

Predavatelj:

doc.dr. Maja Vončina

Lepi pot 11

01 20 00 418

maja.voncina@omm.ntf.uni-lj.si

Prof.dr. Jožef Medved

Doc.dr. Matjaž Knap

Teh. sod. Edvard Roglič

Pogoji:

1. inskripcija, frekvenca
2. kolokviji (po dogovoru) ali pisni izpit (izpitni roki)
3. opravljene laboratorijske vaje (oddan laboratorijski praktikum)
4. ustni izpit

Učno gradivo dostopno na: VISMONT

Prisotnost: - predavanja: 50 %
- vaje: 80 %
- lab. vaje: 100 %

Izpitni roki

ZIMSKI IZPITNI ROKI:

Pisni izpit:

19.1.2016

2.2.2016

Ustni izpit:

26.1.2016

9.2.2016

POMLADANSKI IZPITNI ROKI:

Pisni izpit:

7.6.2016

21.6.2016

Ustni izpit:

14.6.2016

28.6.2016

JESENSKI IZPITNI ROKI:

Pisni izpit:

23.8.2016

6.9.2016

Ustni izpit:

30.8.2016

13.9.2016

DODATNI IZPITNI ROKI:

Pisni izpit:

10.11.2015

5.4.2016

Ustni izpit:

17.11.2015

12.4.2016

Vsi pisni izpiti potekajo na Lepem potu 11-13 v laboratoriju 5A ob 9:00 uri.
Potrebna je predhodna prijava preko VIS vsaj tri dni pred izpitom!

Cilji: osvojiti termodinamične zakonitosti in lastnosti, ki so inženirju metalurgije in materialov potrebne za razumevanje fizikalno-kemijskih procesov v materialih in tehnologijah izdelave le-teh.

Kompetence: osvojiti termodinamične zakone, osnove termodinamike v tekočih in trdnih raztopinah, kemijska in fazna ravnotežja v materialih, osnove kinetike in elektrokemije. Vse razlage so združene z veliko računskih in praktičnih primerov.

Področja

Obnašanje plinov in par

Zakoni termodinamike:

ničelni, I., II., III.

