можна записати:

$$H_T = H_{298}^0 + \int_0^{T_{пер}} C_P^{(\alpha)} dT + H_{\alpha \leftrightarrow \beta} + \int_{T_{пер}}^{T_{пл}} C_P^{(\beta)} dT + H_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{вип}} C_P^{(р)} dT + H_{вип} + \int_{T_{вип}}^T C_P^{(г)} dT, \quad (2.15)$$

де $C_P^{(\alpha)}$ і $C_P^{(\beta)}$ – середні молярні ізобаричні теплоємності фаз α і β ;
 $C_P^{(р)}$, $C_P^{(г)}$ – середні молярні ізобаричні теплоємності рідини і газу;
 $T_{пер}$, $T_{пл}$, $T_{вип}$ – температури $\alpha \rightleftharpoons \beta$ переходу, плавлення і випаровування відповідно;

$H_{\alpha \rightleftharpoons \beta}$, $H_{пл}$, $H_{вип}$ – ентальпії $\alpha \rightleftharpoons \beta$ переходу, плавлення, випару для одного моля речовини (прихована теплота переходу). Для ідеальних газів ентальпія визначається за формулою

$$H = C_p (T_2 - T_1).$$

Зміну ентальпії системи при протіканні хімічної реакції в ній розраховують так: різниці стандартних ентальпій компонентів, що вступають у реакцію, приймаються зі знаком “–”, а кінцевих продуктів реакції – зі знаком “+”. Наприклад, у реакції



для кожної речовини маємо стандартну ентальпію: для речовини А – H_{298A}^0 , для речовини В – H_{298B}^0 , для речовини С – H_{298C}^0 , для речовини Д – H_{298D}^0 . Зміна ентальпії в результаті дорівнює

$$\Delta H = (H_{298C}^0 - H_{298D}^0) - (H_{298A}^0 - H_{298B}^0). \quad (2.16)$$

Розрахунок зміни ентальпії хімічної реакції, що протікає в умовах, які відрізняються від стандартних, виконується згідно з рівнянням (2.15) з урахуванням поглинання енергії, витраченої на зміну агрегатного й фазового стану.

З використанням рівнянь (2.4) і (2.8), а також об'єднаного закону газового стану, одержуємо:

$$Q_p = Q_v - \Delta nRT$$

або

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (2.17)$$

де R – універсальна газова стала ($R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$);

T – абсолютна температура, К;

Δn – зміна числа молей газоподібних продуктів реакції.

Якщо $\Delta n = 0$, то $\Delta nRT = 0$, а це значить, що $Q_p = Q_v$ або $\Delta H = \Delta U$.

Для реакцій, у яких немає газової фази, а зміна об'єму дуже незначна, маємо:

$$Q_p = Q_v.$$

2.5 Теплоємність речовин

2.5.1 Основні поняття

Під теплоємністю розуміється відношення збільшення внутрішньої енергії до збільшення температури, певне для конкретного процесу. Найчастіше збільшення внутрішньої енергії отримують шляхом нагрівання або охолодження тіл і виміру при цьому теплоти, яка поглинається (або віддається). Тому для теплоємності прийнятий такий вираз:

$$C = \frac{\Delta q}{\Delta T}.$$

Теплоємність, як і теплота, є функцією стану, коли корисна робота дорівнює нулю і тиск або об'єм постійні. Відповідно розрізняють два види теплоємності:

1) теплоємність при сталому тиску

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p; \quad (2.18)$$

2) теплоємність при сталому об'ємі

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (2.19)$$

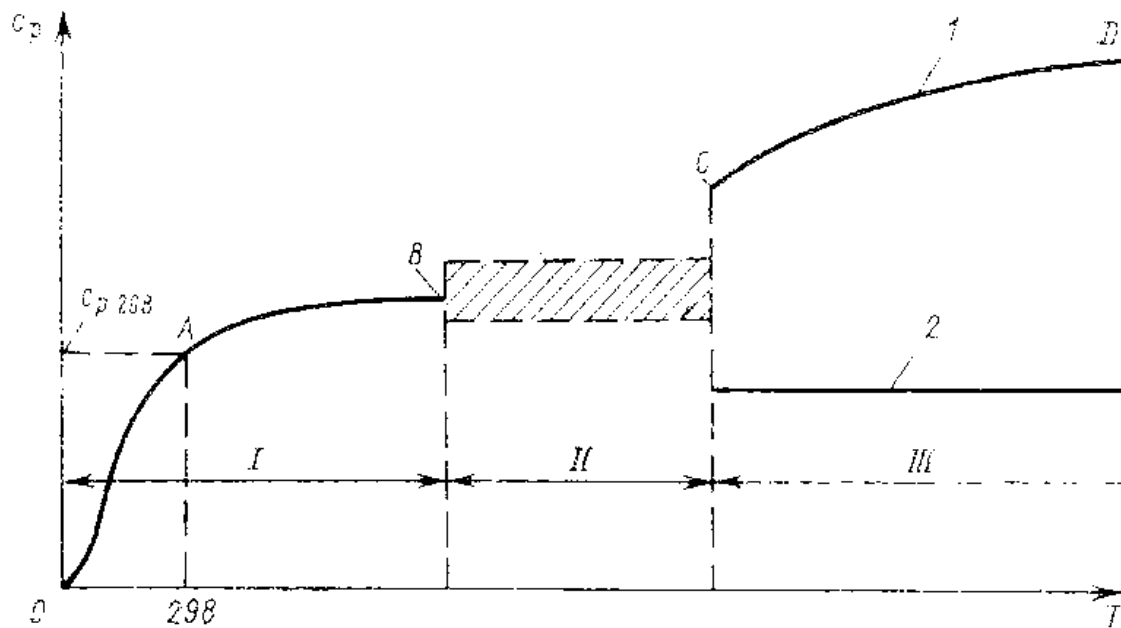
У термодинаміці використовуються мольні теплоємності, які розраховуються на масу речовини в 1 моль. У техніці використовуються питомі теплоємності, які розраховуються на масу 1 кг. Перехід від технічних одиниць виміру до термодинамічних визначається виразом

$$C_{pi} = C_i M_i \cdot 10^3,$$

де M – молекулярна маса речовини.

2.5.2 Теплоємність реальних речовин

Теплоємність – головна енергетична властивість речовини, яка залежить від її фазового стану та від температури. Узагальнена залежність теплоємності речовини від температури, її фазового стану при сталому тиску наведена на рисунку 2.2 [7], з якого виходить, що теплоємність різко зростає при нагріванні до 298 К; темп подальшого її збільшення незначний. Заштрихована частина являє собою згладжені піки в інтервалі температур, де при $T = \text{const}$ відбуваються фазові перетворення першого роду (стрибком змінюється густина внаслідок виділення прихованої теплоти перетворення).



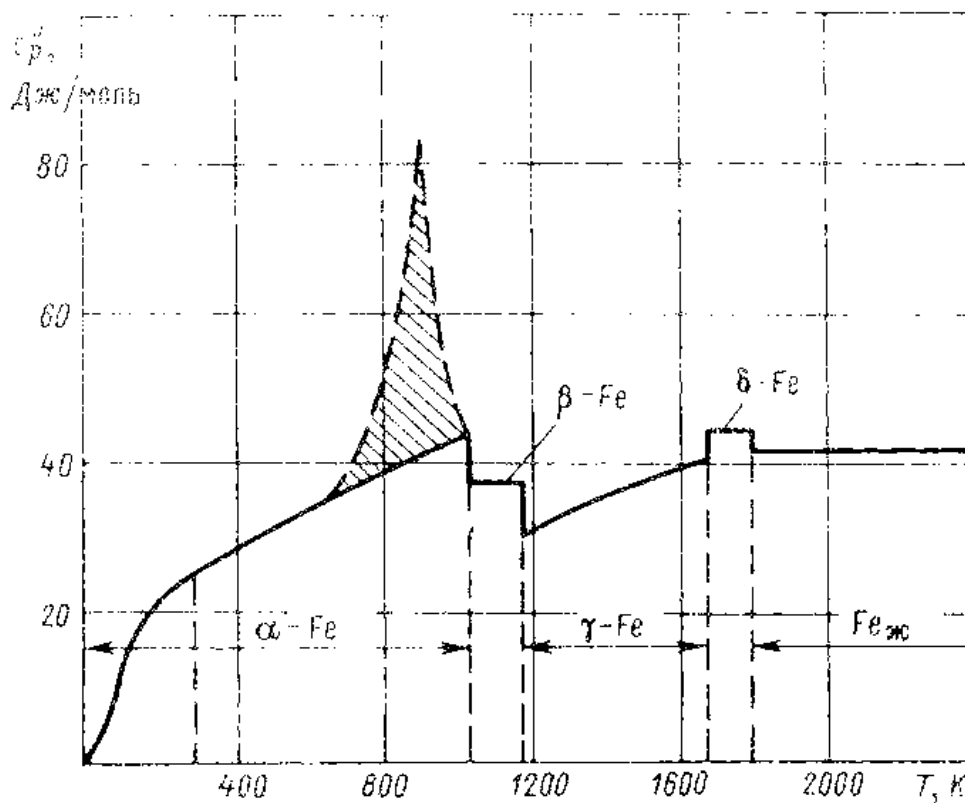
*I – інтервал температур для твердого стану; II – інтервал температур для рідкого стану; III – інтервал температур для газоподібного стану;
1 – багатоатомний газ; 2 – одноатомний газ*

Рисунок 2.2 – Залежність теплоємності речовини при сталому тиску від температури і від його фазового стану (узагальнена схема)

При фазових перетвореннях функціональний зв'язок теплоємності з температурою порушується, і теплоємність різко змінюється. При температурі фазового перетворення теплоємність згідно з залежністю (2.18) дорівнює нескінченності:

$$c_p = \left(\frac{\partial H_\phi}{\partial T_\phi} \right) = \frac{\Delta H_\phi}{0} = \infty.$$

До фазових перетворень другого роду відноситься магнітне перетворення (у точці Кюрі), наприклад, у заліза та нікелю (перетворення $\alpha \leftrightarrow \beta$). Теплоємність при цих перетвореннях має різку, але не кінцеву зміну, а саме перетворення відбувається в деякому інтервалі температур (рис. 2.3) [7]. Тепловий ефект і зміна питомої маси відсутні.



— — залежність, яка використовується в термодинамічних розрахунках;
 - - - - - зміна теплоємності при магнітному перетворенні заліза

Рисунок 2.3 – Залежність теплоємності заліза від температури

Стосовно до термодинамічних розрахунків залежність теплоємності від температури згладжують (на рис. 2.3 суцільна лінія) і перетворенню другого роду приписують приховану теплоту, значення якої пропорційно площі під кривою дійсної залежності (заштрихована площа).

Вплив фазових перетворень на теплоємність деяких металів ілюструється даними таблиць 2.1 і 2.2. Із таблиці 2.1 видно, що при плавленні в одних металах теплоємність зростає, в інших вона знижується. Тому теплоємності рідин на рисунку 2.2 показані у вигляді заштрихованої області.

