

РЕСТАВРАЦІЯ ТВОРІВ МИСТЕЦТВА З НАТУРАЛЬНОГО ТА ШТУЧНОГО КАМЕНЮ

УДК 7.025.4-032.5+544.3:544.34

В. А. Волошинець

ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ОЦІНКИ МОЖЛИВОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ПАМ'ЯТКАХ АРХІТЕКТУРИ, ВИГОТОВЛЕНИХ З КАМЕНЮ

*Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра архітектури та реставрації*

© Волошинець В. А., 2019

<https://doi.org/>

Розглянуто застосування термодинамічного аналізу для вивчення рівноваги хімічних реакцій між компонентами пам'яток архітектури, виготовлених з каменю та компонентами повітря великих міст. Для оцінювання можливості перебігу хімічної реакції необхідно розрахувати зміну ентальпії, ентропії та енергії Гіббса. Тепловий ефект реакції (зміна ентальпії) та зміна ентропії мають вторинне значення для перебігу таких реакцій. Енергія Гіббса за сталого тиску та температури є критерієм скерованості процесу складовими якої є тепловий ефект та зміна ентропії реакції. Від'ємне значення енергії Гіббса, згідно з розрахунками для хімічної реакції, свідчить про можливість її самочинного перебігу, а додатне значення вказує на неможливість самочинного перебігу такої реакції. Розрахунок здійснюють у два етапи. У першому розраховують тепловий ефект реакції та зміну ентропії при 298 К у другому змінюють ці параметри та енергії Гіббса в температурному інтервалі експлуатації пам'ятки архітектури. На прикладі взаємодії оксиду сірки (YI) з вапняком показано застосування цього методу в температурному інтервалі -30 °C ... +50 °C. У результаті обрахунків встановлено, що за цих умов ця реакція може самочинно відбуватися, а зі збільшенням температури термодинамічний напір дещо зменшується. Перебіг цієї реакції призводить до перетворення вапняку на сульфат кальцію, що ймовірно обумовлює появу зон з послабленими механічними властивостями. Запропоновано методи запобігання перебігу цієї реакції, які передбачають оптимізацію руху транспорту, регулювання двигунів внутрішнього згорання, заміну автомобілів з двигунами внутрішнього згорання на електромобілі, застосування плівкотвірних композицій з метою формування ізоляційного шару між вапняком та агресивними компонентами повітря великих міст.

Ключові слова: термодинаміка, рівновага, реакція, вапняк, оксид сірки (YI).

Постановка проблеми

У великих містах повітря містить специфічні компоненти, які можуть взаємодіяти з матеріалом пам'яток архітектури, виготовлених з каменю (Яковчук, П., Лозбін, В., Гашук, П., Маляр, В., Лозинський, А. та Волошинець, В.). Такими компонентами є оксиди сірки, азоту та кислоти, продукти їхньої взаємодії з водою, наявність яких у повітрі пов'язують із роботою двигунів внутрішнього згорання автомобілів (Кирасиров, О. М., Нестеренко, Г. А. та Старичков В. И., 2015). У Львові багато пам'яток виготовлено з вапняку (CaCO_3) (Вуйчик, 1991), тому актуальним є питання оцінки можливості перебігу реакцій між вказаними речовинами та цим матеріалом.

Термодинамічний підхід дозволяє без проведення експериментальних досліджень оцінити можливість самочинного перебігу хімічних реакцій. Цей підхід реалізується багато років у наукових дослідженнях та використовується в навчальному процесі (Герасимов, Древінг, Еремін, Киселев, Лебедев, Панченков та Шлыгин, 1964; Стромберг та Семченко, 2009; Волошинець, та Решетняк, 2016).

Метою роботи є термодинамічний аналіз перебігу реакцій між пам'ятками архітектури, виготовленими з каменю та компонентами повітря, що присутні у великих містах. На прикладі взаємодії оксиду сірки (YI) з вапняком показати застосування термодинамічного аналізу для оцінювання можливості самочинного перебігу цієї реакції за температур $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Запропонувати методи запобігання подібних реакцій.

Основний виклад матеріалу

За температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ для розрахунків використовували наслідок закону Гесса та належність ентропії до функцій стану системи.

Теплоту реакції за температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ розраховували за формулою

$$\Delta_r H_T^0 = \sum \nu_i \Delta_f H_{T(\text{продукти})}^0 - \sum \nu_j \Delta_f H_{T(\text{вихідні})}^0. \quad (1)$$

Зміну ентропії під час перебігу реакції розраховували за формулою

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum \nu_i S_{T(\text{продукти})}^0 - \sum \nu_j S_{T(\text{вихідні})}^0. \quad (2)$$

Оскільки пам'ятки архітектури, що перебувають на відкритому повітрі, експлуатуються при температурах $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$... $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ саме в цьому температурному інтервалі розраховували теплоту реакції та зміну ентропії.

