

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

В.М. Жихарев

Прикладная термодинамика и кинетика
Методические указания к освоению дисциплины

Челябинск

2018

**Методические указания
по освоению дисциплины
«Прикладная термодинамика и кинетика»**

1. Цели и задачи дисциплины

Цель – углубление знаний магистров о физико-химических закономерностях процессов получения ряда на основе решения конкретных задач теории и практики материаловедения. Задача – привить магистрам навыки и умения использовать физико-химические закономерности при вычислении количественных характеристик материаловедческих систем и процессов и обсуждении полученных результатов.

2. Краткое содержание дисциплины

Термодинамика соединений переменного состава: оксидов, карбидов, нитридов, боридов, оксикарбонитридов и др. Определение условий получения различными методами соединений заданного состава. Термодинамика растворов. Термодинамика восстановления металлов из их оксидов в сложных системах при наличии растворов и сложных газовых смесей. Кинетические закономерности процессов диссоциации соединений, восстановления и окисления металлов. Газы и неметаллические включения в сталях и сплавах.

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины

Планируемые результаты освоения ОП ВО (компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине (ЗУНы)
ОПК-3 способностью самостоятельно развивать базовые знания теоретических и прикладных наук при моделировании, теоретическом и экспериментальном исследовании материалов и процессов в профессиональной деятельности	Знать:– общие закономерности протекания химических реакций, природу химических реакций, используемых в производствах получения материалов; – законы и понятия физической химии для анализа материаловедческих систем; • – природу фазовых равновесий в анализируемых системах
	Уметь:– осуществлять корректное математическое описание физических и химических явлений; – прогнозировать и определять свойства соединений и направления химических реакций; • – выполнять термохимические расчеты, расчеты химического равновесия, равновесия в растворах
	Владеть:

ПК-1 готовностью к использованию современных информационно-коммуникационных технологий, глобальных информационных ресурсов в научно-исследовательской и расчетно-аналитической деятельности в области материаловедения и технологии материалов	Знать: основы современных информационно-коммуникационных технологий, глобальных информационных ресурсов
	Уметь: использовать современные информационно-коммуникационные технологии, глобальные информационные ресурсы в научно-исследовательской и расчетно-аналитической деятельности в области материаловедения и технологии материалов
	Владеть:
ПК-2 способностью использовать методы моделирования и оптимизации, стандартизации и сертификации для оценки и прогнозирования свойств материалов и эффективности технологических процессов	Знать: основные методы моделирования и оптимизации, стандартизации и сертификации для оценки и прогнозирования свойств материалов и эффективности технологических процессов
	Уметь: использовать методы моделирования и оптимизации, стандартизации и сертификации для оценки и прогнозирования свойств материалов и эффективности технологических процессов
	Владеть:
ПК-3 способностью понимать физические и химические процессы, протекающие в материалах при их получении, обработке и модификации, использовать в исследованиях и расчетах знания о методах исследования, анализа, диагностики и моделирования свойств веществ (материалов), проводить комплексные исследования, применяя стандартные и сертификационные испытания	Знать: физические и химические процессы, протекающие в материалах при их получении, обработке и модификации
	Уметь: использовать в исследованиях и расчетах знания о методах исследования, анализа, диагностики и моделирования свойств веществ (материалов)
	Владеть:

4. Содержание дисциплины

№ раз-дела	Наименование разделов дисциплины
1	Термодинамика твердых растворов кислорода, углерода, азота, водорода в металлах.
2	Термодинамика соединений переменного состава. Анализ диаграмм состояния систем при наличии нестехиометрических соединений.
3	Термодинамическая активность компонентов в многокомпонентных системах
4	Термодинамический анализ реакций восстановления в сложных системах
5	Кинетика гетерогенных процессов

5. Контрольные вопросы и тесты по дисциплине «Прикладная термодинамика и кинетика» при защите студентами зачетных домашних задач

Тексты задач и примеры решений типовых задач представлены в учебных пособиях:

1. Жихарев, В. М. Прикладная термодинамика и кинетика Текст Ч. 1 Термодинамические закономерности восстановления металлов из оксидов в простых и сложных системах.