Prosta energija

Kemijsko ravnotežje

Gibbs-helmholtzova enačba

Van` t Hoffova enačba

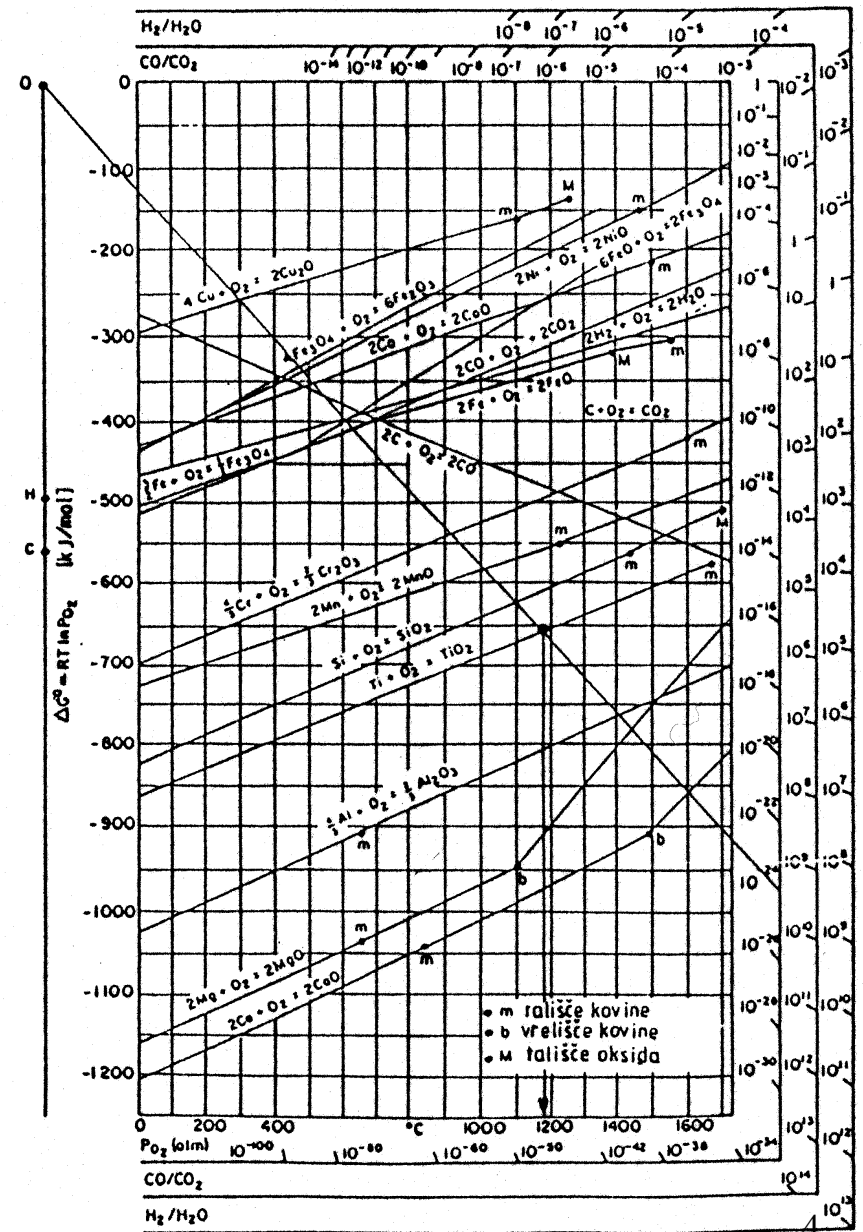
Raztopine: aktivnost

Richardsonovi diagrami

Topnost plinov v staljenih kovinah

Nekaj primerov iz metalurških procesov

Laboratorijske vaje



Študijsko gradivo:

- **GONTAREV, V. *Termodinamika*, Ljubljana: Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, 1997 (2005).**
- D.V. Ragone. *Thermodynamics of Materials*. Vol. 1. John Wiley & Sons, Inc. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1995.
- M. Froberg. *Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metalurgen*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart, 1994
- Gontarev: *Teorija metalurških procesov*, **Ljubljana: Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, 2005.**
- **Slides**.

DEFINICIJE:

Sistem, ki ga proučujemo, je del neke celote. Ostali del te celote se imenuje *okolica*.

Zaprta sistem je obdan z neprepustno mejo ali steno. Ne dovoljuje prenosa snovi, dovoljuje pa prenos energije v obliki izmenjave toplote in prostorninskega dela. Masa zaprtega sistema ostane konstantna.

Odprta sistem je obdan s prepustnimi stenami, ki dovoljujejo tako prenos mase kot energije skozi stene.

Izoliran sistem je obdan z neprepustnimi stenami, ki ne dovoljujejo prenosa toplotne energije, kot tudi ne snovi. Take stene so adiabatne (ne prepuščajo toplote) in toge (ne dopuščajo prostorninskega dela).

Homogen sistem je sestavljen iz ene same faze, **heterogen sistem** pa je iz dveh ali več faz.

Reaktor je fizikalna naprava, v kateri se vrše kemične reakcije.

Reakcijska mešanica je celoten material znotraj reaktorja in je sestavljena iz reaktantov in proizvodov, v nekaterih primerih pa vsebuje lahko tudi katalizne snovi ali pa nevtralne (inertne) snovi.

Stanje sistema je določeno s spremenljivkami stanja ali z lastnostmi stanja, kot so: temperatura T , tlak p , prostornina V in sestava. Pri heterogenih sistemih je potrebno določiti še dodatne parametre, kot npr. porazdelitev delcev glede na velikost oz. površino posamezne snovi.

ENOTE IN DIMENZIJE :

SI sistem (Système International d'Unites).

