

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию

**УМО для подготовки кадров по программам высшего профессионального
образования для тематического направления ННС
«Композитные наноматериалы»**

Комплект 1

Том 7

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

ДЛЯ БАКАЛАВРОВ

«Кинетика и термодинамика твердофазных реакций»

2008

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

ДИСЦИПЛИНЫ

"Кинетика и термодинамика твердофазных реакций"

цикла профессиональных дисциплин

(вариативная часть)

для подготовки бакалавров по направлению «Нанотехнология»

с профилем подготовки «Композитные наноматериалы»

СОДЕРЖАНИЕ

1. Пояснительная записка.....	3
2. Учебно-тематический план дисциплины.....	8
3. Рабочая программа учебной дисциплины.....	14
4. План практических (семинарских) занятий.....	18
6. Темы курсовых работ.....	21
7. Вопросы для самостоятельного изучения	22
8. Контрольные вопросы по курсу в целом.....	24
9. Список рекомендуемой литературы и электронных ресурсов.....	27
10. Методические рекомендации по изучению дисциплины и организации самостоятельной работы студентов.....	31
11. Тестовые материалы, используемые в рейтинговой системе.....	32
12. Методические рекомендации для преподавателей.....	41
13. Информационные технологии и ресурсы для самостоятельной работы студентов.....	44
14. Тексты лекций.....	45
15. Методическое пособие «Термический анализ - вводное руководство к лабораторным и практическим работам» (сокращенная версия).....	130

1 ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

к учебно-методическому комплексу дисциплины

"Кинетика и термодинамика твердофазных реакций"

Учебно-методический комплекс дисциплины "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций" составлен в соответствии с требованиями государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования и примерным учебным планом подготовки бакалавров по направлению «Нанотехнология» с профилем подготовки «Композитные наноматериалы» в части профессиональных дисциплин.

Выписка из Государственного Образовательного Стандарта

Индекс	Наименование дисциплин и их основные разделы	Всего часов
Б.3	Кинетика и термодинамика твердофазных реакций: Равновесная химическая термодинамика твердофазного состояния, неравновесная термодинамика, кинетика твердофазных процессов, кинетико-термодинамическое описание механизмов и принципы синтеза твердофазных материалов.	144

Цели и задачи курса

По своему содержанию и идейной направленности курс "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций" сочетает в себе все основные характеристики общенаучной учебной дисциплины и, одновременно, определяет основополагающие принципы профессиональной подготовки по направлению «Нанотехнология» с профилем подготовки «Композитные наноматериалы». Курс "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций" принадлежит к циклу профессиональных дисциплин и лежит в основе общетеоретической и специальной подготовки бакалавров соответствующих направлений и специальностей подготовки. Устанавливая общие термодинамические и кинетические законы физико-химических процессов, кинетика и термодинамика твердофазных реакций является теоретическим обобщением физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии и физики твердого тела и в то же время – фундаментом самых различных направлений современных технологий и нанотехнологий, исследования и разработки новых наноматериалов, изучения различных по природе твердофазных

процессов.

В ней излагаются фундаментальные основы учения о направленности и закономерностях протекания химических процессов и фазовых превращений, принципы и особенности термодинамического (равновесного и неравновесного) и кинетического описания твердофазных состояний и процессов, сведения об экспериментальных и теоретических методах исследования и расчета термодинамических свойств твердофазных веществ и процессов с их участием, базируясь на которых становится возможным дать количественное описание этих процессов, сопровождающихся изменением физического состояния и химического состава в системах различной сложности.

Кинетика и термодинамика твердофазных реакций рассматривает общие закономерности химических превращений на основе физических процессов, происходящих как с макро-, так и с микрочастицами (молекулами, атомами, ионами, электронами) и сопровождающих их энергетических эффектов. При этом широко используются теоретические представления, экспериментальные методы, логический и математический аппарат физики.

Отсюда вытекает возможность математического описания, расчета и предсказания протекания твердофазных процессов (например, возможность количественно рассчитать энергетический эффект процесса, скорость реакции, предел протекания реакции до установления равновесия и пр.), обоснованно и целенаправленно управлять нанотехнологическими процессами, синтезом перспективных композиционных наноматериалов.

