



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-12-15>
УДК 621.745.35

Поступила 20.10.2021
Received 20.10.2021

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕТАЛЛОВ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси,
г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бирули, 11. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

Разработана методика расчета термодинамических параметров металлов. На основе термодинамических параметров металлов показано, что молярная объемная энергия Гиббса имеет отрицательное значение. При нагреве металлов происходит уменьшение молярной объемной энергии Гиббса. Процессы нагрева и охлаждения являются обратимыми. Кристаллизация металлов происходит в термодинамически равновесных условиях.

Ключевые слова. Металлы, энергия Гиббса, теплоемкость, энтальпия, энтропия, кристаллизация, термодинамика.

Для цитирования. Марукович, Е. И. Расчет термодинамических параметров металлов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // *Литье и металлургия*. 2021. №4. С. 12–15. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-12-15>.

CALCULATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF METALS

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

Method of calculation of thermodynamic parameters of metals has been developed. Based on the thermodynamic parameters of the metals, it is shown that the Gibbs molar volumetric energy has a negative value. When metals are heated, Gibbs molar volumetric energy decreases. The heating and cooling processes are reversible. Metal crystallization occurs under thermodynamically equilibrium conditions.

Keywords. Metals, Gibbs energy, heat capacity, enthalpy, entropy, crystallization, thermodynamics.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Calculation of thermodynamic parameters of metals. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 4, pp. 12–15. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-4-12-15>.

Физико-механические свойства сплавов существенно зависят от кристаллизации металлов при их переходе из жидкого состояния в твердое. Этот процесс во многом определяется состоянием твердой и жидкой фаз. Согласно литературным источникам, зависимость молярной объемной энергии Гиббса G_V металлов от температуры T имеет вид, представленный на рис. 1 [1–3].

На рис. 1 G_T^S и G_T^L – молярные объемные энергии Гиббса твердого и жидкого металла в зависимости от температуры. Термодинамические расчеты G_V твердого и жидкого состояний металлов в литературе отсутствуют [1–3]. Гипотетические зависимости G_T^S и G_T^L от температуры приведены для того, чтобы обосновать представление о неравновесной кристаллизации металлического расплава, происходящей при переохлаждении ΔT . Эта величина равна разности между равновесной температурой кристаллизации T_0 и неравновесной температурой кристаллизации T_C .

Показано, что кристаллизация металлов – термодинамически равновесный процесс, происходящий при постоянной температуре [4]. Целью настоящей работы является проведение термодинамических расчетов G_T^S и G_T^L для твердого и жидкого состояний металлов.

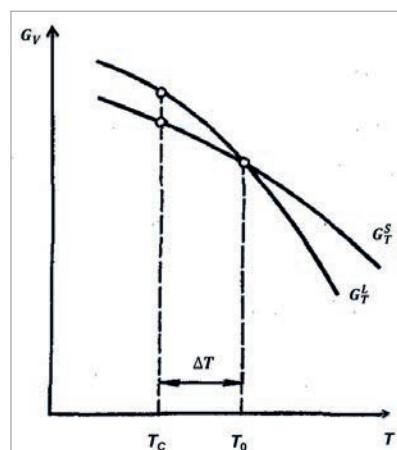


Рис. 1. Зависимость молярной объемной энергии Гиббса металлов от температуры, согласно литературным источникам [1–3]

Были выбраны шесть металлов: Al, Au, Zn, Sn, Cd, Bi, у которых молярная теплоемкость твердого состояния C_p^S от температуры 298 К до температуры плавления T_0 выражается линейным уравнением [5]:

$$C_p^S = aT + b, \quad (1)$$

где a и b – константы, не зависящие от температуры.

Для выбранных металлов молярная теплоемкость жидкого состояния C_p^L определяется уравнением [5]:

$$C_p^L = C, \quad (2)$$

где C – константа, не зависящая от температуры.

Если численное значение молярной энтропии металла S_T при заданной температуре T известно, то G_T^S выражается уравнением [6]:

$$G_T^S = (T - 298) \left[a + \frac{b}{2}(T + 298) \right] - TS_T. \quad (3)$$

Если численное значение молярной энтропии металла S_T при заданной температуре T неизвестно, то G_T^S определяется следующим уравнением [6]:

$$G_T^S = (T - 298) \left[a + \frac{b}{2}(T + 298) \right] - T \left[S_{298} + a(\ln T - \ln 298) + b(T - 298) \right], \quad (4)$$

где S_{298} – молярная энтропия твердого металла при 298 К.

Если численное значение молярной энтропии металла S_T при заданной температуре T известно, то G_T^L выражается уравнением [6]:

$$G_T^L = (T_0 - 298) \left[a + \frac{b}{2}(T_0 + 298) \right] + H_L + C(T - T_0) - TS_T, \quad (5)$$

где H_L – молярная энтальпия плавления металла.