Теплоємність C_p залежить від тиску. У довідниках емпіричні значення C_p даються для стандартного тиску, який дорівнює $1 \text{ атм.} = 1,013 \times 10^5 \text{ Па}$, тому символ теплоємності забезпечують верхнім індексом «0»: C_p^0 .

Таблиця 2.1 – Теплоємність при постійному тиску C_p^0 деяких металів при температурі плавлення, Дж/(моль К) [7]

Стан металу	Метал						
	Al	Cu	Zn	Fe	Cr	Mg	Ni
Твердий	32,3	29,5	29,4	44,0	45,8	32,0	39,2
Рідкий	29,3	31,4	31,4	41,9	38,5	33,9	38,5

Таблиця 2.2 – Теплоємність заліза і нікелю при температурах магнітного та алотропічних перетворень [7]

Метал	Залізо						Нікель	
Температура, К.	1 033		1 181		1 674		630	
Стан	α	β	β	γ	γ	δ	δ	β
Теплоємність *, Дж/(моль·К)	43,0	37,8	37,8	30,0	40,0	44,0	31,8	29,8
	(85)						(40)	
* У дужках позначена максимальна теплоємність при магнітному перетворенні								

Більшість твердих металів при температурі 298 К (25 °С) має приблизно однакову теплоємність: $C_{298}^0 = 26$ Дж/(моль·К). Ця закономірність зветься законом Дюлонга та Пті (на ім'я вчених, що встановили її).

Емпіричні залежності теплоємності твердих і газоподібних речовин на ділянках кривої AB і CD (рис. 2.2) прийнято описувати формулою

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (2.20)$$

Значення коефіцієнтів у цьому рівнянні наводяться в термодинамічних довідниках. Для рідких речовин залежність типу (2.20) у більшості випадків відсутня; для них теплоємність приймають незалежною від температури.

2.5.3 Зв'язок між теплоємностями C_p і C_v

Використовуючи вирази (2.18) і (2.19) і враховуючи, що $H = U + p_v$, можна визначити різницю між C_p і C_v :

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial(pv)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

Для ідеального газу, внутрішня енергія якого залежить тільки від температури (закон Джоуля): $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$ і $dp_v = RdT$.

Тому для ідеального газу виконується закон Майєра:

$$C_p - C_v = R. \quad (2.21)$$

Величина R у цьому виразі являє собою енергію, затрачувану на зміну власного об'єму 1 моля газу при нагріванні на 1 К. Для твердих і рідких тіл, стискаємість яких дуже мала, різниця $c_p - c_v$ не перевищує 10 % від R ; іноді нею нехтують.

2.5.4 Кінетична теорія теплоємності

Якщо підставити у вираз (2.19) рівняння внутрішньої енергії ідеального газу

$$U(T) = \alpha_{\text{пост}} \frac{1}{2} RT + \alpha_{\text{об}} \frac{1}{2} RT + \alpha_{\text{кол}} RT \quad (2.22)$$

отримаємо рівняння теплоємності ідеального газу:

$$c_v = \alpha_{\text{пост}} \frac{1}{2} R + \alpha_{\text{об}} \frac{1}{2} R + \alpha_{\text{кол}} R, \quad (2.23)$$

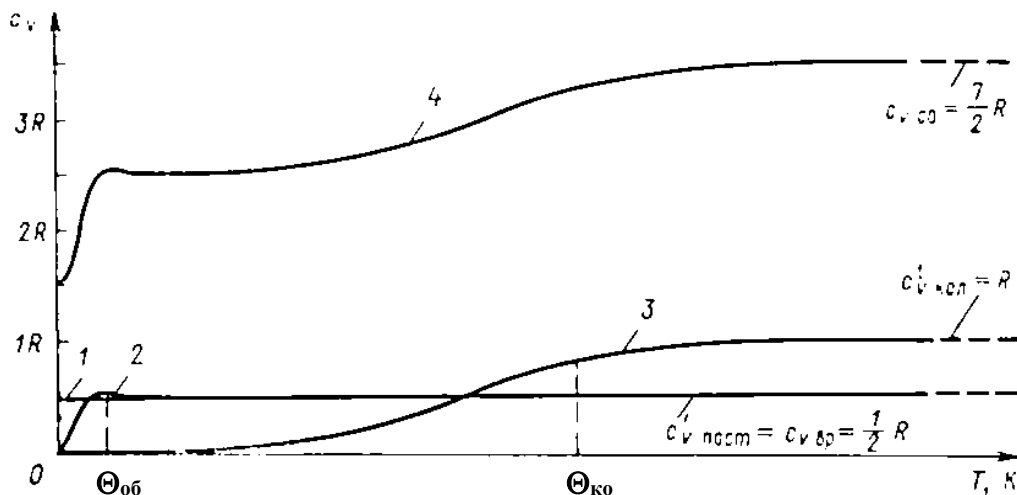
де $\alpha_{\text{пост}}$, $\alpha_{\text{об}}$, $\alpha_{\text{кол}}$ – число степенів вільності відповідно до поступального, обертального та коливального рухів.

З цього рівняння випливає, що згідно з кінетичною теорією теплоємність газу не залежить від температури.

2.5.5 Квантова теорія теплоємності

Кінетична теорія визначає внутрішню енергію газу в граничному стані – при температурі вище характеристичної. Тому теплоємності, розраховані за рівнянням (2.22), добре узгоджуються з досвідом при нормальній температурі для одноатомного газу і задовільно – для молекулярних газів, якщо не враховувати коливального руху атомів у молекулах (оскільки при нормальній температурі коливальні рухи практично не збуджуються). Розрахунки теплоємності молекулярних газів за кінетичною теорією сильно розходяться з досвідом, якщо коливальні рухи враховуються. При збільшенні температури поступово збуджуються коливальні рухи, і теплоємність газів зростає, і навпаки – теплоємність зменшується при зниженні температури, у результаті виродження оберտального та коливального рухів.

Залежність теплоємності реальних речовин від температури виражає квантова теорія. Схематично ця залежність для окремих форм руху часток газу і для двохатомної молекули наведена на рисунку 2.4.



- 1, 2, 3 – теплоємність на один степінь вільності поступального, оберտального та коливального рухів відповідно;
4 – теплоємність двохатомної молекули (типу молекули CO)

Рисунок 2.4 – Залежність теплоємності газу від температури за квантовою теорією (схема)

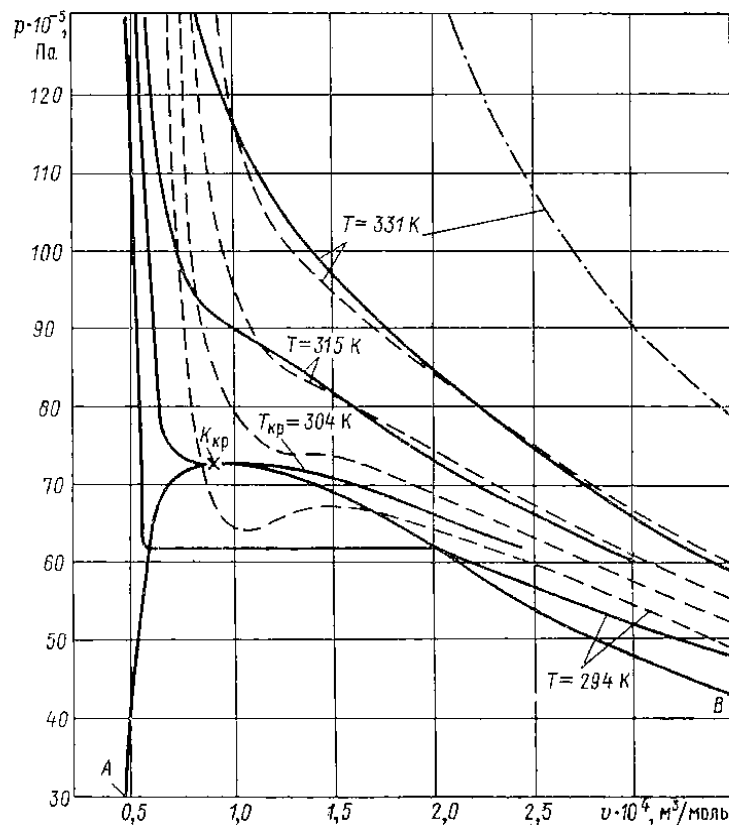
Теплоємність – емпірична величина. Для її визначення застосовуються прямі виміри (наприклад, калориметрирування нагрітих зразків) і експериментально-розрахункові методи з використанням формул статистичної фізики. Результати цих визначень наводяться в довідниках у вигляді формули (2.20), найбільш зручної для технічних розрахунків. Якщо ці формули є результатом обробки досвіду, то коефіцієнти в них для тієї самої речовини за даними різних авторів можуть не збігатися.

2.5.6 Властивості реальних газів

Критичний стан реальних газів

При великому тиску (малий мольний об'єм) і низькій температурі (мала кінетична енергія поступального руху часток) збільшується середній час «життя» зв'язків між частками, які виникають при їхньому зіткненні; середня кількість часток, які брали участь у поступальному русі, зменшується, і газ перестає додержуватися рівняння Клапейрона – Менделєєва.

На рисунку 2.5 [7] показане сімейство ізоTERM для 1 моля вуглекислого газу, типове для всіх реальних газів.



— — експериментальні дані; — — — — розрахунки за рівнянням Ван-Дер-Ваальса;
· — · — розрахунки за рівнянням Клапейрона – Менделєєва

Рисунок 2.5 – Ізотерми вуглекислого газу

Якщо температура газу нижче критичної $T_{кр}$, то при відповідному збільшенні тиску газ перетворюється на рідину (переважна більшість зіткнень утворює стійкий фізичний зв'язок). Однак при цьому спостерігається і руйнування зв'язків, тобто перехід молекул у газоподібну фазу. При стиску реального газу повному перетворенню його в рідину передують двофазний стан – рідкий і газоподібний (область, обмежена кривою $AK_{кр}B$ на рис. 2.5). У межах цієї області тиск визначається температурою і не залежить від

маси рідини. Лінія $AK_{кр}$ виражає мольні об'єми рідкої фази при різних тисках, лінія $BK_{кр}$ – мольні об'єми газоподібної фази.

Стан реального газу, що відповідає точці $K_{кр}$, називається *критичним*. Він характеризується критичною температурою $T_{кр}$, тиском $p_{кр}$ і об'ємом $V_{кр}$. Критичний стан деяких газів, які використовують у зварювальному виробництві, характеризується даними таблиці 2.3.

При температурі нижче критичної мольні об'єми рідкої і газової фаз не рівні, а фази розрізнені. При критичній температурі мольні об'єми обох фаз однакові. Тому при $T_{кр}$ і більш високій температурі фази нерозрізнені, і перехід від щільності, яка властива рідині, до щільності, яка властива газу, відбувається плавно.