Широкое применение современной компьютерной техники, баз и банков данных физико-химических величин дает возможность моделировать проведение химических процессов с учетом разнообразных внешних условий и выбирать наиболее оптимальные с экономической и экологической точек зрения, разрабатывать наиболее эффективные и экономичные нанотехнологии, синтезировать нанокompозиты с заданными свойствами.

Изучение кинетики и термодинамики твердофазных реакций преследует две основных цели:

- формирование строгого научного мировоззрения специалиста химика-технолога, владеющего знаниями в области теории твердофазных химических процессов и знакомого с основными методами физико-химического эксперимента и расчета;
- овладение навыками применения теоретических законов к решению практических вопросов химической нанотехнологии, созданию современных нанокompозиционных материалов.

Таким образом, знание кинетики и термодинамики твердофазных реакций дает возможность обоснованно и эффективно управлять физико-химическими и технологическими процессами при разработке наноматериалов (в т.ч. композиционных), т.е. создает теоретическую основу и определяет методологический базис для практической деятельности подготовленного

специалиста.

Дисциплина "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций" использует фундаментальные законы физики и химии, в нем широко применяется математический аппарат. По этой причине курс кинетики и термодинамики твердофазных реакций требует предварительной подготовки студентов по таким дисциплинам как общая, неорганическая, органическая, физическая, коллоидная и основы аналитической химии, а также по физике (агрегатные состояния вещества, молекулярно-кинетическая теория, начала термодинамики, энтропия, электростатика, основы квантовой и волновой механики, основы спектроскопии и др.) и по математике (дифференциальное и интегральное исчисления, дифференциальные уравнения, ряды, элементы теории вероятности и др.). И лишь после завершения изучения курса кинетики и термодинамики твердофазных реакций следуют более специальные дисциплины, предусмотренные учебным планом подготовки бакалавра и магистра.

Требования к уровню освоения учебной дисциплины

В результате изучения данного курса студент будет:

– **иметь представление:**

об основных принципах и законах химической термодинамики и их применению к твердофазным процессам; о фазовых равновесиях в одно- и многокомпонентных системах; о свойствах твердых растворов; о химической кинетике и катализе твердофазных процессов различной природы;

– **знать:**

основные законы кинетики и термодинамики твердофазных реакций в их математической, графической и словесной формулировках, какими теоретическими и экспериментальными методами эти законы получены: основы химической термодинамики (равновесной и неравновесной) и кинетики, теории фазовых равновесий и открытых фазовых процессов; основные закономерности протекания химических и физико-химических процессов в системах различной компонентности, природу химических взаимодействий и реакционной способности твердофазных соединений, основы физикохимии гомогенных, гетерогенных, дисперсных, нанодисперсных и полимерных систем;

– **уметь:**

проводить эксперименты по изучению физико-химических свойств индивидуальных веществ, многокомпонентных систем и параметров физико-химических процессов с участием твердофазных соединений;

анализировать: процессы, происходящие при фазовых превращениях в системах с различным числом компонентов; кинетические закономерности химических процессов с участием индивидуальных твердых веществ и твердых растворов;

проводить расчеты: термодинамических характеристик веществ; констант равновесия и равновесного состава химических реакций с участием твердофазных реагентов и продуктов; характеристик фазовых равновесий (включая построение и анализ фазовых диаграмм); констант и скоростей химических процессов в многокомпонентных систем с участием твердофазных соединений и растворов;

овладеть навыками применения основных расчетных, модельных и экспериментальных методов исследования физико-химических свойств веществ, а также теоретических законов кинетики и термодинамики твердофазных реакций к решению практических вопросов химической нанотехнологии, созданию композиционных наноматериалов.

Формы контроля:

Систематическое (не менее 3-4 раз в семестр) проведение контрольных работ (расчетного характера) по всем основным разделам курса кинетики и термодинамики твердофазных реакций, теоретических коллоквиумов, защита индивидуальных заданий, защита курсовой работы, общий зачет по курсу, экзамен.

