

Typy reakcji

- Reakcje przebiegające z wydzieleniem ciepła nazywamy egzotermicznymi
- reakcje w wyniku których następuje pochłonięcie ciepła endotermicznymi

Dla każdego układu można zdefiniować charakterystyczną wielkością zwaną **energią wewnętrzną układu** będącą funkcją parametrów stanów układu tj. ciśnienia, objętości i temperatury bezwzględnej (p , V , T)

Formalny zapis matematyczny ujmujący zmianę energii wewnętrznej ma postać:

$$\Delta U = W + Q \quad (1)$$

i nosi nazwę **pierwszej zasady termodynamiki**

W przypadku przemiany nieskończoność małej, dla której parametry stanu zmieniają się o nieskończoność małą wartość (dp , dV , dT) zależność (1) można przedstawić w postaci:

$$dU = W_{el} + Q_{el} \quad (2)$$

Ze względu na fakt, że energia wewnętrzna jest funkcją parametrów stanu, zmiana energii wewnętrznej przy przejściu układu ze stanu A do stanu B nie zależy od drogi, po której przejście to nastąpiło i może być wyrażone wzorem:

$$\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A \quad (3)$$

zmiana energii wewnętrznej jest funkcją parametrów stanu i jej elementarną zmianę można wyrazić za pomocą różniczki zupełnej

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (4)$$

Praca W oraz ciepło Q nie są funkcjami stanu, a ich zmiany zależą od drogi procesu

Przyjmujemy umownie, że za dodatnie uważamy ciepło i pracę powodujące podwyższenie energii wewnętrznej układu

Konsekwencja przyjętej konwencji jest równanie określającą pracę objętościową

$$W_{obj} = -p \Delta V \quad (5)$$

Zakładając, że w układzie nie występuje praca nieobjętościowa równanie (2) można zapisać w postaci

$$dU = -p \Delta V + Q_{el} \quad (6)$$

Dla procesów izochorycznych (dla których z definicji ΔV jest równe zero), zmiana energii wewnętrznej dU jest równa efektorowi cieplnemu procesu i jest niezależna od jego drogi

Wniosek ten nosi nazwę **prawa Hessa dla procesów izochorycznych**

Proces podgrzewania gazu w stałej objętości

$$dU = \frac{Q_{el}}{dT} dT \quad (7)$$

$$\text{Gdzie } \frac{Q_{el}}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (8)$$

C_V nazywamy pojemnością cieplną przy stałej objętości

$$dU = C_V dT \quad (9)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (10)$$

$$\begin{aligned} d(pV) &= pdV + Vdp \\ dU &= -pdV + Q_{el} \quad (11) \\ d(U + pV) &= Q_{el} + Vdp \end{aligned}$$

Entalpia – funkcja stanu

$$H = U + pV \quad (12)$$

Dla procesów izobarycznych, zmiana entalpii równa jest efektem cieplnemu procesu
Spostrzeżenie to nosi nazwę **prawa Hessza dla procesów izobarycznych**

$$\begin{aligned} dH &= C_p dT \\ \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (13) \end{aligned}$$

$$C_p = \frac{Q_{el}}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) \quad (14)$$

C_p jest pojemnością cieplną układu przy stałym ciśnieniu

Jeśli układ składa się z kilku faz to prawdziwe jest twierdzenie

$$\begin{aligned} U &= \sum_i U_i \\ H &= \sum_i H_i \quad (15) \end{aligned}$$

Reakcja przeprowadzona w warunkach izotermiczno-izobarycznych



$$\Delta H = (n_L H_L + n_M H_M + \dots) - (n_A H_A + n_B H_B + \dots) \quad (17)$$

Jeśli wszystkie składniki reakcji będą występować jako substancje czyste, a nie składniki roztworów oraz ciśnienie będzie równe 1 atm to entalpię takiej reakcji nazywamy **standardową entalpią reakcji** i oznaczamy ją symbolem ΔH^0

Entalpię 1 mola substancji czystej pod ciśnieniem 1 atm nazywamy **standardową molową entalpię** tej substancji i oznaczamy H_i^0

zatem

$$\Delta H^0 = \sum_i n_i H_i^0 \quad (18)$$

n_i – współczynniki stochiometryczne reakcji

Jeśli stany początkowe i końcowe obydwu procesów są identyczne

I *pierwiastki* $\rightarrow \Delta H_1^0 \rightarrow produkty reakcji$

II *pierwiastki* $\rightarrow \Delta H_2^0 \rightarrow substraty $\rightarrow \Delta H^0 \rightarrow produkty reakcji$$

$$\text{to } \Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H^0 \quad (19)$$

$$\text{stąd } \Delta H^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 \quad (20)$$

Ostatnie równanie na obliczanie standardowej entalpii reakcji można zapisać

$$\Delta H^0 = \sum_{reagenty} n_i \Delta H_{i \text{ tworzenia}}^0 \quad (21)$$

Zakładając, że ten sam proces przebiega w dwóch różnych temperaturach można zapisać

$$\Delta H^0 = \Delta H_{produkty}^0 + \Delta H_{substraty}^0 \quad (22)$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_{produkty}^0 + \Delta H_{substraty}^0 \quad (23)$$

Zmiana entalpii reakcji spowodowana jest zmianą temperatury reakcji

$$d[\Delta H^0] = dH_{produkty}^0 - dH_{substraty}^0 \quad (24)$$

$$dH_{produkty}^0 = \sum_{produkty} n_i c_{p_i} dT \quad (25)$$

gdzie $\sum_{produkty} n_i c_{p_i}$ stanowi pojemność cieplną produktów

$$dH_{substraty}^0 = \sum_{substraty} n_i c_{p_i} dT \quad (26)$$

Gdzie $\sum_{substraty} n_i c_{p_i}$ stanowi pojemność cieplną substratów

Równanie (24) można ostatecznie zapisać w postaci

$$d[\Delta H^0] = \sum_{reagenty} n_i c_{p_i} dT \quad (27)$$

Oznaczając

$$\sum n_i c_{p_i} = \Delta c_p \quad (28)$$

otrzymujemy zależność znaną pod nazwą prawo Kirchoffa

$$d[\Delta H^0] = \Delta c_p dT \quad (29)$$

Jeśli pomiędzy temperaturami T₀ i T₁ nie zachodzą przemiany fazowe żadnego z reagentów o zmiana wartości entalpii reakcji wywołana jest zmianą temperatury wyraża się wzorem

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T_1} \Delta c_p dT \quad (30)$$

Entropia

Energia swobodna,

Entalpia swobodna (potencjał termodynamiczny)

Energię związaną charakteryzuje funkcja stanu zwanego entropią, którą definiuje się następująco

$$dS = \frac{Q_{el}}{T} \quad (31)$$

Energia swobodna F

$$F = U - TS \quad (32)$$

Entalpia swobodna G (potencjał termodynamiczny, potencjał Gibbsa)

$$G = H - TS$$

Energia swobodna jak i entalpia swobodna są funkcjami stanu, które pozwalają ocenić samorzutność procesów przebiegających w przyrodzie

$$dF < 0 \quad (34)$$

$$dG < 0 \quad (35)$$

Z równania (33) wynika, że w warunkach izotermiczno-izobarycznych zmiana entalpii swobodnej wyraża się wzorem

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (36)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (37)$$

Równanie (30) oraz (37) pozwalają na wyznaczenie zależności pomiędzy zmianą wartości entalpii swobodnej i temperatury

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{T_0}^0 - T \Delta S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (38)$$

ROZTWORY

Roztworem nazywamy układ jednofazowy i wieloskładnikowy

Ilość poszczególnych składników roztworu nazywamy stężeniem składnika roztworu i możemy wyrażać je na wiele sposobów

Do opisu właściwości roztworów stosuje się najczęściej następujące funkcje termodynamiczne:

Objętości – V, entalpię – H, entropię – S, entalpię swobodną – G

Funkcje te odnoszą się do ilości roztworu. Dzieląc je przez całkowitą ilość moli roztworu otrzymujemy się odpowiednio tzw. funkcje molowe.

Generalnie wielkości termodynamiczne dzielą się na dwie kategorie:

Wielkości ekstensywne to takie, których wartości jest proporcjonalna do ilości danej fazy czyli jej masy.

Wielkości intensywne to takie, których wartości nie zależą od ilości danej fazy. Przykładem są: temperatura, gęstość, wszystkie wielkości właściwe np. ciepło właściwe, ciepło molowe itd.

definicja

Cząstkową wielkością molową nazywamy pochodną z odpowiedniej wielkości ekstensywnej roztworu względem liczby moli jednego ze składników przy stałych: ciśnieniu, temperaturze, i składzie roztworu.

Dla dowolnej wielkości ekstensywnej Z roztworu można zapisać następująco zależność:

$$Z = \sum_i n_i Z_i \quad (2.1)$$

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p,T,skl} \quad (2.2)$$

Jeśli wielkość Z odniesiemy do jednego mola roztworu to wówczas nazywamy ją średnią molową funkcją termodynamiczną roztworu.

$$\bar{Z} = \frac{Z}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i Z_i \quad (2.3)$$

gdzie x_i jest ułamkiem molowym składnika i

Entalpia swobodna roztworu zgodnie z wcześniej podaną definicją wyraża się wzorem

$$G = \sum_i n_i G_i = \sum_i n_i \mu_i \quad (2.4)$$

$$\text{gdzie } G_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,skl} \quad (2.5)$$

Cząstkowy molowy potencjał termodynamiczny G_i składnika i nazywamy potencjałem chemicznym tego składnika.