Таблиця 2.3 – Термодинамічні сталі деяких реальних газів [7]

Газ	Критичні сталі			Сталі в рівнянні (2.24)		$C_{p,298}^0$, Дж/(моль·К)	$\Delta t_{298} \cdot 10^5$, К/Па
	$V_{кр} \cdot 10^6$, м ³ /моль	$T_{кр}$, К	$p_{кр} \cdot 10^{-5}$, Па	$a \cdot 10^{-5}$, Па·м ³ /моль	$b \cdot 10^5$, м ³ /моль		
Ar	75,2	150,95	48	0,1386	3,27	20,79	0,391
He	57,8	5,25	2,26	0,00355	2,41	20,79	-0,102
H ₂	65,0	33,25	12,8	0,0252	2,7	28,83	-0,0217
N ₂	90,1	126,25	33,54	0,1385	3,91	29,1	0,255
O ₂	78,0	154,75	49,7	0,158	3,24	29,36	0,324
CO ₂	94,0	304,15	72,9	0,37	4,38	37,13	0,700
C ₃ H ₈ (пропан)	200	369,9	42	0,95	9,18	73,57	0,925
C ₄ H ₁₀ (н-бутан)	255	425	36	1,47	12,27	97,78	0,728
C ₄ H ₁₀ (ізобутан)	263	409	36	1,355	11,78	96,82	0,672

Для зварювального виробництва великий інтерес викликають властивості вуглекислого газу. Його критична температура становить 31 °С. При більш низькій температурі вуглекислий газ, що транспортується в балонах і в інших ємностях під тиском, утримується в них у двофазному стані «рідина-газ». Тиск у ємності при цьому не залежить від маси рідкого вуглекислого газу. Якщо температура ємності перевищить 31 °С, уся вуглекислота буде перебувати в газоподібному стані і тиск у ємності буде залежати від температури і від маси газу. Тому переповнення балона рідким вуглекислим газом, безпечно при заповненні, може призвести при нагріванні вище $T_{кр}$ до перевищення припустимого для даної ємності тиску і до вибуху.

Використовуючи дані рис. 2.5, можна визначити масу рідини вуглекислого газу, при якій тиск у балоні при температурі $T_{кр}$ не перевищить такий, що допускається. Наприклад, для балона ємністю 40 л ($V_{\delta} = 0,04 \text{ м}^3$) тиск, який допускається дорівнює $120 \cdot 10^5 \text{ Па}$. При температурі $42 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (315 K) цьому тиску відповідає мольний об'єм $V = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{моль}$. Молекулярна маса вуглекислого газу $M = 0,044 \text{ кг/моль}$. Маса газу складе

$$m = \frac{V_{\delta}}{v} M_{CO_2} = \frac{0,04}{0,6 \cdot 10^{-4}} \cdot 0,044 = 28 \text{ кг}.$$

Щоб не створювалося небезпечних станів, кількість вуглекислого газу при заправленні балонів обмежують масою 25 кг.

Рівняння стану реального газу.

В основі рівнянь стану реальних газів лежать теоретичні уявлення про будову газів і дані експерименту. Існує велика кількість рівнянь (понад 150). Перше і найбільш наочне рівняння було запропоновано Ван-Дер-Ваальсом (1871 р.). За І. Д. Ван-Дер-Ваальсом, взаємне притягання часток призводить до того, що, крім зовнішнього тиску, вимірюваного в досліді, газ випробовує додатковий внутрішній тиск, який дорівнює a / V^2 . Взаємне відштовхування часток при сильному зближенні призводить до того, що об'єм, наданий газу, стає менше вимірюваного в досліді на величину b , яку можна витлумачувати як власний об'єм молекул. Вносячи ці виправлення в рівняння ідеального газу, І. Д. Ван-Дер-Ваальс одержав рівняння для реального газу:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (2.24)$$

Постійні a і b розраховуються за експериментальними даними за формулами [7]:

$$a = \frac{27R^2T_{кр}}{64p_{кр}}; \quad b = \frac{RT_{кр}}{8p_{кр}}.$$

Їхні значення для ряду газів наведені в таблиці 2.3.

На рисунку 2.5 штриховою лінією показані результати розрахунків за рівнянням Ван-Дер-Ваальса ізотерм вуглекислого газу. Збіжність із експериментальними даними задовільна в області докритичних мольних об'ємів (перевищуючих приблизно $1,5 V_{кр}$).

Дросельний ефект

Так називається зміна температури газу при різкому (адіабатичному) зниженні його тиску (при дроселюванні): випуск газу з балона в атмосферу, редукування. Явище пов'язане зі зміною енергії міжмолекулярної взаємодії і зустрічається в реальних сильно стиснених газах (відкрите Джоулем і Томсоном (1852–1862 роки)).

Збільшення температури газу, визване його дроселюванням – так званий *інтегральний дросельний ефект*, визначається за формулою, одержуваною з використанням рівняння Ван-Дер-Ваальса (2.24):

$$\Delta T = \Delta p \cdot \Delta t_T, \quad (2.25)$$

де $\Delta p = p_1 - p_2$ – перепад тиску газу при дроселюванні,

$\Delta t_T = \delta T / \delta p$ – диференціальний дросельний ефект.

Диференціальний дросельний ефект визначається за експериментальними даними за допомогою рівняння [7]

$$\Delta t_T \approx \frac{2a/(RT) - b}{c_p}. \quad (2.26)$$

Його значення для ряду газів наведені в таблиці 2.3. Якщо $\Delta t_T > 0$, диференціальний дросельний ефект називається позитивним: при розширенні газу відбувається його охолодження. Якщо $\Delta t_T < 0$, диференціальний дросельний ефект негативний: розширення газу призводить до нагрівання. Знак збільшення Δt_T залежить від природи газу і від температури, при якій проводиться дроселювання.

Температура, при якій змінюється знак диференціального дросельного ефекту, називається *температурою (точкою) інверсії*. У кисню, азоту, аргону, вуглекислого газу температура інверсії вище нормальної (298 К), і при дроселюванні у звичайних умовах вони охолоджуються. У водню, гелію температура інверсії становить 193 і 23,6 К. При дроселюванні у звичайних умовах вони нагріваються.

Дросельний ефект відіграє важливу роль у техніці низьких температур і зжиження газів. Ефект охолодження підсилюється, якщо розширення проводиться адіабатно і з одночасним виконанням газом корисної роботи. Дросельний ефект завжди супроводжує процес відбору газів з балонів. При відборі вологого кисню і вуглекислого газу, унаслідок охолодження в редукторі, конденсується і замерзає волога (якщо температура стає нижче 0° С, відбувається «замерзання редуктора»). Для запобігання замерзання, перед редуктором встановлюються підігрівачі.

Приклад 1 [7]. Визначити тиск і температуру кисню в балоні після 5 хв. витрати його з інтенсивністю $Q = 40 \text{ м}^3/\text{год}$. Початковий тиск $p_1 = 15 \times 10^6 \text{ Па}$, температура дорівнює +25° С ($T_1 = 298 \text{ К}$), об'єм балона $V_0 = 40 \text{ л}$.

Розв'язання: обсяг газу, випущеного з балона за час τ , при атмосферному тиску, який дорівнює $p_0 = 1,013 \times 10^5 \text{ Па}$, виражається $V^0 = Q\tau$. Зменшення тиску в балоні Δp , в припущенні, що температура залишається рівною +25 С, визначиться за допомогою закону Бойля $p^0 V^0 = \Delta p V_0$:

$$\Delta p = \frac{Q\tau}{V_0} p^0 = \frac{40 \cdot 5}{60 \cdot 0,04} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 8,4 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Насправді ж, температура газу в балоні через його витрачання безперервно знижується і, при зазначених умовах буде нижче первісної на 23 К, тобто становитиме 275 К. Тому диференціальний дросельний ефект Δt буде змінним. Для розрахунку зниження температури газу в балоні, знайдемо середнє його значення, для інтервалу температури 298...275 К. Диференціальний дросельний ефект при температурі 298 К, за даними таблиці 2.3, $\Delta t_{298} = 0,324 \times 10^{-5}$ К/Па. При температурі 275 К, згідно з розрахунком за рівнянням (2.26) і даними таблиці 2.3, $\Delta t_{298} = 0,362 \times 10^{-5}$ К/Па. Зниження температури газу в балоні, що розраховуються за рівнянням (2.25), дорівнює:

$$\Delta T = \Delta p \Delta t = 8,4 \times 10^6 \times 0,343 \times 10^{-5} = 30 \text{ К},$$

а температура газу в балоні – $T_2 = 298 - 30 = 268 \text{ К}$.

Розрахунок дав більше зниження температури, ніж експеримент, що і відомо, тому що в ньому не враховано нагрівання газу стінками балона, що охолоджуються.

Тиск газу в балоні з урахуванням дійсної його температури визначимо за допомогою рівняння Клапейрона – Менделєєва:

$$p_2 = (p_1 - \Delta p) \frac{T_2}{T_1} = (15 - 8,4) \cdot \frac{268}{298} \times 10^6 = 5,9 \times 10^6 \text{ Па}.$$

Приклад 2. Визначити температуру, яку здобуває газ при його редукуванні з тиску, під яким він перебував у балоні, до тиску 1×10^6 Па в перший момент і через 5 хв. після його витрати. Початкові умови ті ж.

Розв'язання. У перший момент витрати газу зниження тиску $\Delta p = (15 - 1) = 14 \times 10^6$ Па і падіння його температури в редукторі в порівнянні з первісною 298 К становить:

$$\Delta T = \Delta p \Delta t_{298} = 14 \times 10^6 \cdot 0,324 \times 10^{-5} = 45 \text{ К}.$$

Через 5 хв. тиск газу в балоні такий самий, як знайдено в прикладі 1, а зниження тиску дорівнює $\Delta p = (5,9 - 1) \times 10^6 = 4,9 \times 10^6$ Па.

Температура газу в балоні, як було знайдено в прикладі 1, дорівнює 268 К. Для цієї температури розрахунок за рівнянням (2.26) і даними таблиці 2.3 дає диференціальний дросельний ефект $\Delta t_{268} = 0,374 \times 10^{-5}$ К/Па. Тоді зниження температури газу за рівнянням (2.25) становить:

$$\Delta T = \Delta p \Delta t_{298} = 4,9 \times 10^6 \cdot 0,374 \times 10^{-5} = 18,5 \text{ К}.$$

Температура газу в редукторі після редукування $T = 268 - 18,5 = 249,5 \text{ К}$, тобто нижче первісної температури на 48,5 К. Експеримент

дає це зниження як 30 К. Різниця між розрахунковим і дослідним значеннями зниження температури насамперед пов'язане з підведенням теплоти до газу теплопровідними деталями редуктора, які охолоджуються.

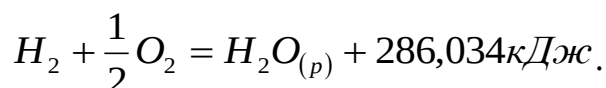
2.6 Закони Кірхгофа і Гесса. Розрахунки теплового ефекту реакцій

У зварювальних процесах речовини взаємодіють одна з іншою, утворюючи більш складні молекули. Залежно від зовнішніх умов (температури і тиску) можуть протікати і зворотні процеси, тобто розпад складних молекул на прості. Оскільки в більшості складних процесів $p = \text{const}$, то основним фактором, що визначає напрямок реакції, є температура. Утворення або розрив хімічних зв'язків супроводжується поглинанням або виділенням теплоти, що проявляється при зміні ентальпії реакції.