Для перерахунку теплового ефекту реакції з температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ або $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ використовували третє наближення рівняння Кірхгофа

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right). \quad (3)$$

Зміну ентропії під час перебігу хімічної реакції за цих температур розраховували за формулою:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2} \right). \quad (4)$$

Зміну теплоємності під час перебігу хімічної реакції розраховують за рівнянням:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}. \quad (5)$$

Розраховані значення ΔC_p дають змогу перевірити правильність розрахунків ΔH_T^0 та ΔS_T^0 . Якщо зі збільшенням температури і тепловий ефект реакції і зміна ентропії зростають то ΔC_p повинно бути більше нуля. І навпаки, якщо зі збільшенням температури і тепловий ефект реакції і зміна ентропії спадають то ΔC_p повинно бути менше нуля.

За сталого тиску та температури критерієм скерованості процесу є енергія Гіббса (ізобарно-ізотермічний потенціал) (Еремін, Каргов, Успенская, Кузьменко та Лунин, ред., 2005, с. 53), яка набуває мінімального значення в стані рівноваги, а при проходженні процесу з вихідного стану до рівноважного може мати різний знак. У випадку від'ємного значення енергії Гіббса процес відбувається у прямому напрямку, у випадку додатного – у зворотному.

Відповідно для хімічної реакції стандартну зміну енергії Гіббса (ΔG^0) розраховували за формулою

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0. \quad (6)$$

Використання стандартної зміни енергії Гіббса дає змогу залучити до розрахунків табличні дані по теплоті утворення речовин та значення їхньої ентропії.

Якщо в реакції беруть участь газоподібні продукти, то константу рівноваги K_p можна виразити, використовуючи їхні парціальні тиски згідно зі законом діючих мас та розрахувати їхне

значення у рівноважному стані. Константа рівноваги K_p своєю чергою може бути розрахована з визначеного значення енергії Гіббса (Ковальчук, та Решетняк, 2007) за формулою

$$\Delta G^0 = -RT \ln (K_p / (P^0)^{\Delta n}) \quad (7)$$

Розглянемо на прикладі хімічної реакції між вапняком та оксидом сірки (YI) застосування цього методу



Таблиця 1

**Термодинамічні властивості речовин, учасників хімічної реакції
(Радвель та Пономарева, ред., 1998)**

Речовина	ΔH_{298}^0 кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	a, Дж/(моль · К)	b, Дж/(моль · К)	c', Дж/(моль · К)
Карбонат кальцію(кальцит)	-1206,83	91,71	104,52	0,02192	$-2,59 \cdot 10^6$
Оксид сірки	-395,85	256,69	64,98	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$-1,64 \cdot 10^6$
Сульфат кальцію (ангідрит)	-1436,28	106,69	70,21	0,09874	-
оксид вуглецю	-393,51	213,66	44,14	$9,04 \cdot 10^{-3}$	$-8,54 \cdot 10^5$

З використанням таблиць Excell та термодинамічних параметрів індивідуальних речовин учасників хімічної реакції (табл.1) розраховані термодинамічні параметри даної хімічної реакції за температури 25°C (табл. 2) згідно формул 1 та 2 і в інтервалі температур -30°C - +50°C (табл. 3) згідно формул 3-5.

Таблиця 2

Розраховані термодинамічні параметри хімічної реакції за температури 25°C

ΔH_{298}^0 кДж	ΔS_{298}^0 , Дж/К	Δa , Дж/К	Δb , Дж/К	$\Delta c'$, Дж/К
-227,11	-28,05	-55,15	0,07411	5014920

Таблиця 3

**Термодинамічні параметри та константа рівноваги взаємодії оксиду сірки (YI)
з вапняком за різних температур**

T	ΔH_T^0 кДж	ΔS_T^0 , Дж/К	ΔC_p , Дж/К	ΔG_T^0 , кДж	K(p)
243	-227,75	-30,46	20,06	-220,34	$2,32 \cdot 10^{47}$
253	-227,56	-29,72	16,37	-220,04	$2,70 \cdot 10^{45}$
263	-227,42	-29,15	13,18	-219,75	$4,43 \cdot 10^{43}$
273	-227,30	-28,71	10,41	-219,46	$9,82 \cdot 10^{41}$
283	-227,21	-28,38	8,00	-219,17	$2,85 \cdot 10^{41}$
293	-227,14	-28,12	5,91	-218,89	$1,06 \cdot 10^{39}$
303	-227,09	-27,97	4,10	-218,61	$4,88 \cdot 10^{37}$
313	-227,05	-27,87	2,53	-218,33	$2,74 \cdot 10^{36}$
323	-227,04	-27,81	1,17	-218,05	$1,84 \cdot 10^{35}$

У всьому інтервалі температур реакція відбувається з виділенням теплоти, причому зростання температури зменшує екзотермічність реакції (табл. 3). Ентропія під час проходження цієї реакції має від'ємне значення (табл. 3), що свідчить про зменшення безладу в системі. Додатне значення ΔC_p свідчить про зростання ΔH_T^0 та ΔS_T^0 зі збільшенням температури, що узгоджується з розрахунками (табл. 3) Від'ємне значення енергії Гіббса (табл. 3) свідчить про можливість самочинного перебігу цієї реакції у розглянутому температурному інтервалі.