Wielkość ta jest funkcją temperatury, ciśnienia i składu chemicznego roztworu.

Rozważając mieszaninę gazów doskonałych cząstkowych molowy potencjał termodynamiczny 1 mola gazu pod ciśnieniem p_i jest równy standardowego potencjału termodynamicznego czystego gazu pod ciśnieniem 1 atm oraz zmiany spowodowanej przeprowadzaniem tego gazu od ciśnienia 1 atm do ciśnienia p_i

$$G_i = G_i^0 + \Delta G_i \quad (2.6)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + \Delta \mu_i \quad (2.7)$$

Drugi z członów równań obliczamy korzystając z zależności:

$$dG = \frac{RT}{p} dp \quad (2.8)$$

$$\Delta G_i = \Delta \mu_i = \int_{1\text{ atm}}^{p_i} RT d \ln p = RT \ln p_i \quad (2.9)$$

ostatecznie

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (2.10)$$

Prawa Raouulta i Henry'ego Aktywność składnika roztworu

Prężność parcjalna pary rozpuszczalnika nad roztworem jest proporcjonalna do ułamka molowego rozpuszczalnika w fazie ciekłej, a współczynnikiem proporcjonalności jest prężność pary nasyconej rozpuszczalnika w danej temperaturze

Stwierdzenie to nosi nazwę **prawa Raouulta**

Matematyczny zapis prawa Raouulta ma postać

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad (2.11)$$

Przekształcając równanie (2.11) i wykorzystując zależności, że $x_1 = 1 - x_2$ otrzymujemy

$$x_2 = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p_1}{p_1^0} \quad (2.12)$$

Druga wersja definicji prawa Raouulta

Względne obniżenie prężności pary rozpuszczalnika nad roztworem jest równe ułamkowi molowemu substancji rozpuszczonej

Prawo Henry'ego

Prężność pary substancji rozpuszczonej w roztworze rozcieńczonym jest proporcjonalna do stężenia tej substancji w roztworze

$$p_2 = kx_2 \quad (2.13)$$

Załóżmy dalej, że przez p_A oznaczamy prężność par składnika A gdyby w całym zakresie spełniał prawo Raoulta

$$\overset{\circ}{p_A} = p_A^0 x_A \quad (2.14)$$

Zdefiniujmy wielkość nazywaną dalej współczynnikiem aktywności składnika A w roztworze według Raoulta:

$$\frac{\overset{\circ}{p_A}}{p_A} = \gamma_A \quad (2.15)$$

Kolejne przekształcenia prowadzą do wyprowadzenia nowej postaci prawa Raoulta

$$p_A = \gamma_A \overset{\circ}{p_A} = \gamma_A x_A p_A^0 \quad (2.16)$$

$$p_A = p_A^0 a_A^{(R)} \quad (2.17)$$

Wielkość

$$a_A^{(R)} = \gamma_A x_A \quad (2.18)$$

Nazywamy aktywnością składnika A w roztworze według prawa Raoulta

Dla roztworu rzeczywistego prężność par składnika tego roztworu nad roztworem jest proporcjonalna do jego aktywności (wzór 2.17)

Ponadto należy zauważyć, że ze wzrostem stężenia składnika A w roztworze (czyli $x_A \rightarrow 1$), wielkość γ_A również dąży do jedności.

$$\mu_i^{\text{roztwór}} = \mu_i^{\text{para}} \quad (2.19)$$

Układ wielofazowy jest w stanie równowagi jeśli potencjały chemiczne poszczególnych składników są we wszystkich fazach równe

Zakładając, że para zachowuje się jak gaz doskonali można na podstawie równania (2.10) i (2.11) zapisać następującą zależność

$$\mu_i^{\text{roztwór}} = \mu_i^{0(p)} + RT \ln p_i \quad (2.20)$$

Gdzie $\mu_i^{0(p)}$ oznacza standardowy potencjał chemiczny składnika i w stanie pary

Jednocześnie z zależności wynikającej wprost z definicji prawa Raoulta, mówiącej, że

$$p_i = p_i^0 a_i^R \quad (2.21)$$

Zależność (2.20) można ostatecznie przedstawić w postaci

$$\mu_i^{\text{roztwór}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i^R \quad (2.22)$$

Wstawiając do wzoru (2.20) zależność

$$p_i = h a_i^H \quad (2.23)$$

Równanie (2.22) przyjmuje postać

$$\mu_i^{\text{roztwór}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i^H \quad (2.24)$$

Funkcje mieszania

Przez molową funkcję mieszania składnika roztworu rozumiemy różnicę między cząstkową molową funkcją tego składnika w roztworze Z_i i standardową funkcję tego składnika Z_i^0 .

$$\Delta Z_i^m = Z_i - Z_i^0 \quad (2.25)$$

Funkcję termodynamiczną mieszania ΔZ^m nazywać będziemy zmianę funkcji Z_i gry roztwór o danym składnie zostaje utworzony z substancji czystych

$$\Delta Z^m = \sum_i n_i \Delta Z_i^m \quad (2.26)$$

Molowa funkcja termodynamiczna mieszania $\Delta \bar{Z}^m$

Tzn. funkcja mieszania odnosząca się do jednego mola roztworu jest dana wzorem:

$$\Delta \bar{Z}^m = \frac{\Delta Z^m}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i \Delta Z_i^m \quad (2.27)$$

Roztwory doskonałe

Roztwory doskonałe to roztwory, których wszystkie składniki stosują się do prawa Raouulta. Dla roztworów takich otrzymujemy:

$$\gamma_i = 1$$

$$\alpha_i^{(R)} = x_i \quad (2.28)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

Z zespołu równań (2.28) wynika, że

$$\Delta G_i^m = G_i - G_i^0 = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln x_i$$

$$\Delta G^m = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (2.29)$$

$$\Delta \bar{G}^m = RT \sum_i x_i \ln x_i$$

Z wcześniej wyprowadzonej zależności mówiącej, że $(\frac{\partial G}{\partial T}) = -S$ oraz z zespołu równań (2.29) otrzymujemy

$$\Delta S_i^m = -R \ln x_i$$

$$\Delta S^m = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (2.30)$$

$$\Delta \bar{S}^m = -R \sum_i x_i \ln x_i$$

Ponieważ $x_i < 1$ jest zawsze spełnione wynika stąd, że

$$\Delta S^m > 0$$

Co oznacza, że mieszanie jest procesem samorzutnym i nieodwracalnym

Stosując wcześniej sformułowaną definicję mówiącą, że $G = H - TS$, dla procesu izotermicznego można wyprowadzić następującą zależność:

$$\Delta H_i^m = \Delta G_i^m + T \Delta S_i^m \quad (2.31)$$

Wobec powyższego w oparciu o zależności (2.29) i (2.30) można wyprowadzić:

$$\Delta H_i^m = \Delta H^m = \Delta \bar{H}^m = 0 \quad (2.32)$$

Pierwszą grupę interesujących roztworów rzeczywistych stanowią tzw. roztwory atermiczne czyli takie, które stosują się do równań (2.32), a nie spełniają równań (2.30).

Drugi typ roztworów to tzw. roztwory regularne występujące często w zagadnieniach metalurgicznych. Stanowią one przeciwieństwo roztworów atermicznych czyli spełniają równanie (2.30), a nie spełniają (2.32).

Dla dowolnego roztworu rzeczywistego potencjał termodynamiczny mieszania wyraża wyrażają zależności:

$$\Delta G_i^m = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i^{(R)}$$

$$\Delta G^m = RT \sum_i n_i \ln a_i^{(R)} \quad (2.33)$$

$$\Delta \bar{G}^m = RT \sum_i x_i \ln a_i^{(R)}$$

Wobec powyższego można stwierdzić, że roztwory regularne spełniają dodatkowo następujące zależności:

$$\Delta H_i^m = \Delta G_i^m + T \Delta S_i^m = RT \ln \gamma_i$$

$$\Delta H^m = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (2.34)$$

$$\Delta \bar{H}^m = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i$$

Równanie Gibbsa-Duhema

$$Z = Z(n_1, n_2, \dots, n_i) \quad (2.35)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right) dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right) dn_2 + \dots = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right) dn_i \quad (2.36)$$

Pochodne cząstkowe występujące w równaniu (2.35) są cząstkowymi wielkościami molowymi. Zatem równanie (2.36) przybiera postać:

$$dZ = Z_1 dn_1 + Z_2 dn_2 + \dots = \sum_i Z_i dn_i \quad (2.37)$$

Definiując na samym początku wielkość ekstensywną Z stwierdziliśmy, że

$$Z = \sum_i n_i Z_i$$

Stąd wyliczając z równania (1) różniczkę zupełną dostajemy:

$$dZ = n_1 dZ_1 + Z_1 dn_1 + n_2 dZ_2 + Z_2 dn_2 \dots = \sum_i n_i dZ_i + \sum_i Z_i dn_i \quad (2.38)$$

Z porównania równań (2.37) i (2.38) wynika bardzo ważna zależność znana jako **równanie Gibbsa-Duhema**:

$$\sum_i n_i dZ_i = 0 \quad (2.39)$$

Równowaga reakcji chemicznych

Formalny zapis warunków równowagi reakcji chemicznej wymaga wprowadzenia pojęcia ogólnego zapisu dowolnej reakcji



W oparciu o definicję entalpii swobodnej G_i warunek równowagi dla reakcji (3.1) odnoszący się do procesu **izotermiczno-izobarycznego**, w którym nie występuje praca nieobjętościowa można wyrazić następująco:

$$\Delta G = \sum_i n_i G_i = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) \quad (3.2)$$

Wstawiając

$$\Delta G^0 = \sum_i n_i u_i^0 \quad (3.3)$$

Z równań (3.2) i (3.3) otrzymujemy

$$\Delta G^0 = -RT \sum_i n_i \ln a_i = -RT \ln \prod_i a_i^n \quad (3.4)$$

Gdzie symbol $\prod_i a_i$ oznacza iloczyn

$$\prod_i a_i = a_1 a_2 a_3 \dots \quad (3.5)$$

W danych warunkach ciśnienia i temperatury wszystkie wielkości występujące w równaniu (3.4) poza aktywnościami są stałe. Prowadzi to do wniosku, że

$$\prod_i a_i^{n_i} = \text{const} = K \quad (3.6)$$

Równanie (3.6) stanowi warunek równowagi reakcji (1) zwany prawem działania mas. Wielkość K nazywamy stałą równowagi termodynamicznej reakcji.