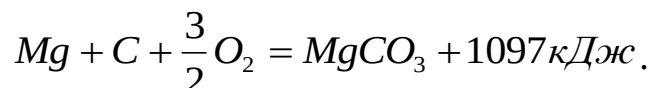
Теплота, що виділяється або поглинається в результаті хімічної реакції, називається **тепловим ефектом реакції** – Q .

Тепловий ефект хімічної реакції розраховується на один моль речовини, що утворилася. Необхідно розрізняти теплові ефекти реакцій Q_v і Q_p , отримані в ізохоричних і ізобаричних умовах відповідно. У першому випадку виділяється тільки теплота, а в іншому випадку, крім виділення теплоти, може виконуватися й робота, при зміні об'єму системи в результаті перегрупування молекул у період протікання хімічної реакції. У термодинаміці теплота, придбана системою в процесі реакції, вважається позитивною, і навпаки.

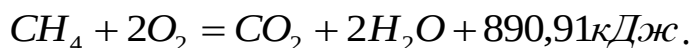
Хімічне рівняння, у якому наведена відповідна величина теплового ефекту, називається **термохімічним рівнянням**. Наприклад:



Теплові ефекти називають відповідно до типу реакції. Так, тепловий ефект хімічної реакції утворення одного моля складної речовини з відповідних простих речовин називається **теплотою утворення** речовин:



Теплотою згорання називається кількість теплоти, що виділяється при повному окисненні одного моля речовини до вищих оксидів елементів, що входять до складу сполуки. Наприклад



Теплотою фазового переходу називається теплота, яку необхідно ввести в систему або вивести з неї при рівноважному ізотермічному переході речовини з однієї фази в іншу. Окремими видами теплоти фазового переходу є: теплота плавлення, теплота твердіння, теплота пароутворення, теплота конденсації, теплота сублімації, теплота поліморфного переходу.

Теплотою розчинення називається кількість теплоти, що поглинається при розчиненні одного моля кристаллогідрату солі у великій кількості розчинника, коли подальше розведення розчину вже не впливає на величину теплового ефекту.

Теплотою гідратації називають кількість теплоти, яка виділяється при гідратації одного моля безводної солі.

Теплотворністю, або теплотою згорання палива, називається кількість теплоти, яка виділяється при повному згоранні одного кілограма палива.

Представимо рівняння довільної хімічної реакції у вигляді

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_3 A_3 + \dots = b_1 B_1 + b_2 B_2 + b_3 B_3 + \dots, \quad (2.27)$$

де $A_1, A_2, A_3 \dots$ – речовини, що вступають у реакцію (вихідні);

$B_1, B_2, B_3 \dots$ – речовини, що утворилися в процесі реакції (продукти реакції);

$a_1, a_2, a_3 \dots, b_1, b_2, b_3 \dots$ – відповідні стехіометричні коефіцієнти.

Кожний з учасників цієї реакції характеризується своєю ентальпією, позначеною як $H_{A1}, H_{A2}, H_{A3}, \dots; H_{B1}, H_{B2}, H_{B3}, \dots$. Значення ентальпій для стандартних умов і їх залежності від температури (теплоємності, теплоти перетворення) можна знайти в термодинамічних довідниках. Із урахуванням цього ентальпію системи в початкових умовах можна визначити з рівняння

$$H_A = a_1 H_{A1} + a_2 H_{A2} + a_3 H_{A3} + \dots.$$

Аналогічно визначається ентальпія для продуктів реакції:

$$H_B = b_1 H_{B1} + b_2 H_{B2} + b_3 H_{B3} + \dots.$$

Ентальпія є функцією двох параметрів: температури і тиску. Збільшення ентальпії, обумовлене їхньою зміною, виражає повний диференціал функції:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_T dT. \quad (2.28)$$

Вплив тиску на значення ентальпії речовин, а значить і на тепловий ефект реакції, визначається частинною похідною $(\partial H/\partial p)_T$. Її значення для ідеальних газів дорівнює нулю, а для конденсованих речовин, через малу їхню стисливість, дуже незначне. Тому впливом тиску на тепловий ефект фізико-хімічних реакцій у металургійній практиці зневажають [7].

Вплив температури на тепловий ефект реакції визначається за допомогою частинної похідної $(\partial H/\partial p)_p$ – так званого температурного коефіцієнта. Записуючи температурний коефіцієнт для кінцевого збільшення ентальпії і замінюючи його значення за рівнянням

$$\Delta H = \sum (n_i H_i)_{\text{кін}} - \sum (n_i H_i)_{\text{вих}}$$

одержуємо:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \sum_i \left(n_i \frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_{\text{кін}} - \sum_i \left(n_i \frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_{\text{вих}}. \quad (2.29)$$

Однак $(\partial H/\partial T)_p = C_p$. Тому вираз (2.29) можна записати в такій формі:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p, \quad (2.30)$$

де

$$\Delta c_p = \sum_i (n_i c_{pi})_{\text{кін}} - \sum_i (n_i c_{pi})_{\text{вих}}. \quad (2.31)$$

Вираз (2.30) зветься законом Кірхгофа. У ньому стверджується, що температурний коефіцієнт теплового ефекту дорівнює збільшенню теплоємності системи при її переході від початкового стану до кінцевого.

Із закону Кірхгофа (2.30) випливає, що

$$d\Delta H = \Delta c_p dT. \quad (2.32)$$

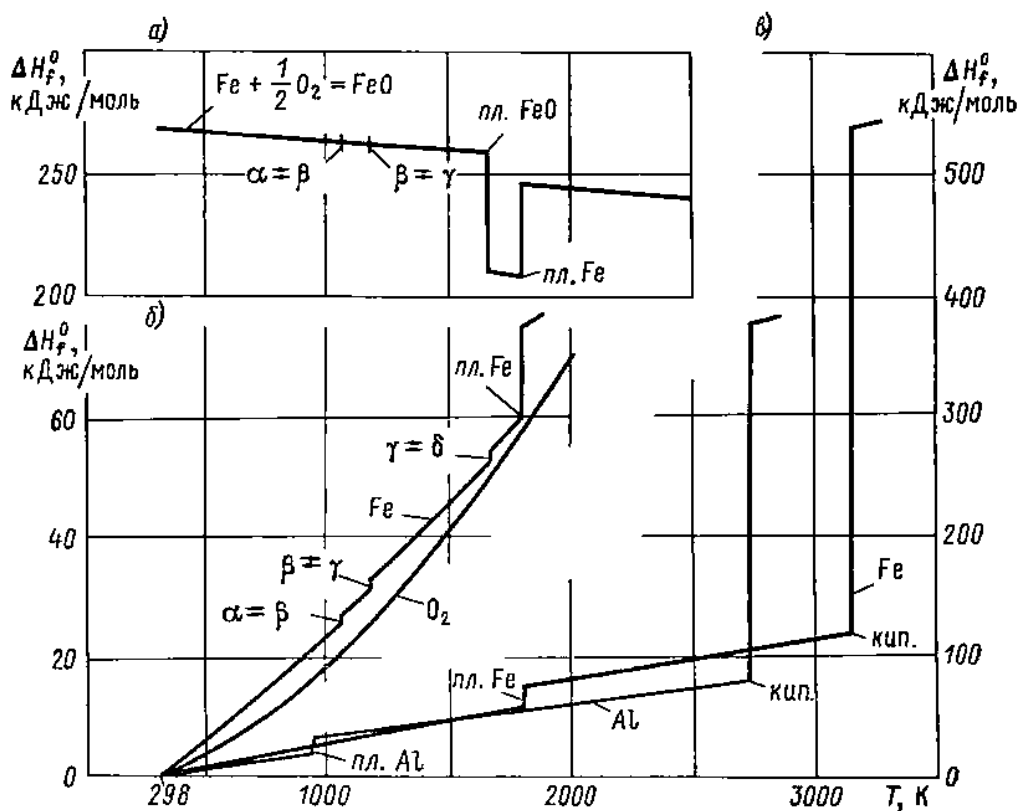
Інтегрування цього виразу в межах від температури, для якої тепловий ефект відомий, до заданої температури дає рівняння Кірхгофа. Інтегрування ведеться в температурних інтервалах при незмінному фазовому стані кожної з речовин, яка брала участь у процесі, тобто в інтервалах, у межах яких функція $C_p = \psi(T)$ безперервна. Після кожного температурного інтервалу до отриманого значення теплового ефекту додається схована теплота фазового перетворення. Стосовно до розрахунків, зроблених з використанням табличних значень ентальпії утворення для температури 298 К, рівняння Кірхгофа має вигляд

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\phi 1}} \Delta c_{p1}^0 dT + \Delta H_{\phi 1}^0 + \int_{T_{\phi 1}}^{T_{\phi 2}} \Delta c_{p2}^0 dT + \Delta H_{\phi 2}^0 + \int_{T_{\phi 2}}^T \Delta c_{p3}^0 dT. \quad (2.33)$$

Рівняння дозволяє визначити тепловий ефект будь-якої реакції при заданій температурі T , у тому числі і ентальпію утворення складної речовини. При визначенні ентальпії утворення «елементів» при температурі, відмінній від температури 298 К, розглядається процес, що полягає в зміні температури «елемента». Розрахункове рівняння виходить із рівняння (2.33) заміною в ньому ΔC_p^0 на C_p^0 і підстановкою в нього значення ентальпії утворення «елемента» при температурі 298 К $\Delta H_{f,298}^0 = 0$:

$$\Delta H_{fT}^0 = \Delta H_{f,298}^0 + \int_{298}^{T_{\phi 1}} \Delta C_{p1}^0 dT + \Delta H_{\phi 1}^0 + \int_{T_{\phi 1}}^{T_{\phi 2}} \Delta C_{p2}^0 dT + \Delta H_{\phi 2}^0 + \int_{T_{\phi 2}}^T \Delta C_p^0 dT. \quad (2.34)$$

На рисунку 2.6 [7] показані залежності ентальпії утворення «елементів» від температури – кисню, алюмінію та заліза, розрахованої за рівнянням (2.34) і для оксиду заліза FeO, визначеної за рівнянням (2.33).



а – складної речовини FeO; б – елементів Fe і O₂; в – елементів Al і Fe

Рисунок 2.6 – Залежність ентальпії утворення від температури

Ентальпія речовини містить у собі, крім витрат енергії на нагрівання і фазові перетворення, теплові ефекти хімічних і фізичних реакцій (дисоціація,

іонізація, рекомбінація), якщо вони відбуваються. У загальному випадку розрахунки ентальпії речовини являє собою складне завдання, тому що вимагає обліку його сполуки, що безупинно змінюється при нагріванні.

У якості речовини може розглядатися, як чиста речовина, так і суміш речовин або розчин. Наприклад, обчислюють ентальпію нагрітого повітря, термічно дисоційованого й іонізованого газу і т. п. [7].

Ентальпія чистої речовини, не дисоціюючої при нагріванні до заданої температури (найпростіший випадок), розраховується за рівнянням Кірхгофа (2.34).

Питома теплоємність (або просто **теплоємність**) називається енергія, затрачувана на нагрівання речовини до заданої температури, віднесена до маси в 1 кг.