Оперативный контроль

Оперативный контроль проводится с целью отслеживания и необходимой корректировки качества усвоения материала по всем видам занятий студентов (лекционных, практических, лабораторных, самостоятельных). В зависимости от вида занятий и материала лекционного материала он осуществляется в фронтальной форме (например, по лекционному курсу, в письменном виде 3-4 раза в семестр), а также постоянно в ходе проведения практических занятий. При этом используются контрольные вопросы и задания (качественные и несложные количественные), тесты.

Рубежный контроль

В течение семестра студенты, руководствуясь учебно-методическим планом, готовят решения и ответы на контрольные вопросы и задания по каждой из указанных тем образовательной программы курса при проведении практических занятий. Студентами выполняются контрольные работы, расчетно-теоретические задания, сдаются коллоквиумы, составляются рефераты (конспекты) по заданным темам, защищается курсовая работа.

Итоговый контроль по курсу

Для контроля усвоения курса "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций" учебным

планом предусмотрены один зачет и один экзамен. Зачет охватывает материал практических (семинарских) занятий. На экзамене студентам предлагается ответить на 3 теоретических вопроса и решить 1 задачу по материалам учебной дисциплины.

Контрольные пункты проверки знаний

- 1.1. Контрольная работа по расчету равновесного состава при наличии химических реакций, протекающих в гетерогенных (с участием твердых фаз) системах.
- 1.2. Контрольная работа по расчету кинетики химической реакции, протекающей в гетерогенной (с участием твердых фаз) системе.
- 1.3. Защиты индивидуального задания по одному из методов синтеза твердофазных материалов.
- 1.4. Выполнение и защита курсовой работы.
- 1.5. Общий зачет по практическим занятиям курса.
- 1.6. Экзамен по всему курсу кинетики и термодинамики твердофазных реакций.

2 УЧЕБНО-ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН ДИСЦИПЛИНЫ "КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ"

Виды учебных занятий, их объем и формы итогового контроля представлены в таблице 1.

Таблица 1

Виды учебных занятий	Трудоемкость (час.)
Аудиторные занятия	72
Лекции	36
Семинарские занятия	36
Самостоятельная работа	72
Подготовка к коллоквиумам	10
Выполнение индивидуальных заданий	12
Подготовка к контрольным работам	6
Выполнение курсовой работы	24
Подготовка к зачету	4
Подготовка к экзамену	16
Дисциплина в целом	144
Формы итогового контроля	1 зач., 1 экз.

Учебно-тематический план учебной дисциплины представлен в таблице 2.

Таблица 2

Темы учебной дисциплины	Всего часов	К-во аудиторных часов		Кол-во часов сам.раб
		Лекции	Практ. занят.	
<p>Тема 1. Введение: Роль термодинамики и кинетики в материаловедении.</p> <p>Классификация материалов</p> <p>Наноматериалы и нанотехнологии, направленный синтез. Функциональные, конструкционные и композитные наноматериалы.</p>	1	0,5	–	0,5
<p>РАЗДЕЛ I. РАВНОВЕСНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОФАЗНОГО СОСТОЯНИЯ</p>				
<p>Тема 2. Особенности термодинамического описания твердофазных систем. I и II начало термодинамики. Принципы равновесия и критерии устойчивости.</p> <p>Термодинамический анализ гетерогенных твердофазных систем.</p>	7	1,5	2	3,5
<p>Тема 3. Общие закономерности смещения фазовых равновесий в многокомпонентных системах, в том числе, включающих твердые фазы. Химические реакции, химическое равновесие. Фазовые переходы и критические явления, теория Ландау.</p>	8	2	2	4
<p>Тема 4. Термодинамика поверхностей и образования новых фаз. Уравнение Лапласа, метод Гиббса и метод слоя конечной толщины, уравнение адсорбции Гиббса. Поверхности твердых тел, равновесная форма кристалла, теорема</p>	8	2	2	4