Reakcja chemiczna w danym układzie zachodzi dotąd aż aktywności osiągną takie wartości, że spełniony zostaje wzór (3.6)

Z równań (3.5) i (3.6) wynika bardzo ważna zależność:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k \quad (3.7)$$

Chcąc znaleźć zależność stałej równowagi od temperatury należy równanie (3.7) przekształcić do postaci:

$$\ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (3.8)$$

Po zróżniczkowaniu (3.8) względem temperatury otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{-1}{R} \frac{\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right) T - \Delta G^0}{T^2} \quad (3.9)$$

Z wcześniej wyprowadzonej zależności mówiącej, że $(\frac{\partial G}{\partial T})_p = -S$ równanie (3.9) przekształcamy do postaci

$$(\frac{\partial \ln K}{\partial T})_p = \frac{-1}{RT^2}(-\Delta S^0 T - \Delta G^0) \quad (3.10)$$

Ponieważ $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$ równanie (3.10) ostatecznie przyjmuje postać:

$$(\frac{\partial \ln K}{\partial T})_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (3.11)$$

Zależność ta nosi nazwę **izobary reakcji van't Hoffa**

Analizując równanie (3.11) można stwierdzić, że:

1. Dla procesów endotermicznych gdzie pochodna jest wartością dodatnią stała równowagi jest funkcją rosnącą temperatury. Oznacza to, że ze wzrostem temperatury reakcja endotermiczna zachodzi łatwiej
2. Dla reakcji egzotermicznych pochodna jest ujemna czyli stała równowagi jest malejącą funkcją temperatury. Zatem wzrost temperatury układu utrudnia przebieg reakcji egzotermicznej.
3. Im większa jest $|\Delta H^0|$ tym większa jest $|\frac{\partial \ln K}{\partial T}|$, co oznacza że tym większa jest zależność stałej równowagi reakcji od zmiany temperatury.

Z wcześniej wyprowadzonej zależności mówiącej, że $(\frac{\partial G}{\partial T})_p = -S$ równanie (3.9) przekształcamy do postaci

$$(\frac{\partial \ln K}{\partial T})_p = -\frac{1}{RT^2}(-\Delta S^0 T - \Delta G^0) \quad (3.10)$$

Ponieważ $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0$ równanie (3.10) ostatecznie przyjmuje postać:

$$(\frac{\partial \ln K}{\partial T})_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (3.11)$$

Powyższe trzy wnioski prowadzą do zdefiniowania reguły o charakterze ogólnym, która znana jest w literaturze jako **reguła przekory** lub **reguła Le Chateliera**, która brzmi:

Jeśli na układ znajdujący się w stanie równowagi zadziała jakieś zaburzenie (np. wzrost temperatury) to w układzie zaczyna przebiegać proces, w wyniku którego zaburzenie to ulegnie zmniejszeniu lub likwidacji (np. reakcja endotermiczna)

Biorąc pod uwagę równanie (3.8) oraz zależność mówiącą że $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ otrzymujemy:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.12)$$

Zakładając dalej że ΔH^0 oraz ΔS^0 bardzo nieznacznie zmieniają się z temperaturą oraz zamieniając logarytm naturalny na dziesiętny, równanie (3.12) przyjmuje postać najczęściej stosowaną do wyrażania zależności stałej równowagi reakcji od temperatury

$$\lg K = \frac{A}{T} + B \quad (3.13)$$

Określenie wartości stałej równowagi dowolnej reakcji opiera się na zasadniczej zależności między stałą równowagi a zmianą entalpii swobodnej. Sposoby wyznaczania K oraz ΔG^0 są następujące:

- Bezpośrednie doświadczalne określenie K na podstawie analizy chemicznej produktów i substancji wyjściowych po osiągnięciu przez daną reakcję stanu równowagi,
- Bezpośrednio, doświadczalne określenie zmiany entalpii swobodnej danej reakcji na podstawie pomiaru siły elektromotorycznej ogniwka, w którym przebiega dana reakcja,
- Doświadczalne określenie oddziennie ΔH^0 oraz ΔS^0 dla danej reakcji a następnie wykorzystanie zależności (3.7) i (3.12),
- Pośrednie określenie ΔG^0 danej reakcji na podstawie algebraicznego sumowania znanych wartości ΔG^0 innych reakcji w sposób analogiczny jak przy wykorzystaniu prawa Hessza.

Reguła faz

$$s + f = n + 2 \quad (3.14)$$

Gdzie:

s - liczba stopni swobody układu

f - liczba faz istniejących w układzie

n - liczba składników niezależnych

Prawo podziału Nernsta

Jeżeli przy stałej temperaturze metal znajduje się w równowadze z fazą żużlową, to potencjał chemiczny składnika w kąpieli metalowej jest równy potencjałowi chemicznemu tego składnika w żużlu. Gdy tlen jest rozpuszczony w metalu i żużlu można zapisać:

$$\mu_{[O]}^0 = \mu_{(0)} \quad (3.15)$$

Równanie (3.15) przedstawia prawo podziału Nersta w odniesieniu do podziału tlenu między metal a żużel.

Przyjmując, że (O) reprezentowane jest przez (FeO) w żużlu, równanie (3.15) można przedstawić w postaci:

$$\mu_{[O]}^0 = RT \ln a_{[O]} = \mu_{(FeO)}^0 + RT \ln a_{(FeO)} \quad (3.16)$$

A stąd

$$\ln \frac{a_{(FeO)}}{a_{[O]}} = \frac{\mu_{[O]}^0 - \mu_{(FeO)}^0}{RT} \quad (3.17)$$

Stosunek $\frac{a_{(FeO)}}{a_{[O]}}$ nazywa się stałą podziału tlenu między żelazem a żużlem i oznacza następująco:

$$L_{FeO} = \frac{a_{(FeO)}}{a_{[O]}} \quad (3.18)$$

Jeżeli temperatura jest stała, to po osiągnięciu przez układ równowagi mamy

$$L_{FeO} = const \quad (3.19)$$

W literaturze napotyka się często uproszczoną formę równania (3.18) nazywającą zmodyfikowaną wielkość L współczynnikiem podziału tlenu pomiędzy metalem i żużlem.

$$L'_{FeO} = \frac{(\%FeO)}{\%O} \quad (3.20)$$

Kinetyka reakcji chemicznych

Miarą szybkości reakcji chemicznej jest szybkość zmian stężenia jednego z substratów bądź produktów zachodzącej reakcji.

Jeżeli w reakcji bierze udział kilka substancji, wtedy szybkość reakcji zdefiniowana jest jako zmiana stężenia dowolnej substancji biorącej udział w reakcji w jednostce czasu

Dla reakcji



możemy zapisać

$$-\frac{1}{n_A} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{n_B} \frac{dc_B}{dt} = \dots = \frac{1}{n_L} \frac{dc_L}{dt} = \frac{1}{n_M} \frac{dc_M}{dt} \quad (4.2)$$

gdzie $c_A, c_B, \dots, c_L, c_M, \dots$ to stężenia molowe odpowiednich składników

Dla reakcji (4.1) w odniesieniu do składnika A można zapisać

$$\vartheta = -\frac{dc_A}{dt} \sim c_A^{n_A} \cdot c_B^{n_B} \quad (4.3)$$

Szybkość reakcji jest proporcjonalna do iloczynu stężeń substratów w odpowiednich potęgach

Jeżeli w elementarnym akcie chemicznym bierze udział tylko jedna cząsteczka to reakcję taką nazywamy jedno-cząsteczkową lub monomolekularną

Szybkość takiej reakcji określa równanie kinetyczne pierwszego rzędu

$$\vartheta = -\frac{dc}{dt} \sim c \quad (4.4)$$

Jeżeli elementarny akt chemiczny zachodzi w wyniku zderzenia się dwóch cząsteczek, to reakcję nazywamy dwu-cząsteczkową

W tym wypadku szybkość reakcji wyraża równanie kinetyczne drugiego rzędu

$$\vartheta = -\frac{dc}{dt} \sim c_1 \cdot c_2 \quad (4.5)$$

Kinetykę reakcji chemicznych klasyfikować można na dwa różne sposoby:

- ze względu na liczbę cząsteczek biorących udział w tzw. elementarnym akcie reakcji chemicznej. Tę liczbę cząsteczek nazywamy częstkowością reakcji,
- ze względu na sumy wykładników potęgowych w jakich występują stężenia w równaniu kinetycznym danej reakcji chemicznej czyli tzw. rzędu reakcji

Badania nad kinetyką reakcji chemicznych wykazują, że:

- jeżeli suma współczynników stochiometrycznych substratów zgadza się z rzędem reakcji uzyskanym doświadczalnie, wtedy reakcja przebiega prawdopodobnie w jednym etapie, przy czym równanie stochiometryczne odpowiada rzeczywistemu mechanizmowi reakcji,
- jeżeli nie ma powyższej zgodności, należy przypuszczać, że reakcja zachodzi w sposób bardziej złożony i w tym przypadku należy rozważyć reakcje elementarne, które składają się na proces sumaryczny (wypadkowy)

Reakcja pierwszego rzędu

Szybkość reakcji pierwszego rzędu jest proporcjonalna do stężenia jednej z substancji reagujących. Najczęściej reakcja taka przebiega według schematu:



stąd

$$-\frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad (4.8)$$

gdzie k oznacza współczynnik proporcjonalności charakterystyczny dla danej reakcji, zależny od temperatury, zwany **stałą szybkości reakcji**

Wnioski:

- Szybkość reakcji, zmienia się stale w czasie procesu, równa jest iloczynowi stałej szybkości i chwilowego stężenia substratu c_A
- Szybkość reakcji jest na początku największa i zmniejsza się w miarę spadku stężenia substratu

Równanie (4.8) należy rozwiązać przez scałkowanie od chwili początkowej $t = 0$, $c_A = c_A^0$ od chwili t

$$-\int_{c_A^0}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k \int_0^t dt \quad (4.9)$$

zatem

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_A^0}{c_A} \quad (4.10)$$

Jednostką stałej szybkości reakcji pierwszego rzędu jest s^{-1}

Zależność stężenia substancji A od czasu można wyrazić następującym równaniem:

$$c_A = c_A^0 e^{-kt} \quad (4.11)$$

Logarytmowanie obu stron zależności równania (4.11) prowadzi do otrzymania zależności:

$$\ln c_A = \ln c_A^0 - kt \quad (4.12)$$

W oparciu o równanie (4.12) można wyznaczyć wartość stałej szybkości reakcji pierwszego rzędu

$$\frac{\Delta \ln c_A}{\Delta t} = -k \quad (4.13)$$

Z równania (4.10) i (4.12) wynika, że dla reakcji I rzędu czas, po upływie którego stężenie substancji A spada do określonej wartości ułamkowej, nie zależy od stężenia początkowego substancji

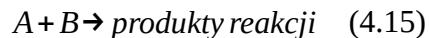
Reakcja pierwszego rzędu charakteryzuje się często przez podanie czasu, w którym stężenie substancji zmniejsza się do połowy wartości początkowej. Czas ten zwany jest **okresem połowicznego przemiany** $|t_{0,5}|$ można wyliczyć wstawiając do równania (4.10) $c_A = c_A^0 / 2$

Otrzymujemy wówczas

$$t_{0,5} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0,6931}{k} \quad (4.14)$$

Reakcja drugiego rzędu

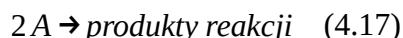
Ogólny schemat reakcji drugiego rzędu jest następujący:



Szybkość tej reakcji jest proporcjonalna do iloczynu stężeń dwóch reagujących ze sobą substancji

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = kc_A c_B \quad (4.16)$$

W przypadku, w którym stężenia obu reagujących ze sobą substancji są sobie równe lub jeśli reakcja przebiega wg schematu



szybkość reakcji wyraża równanie

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \quad (4.18)$$

W celu obliczenia stałych szybkości reakcji drugiego rzędu, równania (4.16) i (4.18) należy scałkować od początku reakcji / $t=0$, $c_A = c_A^0$, $c_B = c_B^0$ do czasu t

Dla równania (4.16) otrzymujemy wówczas rozwiązanie w postaci

$$k = \frac{1}{(c_B^0 - c_A^0)t} \ln \frac{c_A^0 c_B}{c_B^0 c_A} \quad (4.19)$$

Rozwiązanie dla równania (4.18) daje następującą zależność

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_A^0} \right) = \frac{1}{t} \frac{c_A^0 - c_A}{c_A^0 c_A} \quad (4.20) \text{ ayyylmao}$$

Z równania (4.19) i (4.20) wynika, że wymiarem stałej szybkości drugiego rzędu jest odwrotność iloczynu jednostek czasu i stężenia np. $\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$

Okres połowicznego zaniku zależy w tym wypadku od stężenia początkowego substratów

W przypadku gdy stężenia początkowe obu substancji biorących udział w reakcji są sobie równe $|c_A^0 = c_B^0|$ lub gdy reakcja przebiega według schematu (4.17), czas połowicznego zaniku określony jest równaniem:

$$t_{0,5} = \frac{1}{k \cdot c_A^0} \quad (4.21)$$

Z równania (4.21) wynika, że im mniejsze jest stężenie początkowe reagentów, tym dłuższy jest czas, po którym, ilość substancji zmniejsza się do połowy

Jeżeli jedna z reagujących ze sobą substancji występuje w dużym nadmiarze np. $c_B^0 \gg c_A^0$ to reakcja drugiego rzędu stosuje się z dobrą dokładnością do równania kinetycznego pierwszego rzędu

Otrzymana w tym przypadku stała szybkości reakcji k' równa jest iloczynowi rzeczywistej stałej szybkości reakcji drugiego rzędu i stałego stężenia c_B^0

$$k' = k \cdot c_B^0 = \frac{t}{c_A^0} \ln \frac{c_A^0}{c_A} \quad (4.22)$$

Stałą szybkości reakcji drugiego rzędu można analogicznie jak dla reakcji pierwszego rzędu wyznaczyć metodą graficzną z równania:

$$\ln \frac{c_B}{c_A} = \ln \frac{c_B^0}{c_A^0} + k(c_B^0 - c_A^0) \cdot t \quad (4.23)$$

Teorie szybkości reakcji

1. Stałe szybkości większości reakcji rosną ze wzrostem temperatury
2. Podwyższeni temperatury o 10K zwiększa stałe szybkości reakcji z reguły dwuczterokrotnie
3. Substancje niezdolne do reagowania ze sobą w temperaturze pokojowej lub przy temperaturach niższych, po odgrzaniu reagują niejednokrotnie z dużymi szybkościami

Empirycznie stwierdzono, że zależność stałej szybkości reakcji od temperatury ma następującą postać:

$$\ln k = A - \frac{B}{T} \quad (4.24)$$

A i B – stałe charakterystyczne dla danej reakcji

Próby wyjaśnienia sensu fizycznego empirycznego równania (5.24) dokonał Arrhenius. Po Zróżniczkowaniu równania (4.24) względem temperatury otrzymał:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{B}{T^2} \quad (4.25)$$

Arrhenius porównał otrzymaną zależność z równaniem izobary van't Hoffa

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad (4.26)$$

Stała B jest miarą energii E_A , jaką muszą posiadać cząsteczki, aby przejść w stan aktywny, tzn. taki, w którym cząsteczki są zdolne do reagowania

$$B = \frac{E_A}{R} \quad (4.27)$$

Uwzględniając równanie 4.27, równanie 4.25 przybiera postać analogiczną do równania izobary van't Hoffa

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (4.28)$$

Ze wszystkich cząsteczek układu tylko niewielka część zdolna jest do przereagowania.

Są to cząsteczki, których energia jest równa lub wyższa od charakterystycznej dla reakcji energii aktywacji.

Teoria zderzeń aktywnych

Aby dwie cząsteczki mogły przereagować ze sobą, konieczne jest nie tylko zderzenie tych cząsteczek lecz i to by cząsteczki te posiadały wystarczająco dużą energię

Punktem wyjścia teorii zderzeń aktywnych jest równanie Arrheniusa w następującej postaci:

$$k = k_{max} e^{-E_A / RT} \quad (4.29)$$

k_{max} – maksymalnie możliwa wartość stałej szybkości reakcji, odpowiadająca przypadkowi, w którym każde zderzenie prowadzi do reakcji, tzn $E_A = 0$

Czynnik $e^{-E_A/RT}$ wyraża, zgodnie z teorią kinetyczną, ułamek liczby cząstek, które mają energię równą lub większą niż E_A .

Z teorii kinetycznej wynika, że częstość zderzeń tzn. liczba zderzeń w jednostce objętości gazu i w jednostce czasu jest określona następująco

$$z = 2n^2 r_k^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \quad (4.30)$$

gdzie n – liczba cząstek w jednostce objętości gazu,
 r_k – kinetycznie czynna średnica cząsteczkii,
M – masa cząsteczkowa gazu

Według teorii zderzeń aktywnych szybkość najprostszej reakcji drugiego rzędu typu $2A \rightarrow \text{produkty reakcji}$ określona jest równaniem:

$$\vartheta = 2ze^{-E_A/RT} \quad (4.31)$$

Czynnik 2 związany jest z faktem, że w każdym zderzeniu uczestniczą dwie cząsteczki, natomiast ϑ wyraża ilość cząsteczek reagujących w jednostce czasu

Z drugiej strony szybkość reakcji określa następujące równanie:

$$\vartheta = k \cdot n^2 \quad (4.32)$$

Zatem z równań (4.30) – (4.32) otrzymujemy ostatecznie:

$$k = 4r_k^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \cdot e^{-E_A/RT} \quad (4.33)$$

Z porównania wzorów (4.33) z (4.29) wynika, że

$$k_{max} = 4r_k^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \quad (4.34)$$

Ze zmodyfikowanego równania Arrheniusa (4.29) wynika, że energia aktywacji będącej wielkością charakterystyczną dla danej reakcji, wyznacza jednoznacznie jej stałą szybkości

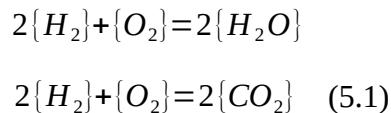
W celu uzyskania zgodności równania (4.29) z danymi doświadczalnymi wprowadzono czynnik korekcyjny P zwany współczynnikiem prawdopodobieństwa lub sterycznym:

$$k = P \cdot k_{max} \cdot e^{-E_A/RT} \quad (4.35)$$

iloczyn P k_{max} nazywamy zwykle współczynnikiem częstotliwości

Kinetyka reakcji metalurgicznych

Równanie stochiometryczne reakcji bardzo często nie odzwierciedla rzeczywistego mechanizmu procesu. Przykładem powyższego problemu mogą być tzw. reakcje łańcuchowe jak np. spalanie wodoru lub tlenku węgla.