Если численное значение молярной энтропии металла S_T при заданной температуре T неизвестно, то G_T^L определяется следующим уравнением [6]:

$$G_T^L = (T_0 - 298) \left[a + \frac{b}{2}(T_0 + 298) \right] + H_L + C(T - T_0) - T \left[S_{TL} + C(\ln T - \ln T_L) \right], \quad (6)$$

где S_{TL} – молярная энтропия жидкого металла при известной температуре T_L .

Исходные данные для расчета G_T^S и G_T^L металлов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Тепловые свойства и значения энтропии металлов [5]

Металл	a , Дж моль · К	$b \cdot 10^3$, Дж моль · К ²	C , Дж моль · К	T_0 , К	H_L , кДж моль	S_{298} , Дж моль · К	S_{500} , Дж моль · К	S_{1000} , Дж моль · К	S_{1500} , Дж моль · К
Al	21,0	12,6	29,3	934	10,8	28,5	41,5	73,3	-
Sn	18,4	26,4	30,6	505	7,2	51,5	67,0	101,8	-
Cd	22,2	12,6	29,8	594	6,2	52,0	65,8	96,4	-
Zn	22,6	10,1	31,4	693	7,3	41,9	55,3	86,7	-
Au	23,9	5,0	29,3	1338	12,7	47,4	60,8	79,6	101,0
Bi	18,9	22,6	31,4	545	11,4	57,0	71,2	113,1	-

Расчетные значения G_T^S и G_T^L алюминия и олова, кадмия, цинка и золота и висмута в зависимости от температуры приведены соответственно в табл. 2–7.

Таблица 2. Молярные объемные энергии Гиббса твердого и жидкого алюминия

G_T , кДж/моль	T , К								
	298	500	700	904	934	964	1000	1100	1273
$-G_T^S$	8,5	15,5	25,0	36,5	38,1	–	–	–	–
$-G_T^L$	–	–	–	–	38,1	39,6	42,3	49,6	63,4

Таблица 3. Молярные объемные энергии Гиббса твердого и жидкого олова

G_V , кДж/моль	T, К							
	298	400	475	505	535	600	700	1000
$-G_T^S$	15,4	21,0	25,7	27,9	–	–	–	–
$-G_T^L$	–	–	–	27,9	30,0	34,7	42,5	71,0

Таблица 4. Молярные объемные энергии Гиббса твердого и жидкого кадмия

G_V , кДж/моль	T, К							
	298	450	564	594	624	800	1000	
$-G_T^S$	15,5	24,2	31,9	33,9	–	–	–	
$-G_T^L$	–	–	–	33,9	36,0	51,1	69,8	

Таблица 5. Молярные объемные энергии Гиббса твердого и жидкого цинка

G_V , кДж/моль	T, К							
	298	500	663	693	723	850	1000	
$-G_T^S$	12,5	22,4	32,2	34,1	–	–	–	
$-G_T^L$	–	–	–	34,1	36,0	46,3	58,9	

Таблица 6. Молярные объемные энергии Гиббса твердого и жидкого золота

G_V , кДж/моль	T, К							
	298	500	1000	1308	1338	1368	1400	1500
$-G_T^S$	14,1	25,1	60,5	86,5	89,1	–	–	–
$-G_T^L$	–	–	–	–	89,1	91,8	94,7	104,8

Таблица 7. Молярные объемные энергии Гиббса твердого и жидкого висмута

G_V , кДж/моль	T, К							
	298	400	515	545	575	700	1000	
$-G_T^S$	17,0	23,2	31,0	33,2	–	–	–	
$-G_T^L$	–	–	–	33,2	35,5	47,9	80,4	

Зависимости G_V от температуры алюминия, олова, кадмия, цинка, золота и висмута представлены на рис. 2–4.

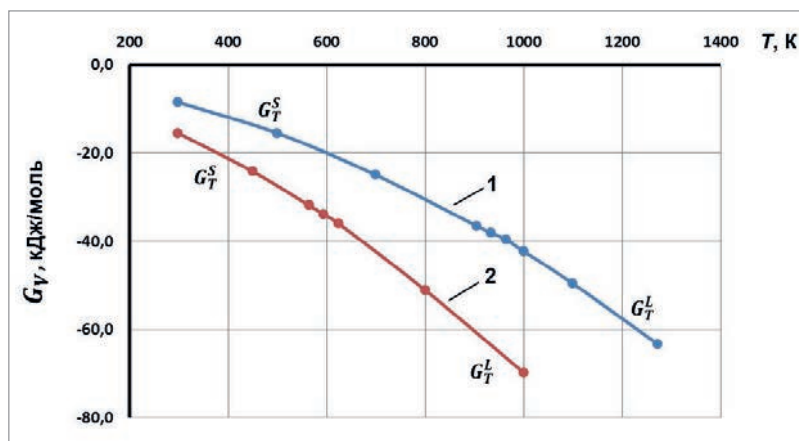


Рис. 2. Молярные объемные энергии Гиббса алюминия (1) и кадмия (2) в зависимости от температуры