Темы учебной дисциплины	Всего часов	К-во аудиторных часов		Кол-во часов сам.раб
		Лекции	Практ. занят.	
Вульфа. Закономерности зародышеобразования и роста кристаллов в твердофазных системах.				
Тема 5 Фазовые превращения в системах, включающих твердые тела. Особенности термодинамического описания и поведения твердых тел и их равновесия с жидкими и твердыми фазами.	8	2	2	4
Тема 6 Тепловые и энтропийные эффекты физико-химических процессов с участием твердых фаз, зависимость теплового эффекта и энтропии от температуры (уравнение Кирхгофа). Методы расчета фазовых диаграмм и термодинамических свойств материалов по экспериментальным данным; статистические модели.	8	2	2	4
РАЗДЕЛ II. НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ				
Тема 7. Применение методов неравновесной термодинамики для описания твердофазных процессов. Термодинамический метод де Донде, связь сродства и скорости необратимого процесса. Конфигурационные эффекты: теплоемкость, сжимаемость, коэффициент теплового расширения, связь между ними.	8	2	2	4
Тема 8. Природа вязкого течения расплавов, статистико-термодинамический расчет коэффициента вязкости стеклообразного состояния, влияние	8	2	2	4

Темы учебной дисциплины	Всего часов	К-во аудиторных часов		Кол-во часов сам.раб
		Лекции	Практ. занят.	
модификаторов. Термодинамический учет скорости нагревания. Фазовые равновесия в системах с неравновесной химической реакцией.				
Тема 9. Закон действия масс. Простые, сложные, квазипростые реакции. Построение кинетических уравнений простых и сложных реакций. Стехиометрическая матрица, зависимые и независимые реакции и компоненты. Метод квазистационарных концентраций.	8	2	2	4
Тема 10. Основные теории молекулярной кинетики и особенности их применения к твердофазным процессам.	8	2	2	4
Тема 11. Основные типы катализа и их механизмы. Закон действующих поверхностей. Кинетика превращения на поверхности катализатора, ингибирование продуктом или реагентом. "Истинная" и "кажущаяся" энергии активации, роль диффузии и адсорбции.	8	2	2	4
Тема 12. Особенности кинетики реакций с участием твердых фаз. Кинетика гетерогенных некаталитических процессов. Физико-геометрическая модель процессов. Процессы, контролируемые нуклеацией и не зависящие от нее. Кристаллизация. Сублимация, растворение. Спинодальный распад твердого раствора. Спекание.	8	2	2	4
Тема 13. Фазовые превращения в	8	2	2	4

Темы учебной дисциплины	Всего часов	К-во аудиторных часов		Кол-во часов сам.раб
		Лекции	Практ. занят.	
расплавах и стеклах. Кинетика процессов в неизотермических условиях. Кинетическая и релаксационная теории стеклования. Зарождение и рост кристаллов в стеклах, уравнение Зельдовича.				
РАЗДЕЛ III. КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МЕХАНИЗМОВ И ПРИНЦИПЫ СИНТЕЗА ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ				
Тема 14. Кинетические модели твердофазных реакций. Твердофазные реакции, лимитируемые диффузией. Метод Яндера и его модификации. Теория твердофазного взаимодействия Вагнера – Шмальцрида. Кинетический анализ твердофазных реакций в полидисперсных системах.	8	2	2	4
Тема 15. Кинетические модели реакций, лимитируемых процессами на границах раздела фаз. Модели зародышеобразования. Термодинамические методы оценки параметров твердофазных реакций.	8	2	2	4
Тема 16. Термодинамические и кинетические аспекты процессов дефектообразования. Энергия активации твердофазных реакций. Природа активного состояния твердого вещества, методы активирования реагентов твердофазных реакций.	8	2	2	4
Тема 17. Методы исследования твердых	8	2	2	4

Темы учебной дисциплины	Всего часов	К-во аудиторных часов		Кол-во часов сам.раб
		Лекции	Практ. занят.	
тел: термохимические, ЭДС, масс-спектрометрия. термогравиметрия, ДТГ. Применение экспериментальных методов для измерения термодинамических функций, определения границ на фазовых диаграммах, исследования кинетики кристаллизации стекол.				
Тема 18. Экспериментальные методы кинетики твердофазных реакций. Методы расчета термодинамических потенциалов (энергии Гиббса, энтальпии, энтропии) твердофазных процессов. Методы исследования механизма твердофазных реакций.	8	2	2	4
Тема 19. Основные кинетические и термодинамические принципы синтеза твердофазных материалов. Методы синтеза материалов: поликристаллических, керамических, соосаждением, кристаллизацией; самораспространяющийся высокотемпературный синтез, микроволновое воздействие, сжатие при детонации. Пиролиз. Криохимическая технология. Методы получения монокристаллов, пленочных материалов.	8	2	2	4
ВСЕГО	144	36	36	72