Теплоємність чистої речовини дорівнює ентальпії речовини, розділеної на його атомну або молекулярну масу:

$$(Q_T) = \frac{(\Delta H_{fT}^0)_i}{A_i}, \quad (2.35)$$

$$Q_T = \sum_i \left[\frac{(\Delta H_{fT}^0)_i}{A_i} g_i \right]. \quad (2.36)$$

Теплоємність неідеального розчину буде відрізнятися від обчисленого за рівнянням (2.36) на величину теплового ефекту при розчиненні вихідних речовин і утворенні розчину заданої концентрації (так званий інтегральний тепловий ефект розчинення). Експериментальні дані теплових ефектів розчинення металів обмежені і переважно наводяться для бінарних розчинів [7].

Теплові ефекти ізобаричних процесів визначаються зміною ентальпії системи при переході від речовин А до речовин В:

$$Q_p = H_B - H_A. \quad (2.37)$$

Тепловий ефект ізохоричного процесу визначається зміною внутрішньої енергії системи:

$$Q_V = U_B - U_A. \quad (2.38)$$

Якщо процес протікає при стандартних умовах, то різниці ентальпій згідно з рівнянням (2.14) мають нуль угорі її позначення – H_{298A}^0 , H_{298B}^0 , а якщо при інших умовах, то – H_{TA} і H_{TB} відповідно.

Залежність приросту ентальпії реакції від температури можна знайти з відомих залежностей (2.13) і (2.15):

$$\Delta H_{TA1} = H_{298A1}^0 + \int_{298}^T C_{pA1} dT. \quad (2.39)$$

Якщо в рівняння (2.38) замість U_B і U_A ввести значення ΔH_{TA1} і ΔH_{TB1} відповідно до рівняння (2.14), то одержимо:

$$Q_P = \Delta H_{T(A \leftrightarrow B)} = \Delta H^0_{(A \leftrightarrow B)} + \int_{298}^T ((\epsilon_1 C_{PB1} + \epsilon_2 C_{PB2} + \epsilon_3 C_{PB3} + \dots) - (a_1 C_{PA1} + a_2 C_{PA2} + a_3 C_{PA3} + \dots)) dT. \quad (2.40)$$

Залежність (2.40) є інтерпретацією рівняння Кирхгофа. Вона показує, що температурний коефіцієнт теплового ефекту реакції дорівнює алгебраїчній сумі теплоємностей речовин, що брали участь у реакції. При цьому зміна, наприклад, ізобарної теплоємності системи дорівнює різниці між сумою ізобаричних теплоємностей кінцевих речовин і сумою ізобаричних теплоємностей вихідних речовин:

$$\Delta C_P = (\epsilon_1 C_{PB1} + \epsilon_2 C_{PB2} + \epsilon_3 C_{PB3} + \dots) - (a_1 C_{PA1} + a_2 C_{PA2} + a_3 C_{PA3} + \dots) = \sum (m_i C_{PB_i} - n_i C_{PA_i}) dT, \quad (2.41)$$

де m_i – стехіометричні коефіцієнти продуктів реакції;

n_i – стехіометричні коефіцієнти вихідних речовин.

Очевидно, що значення Q_P і Q_V не зміняться, якщо система від речовин А до речовин В перейде через які-небудь проміжні речовини С (рис. 2.7).

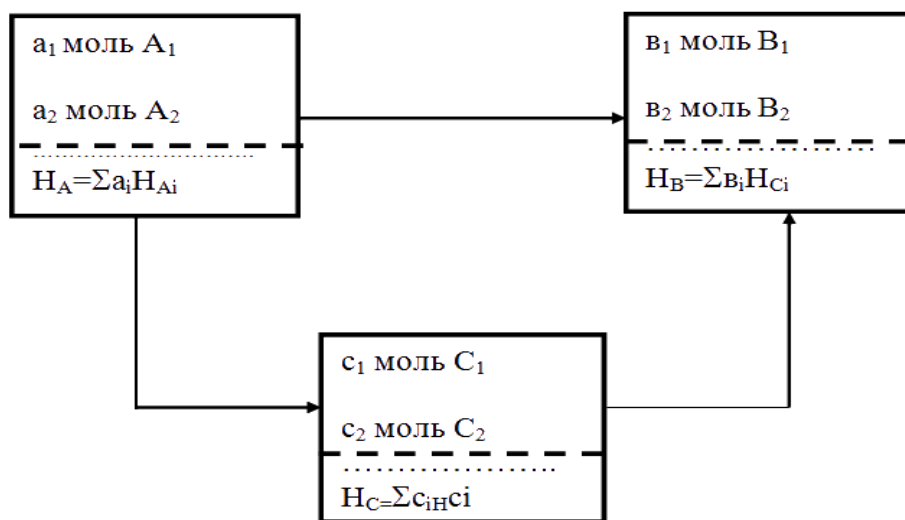


Рисунок 2.7 – Схема розрахунків теплових ефектів двох напрямків реакцій

Зі схеми бачимо, що

$$Q_{PA \rightarrow C} + Q_{PC \rightarrow B} = (H_C - H_A) + (H_B - H_C) = H_B - H_A = Q_{PA \rightarrow B}. \quad (2.42)$$

Згідно з рівнянням (2.42) маємо:

$$Q_{PA \rightarrow C} + Q_{PC \rightarrow B} = Q_{PA \rightarrow B}. \quad (2.43)$$

Якщо в рівняння (2.42) замість ентальпій підставити значення внутрішньої енергії, то одержимо зміну теплового ефекту в ізохоричному процесі:

$$Q_{VA \rightarrow C} + Q_{VC \rightarrow B} = Q_{VA \rightarrow B}. \quad (2.44)$$

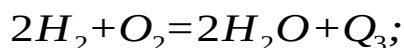
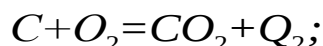
Рівняння (2.43) і (2.44) відображають один з найважливіших термодинамічних законів – **закон Гесса**, який у сучасному виді формулюється так: **сумарний тепловий ефект ряду послідовних реакцій дорівнює сумарному тепловому ефекту другого ряду послідовних реакцій з тими ж вихідними речовинами і кінцевими продуктами реакції**.

Із цього закону випливають два наслідки:

1. Якщо кілька рядів реакції з різних початкових умов приводять до того ж самого кінцевого стану, то різниця їх сумарних теплових ефектів дорівнює тепловому ефекту переходу з одного вихідного стану в інше.

2. Якщо здійснюється кілька рядів реакцій, які з одного вихідного стану приводять систему до різних кінцевих продуктів, то різниця їх сумарних теплових ефектів дорівнює тепловому ефекту переходу системи з одного кінцевого продукту в інший відповідно.

Наприклад, якщо відома теплота згорання метану, теплота горіння вуглецю і водню, то можна розрахувати теплоту утворення метану на основі закону Гесса:



$$Q = Q_3 + Q_2 - Q_1,$$

де Q – тепловий ефект утворення CH_4 .

Реакція (2.27) можлива, якщо одночасно взаємодіють кілька атомів, як ліворуч, так і праворуч. При зварюванні найчастіше відбуваються процеси, у яких взаємодіють по два атоми.

Приклад 1 [7]. Розрахувати тепловий ефект дисоціації карбонату кальцію $CaCO_3$ в інтервалі температур 298...1 500 К у стандартних станах (для діючих в реакції речовин).

Розв'язання. Використовуючи формулу (2.31) і дані термодинамічних довідників, визначаємо збільшення теплоємності системи для реакції



$$\Delta C_p^0 = C_{pCO_2}^0 + C_{pCaCO_3}^0 = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^{-5}T^{-2} + 49,63 + \\ + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 6,95 \cdot 10^{-5}T^{-2} - 104,5 + 21,92 \cdot 10^{-3}T + 25,94 \cdot 10^{-5}T^{-2} = \\ = -10,73 - 8,36 \cdot 10^{-3}T + 10,46 \cdot 10^{-5}T^{-2} \text{ Дж/К}.$$

Підстановка в рівняння Кірхгофа (2.33) значення ΔC_p^0 і значення $\Delta H_{298}^0 = 177\,400$ Дж, яке знайдене використовуючи термодинамічні довідники, дає

$$\Delta H_T^0 = 177400 + \int_{298}^T (-10,73 - 8,63 \cdot 10^{-3}T + 10,46 \cdot 10^{-5}T^{-2})dT = \\ = 177400 - 10,73(T - 298) - 4,18 \cdot 10^{-3}T(T^2 - 298^2) - 10,46 \cdot 10^5(1/T - 1/298).$$

Приводимо результати розрахунків по цьому рівнянню в табл. 2.4:

Таблиця 2.4 – Результати розрахунків

Т, К	298	500	900	1 100	1 500
ΔH_T^0 , Дж	177 400	176 000	170 400	165 600	158 300

З отриманих даних бачимо, що тепловий ефект порівняно слабо змінюється при зміні температури. Це характерно і для інших реакцій, у яких при зміні температури, речовини не відбувається алотропних перетворень. Тепловий ефект змінюється різко, якщо будь-яка із речовин при підвищенні температури плавиться і особливо якщо вона випаровується.

Приклад 2. Розрахувати тепломісткість рідкої латуні Л62 при температурі 1 150 К. Латунь даної марки містить цинку $g_{Zn} = 0,38$ і міді $g_{Cu} = 0,62$. Атомні маси цинку й міді відповідно рівні: 65 г/моль і 64 г/моль.

Розв'язання. Насамперед, потрібно розрахувати ентальпію утворення при заданій температурі чистого цинку та чистої міді. Використовуючи рівняння Кірхгофа (2.34) і дані термодинамічних довідників, для цинку знаходимо:

$$\Delta H_{f1150K}^0 = \int_{298}^{693} (22,4 + 10 \cdot 10^{-3}T)dT + 7350 + \int_{693}^{1150} 31,4dT = 22,4(693 - 298) + \\ + 5 \cdot 10^{-3}(693^2 - 298^2) + 7400 + 1,4(1150 - 693) = 31000 \text{ Дж/моль}.$$

Ентальпія утворення міді розраховується аналогічно. Однак при заданій температурі мідь знаходиться у твердому стані, але в сплаві із цинком вона перебуває в рідкому стані, тому ентальпія утворення буде містити в собі сховану теплоту плавлення. По рівнянню (2.34) будемо мати

$$\Delta H_{f1150K}^0 = \int_{298}^{1150} (22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3}T)dT + 13150 = 35770 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Тепломісткість латуні Л62, згідно з формулою (2.36), становить:

$$Q_{1150\text{K}} = \frac{31000}{65} \cdot 0.38 + \frac{35770}{64} \cdot 0.62 = 515 \frac{\text{Дж}}{\text{г}}.$$

Інтегральний тепловий ефект при утворенні латуні Л62 становить 76 Дж/г. Отже, тепломісткість латуні в дійсності буде дорівнювати

$$515 - 76 = 439 \frac{\text{Дж}}{\text{г}}.$$

З наведеного розрахунків, а також і з рисунка 2.6 бачимо, що підвищення температури значно збільшує ентальпію утворення елементів і тепломісткість речовин.