IUPAC simbole in označbo (International Union of Pure and Applied Chemistry)

Dolžina: **meter [m]**

Masa: **kilogram [kg]; mol**

Sila: **newton [N]**

Tlak: **pascal [Pa = N/m²]; kilopascal [kPa = 10³ Pa] ali pa bar [= 10⁵ Pa].**

Atmosferski tlak merjen v **standardnih atmosferah [atm]** je enak 1,013 bara

Standardni tlak : $p^{\circ} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$

standardna atmosfera: $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$

POMNI: V bodoče bomo označevali tlake z **dimenzijo 1** (absolutna vrednost tega tlaka je eneka tlaku v atm), v **Pa** ali pa v **barih**. Tako pomeni npr. tlak $p = 3$, da je le-ta trikrat večji od atmosferskega, t.j. $p = 3 \text{ atm}$ ali pa $p = 3 \cdot 101\,325 = 303\,975 \text{ Pa}$.

Energijo, toploto in delo: **joule [J = Nm = Ws]**

Temperatura: Termodinamična temperaturna skala je izpeljana iz enačbe stanja za idealne pline in je termodinamična (absolutna) temperatura:

$$T = \frac{p \cdot V_m}{R}$$

$V_m = 22,41410$ l/mol --- molska prostornina plina

$T = 273,15 + \vartheta^{\circ} \text{C}$ --- absolutna temperatura [K]; pri 0°C je: $T = 273,15$ K

Temperaturna skala za primerjavo temperaturne razlike med tališčem in vreliščem vode ($^{\circ}\text{C}$) ali med tališčem in vreliščem cinka (F) pri zunanjem tlaku $p = 1$.

Idealni plin je plin, pri katerem ni med delci medsebojnih sil (interakcij)

ENAČBA STANJA:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

kjer je **n** število molov, **R** pa plinska konstanta

*

To je približna enačba za poljuben idealni plin, ki postane zelo točna, če se tlak plina približuje vrednosti nič.

BOYLOV ZAKON

Ta zakon določa odnos med prostornino plina in njegovim tlakom pri konstantni temperaturi ($T = \text{konst.}$):

$$p \cdot V = p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 = \text{konstanta} \quad (\text{pri } T = \text{konst.})$$

Enačbo lahko pišemo tudi v naslednji obliki:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

GAY – LUSSACOV ZAKON

Gay- Lussacov zakon velja le pri nizkih tlakih plina. Pri ogrevanju plina za 1 K pri konstantnem tlaku se plin razširi za 1/273 svoje prostornine, oz.: pri konstantni prostornini naraste tlak za 1/273 prvotnega tlaka, če ga ogrejemo za 1 K .

$$p = \text{konst.:} \quad V = V_o \cdot (1 + \alpha \cdot \vartheta) = V_o \cdot \frac{273 + \vartheta}{273} = V_o \cdot \frac{T}{T_o}$$

$$V = \text{konst.:} \quad p = p_o \cdot (1 + \alpha \cdot \vartheta) = p_o \cdot \frac{273 + \vartheta}{273} = p_o \cdot \frac{T}{T_o}$$

*

SPLOŠNI PLINSKI ZAKON IDEALNIH PLINOV

S kombinacijo obeh plinskih zakonov dobimo splošni plinski zakon, ki prikazuje medsebojno odvisnost prostornine, tlaka in temperature:

$$p \cdot V = \frac{p_o \cdot V_o}{T_o} \cdot T = R \cdot T$$

Za **n** molov plina:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Ovrednotenje plinske konstante R:

$$R = \frac{p_o V_o}{T_o} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,415 \text{ l/mol}}{273,15 \text{ K}} = 0,08206 \text{ l.atm/mol.K} = 82,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm/mol.K}$$

Po SI – enotah pa izračunamo naslednjo vrednost za R:

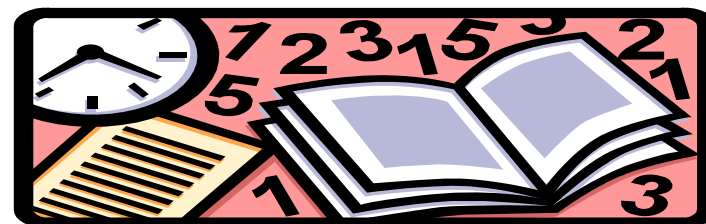
$$R = \frac{p_o V_o}{T_o} = \frac{101325 \cdot 0,022415}{273,15 \text{ K}} = 8,3144 \text{ J/mol.K}$$

$$p_o = 101325 \text{ Pa}, \quad T_o = 273,15 \text{ K}, \quad V_o = 0,022415 \text{ m}^3/\text{mol}$$