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

Дисциплины

"Кинетика и термодинамика твердофазных реакций"

Курс 3

Семестр 5

Лекции	36 ч	Экзамены	1	Семестр 5
Практические занятия	36 ч	Зачёт	1	Семестр 5
Самостоятельная подготовка	72 ч	Курсовая работа	1	Семестр 5
в т.ч. курсовая работа	24 ч			
Всего	144 ч			

Рабочая учебная программа дисциплины "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций" составлена в соответствии с требованиями государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования и примерным учебным планом подготовки бакалавров по направлению «Нанотехнология» с профилем подготовки «Композитные наноматериалы», в части профессиональных дисциплин (вариативная часть).

3 РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ "КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ"

3.1. Введение

Роль термодинамики и кинетики в материаловедении. Классификация и важнейшие типы материалов. Наноматериалы и нанотехнологии, направленный синтез материалов с заданными свойствами. Функциональные, конструкционные и композитные наноматериалы.

3.2. Элементы общей и химической термодинамики

Основные понятия, термодинамические переменные, функции состояния. Первое и второе начало термодинамики. Принципы равновесия и критерии устойчивости. Стабильные и метастабильные состояния. Избыточные функции и функции смешения. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Особенности термодинамического описания твердофазных систем. Примеры анализа гетерогенных систем.

Системы дифференциальных уравнений Сторонкина – Ван-дер-Ваальса. Общие закономерности смещения фазовых равновесий в многокомпонентных системах; законы Коновалова, модификации для систем, включающих твердые фазы. Примеры диаграмм. Химические реакции, химическое равновесие. Фазовые переходы и критические явления, теория Ландау.

Термодинамические свойства поверхностей и термодинамика образования новых фаз. Поверхностное натяжение. Уравнение Лапласа, метод Гиббса и метод слоя конечной толщины, уравнение адсорбции Гиббса. Поверхности твердых тел, равновесная форма кристалла, теорема Вульфа. Закономерности зародышеобразования в твердофазных системах, особенности образования зародышей новых фаз. Рост кристаллов. Классическая теория нуклеации.

3.3. Основные особенности и принципы термодинамического описания твердофазного состояния.

Идеальные и реальные твердые растворы. Фазовые превращения в системах, включающих твердые тела. Особенности термодинамического описания и поведения твердых тел и их равновесия с жидкими и твердыми фазами. Основные типы фазовых диаграмм; системы с химическими реакциями. Метастабильные фазы и равновесия. Особенности высокотемпературных фазовых равновесий и фазовых диаграмм. Превращения без изменения состава; классификация полиморфных превращений. Фазовые переходы первого и второго рода. Энантиотропные и монотропные превращения. Мартенситовые превращения.

Тепловые и энтропийные эффекты физико-химических процессов с участием твердых фаз. Зависимость теплового и энтропийного эффекта от температуры (уравнение Кирхгофа).

Теплоемкость истинная и средняя. Интерполяционные уравнения теплоемкости, составление уравнения $\Delta H=f(T)$. Теплота химической реакции.

Методы расчета фазовых диаграмм; предсказание и расчет термодинамических свойств твердых растворов. Методы расчета термодинамических свойств материалов по экспериментальным данным; статистические модели.

3.4. Неравновесные процессы в твердофазных системах

Применение методов неравновесной термодинамики для описания твердофазных процессов. Термодинамический метод де Донде, понятие сродства, связь сродства и скорости необратимого процесса. Замороженные и равновесные состояния. Конфигурационные эффекты: теплоемкость, сжимаемость, коэффициент теплового расширения, связь между ними. Природа вязкого течения расплавов, механизм разрыва и переключения связей. Статистико-термодинамический вывод формулы для коэффициента вязкости. Влияние модификаторов на вязкость стекол. О температурной зависимости вязкости.