2.7 Другий закон термодинаміки. Ентропія

Перший закон термодинаміки не стосується характеру, можливостей і напрямку тих процесів, при яких можуть або будуть проходити ті або інші перетворення енергії. Другий же закон визначає, насамперед, які із процесів у розглянутій системі, при заданих температурі, тиску, концентрації й ін. можуть протікати самодовільно (тобто без витрати роботи ззовні), яка кількість роботи може бути отримана при цьому і яка межа самодовільного протікання процесів, тобто який стан рівноваги в даних умовах. Згідно із цим законом можна знайти умови впливу на зовнішнє середовище, щоб процес міг протікати в необхідному напрямку, необхідною мірою і скільки для цього потрібно виконати роботи над системою.

Існує два методи визначення можливостей і напрямку самодовільного протікання процесів.

Перший метод виходить із впливу стану зовнішніх умов (наприклад, тиску газу, температури тіла, потенціалу електричного заряду й ін.), які розглядаються як фактор інтенсивності. Цей фактор не залежить від кількості речовини, об'єму газу, кількості електрики і зветься фактором ємності. Згідно із цим методом можливість, напрямок і межа самодовільного протікання процесу передачі енергії або речовини від однієї частини системи до іншої залежать тільки від співвідношення факторів інтенсивності, тобто самодовільне протікання процесів взаємодії між різними частинами системи можливо тільки в напрямку збільшення фактора інтенсивності для всіх частин системи: досягнення однакового значення цього фактора є межею самодовільного протікання процесу в даних умовах, і, отже, умовою рівноваги.

Цей метод неможливо застосувати для однорідних систем або для процесів, які не виникають завдяки неоднаковим властивостям частин системи.

Інший метод є більш загальним і тому використовується й для процесів, що відбуваються в однорідних системах. Цей метод полягає в тому, що для будь-якої термодинамічної системи й заданих умов завжди знайдеться критерій, яким можна визначити можливість, напрямок і межу самодовільного протікання термодинамічних процесів. Для ізольованих систем таким критерієм служить **ентропія**.

З урахуванням цього критерію другий закон термодинаміки можна сформулювати так: **в ізольованих системах самодовільно можуть відбуватися тільки такі процеси, у яких ентропія системи зростає, а процес може протікати до такого стану, при якому ентропія досягає максимального для даних умов значення.**

Із цього формулювання випливає, що в протилежному напрямку процес може протікати, але для цього потрібна витрата енергії ззовні. У той же час, від систем, у яких протікають процеси в прямому напрямку, може бути отримана робота, придатна для використання її поза системою.

Другий закон термодинаміки може використовуватися для систем, що складаються із великої кількості часточок, і тому носить статистичний характер. Це пов'язано з тим, що такі поняття, як температура й тиск, які відіграють основну роль у термодинаміці, мають, по суті, статистичну природу, тобто є виразником деяких властивостей речовин, обумовлених спільною дією великої кількості часток. Статистичну природу має й така величина, як густина. Системи з більшою кількістю часток з достатньою точністю описуються законами ймовірності. Із цього погляду другий закон термодинаміки встановлює, що в системах з великою кількістю часток самодовільно можуть виникати переходи тільки зі стану менш імовірного в стан більш імовірний.

Якщо розглядати систему, у якій передається нескінченно мала кількість теплоти в оборотному процесі, то коефіцієнт корисної дії при цьому можна визначити як:

$$r_{\text{уме}} = \frac{(dQ_1 - dQ_2)}{dQ_1} = \frac{(T_1 - T_2)}{T_1}, \quad (2.45)$$

де dQ_1 – кількість теплоти, узятій від точки з температурою T_1 ;

dQ_2 – кількість теплоти, відданої в точку з температурою T_2 .

З рівняння (2.45) випливає, що

$$1 - \frac{dQ_2}{dQ_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{або} \quad \frac{dQ_2}{dQ_1} = \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.46)$$

Якщо згрупувати всі частини рівняння з однаковими індексами, то з рівняння (2.46) одержимо:

$$\frac{dQ_1}{T_1} = \frac{dQ_2}{T_2} \text{ або } \frac{dQ_2}{T_2} - \frac{dQ_1}{T_1} = 0.$$

Звідси випливає, що відношення виділеної або поглиненої теплоти до відповідної температури є величиною сталою.

Якщо проінтегрувати за замкнутим контуром зведену теплоту всієї системи, то одержимо:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (2.47)$$

Клаузіус увів поняття нової теплової функції, що залежить від стану (p, T, v), позначивши її через S і назвавши **ентропією**:

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ або } dQ = TdS. \quad (2.48)$$

Через зміну ентропії рівняння (2.47) можна записати в такий спосіб

$$\oint dS = 0 \quad (2.49)$$

і сформулювати: **при проведенні оборотного процесу зміна ентропії в системі дорівнює нулю.**

Ентропія характеризує невпорядкованість (хаотичність) енергій у системі. У необоротних процесах частина теплоти, яка передається від однієї ділянки системи до іншої, може витрачатися на механічну роботу, тому

$$r_{обp} = \frac{(dQ_1 - dQ_2)}{dQ_1} < \frac{(T_1 - T_2)}{T_1}. \quad (2.50)$$

З рівнянь (2.49) і (2.50) випливає, що в ізольованих системах ентропія зберігає постійне значення ($ds > 0$) при будь-якому необоротному процесі. Будь-яка ізольована система самодовільно трансформується в напрямку збільшення ентропії.

Прагнення ентропії системи до максимального значення свідчить про наближення процесу в системі до рівноваги.

При ізотермічному переході речовини з однієї фази в іншу ентропія змінюється відповідно до рівняння

$$\Delta S = S_{\beta} - S_{\alpha} = \frac{L_{\text{пер}}}{T}, \quad (2.51)$$

де S_{α} – ентропія α -фази;

S_{β} – ентропія β -фази;

$L_{\text{пер}}$ – теплота переходу з α -фази у фазу β ;

T – температура фазового перетворення речовини.

У зв'язку з тим, що dS є повним диференціалом, та його зміна при переході з одного довільного стану в інше дорівнює різниці величин ентропії в цих умовах і не залежить від шляху переходу:

$$\int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \Delta S_{T_2} - \Delta S_{T_1}. \quad (2.52)$$

Відомо, що

$$dQ = c dT,$$

де c – теплоємність речовин.

З урахуванням цього

$$\int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c dT}{T}. \quad (2.53)$$

В ізобаричному процесі в цьому рівнянні $C = C_p$, а в ізохоричному – $C = C_v$. Для ізобаричного процесу знаходження зміни ентропії (2.52) виконують згідно з рівнянням

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT$$

або

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT. \quad (2.54)$$

У таблицях термодинамічних величин значення ентропії наведені для стандартних умов. Для інших температур ентропія розраховується згідно з формулою (з урахуванням алотропічних перетворень)

$$S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.55)$$

Якщо в інтервалі температур від 298 К до Т є алотропічні перетворення, то слід урахувувати їхню ентропію, яка дорівнює теплоті зперетворення, поділеній на температуру, при якій воно протікає: $Q_{\text{пер}}/T$. Ентропію речовини при температурі Т можна розрахувати за формулою

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\text{пер}}} \frac{C_{p\alpha}}{T} dT + \frac{L_{\text{пер}}}{T_{\text{пер}}} + \int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p\beta}}{T} dT + \frac{L_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{вип}}} \frac{C_{p\gamma}}{T} dT + \frac{L_{\text{вип}}}{T_{\text{вип}}} + \int_{T_{\text{вип}}}^T \frac{C_{p\delta}}{T} dT, \quad (2.56)$$

де $C_{p\alpha}$ і $C_{p\beta}$ – ізобаричні теплоємності фаз α і β ;

$T_{\text{пер}}$ – температура переходу з фази α у фазу β ;

$L_{\text{пер}}$ – теплота переходу речовини з фази α у фазу β ;

$L_{\text{пл}}$ і $L_{\text{вип}}$ – теплоти плавлення й випару;

$C_{p\gamma}$ і $C_{p\delta}$ – ізобаричні теплоємності рідини й газу;

$T_{\text{пл}}$ і $T_{\text{вип}}$ – температура плавлення й випару.

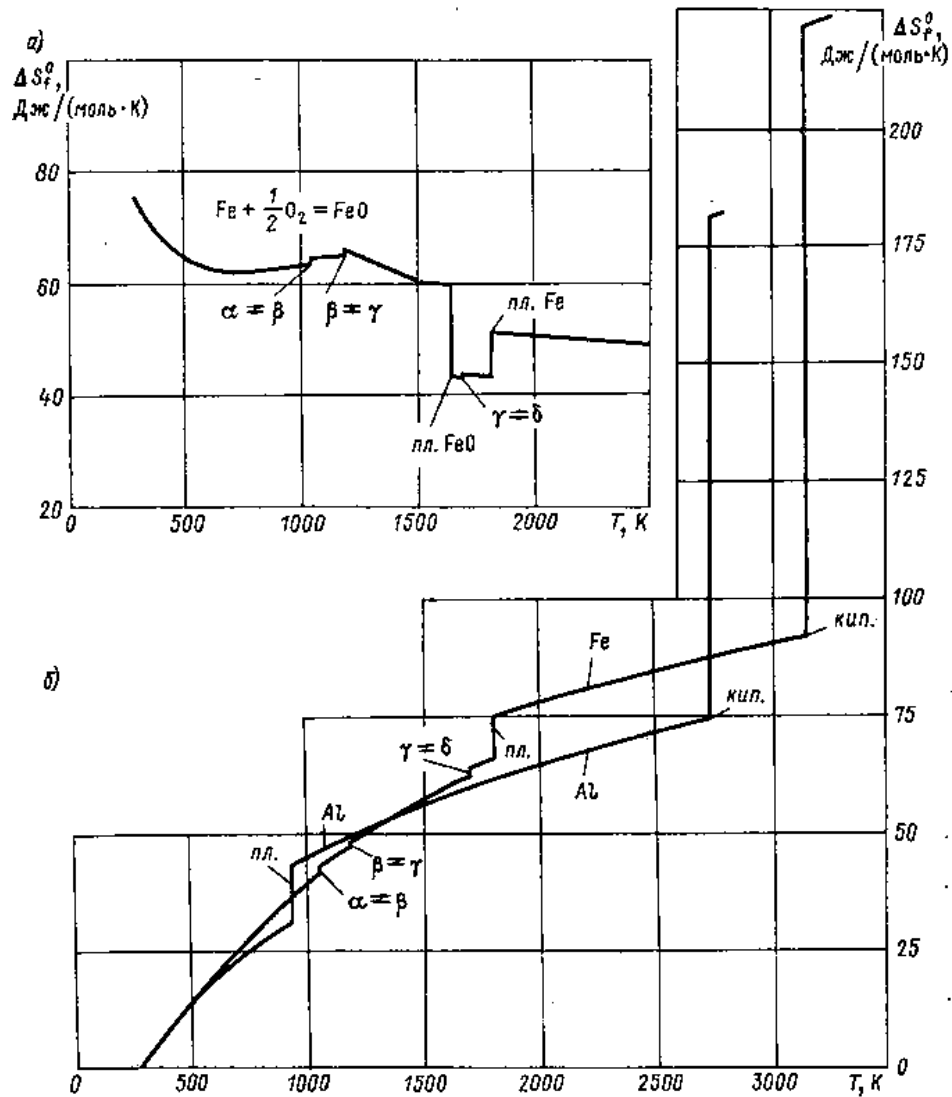
Зміна ентропії процесу, що протікає згідно з реакцією (2.27), дорівнює різниці між сумою ентропій кінцевих речовин і сумою ентропій вихідних речовин:

$$\Delta S = S_{BT} - S_{AT} = (\epsilon_1 S_{B_1T} + \epsilon_2 S_{B_2T} + \epsilon_3 S_{B_3T} + \dots) - (a_1 S_{A_1T} + a_2 S_{A_2T} + a_3 S_{A_3T} + \dots), \quad (2.57)$$

де S_{A_1T} , S_{A_2T} , S_{A_3T} , S_{B_1T} , S_{B_2T} , S_{B_3T} – відповідно, ентропії речовин A_1 , A_2 , A_3 , B_1 , B_2 , B_3 при температурі Т;

S_{AT} і S_{BT} – суми ентропій речовин групи А і групи В при температурі Т.