V PREMISLEK:



+



OPRAVLJEN IZPIT V JANUARSKEM IZPITNEM OBDOBJU

VAN DER WAALSOVI REALNI PLINI

Fizikalno je idealni plin sestavljen iz delcev, ki so brez prostornine, med njimi ni medsebojnih privlačnih interakcijskih sil. Njihova energija pa je izključno translacijska energija gibanja sestavin.

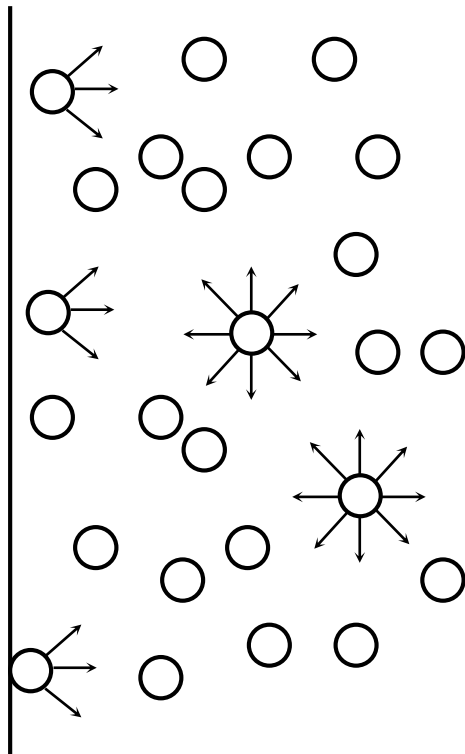
Spremeniti je treba enačbo za idealne pline ter upoštevati naslednja dejstva, da dobimo enačbo stanja realnih plinov:

- 1. delci realnega plina zavzemajo neko določeno prostornino*
- 2. med delci realnega plina so medmolekularne privlačne sile*

VAN DER WAALSOVA ENAČBA REALNIH PLINOV

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

$\frac{a}{V^2}$ korekcijski izraz za privlačne sile med plinskimi delci

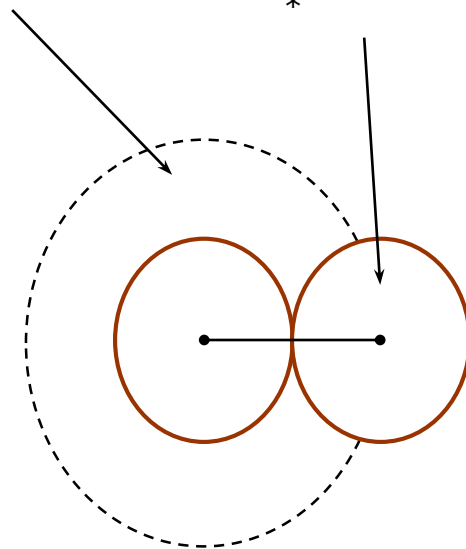


Na delce tik ob steni deluje privlačna sila zaradi medsebojnih privlačnih sil delcev, ki so usmerjeni proč od stene. Zato je realni tlak p manjši, kot bi bil pri idealnem plinu. Če bi se torej realni plin obnašal idealno, bi mu morali to korekturo prišteti.

b korekcijski izraz za določeno omejeno prostornino plina

Molska prostornina
enega para molekul
*

Molska
Prostornina
*



b je izključna prostornina, ki jo zaseda 1 mol delcev realnega plina in ni na razpolago za gibanje. Zato jo moramo odšteti od prostornine posode. Tako dobimo prostornino, v kateri bi se gibali delci plina, če bi imeli dimenzijo 1. Določimo ga z:

$$\frac{4}{3}\pi(2r)^3$$

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = 4 \cdot \text{prostornina enega delca}$$