3.5. Элементы химической кинетики

Закон действия масс. Простые, сложные, квазипростые реакции. Кинетические уравнения простых реакций. Скорость сложной реакции. Стехиометрическая матрица, зависимые и независимые реакции и компоненты. Системы кинетических уравнений сложных реакций. Метод квазистационарных концентраций. Зависимость скорости реакции от температуры, закон Аррениуса. Основные теории молекулярной кинетики и особенности их применения к твердофазным процессам. Кинетика каталитических реакций. Основные типы катализа и их механизмы. Гомогенный катализ. Гетерогенный катализ. Катализатор и его свойства. Стадии гетерогенного катализа. Хемосорбция, изотерма адсорбции Лэнгмюра. Закон действующих поверхностей. Кинетика превращения на поверхности катализатора, ингибирование продуктом или реагентом. "Истинная" и "кажущаяся" энергии активации, роль диффузии и адсорбции.

3.6. Кинетика твердофазных процессов

Особенности кинетики реакций с участием твердых фаз. Кинетика гетерогенных некаталитических процессов. Химические реакции и диффузия; диффузионный, кинетический и смешанный контроль. Физико-геометрическая модель процессов. Процессы, контролируемые нуклеацией и не зависящие от нее. Кристаллизация. Сублимация, растворение. Спинодальный распад твердого раствора. Спекание и родственные процессы. Оценка энергии активации и механизм процесса. Фазовые превращения в расплавах и стеклах. Кинетика процессов в неизотермических условиях. Методы расчета кинетических кривых. Кинетика тепло- и массопереноса. Стеклообразное состояние, кинетическая и релаксационная теории стеклования. Стеклообразование и процессы в стеклах. Особенности термодинамического описания свойств

системы с учетом скорости нагревания Зарождение и рост кристаллов в стеклах, уравнение Зельдовича.

3.7. Основные типы твердофазных реакций, их описание и анализ

Возможности применения общих уравнений химической кинетики к твердофазным реакциям. Кинетические модели твердофазных реакций с различными лимитирующими стадиями. Твердофазные реакции, лимитируемые диффузией; диффузионные модели. Метод Яндера и его модификации. Теория твердофазного взаимодействия Вагнера – Шмальцрида. Кинетический анализ твердофазных реакций в полидисперсных системах. Кинетические модели реакций, лимитируемых процессами на границах раздела фаз. Модели зародышеобразования. Термодинамические методы оценки параметров твердофазных реакций.

Роль дефектов в твердых телах, термодинамические и кинетические аспекты процессов дефектообразования и их влияние на механизмы твердофазных реакций. Активация твердых тел. Энергия активации твердофазных реакций. О природе активного состояния твердого вещества. Активирование реагентов твердофазных реакций, Механическое активирование и активирование введением микродобавок. Активирование непосредственно в процессе твердофазной реакции.

3.8. Методы изучения термодинамических свойств материалов и кинетики твердофазных процессов

Классификация методов исследования твердых тел. Термохимические методы, термический анализ. Теоретические основы и практическая реализация методов низко- и высокотемпературной калориметрии (калориметрии растворения, ДТА и ДСК, ДКК). Метод электродвижущих сил. Высокотемпературная масс-спектрометрия. Термогравиметрия и ДТГ. Измерение температуры. Характеристика и информативное содержание кривых термического анализа. Применение экспериментальных методов для измерения термодинамических функций, определения границ на фазовых диаграммах, исследования кинетики кристаллизации стекол. Измерение свойств нетепловой природы. Обработка результатов измерений. Современные программные средства и базы данных, используемые в материаловедении.

Экспериментальные методы кинетики твердофазных реакций, постановка кинетических экспериментов. Методы расчета термодинамических потенциалов (энергии Гиббса, энтальпии, энтропии) твердофазных процессов. Методы исследования механизма твердофазных реакций.

3.9. Основные кинетические и термодинамические принципы синтеза твердофазных материалов

Общие особенности и подходы к синтезу твердофазных материалов. Синтез поликристаллических материалов. Керамический синтез. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Микроволновое воздействие, сжатие при детонации. Методы

соосаждения. Синтез в ходе кристаллизации. Пиролиз. Криохимическая технология. Методы получения монокристаллов. Получение пленочных материалов.