Zgodnie z wcześniej poznanymi zasadami szybkość tych reakcji należałoby wyrazić wzorem:

$$\begin{aligned} \vartheta_H &= k_H a_{H_2}^2 a_{O_2} \dots ? ? ? \\ \vartheta_O &= k_O a_{CO}^2 a_{O_2} \dots ? ? ? \quad (5.2) \end{aligned}$$

Liczne dane doświadczalne wykazały jednak, że równania (5.2) nie opisują kinetyki reakcji (5.1). Wynika to między innymi z następujących faktów:

1. reakcje (5.1) nie są reakcjami trzeciego rzędu,
2. zapłon H₂ i CO zachodzi tylko przy pewnych temperaturach i ciśnieniach,
3. szybkość tych reakcji w szerokim zakresie temperatur i ciśnień nie zależy od zawartości tlenu,
4. przy spektralnych badaniach płomienia stwierdza się występowanie obok reagentów wiele substancji przejściowych i nietrwałych jak wodór atomowy, tlen atomowy, rodniki OH.

Przeprowadzone badania dowiodły, że spalanie paliw gazowych można zaliczyć do gazowych reakcji łańcuchowych

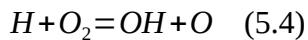
Reakcja łańcuchowa nie przebiega w jednym elementarnym stadium substraty => produkty lecz składa się z trzech zasadniczych stadiów:

- Zarodkowanie łańcucha
- Rozrost łańcucha
- Rozrywania się łańcuchów

Dla pierwszej reakcji (5.1) zarodkowanie łańcucha zachodzi w wyniku tworzenia się rodnika OH w myśl równania:



Oprócz OH przy spalaniu wodoru mogą powstawać atomy H lub O, dające również początek łańcuchowi



Jeżeli w przebiegu reakcji łańcuchowej łańcuchy nie rozrywają się lecz w dalszym ciągu tworzą się substancje przejściowe bardzo aktywne, to szybkość reakcji będzie się zwiększać i dojdzie do takich wartości, które dają **zjawisko wybuchu**.

Reakcje heterogeniczne

Reakcje heterogeniczne zachodzą między substancjami znajdującymi się w dwu lub kilku stykających się ze sobą fazach.

Większość reakcji w metalurgii ma charakter heterogeniczny (wielofazowy).

Przykłady reakcji heterogenicznych

- Prażenie i spiekanie rud
- Spalanie koksu lub paliw ciekłych
- Redukcję stałych lub ciekłych tlenków reduktorami gazowymi
- Redukcje między żużlem a kąpielą metalową
- Reakcje między kąpielą metalową a fazą gazową lub wyłożeniem ogniotrwały pieców
- Krzepnięcie metali, stopów i żużli
- Przemiany fazowe w stopach stałych

Zasadniczymi cechami reakcji heterogenicznej są:

- złożoność mechanizmu
- wielostadiowość przebiegu

Cechy te są przyczyną istotnych trudności w opisie przebiegu oraz ustaleniu kinetycznej charakterystyki reakcji heterogenicznych

Reakcje heterogeniczna w najprostszym przypadku składa się z trzech zasadniczych stadiów, zwanych procesami cząstkowymi:

1. Transport reagujących substancji w kierunku strefy reakcji
2. Reakcja chemiczna w strefie reakcji (na powierzchni podziału faz)
3. Transport produktów reakcji ze strefy reakcji

Każde z wymienionych stadiów może znowu składać się z różnych procesów cząstkowych.

Na przykład przenoszenie reagentów może odbywać się przez dyfuzję i konwekcję. Podobnie może odbywać się odprowadzenie produktów reakcji.

W stadium reakcji heterogenicznej oprócz samego aktu reakcji chemicznej mogą wchodzić procesy adsorpcji i desorpcji, zarodkowanie pęcherzyków gazowych, ośrodków krystalizacji itp. Wszystkie te procesy cząstkowe można podzielić na trzy grupy:

- I. Procesy przenoszenia (transportu) reagentów (substratów i produktów reakcji)
- II. Procesy zachodzące na granicy podziału faz (w strefie przebiegu reakcji)
- III. Procesy tworzenia i wzrostu zarodków nowych faz (zarodki pęcherzyków gazowych, krystalizacji, wtrąceń niemetalicznych i inne)

Szybkość całkowitego procesu zależy od szybkości poszczególnych stadiów, które składają się na ten proces. Jeżeli wszystkie procesy zachodzą na tej samej powierzchni międzyfazowej to słuszne jest twierdzenie mówiące o wartości wypadkowej stałej szybkości reakcji heterogenicznej, która ma postać

$$k = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3} + \dots + \frac{1}{k_i}} \quad (5.7)$$

Z postaci równania (5.7) wynika, że o wartości współczynnika szybkości reakcji heterogenicznej decyduje stadium najwolniejsze.

Jeśli wszystkie cząstkowe stadia reakcji mają porównywalną szybkość to wówczas wypadkowa szybkość reakcji heterogenicznej jest znacznie mniejsza od najwolniejszego stadium reakcji.

Dla przykładu $k_1=0.2$, $k_2=0.25$, $k_3=0.22$ to równania (5.7) otrzymamy:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{0,2} + \frac{1}{0,25} + \frac{1}{0,22}} \approx 0,074 \quad (5.8)$$

Zarodkowanie nowej fazy. Teoria Volmera

W procesach heterofazowych bardzo ważną rolę odgrywa tworzenie się zarodków nowej fazy. Stadium to w wielu przypadkach może warunkować całkowitą szybkość takich reakcji jak:

- świeżenie węgla w procesach stalowniczych
- odgazowanie stali
- tworzenie się wtrąceń niemetalicznych
- krzepnięcie stali i innych

Teoria Volmera

Punktem wyjścia dla tej teorii jest założenie, że praca związana z utworzeniem zarodka jest sumą energii potrzebnej na utworzenie powierzchni międzyfazowej oraz energii związanej z samym faktem zajścia reakcji chemicznej. Zakładając kulisty kształt tworzącego się zarodka pracą tą można wyrazić równaniem:

$$W = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G \quad (5.9)$$

gdzie:

r – promień tworzącego się zarodka,

σ – napięcie międzyfazowe,

ΔG – zmiana entalpii swobodnej przy zajściu reakcji w jednostce objętości układu

Wyznaczenie minimalnego promienia zarodka nowej fazy zdolnego do dalszego wzrostu wymaga wyznaczenia pochodnej z równania (5.9) i przyrównania jej do zera.

Wartość pierwszej pochodnej w/w funkcji ma postać:

$$8\pi r \sigma + 4\pi r^2 \Delta G = 0 \quad (5.10)$$

Promień zarodka krytycznego

Po prostym przekształceniu równania (5.10) otrzymamy wzór na promień zarodka krytycznego zdolnego do dalszego wzrostu

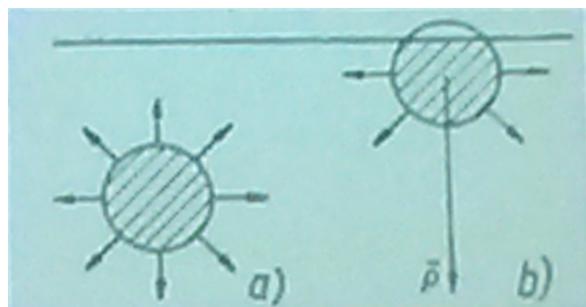
$$r_{kryt} = -\frac{2\sigma}{\Delta G} \quad (5.11)$$

Znak minus w równaniu (5.11) powoduje, że wartość promienia obliczona na podstawie podanej zależności będzie mieć zawsze wartość dodatnią ponieważ ΔG przyjmuje dla procesów samorzutnych wartości ujemne.