На рисунку 2.8 [7] показані залежності від температури приросту ентропії реакції утворення FeO і приросту ентропії елементів Fe і Al, обумовлені їхнім нагріванням.



а – для реакції утворення складної речовини FeO; б – для елементів Al та Fe

Рисунок 2.8 – Залежність приросту ентропії від температури

Зі знань про вплив зворотності процесу на величину ентропії витікає таке:

- теплота не може самодовільно передаватися від тіла більш холодного до тіла більш теплого;
- неможливий процес, єдиним результатом якого було б перетворення теплоти на роботу;
- на роботу можна перетворити лише частину теплоти, яка самодовільно переходить від більш нагрітого тіла до більш холодного.

2.8 Третій закон термодинаміки. Постулати Нернста і Планка

Ентропія – єдина термодинамічна функція, яка визначається для речовин за абсолютною величиною. Її значення залежить від температури, тиску і концентрації. Збільшення ентропії, обумовлене зміною тиску і концентрації, входить до складу хімічних потенціалів речовин, і при використанні рівнянь хімічних потенціалів яких-небудь перерахувань робити не потрібно.

Формула для розрахунків ентропії речовини, як функції температури знаходиться шляхом інтегрування рівняння другого закону термодинаміки для оборотного процесу $dS = \delta q / T$ у межах від 0 К до заданої температури. У цьому випадку δq є теплота, що поглинається речовиною при нагріванні, яка в умовах ізобаричного процесу дорівнює:

$$\delta q = c_p n dT,$$

а для 1 моля

$$\delta q = c_p dT.$$

Таким чином, для 1 моля речовини можна записати:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.58)$$

При температурі фазових перетворень ентропія речовини змінюється стрибком на величину

$$\Delta S_\phi = \frac{\Delta H_\phi}{T_\phi}. \quad (2.59)$$

Інтегрування виразу (2.59), яке виконується за температурними інтервалами і характеризуються незмінним фазовим станом речовини (тобто безперервністю функції $c_p = \psi(T)$), з урахуванням стрибків ентропії при фазових перетвореннях (див. рівняння (2.59)) для стандартного тиску дає такий вираз:

$$S_T^0 = S_o^0 + \int_0^{T_{\phi 1}} \frac{c_{p1}^0}{T} dT + \Delta S_{\phi 1}^0 + \int_{T_{\phi 1}}^{T_{\phi 2}} \frac{c_{p2}^0}{T} dT + \Delta S_{\phi 2}^0 + \int_{T_{\phi 2}}^T \frac{c_{p3}^0}{T} dT, \quad (2.60)$$

де S_o^0 – ентропія 1 моля речовини при температурі 0 К і стандартному тиску.

Постулати Нернста і Планка – третій закон термодинаміки.

Неможливість експериментального визначення S_0^0 довго була на перешкоді для використання рівняння (2.60). Аналізуючи температурні залежності теплових ефектів і збільшень ізобарно-ізотермічних потенціалів різних реакцій, німецький фізико-хімік В. Нернст дійшов висновку, що в конденсованих системах різниця між цими функціями при наближенні до температури 0 К прагне до нуля (рис. 2.9) [7].

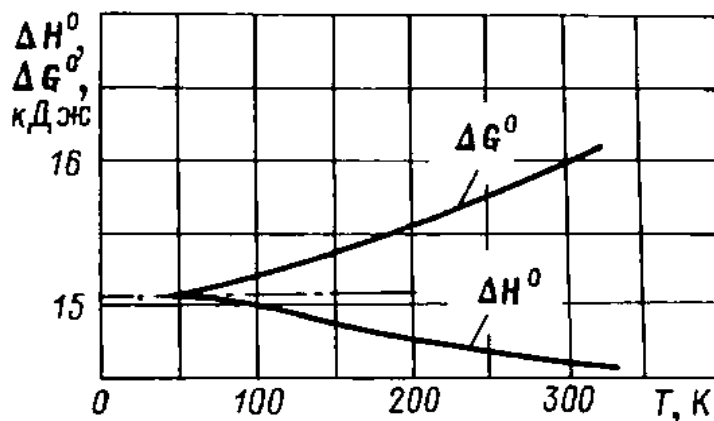


Рисунок 2.9 – Залежність теплового ефекту ΔH^0 і приріст ізобарного потенціалу ΔG^0 для реакції $Fe + 2S = FeS_2$ від температури

Нернст постулював, що при абсолютному нулі криві $\Delta H = f(T)$ і $\Delta G = f(T)$ мають загальну точку і загальну дотичну, паралельну осі температур, тобто

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0 \text{ та } \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0.$$

На підставі постулату Нернста та з урахуванням співвідношення (2.30) можна зробити висновок, що при температурі 0 К для будь-якої подумки представленої реакції збільшення ентропії і збільшення теплоємності дорівнюють нулю:

$$\Delta S_0^0 = 0; \Delta c_p^0 = 0.$$

Це твердження зветься тепловим законом Нернста або третім законом термодинаміки. Із закону Нернста випливає, що абсолютний нуль недосяжний.

На підставі теоретичних міркувань М. Планк постулював, що при абсолютному нулі теплоємність і ентропія речовин дорівнюють нулю:

$$\Delta S_0^0 = 0; \Delta c_p^0 = 0. \quad (2.61)$$

Закон Больцмана $S = k \ln W$ уточнює: при абсолютному нулі ентропія ідеального кристала дорівнює нулю, оскільки тільки він утворюється одним розміщенням часток $W = 1$ (частки нерозрізнені, тому що їхня температурна енергія дорівнює нулю, а положення визначене геометрією кристала).

Умова $S_0^0 = 0$ дозволила розраховувати абсолютну ентропію багатьох речовин за допомогою рівняння (2.60) при використанні температурних залежностей теплоємності.

2.9 Термодинамічні потенціали

Зварювальні процеси протікають в умовах обмінної взаємодії між фазами і середовищем, тобто система, яка бере участь у зварювальному процесі, не є ізольованою. Для таких систем використовується більш придатний, ніж ентропія, критерій самодовільного процесу – це робота процесу. Якщо процес протікає при постійній температурі, то максимальна робота, отримана при оборотному протіканні його, є функцією стану. Термодинамічна можливість самодовільного протікання процесу визначається законом і абсолютною величиною зміни енергії Гіббса ΔG_T , або енергії Гельмгольца – ΔF_T , у процесі, що протікає (зміни ізобарно-ізотермічного або ізохорно-ізотермічного потенціалів) при постійній температурі.

З визначення внутрішньої енергії системи випливає, що вона складається із частини вільно мінливої – вільної внутрішньої енергії (ΔF або ΔG) і зв'язаної внутрішньої енергії, що не змінюється в процесі (Δv).

В ізохоричному процесі, згідно з рівнянням (2.4)

$$\Delta Q_V = \Delta U = \Delta F + \Delta v. \quad (2.62)$$

В ізобаричному процесі, згідно з рівнянням (2.11)

$$\Delta Q_P = \Delta H = \Delta G + \Delta v, \quad (2.63)$$

де ΔF , ΔG – вільна внутрішня енергія;

Δv – зв'язана внутрішня енергія.

Якщо процес протікає при постійній температурі, то згідно з рівнянням (2.48) зв'язана частина енергії визначається так:

$$\Delta v = T \Delta S. \quad (2.64)$$

З урахуванням рівняння (2.64) рівняння (2.62) і (2.63) набувають вигляду

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S ,$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S .$$

Із цих рівнянь визначається вільна частина внутрішньої енергії, яка є термодинамічним потенціалом (ΔF або ΔG):

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S , \quad (2.65)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S . \quad (2.66)$$

Вільна частина енергії процесу, що протікає при постійній температурі і постійному об'ємі, називається енергією Гельмгольца і дорівнює

$$F = U - TS . \quad (2.67)$$

Вільна частина внутрішньої енергії в ізобаричному процесі при постійній температурі називається енергією Гіббса і дорівнює

$$G = H - TS . \quad (2.68)$$

Як ентальпія відрізняється від внутрішньої енергії, так і енергія Гіббса відрізняється від енергії Гельмгольца на величину pV .

Енергії Гіббса і Гельмгольца є такими характеристиками в термодинаміці, які, спільно зі своїми похідними за відповідними параметрами, дозволяють визначати, у якому виді можливо виразити термодинамічні властивості системи. Наявність зв'язку між ними й іншими властивостями системи, зокрема, що піддаються прямій зміні, дозволяє відносно легко знаходити чисельні значення енергій Гіббса і Гельмгольца. Це, у свою чергу, надає змоги широко використовувати їх у різних температурних розрахунках.

Якщо в рівняннях (2.65) і (2.66) значення величини внутрішньої енергії, ентальпії і ентропії брати для стандартних умов, тобто $\Delta U_{298}^0, \Delta H_{298}^0, \Delta S_{298}^0$, то можна визначити енергії Гіббса і Гельмгольца для цих умов:

$$\Delta F_{298}^0 = \Delta U_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 , \quad (2.69)$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 .$$

Для простих речовин (хімічних речовин) ΔF^0_{298} і ΔG^0_{298} приймаються за нуль. Для хімічних реакцій ці величини визначають підсумовуванням знайдених значень цих потенціалів для сполук, що брали участь у реакції. При цьому відповідні величини для речовин, що стоять у правій частині рівняння, беруть зі знаком "+", а для речовин у лівій частині – зі знаком "-". Наприклад, для реакції $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ у загальному виді одержимо:

$$\Delta G^0_{298\text{реакції}} = \Delta G^0_{298\text{Fe}} + \Delta G^0_{298\text{CO}} - \Delta G^0_{298\text{FeO}} - \Delta G^0_{298\text{C}}. \quad (2.70)$$

Але, тому що $\Delta G^0_{298\text{C}} = \Delta G^0_{298\text{Fe}} = 0$, вираз (2.70) набуває виду

$$\Delta G^0_{298\text{реакції}} = \Delta G^0_{298\text{CO}} - \Delta G^0_{298\text{FeO}}.$$

Розрахунки показують, що величини F і G в оборотних процесах не змінюються, а в необоротних процесах можуть тільки зменшуватися. При цьому умовою рівноваги є їхній мінімум. Таким чином, ізотермічні потенціали характеризують напрямок самодовільних процесів і межу їх протікання для ізотермічних умов.