Значення константи рівноваги (K_p) (табл. 3) розраховували за рівнянням (6) і вони свідчать про значне зміщення рівноваги в бік продуктів реакції.

Константу рівноваги (K_p) цієї реакції з використанням парціальних тисків газоподібних продуктів записують так

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{IO_3}}$$

Відповідно рівноважний тиск оксиду вуглецю (IY) значно перевищує рівноважний тиск оксиду сірки (YI) у всьому температурному інтервалі і рівновага реакції зміщена вправо. Підвищення температури зменшує від'ємне значення ΔG^0 та величину константи рівноваги цієї реакції (табл. 3), тобто підвищення температури зменшує термодинамічний напір розглянутої реакції та зменшує вміст CO_2 у рівноважній газовій суміші. Загалом рівновага реакції зміщена до перетворення вапняку в сульфат кальцію.

Оскільки у великих містах у зв'язку з великим скупченням транспорту у повітрі присутній оксид сірки (YI), то переродження вапняку в сульфат кальцію є цілком можливою реакцією. При цьому можливо руйнування вапняку та утворення зон з послабленими механічними властивостями. Для запобігання цього можна запропонувати такі методи:

- Оброблення поверхні вапняку плівкотвірними композиціями з метою роз'єднання поверхні вапняку та агресивних компонентів повітря великих міст плівками;
- Оптимізація руху транспорту;
- Налаштування двигунів внутрішнього згорання для зменшення шкідливих викидів;
- Заміна автомобілів з двигунами внутрішнього згорання на електромобілі;
- Заміна оригіналів копіями (за можливості).

Висновок

Показано застосування термодинамічного аналізу для вивчення хімічних реакцій між пам'ятками архітектури з каменю та компонентами повітря великих міст. Розглянуто застосування термодинамічного аналізу для вивчення рівноваги хімічної реакції між вапняком та оксидом сірки (YI) в температурному інтервалі $-30^\circ C - +50^\circ C$. Згідно з розрахунками ця хімічна реакція може самочинно відбуватися за розглянутих умов. Підвищення температури зменшує її термодинамічний напір. Запропоновано методи запобігання перебігу такої і подібних до неї хімічних реакцій, які передбачають застосування плівкотвірних композицій, налаштування двигунів внутрішнього згорання, оптимізацію руху транспорту, заміну автомобілів з двигунами внутрішнього згорання на електромобілі або заміну оригіналів копіями.

Бібліографія:

- Волошинець, В. А. та Решетняк, О. В. 2016. *Фізична хімія Навчальний посібник*. 2-ге вид. Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка".
- Вуйцик, В. С. 1991. *Державний історико - архітектурний заповідник у Львові*. 2-ге вид. Львів: Каменяр.
- Герасимов, Я. В., Древінг, В. П., Еремін, Е. Н., Киселев, А. Н., Лебедев, В. П., Панченков Г. М. та Шлыгин В. И. 1964. *Курс физической химии*. Т.1, Москва: Химия.
- Еремін, В. В., Каргов, С. И., Успенская, И. А., Кузьменко, Н. Е., Луний, В. В., ред., 2005. *Задачи по физической химии: Учебное пособие*. Москва: Издательство "Экзамен".
- Кирасиров, О. М., Нестеренко, Г. А. та Старичков В. И., 2015. *Нейтрализация выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания (двс) автомобилей. Национальная ассоциация ученых*, 5–2(10), с. 87–91.
- Ковальчук, Є. П та Решетняк, О. В. 2007. *Фізична хімія: підручник*. Львів: Видавництво ЛНУ ім. І. Франка.
- Радвель, А. А. та Пономарева А. М. ред., 1998. *Краткий справочник физико-химических величин*. 9-те вид. Санкт-Петербург: Специальная литература.
- Стромберг А. Г., Семченко Д. П. 2009. *Физическая химия под ред. А. Г. Стромберга*. Москва: Высшая школа.
- Яковчук, П., Лозбін, В., Гащук, П., Мальяр, В., Лозинський, А. та Волошинець, В. 2000. *Мікро ТЕЦ як засіб оптимізації систем енергопостачання Навчальний посібник*. Львів: Вид-во Львівського астрономо-геодезичного товариства.