4 ПЛАН ПРАКТИЧЕСКИХ (СЕМИНАРСКИХ) ЗАНЯТИЙ

План практических занятий представлен в таблице 3.

Таблица 3

Темы практических занятий	Всего часов
Принципы равновесия и критерии устойчивости. Термодинамический анализ гетерогенных твердофазных систем.	2
Смещение фазовых равновесий в многокомпонентных системах, включающих твердые фазы. Химические реакции, химическое равновесие. Фазовые переходы и критические явления.	2
Уравнение Лапласа, метод Гиббса и метод слоя конечной толщины, уравнение адсорбции Гиббса. Расчет процессов зародышеобразования и роста кристаллов в твердофазных системах.	2
Фазовые превращения в твердофазных системах. Термодинамическое описание и равновесие твердых тел с жидкими и твердыми фазами.	2
Тепловые и энтропийные эффекты физико-химических процессов с участием твердых фаз, зависимость теплового эффекта и энтропии от температуры (уравнение Кирхгофа). Методы расчета фазовых диаграмм и термодинамических свойств материалов; статистические модели.	2
Применение методов неравновесной термодинамики для описания твердофазных процессов. Метод де Донде, расчет сродства и скорости необратимого процесса. Расчет конфигурационных теплоемкости, сжимаемости, коэффициентов теплового расширения.	2
Статистико-термодинамический расчет коэффициента вязкости стеклообразного состояния, влияние модификаторов.	2

Темы практических занятий	Всего часов
Термодинамический расчет скорости нагревания. Анализ фазовых равновесий в системах с неравновесной химической реакцией.	
Закон действия масс. Простые, сложные, квазипростые реакции. Составление и решение кинетических уравнений простых и сложных реакций. Стехиометрическая матрица, зависимые и независимые реакции и компоненты. Применение метода квазистационарных концентраций.	2
Основные теории молекулярной кинетики и их применение к различным классам твердофазных процессов.	2
Расчет каталитических процессов. Закон действующих поверхностей. Кинетика превращения на поверхности катализатора. Расчет "истинной" и "кажущейся" энергии активации.	2
Кинетика реакций с участием твердых фаз. Кинетика гетерогенных некаталитических процессов. Расчет кинетики процессов, контролируемых нуклеацией и не зависящих от нее. Расчет кинетики кристаллизации, сублимации, растворения.	2
Тема 13. Фазовые превращения в расплавах и стеклах. Расчет кинетика процессов в неизотермических условиях. Расчетные методы для процессов зарождения и роста кристаллов в стеклах, применение уравнения Зельдовича.	2
Кинетические модели твердофазных реакций. Анализ твердофазных реакций, лимитируемых диффузией. Метод Яндера и его модификации. Кинетический анализ твердофазных реакций в полидисперсных системах.	2
Кинетические модели реакций, лимитируемых процессами на границах раздела фаз. Расчетные модели зародышеобразования. Термодинамические методы и их применение для оценки параметров твердофазных реакций.	2
Термодинамические и кинетические оценки процессов дефектообразования. Энергия активации твердофазных реакций, влияние ее на скорость процесса.	2

Темы практических занятий	Всего часов
<p>Применение методы исследования твердых тел: термохимических, ЭДС, масс-спектрометрических. термогравиметрических, ДТГ. Использование экспериментальных методов для измерения термодинамических функций и построения фазовых диаграмм, исследование кинетики кристаллизации стекол.</p>	2
<p>Экспериментальные методы кинетики для расчета твердофазных реакций. Расчет термодинамических потенциалов (энергии Гиббса, энтальпии, энтропии) твердофазных процессов. Кинетическое и термодинамическое исследование механизмов твердофазных реакций.</p>	2
<p>Применение кинетических и термодинамических методов при синтезе твердофазных материалов. Количественные оценки методов при синтеза различных материалов: поликристаллических, керамических, соосаждением, кристаллизацией; самораспространяющийся высокотемпературный синтез и др.</p>	2
ВСЕГО	36

6 ТЕМЫ КУРСОВЫХ РАБОТ

Темы курсовых работ представлены в таблице 4.