Praca zarodkowania heterogenicznego jest zawsze mniejsza niż praca zarodkowania homogenicznego. Obniżenie pracy zarodkowania heterogenicznego może być spowodowane m.in. :

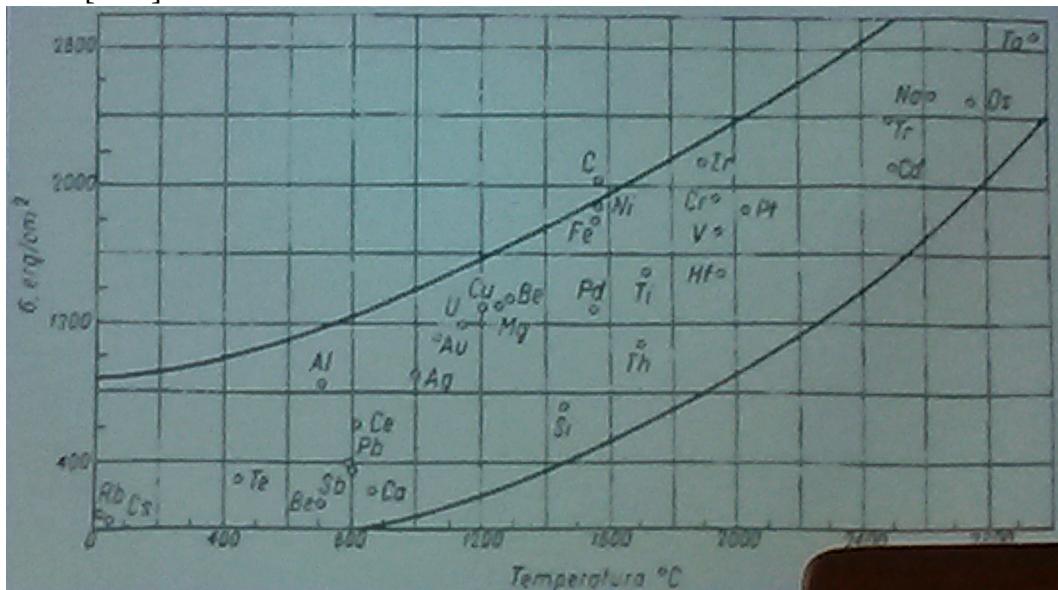
- Istnieniem w układzie zarodków nowej fazy o promieniu większym od krytycznego
- Obecnością wtrąceń obcej fazy w postaci zawiesiny stałych lub ciekłych cząsteczek, pęcherzyków gazowych itp. mogących stanowić ośrodkи zarodkowania nowej fazy w wyniku zmniejszenia się napięcia powierzchniowego na granicy wytrącenia – faza ciekła
- Wystąpieniem fluktuacji stężeń zarodkującej substancji prowadzące do lokalnych dużych przesyceń, w wyniku czego zmniejsza się promień zarodka krytycznego
- Wystąpieniem fluktuacji wakansów prowadzące do powstawania pustek o rozmiarach uniemożliwiających tworzenie się zarodka nowej fazy.

Wewnątrz cieczy każda cząsteczka jest otoczona ze wszystkich stron innymi cząsteczkami, które ją przyciągają. Siła wypadkowa wszystkich tych sił przyciągania działających na cząsteczkę jest równa zero.



Rys. 5.1 Schemat wzajemnego oddziaływanie cząsteczek a) w objętości b) na powierzchni

Efekt energetyczny zmiany powierzchni ciała charakteryzuje ilość swobodnej energii powierzchniowej, przypadającej na jednostkę tworzącej się powierzchni podziału pomiędzy substancją rozpatrywaną, a jakąkolwiek drugą fazą, czyli tzw. **napięcie powierzchniowe σ** mierzone w $[J/m^2]$



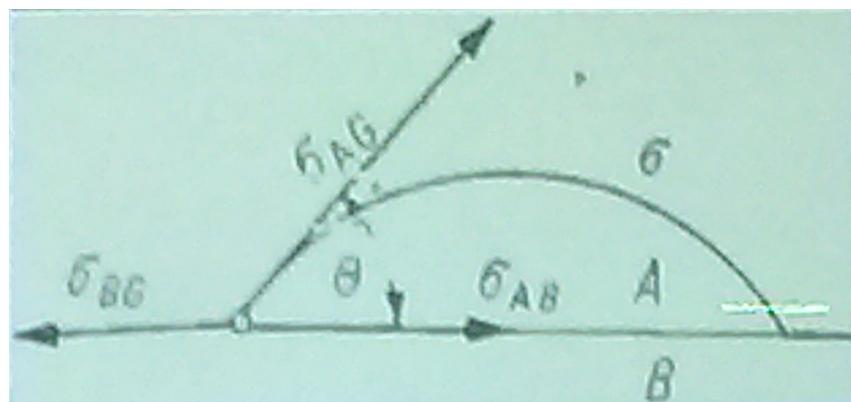
Rys. 5.2 napięcie powierzchniowe czystych pierwiastków

Napięcie powierzchniowe cieczy zależy od jej **składu i temperatury**.

Napięcie powierzchniowe żelaza i jego stopów w odróżnieniu od innych metali, a także zwykłych cieczy, zwiększa się wraz z podwyższeniem temperatury.

Decydujący wpływ na zmianę wartości napięcia powierzchniowego kąpieli metalowej i żużla ma zmiana ich **składu chemicznego**

Jeżeli na jakiekolwiek powierzchni stałej umieści się niewielką ilość cieczy to ciecz utworzy kroplę lub rozleje się na powierzchni. Tworzenie się kształtu kropli można opisać wychodząc z warunku równowagi napięć powierzchniowych przedstawionych na rys. 5.5



Rys. 5.5 Równowaga napięć powierzchniowych

Po ustaleniu się stanu równowagi można zapisać:

$$\sigma_{BG} = \sigma_{AB} + \sigma_{AG} \cos \theta \quad (5.12)$$

gdzie

σ_{AB} – napięcie powierzchniowe na granicy faz A i B tworzącą kroplę,

σ_{AG} – napięcie powierzchniowe na granicy faz A i G (faza fazowa otaczająca kroplę),

σ_{BG} – napięcie powierzchniowe na granicy faz,

θ – kąt zwilżania charakteryzujący rozlewanie

Wartość kąta θ może zmieniać się w granicach od 0 do 180*.

Gdy $\theta = 0$ następuje **pełne zwilżanie** przy którym $\cos\theta = 1$ i wówczas

$$\sigma_{BG} = \sigma_{AB} + \sigma_{AG} \quad (5.13)$$

przypadek gdy $\theta = 180$ nazywa się pełnym **niezwilżaniem** i wówczas $\cos\theta = -1$ zatem:

$$\sigma_{BG} = \sigma_{AB} - \sigma_{AG} \quad (5.14)$$

Adhezja

Adhezją nazywamy wzajemne przylepianie się faz na granicy podziału. Aby rozdzielić dwie fazy ciekłe na granicy ich styku trzeba zużyć pracę równą sumie napięć powierzchniowych każdej cieczy pomniejszoną o napięcie międzyfazowe na granicy ciecz-ciecz. Pracę tę nazywamy **pracą adhezji**.

$$A_{adh} = \sigma_{\dot{z}g} + \sigma_{mg} - \sigma_{m\dot{z}} \quad (5.15)$$

Kohezja

Kohezją nazywamy przylepianie się wewnętrznych warstw ciała. Dla rozerwania ciała należy przewyściążyć przylepianie się, zatem należy zużyć pracę zwaną **pracą kohezji**.

Jeżeli np. słup cieczy o przekroju 1 cm² rozdzieli się na dwie części to utworzą się dwie powierzchnie po 1 cm². Na utworzenie każdej z nich trzeba zużyć pracę równą σ_{AG}

$$\sigma_{AG} = \sigma_{BG} \quad \text{oraz} \quad \sigma_{AB} = 0 \quad (5.16)$$

stąd

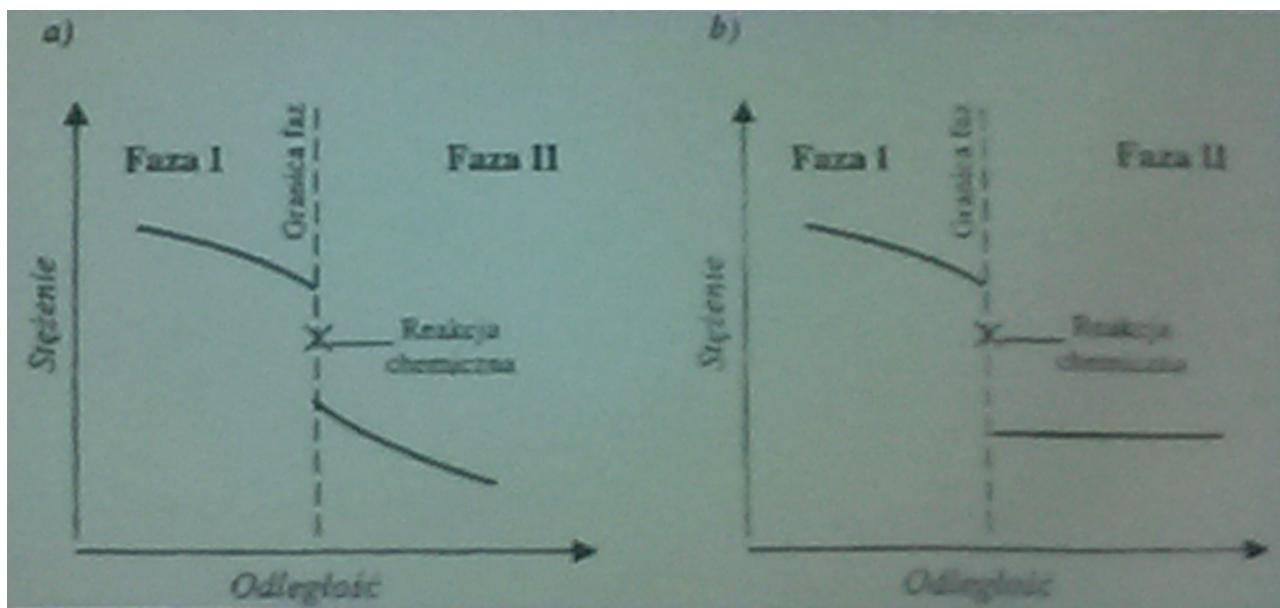
$$A_{koh} = 2\sigma \quad (5.17)$$

Ze zjawiskami powierzchniowymi związanymi jest wiele zjawisk metalurgicznych:

- Ciekły metal może zwilzać lub nie wyłożyć ogniotrwałe pieca,
- wypływanie wtrąceń niemetalicznych i wydzielanie się ich na granicy metal-żużel możliwe jeśli cząsteczki te nie są zwilżane przez metal,
- pienienie się żużla w łukowym piecu elektrycznym jest tym trwalsze im mniejsze jest napięcie powierzchniowe żużla,
- napięcie międzyfazowe na granicy ciekłego metalu z żużlem i jego zmiana w czasie świeżenia odtł. Krystalizacji ma znaczny wpływ na kinetykę procesu i jakość wytapianego metalu

Transport masy

Często w układach wielofazowych zachodzi reakcja chemiczna. Przebiega ona na powierzchni granicznej dwóch faz i dlatego nazywa się reakcją heterogeniczną



Rys. 6.1 Rozkład stężeń w procesie zachodzącym z reakcją chemiczną a) obydwie fazy wieloskładnikowe, b) faza II jednoskładnikowa

Rozróżniamy dwa zasadnicze rodzaje transportu masy:

- dyfuzja,
- konwekcja.