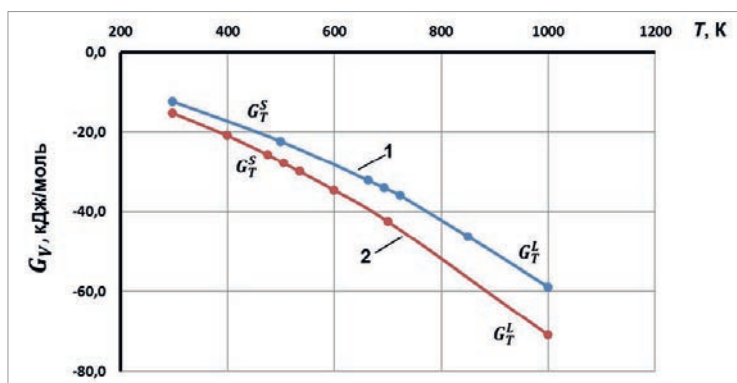


Рис. 3. Молярные объемные энергии Гиббса цинка (1) и олова (2) в зависимости от температуры

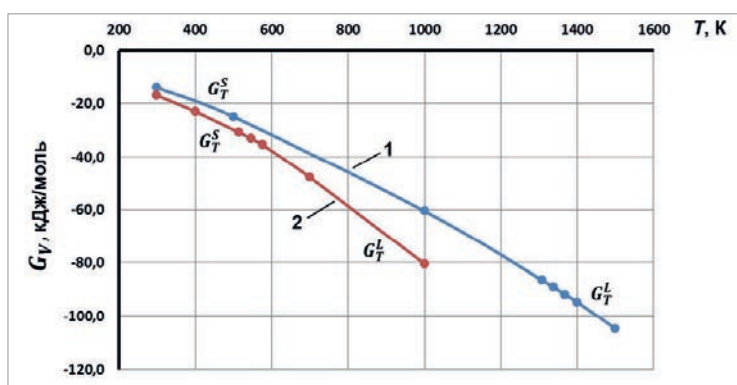


Рис.4. Молярные объемные энергии Гиббса золота (1) и висмута (2) в зависимости от температуры

Из рисунков следует, что $G_V < 0$ в отличие от рис. 1, где $G_V > 0$. Зависимости G_T^S и G_T^L на рис. 1 не только гипотетические, но и ошибочные. Если из неверных зависимостей следует, что кристаллизация металлов является термодинамически неравновесной, то это логически доказывает обратное утверждение. Из рис. 2–4 также следует, что процессы плавления и кристаллизации являются обратимыми, следовательно, они происходят в равновесных условиях.

Таким образом, проведенный расчет термодинамических параметров металлов доказывает, что их кристаллизация является равновесным процессом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. Материаловедение: учеб. для выс. техн. учеб. завед. М.: Металлургия, 1990. 528 с.
2. Фетисов Г. П., Карпман М. Г., Матюнин В. М. и др. Материаловедение и технология металлов: Учеб. для студентов машиностроит. спец. вузов. М.: Выс. шк., 2005. 862 с.
3. Новиков И. И., Золоторевский В. С., Портной В. К. и др. Металловедение: учебник / Под. ред В. С. Золоторевского. М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. 496 с.
4. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Термодинамические основы кристаллизации металлов // Литье и металлургия. 2020. № 2. С. 8–11.
5. Свойства элементов: справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1976. 600 с.
6. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Стеценко А. В. Термодинамика твердого и жидкого алюминия // Литье и металлургия. 2021. № 3. С. 74–77.

REFERENCES

1. Lahtin Yu. M., Leont'eva V. P. *Materialovedenie* [Materials Science]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990. 528 p.
2. Fetisov G. P., Karpman M. G., Matyunin V. M. i dr. *Materialovedenie i tekhnologiya metallov* [Materials science and metal technology]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2005. 862 p.
3. Novikov I. I., Zolotorevskij V. S., Portnoj V. K. i dr. *Metallovedenie* [Metal Science]. Moscow, Izdatel'skij Dom MISiS Publ., 2009. 496 p.
4. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu. Termodinamicheskie osnovy kristallizacii metallov [Thermodynamic foundations of metal crystallization]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 2, pp. 8–11.
5. *Svoystva elementov: Spravochnik* [Item Properties: Reference]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 600 p.
6. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. Termodinamika tverdogo i zhidkogo alyuminiya [Thermodynamics of solid and liquid aluminium]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 3, pp. 74–77.