2.10 Максимальна робота процесу

Теплота процесу залежить від умов проведення, тому при необоротному процесі стає справедливою нерівність

$$dS > \frac{dQ}{T}. \quad (2.71)$$

Для загального випадку протікання оборотних і необоротних процесів можна об'єднати рівняння (2.48) і (2.71) відношенням

$$dS \geq \frac{dQ}{T}. \quad (2.72)$$

Відповідно до першого закону термодинаміки $dQ = dU + dA$, тоді

$$dS \geq \frac{dQ}{T} = \frac{(dU + dA)}{T}.$$

$$TdS \geq dU + dA$$

або

$$dU \leq TdS - dA. \quad (2.73)$$

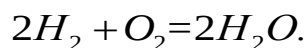
У цьому рівнянні dU і dS не залежать від оборотності або необоротності процесу (U , S – функції стану), але робота dA залежить від цього. Робота, що утворена в системі при протіканні оборотних процесів, є найбільшою. Це максимальна робота – $A_{\max}$. У необоротних процесах робота, що утворюється в системі, завжди менше, чим в оборотних ($A < A_{\max}$). Відношення $A/A_{\max} < 1$ може бути мірою необоротності процесу. У той же час максимальна робота процесу характеризує хімічну спорідненість елементів, а за величиною дорівнює енергії, що утворюється при взаємодії частин системи, але із протилежним знаком. Останнє пов'язане з тим, що виконання роботи руйнування, що утворилась в процесі сполучення, досягається зменшенням величини вільної енергії процесу в системі (енергії Гіббса або Гельмгольца відповідно до умов процесу).

У загальному випадку

$$A_{\max} = -\Delta G \text{ кДж/моль},$$

$$A_{\max} = -\Delta F \text{ кДж/моль}.$$

Для прикладу визначимо хімічну спорідненість газів H_2 і O_2 , взаємодіючих у стандартних умовах:



Величини ентальпій і ентропій для стандартних умов беремо з термодинамічних довідників і зводимо в таблицю 2.5.

Таблиця 2.5 – Значення термодинамічних властивостей газів, учасників процесу за стандартних умов

Газ \ Функції	H_2	O_2	H_2O (пар)
H^0_{298} , кДж/моль	0	0	– 241,51
S^0_{298} , Дж/(моль·К)	130,54	204,9	188,07

Енергія Гіббса розраховується зі співвідношення (2.69), а ΔH_{298}^0 і ΔS_{298}^0 для записаної реакції визначаються з відомого правила, згідно з яким зміна ентальпій і ентропій процесу дорівнює різниці сум їх значень для продуктів і вихідних компонентів процесу:

$$\Delta H_{298}^0 = 2H_{298H_2O}^0 - (2H_{298H_2}^0 + H_{298O_2}^0),$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2S_{298H_2O}^0 - (2S_{298H_2}^0 + S_{298O_2}^0).$$

Після підстановки значень із таблиці 2.5 у ці вираження, а отриманих результатів – у залежність (2.69), одержимо значення енергії Гіббса для стандартних умов:

$$\Delta G = -483.02 \text{ кДж/моль} - 26,77 \text{ кДж/моль} = -456.25 \text{ кДж/моль}$$

Максимальна робота процесу дорівнює

$$A_{max} = -\Delta G = +456.25 \text{ кДж/моль}$$

Негативна величина енергії Гіббса і, відповідно, позитивна величина максимальної роботи показують, що процес можливий при заданій температурі (298 К). Абсолютне значення максимальної роботи процесу характеризує високу хімічну спорідненість водню й кисню в стандартних умовах.

2.11 Залежність енергії Гіббса від температури

У випадках, коли процес протікає при температурах, більших, ніж стандартна, необхідно вводити поправку на зміну ентальпій і ентропій з підвищенням температури.

Формули для введення цих виправлень (2.14) і (2.55) разом з вираженнями (2.69) відповідно до зміни одного з параметрів (V або p) дають більш точні значення енергії Гіббса при зміні температури:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - \Delta S_{298}^0 T - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2.74)$$

Для точного розв'язання цього рівняння необхідно знати залежність від температури теплоємностей речовин, що брали участь у процесі. Цю залежність можна виразити за допомогою емпіричних рівнянь типу степінних рядів:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots, \quad (2.75)$$

де а, в, с, d – коефіцієнти, визначені експериментальним шляхом;

T – абсолютна температура, К.

При розрахунках порівняно часто зустрічаються випадки, коли невідома точна залежність теплоємностей взаємодіючих речовин від температури, що змушує робити приблизні розрахунки. Досить точні результати можна одержати, якщо вважати, що ΔC_p не залежить від температури, і брати середнє значення теплоємностей у заданому інтервалі температур або для стандартних умов – ΔC_{298}^0 .

Тоді

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 T + \Delta C_{298}^0 T \left(\frac{1}{T} \int_{298}^T dT - \int_{298}^T \frac{dT}{T} \right). \quad (2.76)$$

Якщо різницю інтегралів у рівнянні (2.76) позначити через M_0 , тобто

$$M_0 = \frac{1}{T} \int_{298}^T dT - \int_{298}^T \frac{dT}{T}, \quad (2.77)$$

то вираз (2.74) можна записати

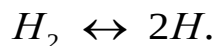
$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 T - \Delta C_{298}^0 T M_0. \quad (2.78)$$

Якщо розв'язати прості інтеграли в рівнянні (2.77), то одержимо:

$$M_0 = \ln\left(\frac{T}{298.2}\right) + \frac{298.2}{T} - 1. \quad (2.79)$$

Величина $\Delta C_{298}^0 T M_0$ є високотемпературною поправкою для ΔG_T , яку іноді називають поправкою Уліха. Якщо заздалегідь задатися значеннями температури, то M_0 можна розрахувати для різних температур. Залежність M_0 і $M_0 T$ від температури наведена на рисунку 2.10. Знаючи для заданої температури M_0 і $M_0 T$, можна легко розрахувати поправку Уліха, яка суттєво впливає на визначення ймовірності протікання процесу або температури, починаючи з якої процес стає можливим.

Розглянемо це на прикладі дисоціації молекулярного водню, яка відбувається за залежністю



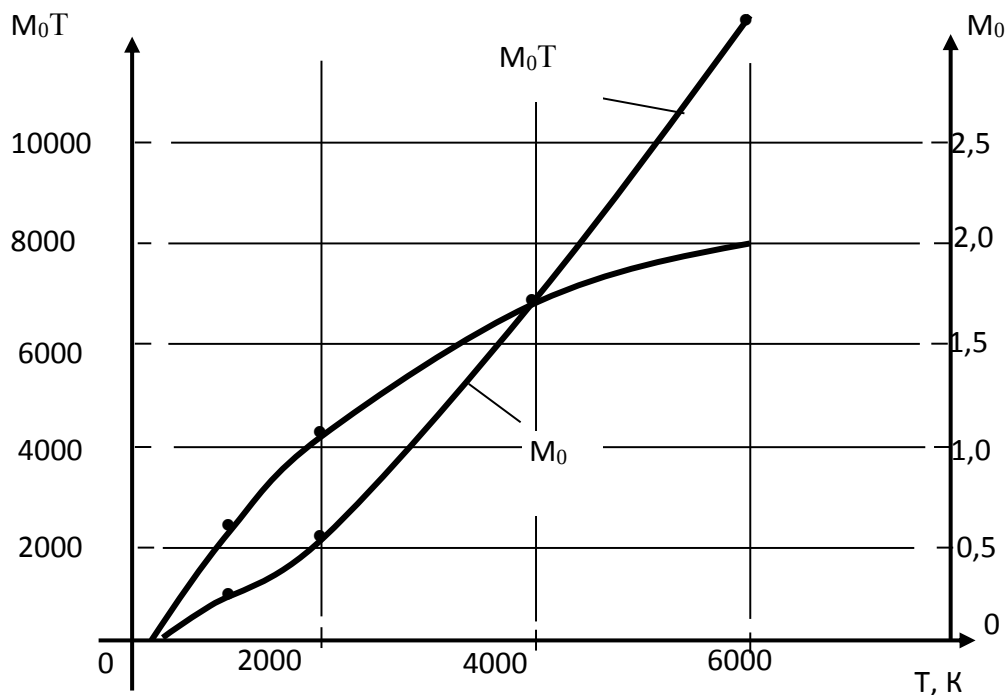


Рисунок 2.10 – Залежність M_0 і M_0T від температури

Для H_2 і H маємо такі величини термодинамічних функцій для стандартних умов (табл. 2.6).

Зміни в результаті дисоціації молекулярного водню його ентальпії ΔH_{298}^0 , ентропії ΔS_{298}^0 і теплоємності $\Delta C_{p,298}^0$ при стандартних умовах протікання процесу розраховані за залежностями (2.57) і (2.40).

Таблиця 2.6 – Значення термодинамічних властивостей при стандартних умовах для учасників процесу

Газ	H_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	C_{298}^0 , Дж/моль·К
H_2	0	130,2	28,4
H	+216,4	144,2	20,7

Результати розрахунків наведені на графіку (рис. 2.11), де крива 1 розрахована з урахуванням високотемпературної поправки і з допущенням, що $\Delta C_p = \Delta C_{p,298}^0$, тобто теплоємність не залежить від температури, а крива 2 отримана в результаті розрахунків без використання високотемпературної поправки.

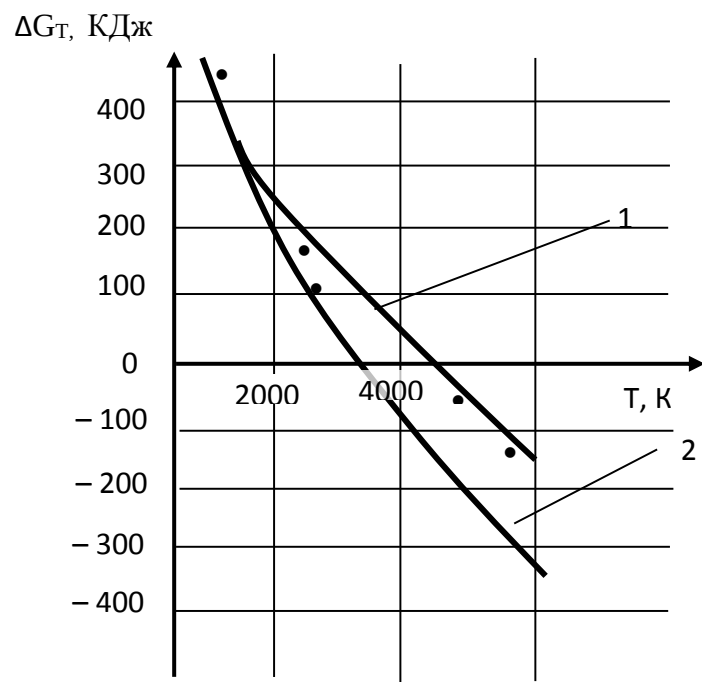


Рисунок 2.11 – Залежність ΔG_T від температури для процесу дисоціації молекулярного водню