Konwekcja może być naturalna albo wymuszona

Dyfuzyjny transport masy

W przypadku procesu determinowanego transportem masy występują różnice stężeń substratu. Warstwa przy powierzchni międzyfazowej wykazuje zazwyczaj niedomiar substratów reakcji, a nadmiar produktów.

Jeżeli reakcja na powierzchni międzyfazowej zachodzi szybko, a roztwór nie jest mieszany, wyrównanie stężeń odbywa się na drodze dyfuzji molekularnej.

Strumień masy składnika J wyrażony w $\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}$ jest wprost proporcjonalny do gradientu stężenia $\partial c/\partial y$ w myśl równania

$$J = -d \frac{\partial C}{\partial y} \quad (6.1)$$

Równanie (6.1) wyraża sformułowane przez Ficka pierwsze prawo dyfuzji. Można je traktować także jako definicję współczynnika dyfuzji.

Współczynnik proporcjonalności D w równaniu 6.1 nazywamy **współczynnikiem dyfuzji** lub dyfuzyjnością. Jeżeli stężenie C wyrazimy w mol/cm^3 , odległość y w cm , to jednostką D jest cm^2/s .

Pierwsze prawo Ficka zakłada stałość gradientu stężenia w czasie, czyli przebieg transportu masy w warunkach stacjonarnych (ustalonych). Często jednak mamy do czynienia ze zmianą gradientu stężeń w czasie. Taki przypadek opisuje równanie wyrażające drugie prawo Ficka:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (6.2)$$

Zarówno dla równania (6.1) jak i (6.2) zakłada się, że wartość współczynnika dyfuzji nie zmienia się lub zmienia się w niewielkim stopniu w zależności od stężenia.

Zakładając stężenie w objętości fazy w pierwszej C_1 i na jej powierzchni C_1^i oraz odpowiednio C_2 i C_2^i w fazie drugiej, w przypadku równowagi na powierzchni międzyfazowej:

$$\frac{C_2^i}{C_1^i} = m \quad (6.3)$$

oraz zakładając, że szybkość dyfuzji substancji opuszczającej daną fazę równa się jej szybkości, z jaką ona wchodzi do fazy drugiej, strumienie masy w każdej fazie na powierzchni międzyfazowej będą równe, tak że możemy zapisać:

$$(J_1) = (J_2) = -D_1 \frac{dC_1}{dy} = -D_2 \frac{dC_2}{dy} \quad (6.4)$$

Stosując równanie drugiego prawa Ficka dla podanych warunków Szekely wyprowadził równanie:

$$J_1 = \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} [m(C_1)_{t_0} - (C_2)_{t_0}] \sqrt{\frac{D_2/D_1}{1+mD_2/D_1}} \quad (6.5)$$

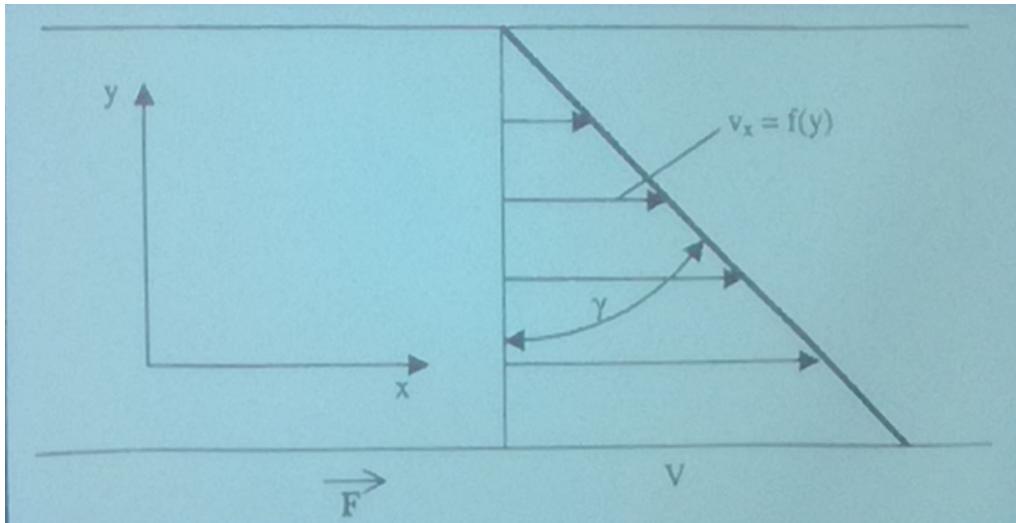
Człon w nawiasie kwadratowym równania (6.5) nazywamy siłą napędową procesu transportu masy

Dla przypadku gdy m przybiera bardzo wysokie wartości C_2 jest małe, zaś współczynniki dyfuzji w obu fazach są porównywalne $D_1 \approx D_2$ równanie (6.5) przybiera postać:

$$J_1 = \sqrt{\frac{D_1}{\pi t}} \cdot C_1 \quad (6.6)$$

W takim przypadku strumień masy zależy tylko od wartości dyfuzyjności i stężenia w jednej fazie. Czas t w równaniach (6.5) i (6.6) jest czasem, w którym zachodzi proces dyfuzji.

Konwekcyjny transport masy



Rys. 6.2 Naprężenie ścinające płynu w prostym przepływie jednowymiarowym

Miarą odkształcenia wywołanego przyłożonym naprężeniem stycznym $\tau = F/A$ jest kąt γ . Szybkość odkształcenia można wzorem:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{-dv_{v_y}}{dy} \quad (6.7)$$

Płyny, w których związek między naprężeniem stycznym τ_{xy} i szybkością ściania jest opisany zgodnie z prawem Newtona nazywamy płynami newtonowskimi.

$$\tau_{xy} = \eta \frac{dv_x}{dy} \quad (6.8)$$

Uwzględniając (6.7) możemy równanie (6.8) zapisać w postaci

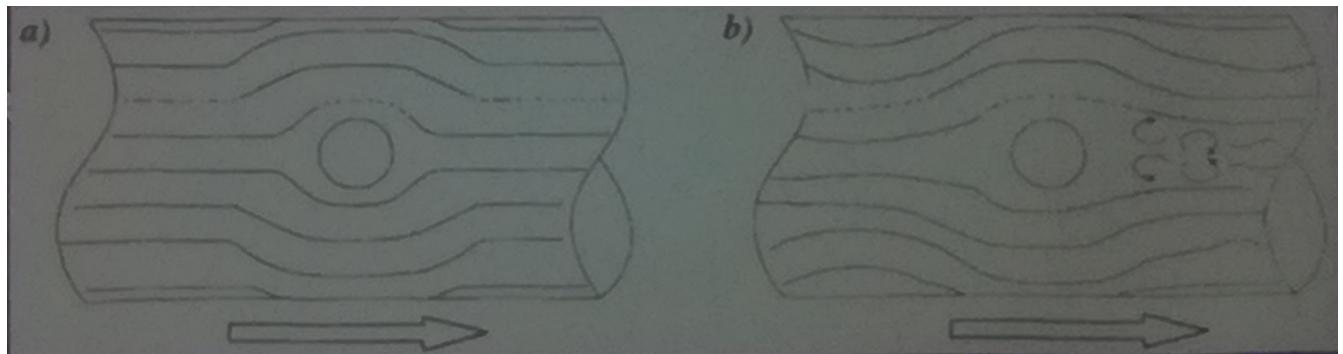
$$\tau_{xy} = \eta \ddot{\gamma} \quad (6.9)$$

gdzie η – dynamiczny współczynnik lepkości

Do grupy płynów newtonowskich należą często spotykane w metalurgii układy dyspersyjne, w których w fazie ciągłej znajduje się rozproszona druga faza, jak np. zawiesiny, piany, roztwory koloidalne itp.

Prawo Newtona i wynikające z niego zależności oparte są na założeniu, że w czasie ruchu warstwy płynu przesuwają się względem siebie bez makroskopowego wymieszania. Taki rodzaj przepływu nazywamy **laminarnym** lub **uwarstwionym**.

Rodzaje przepływu płynów



Rys. 6.3 Schemat przepływu laminarnego a) i turbulentnego b)

Do określenia warunków zmiany charakteru ruchu z laminarnego na burzliwy i stopnia intensywności tego ostatniego stosuje się metody doświadczalne.