- Упражнения, примеры, задачи учеб. пособие по направлению "Металлургия" В. М. Жихарев ; Юж.-Урал. гос. ун-т, Каф. Физ. химия ; ЮУрГУ. - Челябинск: Издательский Центр ЮУрГУ, 2014. - 100, [1] с. ил.
2. Жихарев, В. М. Физико-химия металлургических процессов и систем. Упражнения, примеры, задачи Ч. 1 : учеб. пособие / В. М. Жихарев; Юж.-Урал. гос. ун-т, Каф. Физ. химия ; ЮУрГУ Челябинск : Издательский Центр ЮУрГУ , 2013, 105, с. + электрон. версия <http://www.lib.susu.ac.ru/ftd?base=SUSU>
 3. Жихарев, В. М. Физико-химия металлургических процессов и систем. Упражнения, примеры, задачи Ч. 2: Термодинамика и кинетика восстановления металлов из оксидов : учеб. пособие / В. М. Жихарев ; Юж.-Урал. гос. ун-т, Каф. Физ. химия ; ЮУрГУ Челябинск : Издательский Центр ЮУрГУ , 2015, 83 с
http://www.lib.susu.ac.ru/ftd?base=SUSU_METHOD&key=000549524
 4. Жихарев В.М. Сборник упражнений и задач по теории металлургических процессов: учебное пособие/ В.М. Жихарев – Челябинск: ЧГТУ, 1993. – 65 с.
 5. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: учебное пособие/ Е.А. Казачков.– М.: Металлургия,1988.- 288 с.

Раздел 1. Термодинамика твердых растворов кислорода, углерода, азота, водорода в металлах.

1. Анализ диаграмм состояния систем "переходный металл - углерод", где переходный металл Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W
2. Термодинамическая устойчивость растворов углерода в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
3. Методика расчета растворимости углерода в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
4. Термодинамическая активность углерода в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
5. Анализ диаграмм состояния систем "переходный металл - кислород", где переходный металл Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W
6. Термодинамическая устойчивость растворов кислорода в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
7. Методика расчета растворимости кислорода в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
8. Термодинамическая активность кислорода в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
9. Анализ диаграмм состояния систем "переходный металл водород", где переходный металл Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W
10. Термодинамическая устойчивость растворов водорода в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
11. Методика расчета растворимости водорода в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
12. Анализ диаграмм состояния систем "переходный металл - азот", где переходный металл Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W
13. Термодинамическая активность азота в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
14. Термодинамическая активность азота в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
15. Термодинамическая устойчивость растворов азота в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
16. Методика расчета растворимости азота в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).

17. Термодинамическая активность азота в металлах (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).
18. Анализ диаграмм состояния систем «металл - сера», где металл Ca, Mg, Ce, La, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W
19. Термодинамическая устойчивость растворов серы в металлах
20. Методика расчета растворимости серы в металлах
21. Термодинамическая активность серы в металлах
22. Экспериментальные методы определения активности углерода, кислорода, серы, водорода и азота в металлах.

Раздел 2. Термодинамика соединений переменного состава. Анализ диаграмм состояния систем при наличии нестехиометрических соединений.

1. Современные представления о соединениях переменного состава.
2. Анализ диаграмм состояния систем при наличии нестехиометрических карбидов, оксидов, нитридов, гидридов, сульфидов переходных металлов.
3. Термодинамическая устойчивость карбидов переходных металлов.
4. Термодинамическая устойчивость оксидов переходных металлов.
5. Термодинамическая устойчивость нитридов переходных металлов.
6. Термодинамическая устойчивость гидридов переходных металлов.
7. Термодинамическая устойчивость сульфидов переходных и редкоземельных металлов
8. Термодинамическая устойчивость карбидов переходных металлов.
9. Термодинамическая устойчивость боридов переходных металлов.
10. Термодинамическая устойчивость галогенидов переходных металлов.
11. Условия синтеза нитридов переходных металлов заданного состава.
12. Условия синтеза карбонитридов переходных металлов заданного состава.