*

Van der Waals-ova enačba je enačba 3. stopnje:

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

$$(pV^2 + a) \cdot (V - b) = RTV^2$$

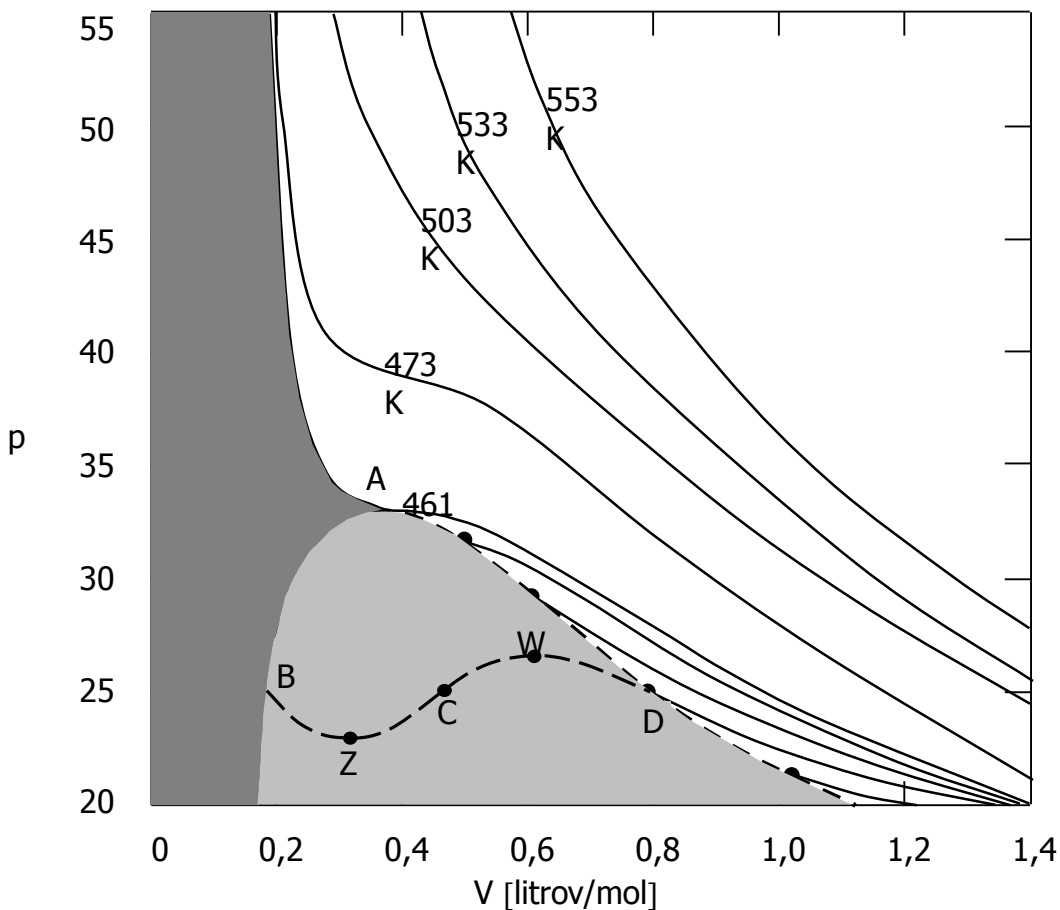
$$pV^3 + aV - pV^2b - ab = RTV^2$$

$$pV^3 - (pb + RT) \cdot V^2 + aV - ab = 0$$

Pri reševanju kubične Van der Waalsove enačbe dobimo tri rešitve in sicer:

1. eno realno in dve imaginarni rešitvi
2. tri realne rešitve: $v_1 = v_2 = v_3 = v_{kr}$

Odvisnost med tlakom p in prostornino V za realni plin (izopentan)



Temno: tekoče

Poltemno: dvofazno področje (tekoče-para)

Svetlo: plinsko področje (para)