Jako kryterium stosuje się liczbę kryterialną Reynoldsa Re, definiowaną zależnością:

$$Re = \frac{vL}{\nu} \quad (6.10)$$

gdzie:

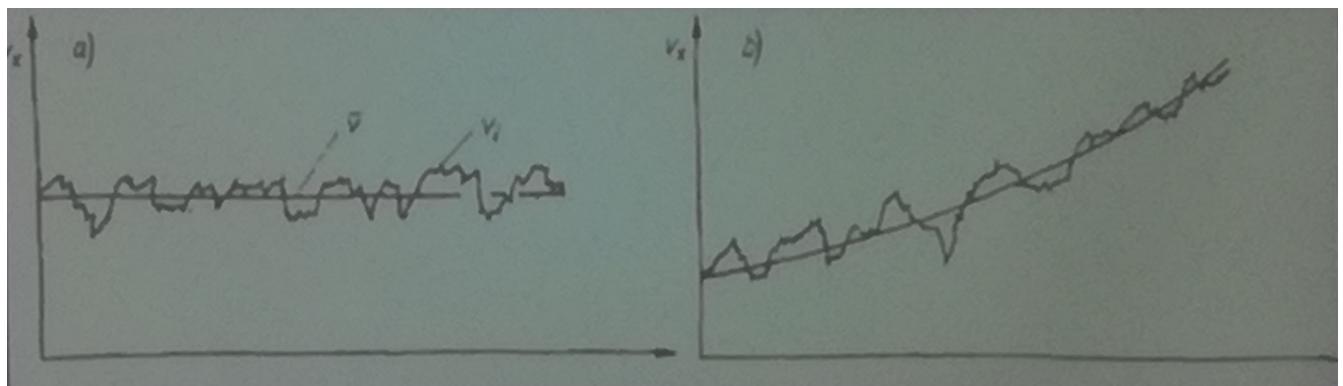
ν - lepkość kinematyczna płynu,

v – prędkość przepływu,

L – charakterystyczny dla danego układu wymiar liniowy.

Wartość krytyczna liczby Reynoldsa zależy od geometrii układu, w którym następuje przepływ. Na przykład w prostym przewodzie o przekroju kołowym przepływ jest laminarny przy $Re < 2100$, zaś burzliwy przy $Re > 3000$.

Ruch turbulentny może mieć charakter przepływu ustalonego lub też nieustalonego.



Rys. 6.4 Fluktuacje prędkości w przepływie burzliwym: a) ustalonym, b) nieustalonym

Chwilowe stężenie składnika w płynie można rozpatrywać jako sumę stężenia uśrednionego w czasie oraz stężenia fluktuacyjnego. Całkowity strumień masy będzie wywołyany zarówno dyfuzją molekularną, jak i przenoszeniem burzliwym masy.

$$J = (D + D_E) \frac{dC}{dy} \quad (6.11)$$

gdzie D_E – współczynnik burzliwej dyfuzji

Wartość współczynnika D_E zależy od warunków przepływu oraz odległości od powierzchni międzyfazowej

Współczynnik wnikania masy

W przypadku występowania faz skondensowanych (stałych lub ciekłych) zetknięcie się cząsteczek substratów jest utrudnione.

W takiej sytuacji mamy do czynienia z procesem wieloetapowym, w którym reakcja chemiczna jest tylko jednym z etapów.

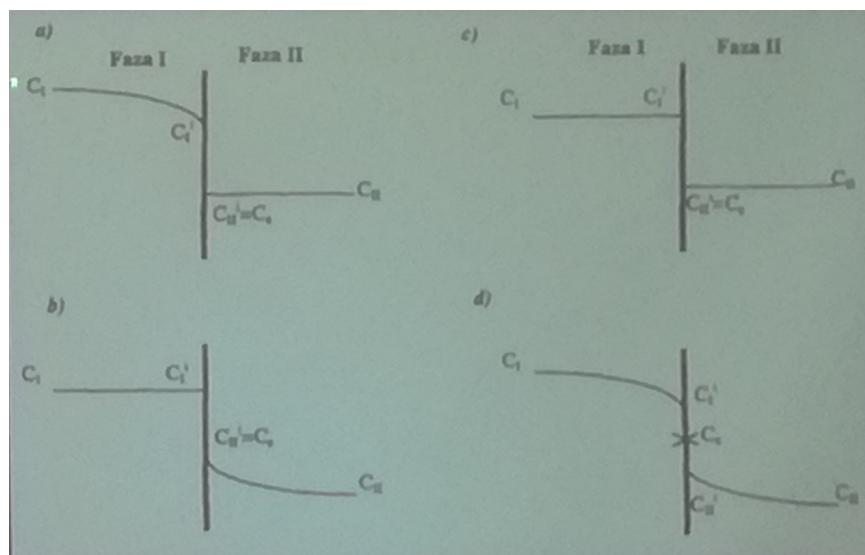
Etapy procesu w przypadku gdy występują dwie fazy:

1. Transport masy na drodze konwekcji z objętości fazy I do warstewki granicznej,
2. transport masy na drodze dyfuzji przez warstawkę graniczną do powierzchni międzyfazowej,
3. reakcja powierzchniowa obejmująca reakcję chemiczną na powierzchni międzyfazowej oraz zjawiska na niej przebiegające, takie jak adsorpcja, desorpcja i inne,
4. transport masy produktów reakcji na drodze dyfuzji molekularnej przez warstawkę graniczną po stronie fazy II,
5. transport masy na drodze konwekcji od warstewki granicznej do objętości fazy II.

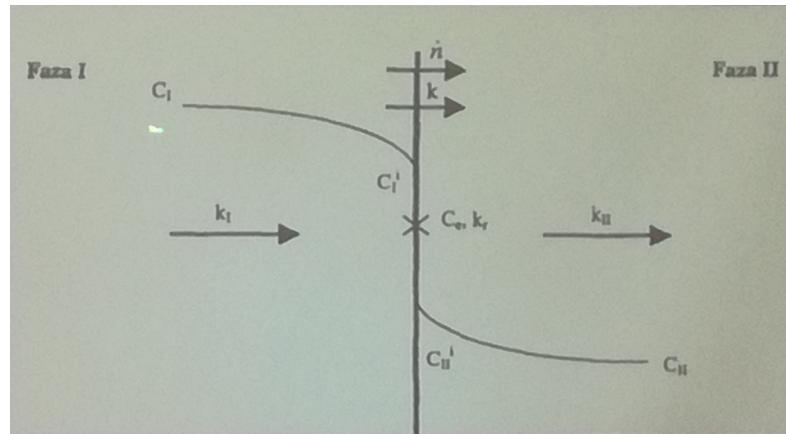
O szybkości procesu decyduje etap, który przebiega naj wolniej. Jeżeli etapem tym jest etap trzeci, mówimy że proces przebiega w **obszarze kinetycznym** lub **aktywacyjnym**.

Jeżeli którykolwiek z etapów 1, 2, 4 lub 5 jest naj wolniejszym etapem mówimy, że proces zachodzi w **obszarze transportowym** lub **dyfuzyjnym**.

Czasami mamy przypadek, że szybkość poszczególnych etapów procesu jest porównywalna, w takim przypadku mówimy, że proces przebiega w **obszarze mieszanym**.



Rys. 6.5 Przenoszenie masy poprzez powierzchnię międzyfazową: a) kontrola procesu transportem w fazie I, b) kontrola procesu transportem masy w fazie II, c) kontrola procesu zjawiskami powierzchniowymi, d) kontrola procesu reakcją chemiczną na powierzchni międzyfazowej:
 Oznaczenia: C_I i C_{II} – stężenie substancji w objętości (rdzeniu) odpowiednio fazy: I i II; C_I^i , C_{II}^i – stężenia substancji na powierzchni międzyfazowej odpowiednio fazy I i II; C_e – stężenie równowagowe na powierzchni międzyfazowej



Rys. 6.6 Rozkład stężeń w procesie o kontroli mieszanej. Oznaczenie \dot{n} – strumień masy przepływającej z fazy I do II; k – współczynnik przenikania masy; k_I , k_{II} – współczynniki wnikania masy odpowiednio w fazie I i II; k_T – stała reakcji chemicznej na powierzchni międzyfazowej

Rozważmy układ dwufazowy o kontroli mieszanej, w którym profile stężeń przedstawione zostały na rysunku 6.6. Jeżeli wielkość powierzchni międzyfazowej oznaczamy przez F , strumień masy przepływający z fazy I do fazy II wyraża zależność:

$$\dot{n} = F k_I (C_I^i - C_I) = F k_{II} (C_{II} - C_{II}^i) \quad (6.12)$$

Oznaczając stosunek stężeń powierzchniowych jako:

$$L = \frac{C_I^i}{C_{II}^i} \quad (6.13)$$

Wartość L nazywamy współczynnikiem podziału, który jest w pewnych przypadkach równy stałej równowagi.

Uwzględniając (6.13) otrzymujemy:

$$J = \frac{\dot{n}}{F} = k_I (LC_{II}^i - C_I) \quad (6.14)$$

lub

$$J = \frac{\dot{n}}{F} = k_{II} (C_{II} - C_{II}^i) \quad (6.15)$$

Po przekształceniu mamy następującą zależność:

$$J = \frac{\dot{n}}{F} \left(\frac{1}{k_I} + \frac{L}{k_{II}} \right) = LC_{II} - C_I \quad (6.16)$$

Współczynniki proporcjonalności w równaniach (6.14) i (6.15) nazywamy **współczynnikami wnikania masy**.

Mają one zbliżony sens do stałych szybkości reakcji chemicznych.

Wnikaniem masy nazywamy proces transportu substancji z objętości fazy do powierzchni międzyfazowej lub odwrotnie.