Раздел 3. Термодинамическая активность компонентов в многокомпонентных системах

1. По отношению к каким стандартным состояниям рассчитывают активность компонентов в металлических расплавах?
2. Чем отличаются коэффициенты активности компонента В металлического раствора, обозначаемые γ_B и f_B ?
3. Что характеризует коэффициент активности компонента В в растворе, обозначаемый γ_B° ?
4. Как можно рассчитать значение коэффициента активности f_B , если известно значение коэффициента активности γ_B ?
5. Какие имеются способы расчета активности компонентов раствора по экспериментальным данным?
6. Как производится расчет активности компонента раствора по данным о равновесии химической реакции с участием металлического расплава?
7. Как производится расчет активности одного компонента раствора по значению активности другого компонента раствора?
8. Как производится расчет коэффициента активности компонента в сложном металлическом расплаве?
9. Что такое «параметр взаимодействия первого порядка? Что он показывает?
10. Наибольшего увеличения растворимости углерода в железе можно достичь при введении в железоуглеродистый расплав, находящийся в контакте с углеродсодержащей фазой, следующих примесей в количестве 1% по массе:
1) Mn и V; 2) Cr и Ni; 3) W и Cr; 4) Mo и Al.

Параметры взаимодействия e_C^j равны:

$$e_C^{Al} = 0,043; e_C^C = 0,14; e_C^{Cr} = -0,024; e_C^{Mn} = -0,012; e_C^W = 0,006; e_C^{Mo} = -0,008;$$

$$e_C^V = -0,077; e_C^{Ni} = 0,012.$$

11. С увеличением содержания углерода в Fe концентрация кислорода в нем :
 - 1) увеличивается ; 2) уменьшается; 3) остается неизменной; 4) может принимать экстремальное значение.
12. Активность компонента в Fe – это величина, характеризующая :
 - 1) энергию активации химической реакции ;
 - 2) скорость химического взаимодействия компонента с Fe ;
 - 3) содержание компонента в Fe ;
 - 4) скорость диффузии компонента в Fe .
13. Стандартное состояние компонента в Fe при расчете активности по методу массовых параметров взаимодействия:
 - 1) чистое железо ;
 - 2) чистый компонент ;
 - 3) 1–молярный идеальный раствор компонента в Fe;
 - 4) 1–процентный (мас) идеальный раствор компонента в Fe.

Раздел 4. Термодинамический анализ реакций восстановления в сложных системах

1. Какими термодинамическими характеристиками должно обладать вещество R чтобы служить восстановителем для оксида MeO?
2. В каком соотношении должны находиться кислородные потенциалы оксида металла и газовой фазы, чтобы развивался процесс восстановления данного оксида газовой фазой?
3. При каких условиях может развиваться процесс восстановления MgO алюминием или кремнием?
4. Что называется температурой начала восстановления оксида металла твердым углеродом?
5. Как рассчитывается температура начала восстановления оксида металла твердым углеродом для случая, когда оксид металла и металл представляют собой чистые конденсированные фазы?
6. Как влияет переход восстановленного металла в раствор на температуру начала восстановления оксида металла твердым углеродом?
7. Как влияет на температуру начала восстановления оксида металла твердым углеродом повышение давления в системе?
8. Как влияет переход оксида металла в раствор на температуру начала восстановления этого оксида твердым углеродом?
9. Какова методика оценки условий восстановления оксидов металлов газами и твердым углеродом с помощью диаграммы $\Delta G^\circ - T$?
10. Оценка условий восстановления оксидов металлов при заданном давлении.
11. Восстановление оксидов металлов из их твердых растворов.
12. Восстановление оксидов металлов с образованием металлических растворов.
13. Общая характеристика осложнений термодинамического анализа реакций восстановления оксидных фаз в реальных руднотермических процессах.
14. Анализ диаграмм состояния систем Fe-Me-O и фазовых превращений при восстановлении оксидных фаз:
 - Диаграмма состояния системы Fe-Ca-O.
 - Диаграмма состояния системы Fe-Cr-O.
 - Диаграмма состояния системы Fe-Ti-O
 - Диаграмма состояния системы Fe-Si-O
15. Учет образования соединений в качестве промежуточных веществ и конечных продуктов при карботермическом восстановлении оксидных фаз.
16. Термодинамический анализ условий восстановления оксида Cr_2O_3 твердым углеродом и карбидами хрома.