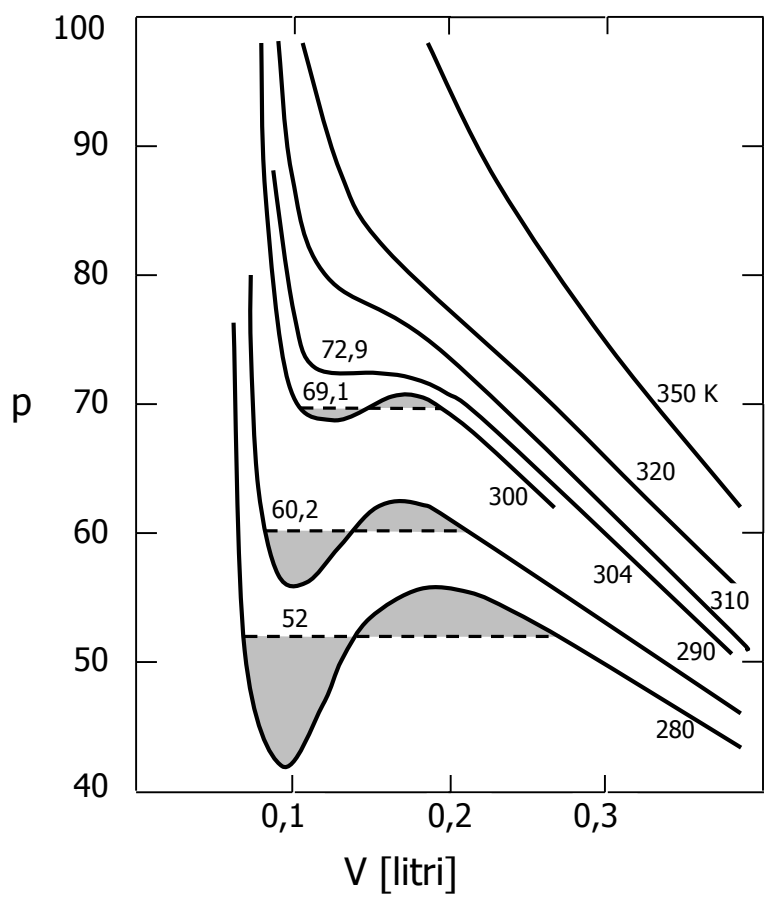
Prekinjena črta D-W-C-Z-B je Van der Waalsova črta

*

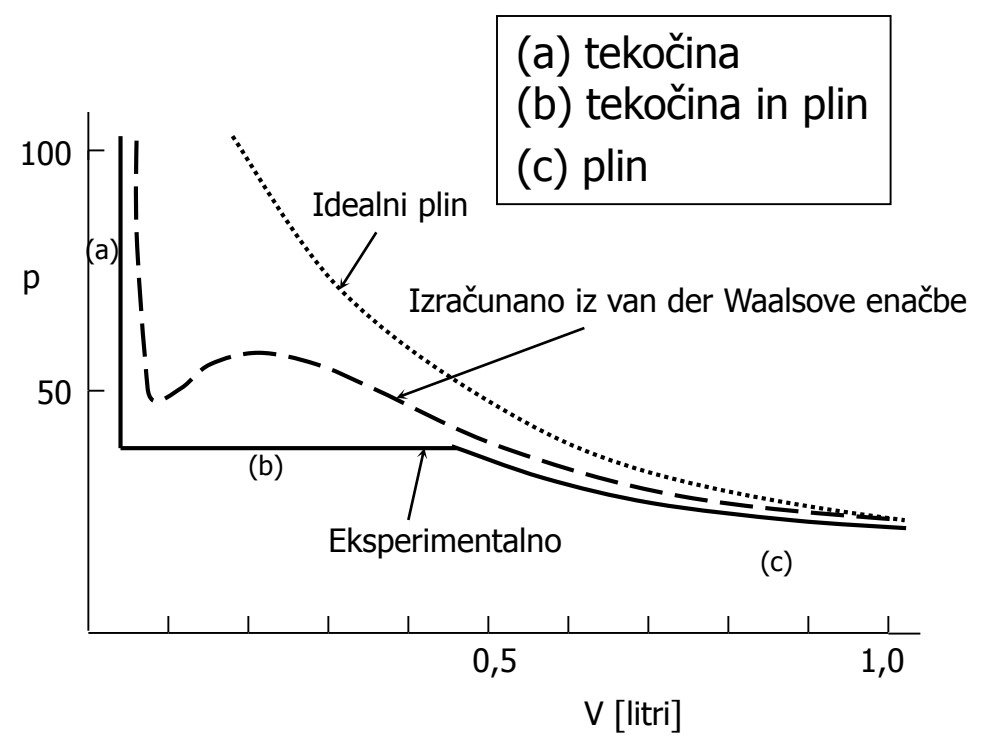
Kritično stanje :