References

- Voloshinets, V. A. and Reshetnyak, O. V. 2016. *Physical Chemistry Textbook*. 2nd view. Lviv: Publishing house of Lviv Polytechnic National University.
- Vuytsik, VS 1991. *State Historical and Architectural Reserve in Lviv*. 2nd view. Lviv: Kamenyar.
- Gerasimov, Ya. V., Dreving, V. P., Eremin, E. N., Kiselev, A. N., Lebedev, V. P., Panchenkov G. M. that Shlygin V. I. 1964. *The course of physical chemistry*. T.1, Moscow: Chemistry.
- Eremin, V. V., Kargov, S. I., Uspenskaya, I. A., Kuzmenko, N. E., Lunin, V. V., ed., 2005. *Problems in Physical Chemistry: Study Guide*. Moscow: Exam Publishing.
- Kirasirov, O. M., Nesterenko, G. A. Ta Starichkov V I, 2015. Neutralization of exhaust gases of internal combustion engines (ICE) cars. *National Association of Scientists*, 5–2 (10), s. 87–91.
- Kovalchuk, C., Reshetnyak, O. V. 2007. *Physical chemistry: pidruchnik*. Lviv: Vidavnistvo LNU im. I. Frank.
- Radvel, A. A. that Ponomareva A. M. ed., 1998. *Quick reference physico-chemical quantities*. 9th ones. St. Petersburg: Special literature.
- Stromberg A. G., Semchenko D. P. 2009. *Physical chemistry, ed. A. G. Stromberg*. Moscow: High School.
- Yakovchuk, P., Lozbin, V., Gashchuk, P., Malyar, V., Lozinskiy, A. ta Voloshinets, V. 2000. *Mikro TETS is a system of optimum systems for energy training*. Lviv: View of Lviv astronome-geodesic association.

Vladyslav Voloshynets

APPLICATION OF THERMODYNAMIC ANALYSIS FOR EVALUATION OF POSSIBILITY OF COURSE OF CHEMICAL REACTIONS IN MEMORIES OF THE ARCHITECTURE OF STONE MANUFACTURERS

Lviv Polytechnic National University
Department of Architecture and Conservation

© Voloshynets V., 2019

The application of thermodynamic analysis for studying the equilibrium of chemical reactions between components of architectural monuments made of stone and air components of large cities is considered. In order to evaluate the possibility of a chemical reaction, it is necessary to calculate the change in enthalpy, entropy, and Gibbs energy. The heat effect of the reaction (change of the enthalpy) and the change of entropy have a secondary value for the course of such reactions. The proven values of ΔC_p allow us to verify the correctness of the calculations ΔH^0_T and ΔS^0_T . Gibbs energy at constant pressure and temperature is a criterion for the direction of the process, which is the thermal effect and the change in the entropy of the reaction. The negative value of the Gibbs energy, according to the calculations for the chemical reaction, indicates the possibility of its self-propagation, and a positive value indicates the impossibility of self-propelled flow of such a reaction. The account is carried out in two stages. In the first, the thermal effect of the reaction and the change of entropy at 298 K, in the second change of these parameters and Gibbs energy in the temperature range of operation of the architectural monument are calculated. The use of the standard Gibbs energy change allows us to draw tabular data on the heat of the formation of reagents and the significance of their entropy to the calculations.

Using the example of the interaction of sulfur oxide (SO₂) with limestone, the application of this method in the temperature range of -30 °C to + 50 °C is shown using the Excel tables and the thermodynamic parameters of the individual substances of the participants in the chemical reaction. Throughout the temperature interval, the reaction takes place with the release of heat, and the increase in temperature reduces the exothermic reaction. Entropy during the course of this reaction has a negative meaning, which indicates a decrease in disorder in the system. An additional value of ΔC_p indicates an increase in ΔH^0_T and ΔS^0_T with an increase in temperature, which is consistent with the disaggregation. It is established that Gibbs energy in these conditions is negative and this reaction can occur independently, and with increasing temperature the thermodynamic pressure decreases somewhat. The values of the constants of equilibrium (K_p) indicate a significant shift in the reciprocity in the direction of reaction products. The course of this reaction leads to the conversion of limestone to calcium sulfate, which probably causes the appearance of zones with weakened mechanical properties. The methods of preventing the flow of this reaction, which include optimization of transport, regulation of internal combustion engines, replacement of cars with internal combustion engines on electric vehicles, application of film-forming compositions with the purpose of forming an insulating layer between limestone and aggressive components of air of large cities, are proposed.

Key words: thermodynamics, equilibrium, reaction, limestone, sulfur oxide (SO₂).