17. Термодинамический анализ условий восстановления оксида SiO_2 твердым углеродом и карбидом кремния.
18. Учет образования растворов в качестве промежуточных веществ и конечных продуктов при карботермическом восстановлении оксидных фаз.
19. Общая характеристика термодинамического анализа реакций восстановления оксидов металлов в сложных газовых системах
20. Общая характеристика методики расчета равновесного состава сложной газовой фазы.
21. Характеристики свойств и направленности окислительно-восстановительных процессов в системах «металл-оксид- сложная газовая фаза».
22. Степень окисленности как критерий направленности процессов восстановления в ряде сложных систем.
23. Анализ условий восстановления оксидов железа в газовой смеси CO , CO_2 , H_2 и H_2O
24. Анализ условий восстановления оксидов железа в газовой смеси H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4
25. Анализ условий восстановления оксидов железа в газовой смеси H_2 , H_2O , CO , CO_2 с участием твердого углерода.
26. Анализ условий восстановления оксидов железа в газовой смеси H_2 , H_2O , CO , CO_2 , CH_4 с участием твердого углерода.

Раздел 5. Кинетика гетерогенных процессов

1. Формально-кинетические закономерности гетерогенных процессов диссоциации соединений, восстановления и окисления металлов.
2. Механизм и кинетическая схема диссоциации соединений.
3. Механизм и кинетическая схема восстановления оксидов металлов газами.
4. Механизм и кинетическая схема карботермического восстановления оксидов металлов.
5. Механизм и кинетическая схема окисления металлов.
6. Основные характеристики кинетики гетерогенного процесса.
7. Понятия лимитирующей стадии и режима гетерогенного процесса.
8. Закономерности, описывающие влияние температуры на кинетику гетерогенного процесса
9. Увеличение температуры процесса восстановления металлов из их оксидов газами оказывает наиболее сильное влияние на скорость восстановления, если процесс идет:
 - 1) в диффузионном режиме;
 - 2) в кинетическом режиме;
 - 3) в переходном режиме.
10. Скорость процесса восстановления металлов из их оксидов газами зависит от скорости движения газового потока. Можно утверждать, что процесс протекает:
 - 1) во внешнедиффузионном режиме;
 - 2) в кинетическом режиме;
 - 3) во внутреннедиффузионном режиме.
11. При восстановлении металлов из их оксидов газами изменение пористости материала практически не влияет на скорость процесса. Можно утверждать, что процесс протекает:
 - 1) во внешнедиффузионном режиме;
 - 2) в кинетическом режиме;
 - 3) во внутреннедиффузионном режиме.
12. Наиболее простые кинетические уравнения связи степени превращения со временем протекания гетерогенных процессов диссоциации соединений, восстановления и окисления металлов.
13. Анализ экспериментальных данных по изучению кинетики гетерогенных процессов с помощью простых кинетических уравнений связи степени превращения со временем протекания процессов.
14. Методика расчета энергии активации процесса на основе экспериментальных данных по изучению кинетики гетерогенных процессов.

6. Самостоятельная работа студента

Выполнение СРС		
Вид работы и содержание задания	Список литературы	Кол-во часов
Самостоятельная домашняя работа для подготовки практическим занятиям по установленному графику занятий	[1] – [5] (п.8 основной литературы), [1] – [2] (п.8 дополнит. литературы).	10
Решение домашних задач по темам	[5] – [5] (см.п.8 основной литературы) + электронная учебно-методическая	24
Подготовка к зачету	[1] – [5] (п.8 основной литературы), [1] – [2] (п.8 дополнит. литературы).	2
Подготовка к консультациям	[1] – [5] (п.8 основной литературы), [1] – [2] (п.8 дополнит. литературы).	4

7. Печатная учебно-методическая документация

а) основная литература:

1. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: учебное пособие/ Е.А. Казачков.– М.: Металлургия,1988.- 288 с.
2. Жихарев В.М. Сборник упражнений и задач по теории металлургических процессов: учебное пособие/ В.М. Жихарев – Челябинск: ЧГТУ, 1994. – 65 с.
3. Жихарев, В.М. Физико-химия металлургических процессов и систем. Часть I: Упражнения, примеры, задачи: учебное пособие. / В.М. Жихарев – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – 107 с.
4. Жихарев, В.М. Прикладная термодинамика и кинетика. Часть I: Термодинамические закономерности восстановления металлов из оксидов в простых и сложных системах: Упражнения, примеры, задачи: учебное пособие/ В.М. Жихарев – Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2014.– 101 с.
5. Жихарев, В.М. Физико-химия металлургических процессов и систем. Часть II: Термодинамика и кинетика восстановления металлов из оксидов: Упражнения, примеры, задачи: учебное пособие. / В.М. Жихарев. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – 84 с.

б) дополнительная литература:

6. Михайлов Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем/Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов.– М:Изд. Дом МИСиС, 2009.– 520с.

8. Электронная учебно-методическая документация

Вид литературы	Наименование разработки	Ссылка на информационный ресурс	Наименование ресурса в	Доступность (сеть)
----------------	-------------------------	---------------------------------	------------------------	--------------------

ы			электронной форме	Интернет / локальная сеть; авторизованный / свободный доступ)
Дополнительная литература	Петелин, А.Л. Термодинамика и кинетика металлургических процессов. Курс лекций. [Электронный ресурс] / А.Л. Петелин, Е.С. Михалина. — Электрон. дан. — М. : МИСИС, 2005. — 92 с. http://e.lanbook.com/book/1846	https://e.lanbook.com/	Электронно-библиотечная система Издательства Лань	Интернет / Авторизованный
Основная литература	Жихарев, В. М. Физико-химия металлургических процессов и систем. Упражнения, примеры, задачи Ч. 2: Термодинамика и кинетика восстановления металлов из оксидов : учеб. пособие / В. М. Жихарев ; Юж.-Урал. гос. ун-т, Каф. Физ. химия ; ЮУрГУ Челябинск : Издательский Центр ЮУрГУ , 2015, 83 с http://www.lib.susu.ac.ru/ftd?base=SUSU_METHOD&key=000549524	http://virtua.lib.susu.ru	Электронный каталог ЮУрГУ	Локальная Сеть / Свободный
Основная литература	Жихарев, В. М. Физико-химия металлургических процессов и систем. Упражнения, примеры, задачи Ч. 1 : учеб. пособие / В. М. Жихарев; Юж.-Урал. гос. ун-т, Каф. Физ. химия ; ЮУрГУ Челябинск : Издательский Центр ЮУрГУ , 2013, 105, с. + электрон. версия http://www.lib.susu.ac.ru/ftd?base=SUSU_METHOD&key=000508108	http://virtua.lib.susu.ru	Электронный каталог ЮУрГУ	Локальная Сеть / Свободный
Основная	Жихарев, В. М. Прикладная термодинамика и кинетика Ч. 1 : Термодинамические закономерности восстановления металлов из оксидов в простых и сложных системах.	http://virtua.lib.susu.ru	Электронный	Локальная Сеть

ли- те- ра- тур а	Упражнения, примеры, задачи : учеб. пособие / В. М. Жихарев ; Юж.-Урал. гос. ун-т, Каф. Физ. химия ; ЮУрГУ Челябинск : Издательский Центр ЮУрГУ , 2014, 100 с. http://www.lib.susu.ac.ru/ftd?base=SUSU_METHOD&key=000532387		ката- лог ЮУрГУ	ь / Сво- бод- ный
-------------------------------	---	--	-----------------------	----------------------------

9. Виды контроля, процедуры проведения, критерии оценивания

Вид контроля	Процедуры проведения и оценивания	Критерии оценивания
зачет	Беседа – защита решений домашних задач	Зачтено: усвоение тем дисциплины на 70% Не зачтено: неусвоение тем дисциплин на 70 %