1. kritično stanje je tisto stanje, pri katerem sta temperatura in tlak plinske ter tekoče faze skoraj enaki, tako da ne obstojita več kot ločeni fazi.
2. kritična temperatura čiste tekočine je najvišja temperatura, pri kateri lahko obstajata plinska in tekoča faza kot ločeni fazi. Kritični tlak je tlak pri kritični točki, kritična prostornina pa je molska prostornina pod temi pogoji. Nad kritično temperaturo ne moremo več utekočiniti plina.

Van der Waalsove izoterme za CO₂



Izoterme za CO₂ pri 0 °C



RAČUN BOYLEVE TEMPERATURE

*

Van der Waalsova enačba za 1 mol plina:

$$RT = \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) \qquad RT = pv + \frac{a}{v} - pb - \frac{ab}{v^2}$$

($p \ll$), ($v \gg b$): ~~$\frac{ab}{v^2}$~~

$$pv = RT - \frac{a}{v} + pb$$

$$pv = RT + B.p$$

$$B.p = -\frac{a}{v} + pb \quad \longrightarrow \quad B = -\frac{a}{pv} + b = b - \frac{a}{RT}$$

Pri $B = 0$ dobimo Boyleovo točko, ko začne veljati plinski zakon: $pv = RT$.

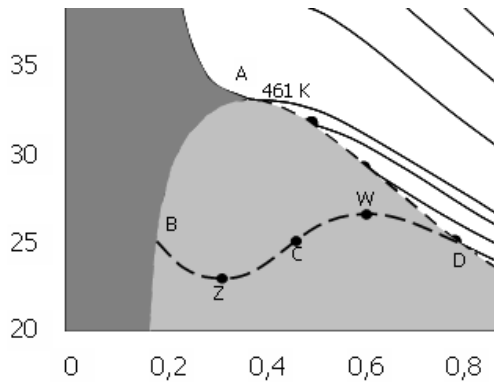
$$b = \frac{a}{R.T_B}$$

in

$$T_B = \frac{a}{b.R}$$

RAČUN KRITIČNIH TOČK VAN DER WAALSOVE ENAČBE

* Kritična točka: pogoj za to prevojno točko je:



$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_k} = 0 \quad \text{in} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_k} = 0$$

Diferenciranje Van der Waalsove enačbe:

$$RT = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) \quad | : (v-b)$$

$$\frac{RT}{v-b} = p + \frac{a}{v^2}$$

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \quad ; v = v_k$$

$$2a(v_k - b)^2 = RT \cdot v_k^3$$

$$3a(v_k - b)^3 = RT \cdot v_k^4$$

$$\frac{3}{2}(v_k - b) = v_k$$

$$v_k = 3b$$

$$T_k = \frac{8a}{27 \cdot b \cdot R}$$

$$p_k = \frac{a}{27 \cdot b^2}$$

Van der Waalsove konstante za nekatere pline

PLIN	a [kPa·dm ⁶ ·mol ⁻²]	b [dm ³ ·mol ⁻¹]
NH ₃	423	0,0371
Ar	137	0,0322
CO ₂	364	0,0427
CO	151	0,0399
Cl ₂	658	0,0562
He	3,5	0,0237
H ₂	24,7	0,0266
HCl	372	0,0408
CH ₄	228	0,0428
NO	136	0,0279
N ₂	141	0,0391
NO ₂	535	0,0442
O ₂	138	0,0318
SO ₂	680	0,0564
H ₂ O	553	0,0305