Таблица 4

Темы курсовых работ
Расчет равновесий для одновременно протекающих гетерофазных химических реакций (двух или трех с участием твердой фазы)
Применение термодинамических и графических методов описания равновесий в однокомпонентных системах конденсированных в широкой области температур и давлений
Термодинамическое описание растворов (парциальные величины, функции смешения, избыточные функции, теплоты смешения и др.), их применение для твердофазных систем
Анализ и расчет фазовых равновесий в двухкомпонентных системах (при постоянном давлении или постоянной температуре) гетерофазных системах
Определение порядка и других кинетических характеристик сложных химических реакций с участием твердофазных реагентов и/или продуктов
Комплексное кинетико-термодинамическое исследование химической реакции
Расчет процессов зародышеобразования и роста кристаллов различными методами
Расчет процесса синтеза твердофазных материалов на основе кинетических и термодинамических принципов и расчетных методов

7 ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ

1. Функции состояния и функции процесса – принципиальные отличия.
2. Следствия из закона Гесса. Термохимические уравнения. Примеры расчетов.
3. Расчет тепловых эффектов различных типов фазовых превращений (плавление, кристаллизация, испарение, возгонка и т.д.) с использованием таблиц стандартных термодинамических функций. Примеры расчетов.
4. Расчет тепловых и энтропийных эффектов химических реакций в зависимости от температуры по уравнению Кирхгофа в дифференциальной и интегральной формах.
5. Интерполяционные уравнения теплоемкости, различные их формы, применимость. Примеры применения.
6. Расчет изменения энтропии для химической реакции по температурным зависимостям теплоемкости. Примеры расчетов.
7. Направление химического процесса – условия использования энергии Гиббса, энергии Гельмгольца, энтропии как критериев термодинамической возможности (или невозможности) самопроизвольного протекания физико-химического процесса. Примеры расчетов.
8. Зависимость константы равновесия от температуры – применимость уравнений изобары и изохоры химической реакции, анализ.
9. Выражения для константы равновесия для различных типов гомогенных и гетерогенных химических реакций.
10. Влияние изменения концентрации, давления и температуры на сдвиг химического равновесия – качественный анализ (по принципу Ле-Шателье) и строгий термодинамический расчет. Примеры.
11. Применение правила фаз Гиббса – для чисто фазовых процессов и для процессов с протеканием химических превращений. Примеры.
12. Анализ различных типов диаграмм состояния однокомпонентных систем.
13. Сравнительная применимость уравнений Клапейрона и Клапейрона-Клаузиуса.
14. Взаимосвязь кривых охлаждения и диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Примеры построения диаграмм по кривым охлаждения и обратно.
15. Определение относительных масс и мольных количеств жидкой и кристаллической фаз по диаграммам: плавкости, жидкость-пар (парожидкостное равновесие), используя правило рычага.
16. Сравнительный анализ и примеры различных типов диаграмм плавкости двухкомпонентных систем.

17. Критерии классификации диаграмм состояния – по способности к растворению фаз, возможности образования и разложения химических соединений, их термической устойчивости, особенностям фазовых (структурных, агрегатных) превращений веществ.
18. Формальное и сущностное содержание понятия активности компонентов раствора; взаимосвязь с возможностью протекания химических реакций в растворах.
19. Возможности, ограничения и анализ термодинамического и кинетического подходов к исследованию химических процессов (реакций).
20. Границы применимости закона действующих масс – основного постулата химической кинетики и соответствующих кинетических уравнений.
21. Взаимосвязь и принципиальные отличия в понятиях порядка и молекулярности химической реакции.
22. Общий подход к составлению и интегрированию кинетических уравнений различных порядков; условия применимости.
23. Оценка порядка и молекулярности химических реакций; общность и различия. Примеры.
24. Выявление и анализ лимитирующих стадий для различных типов химических реакций.
25. Построение и анализ энергетических диаграмм химических реакций.
26. Построение, анализ, отличия энергетических диаграмм химических реакций без катализатора и с катализатором.
27. Расчет констант равновесия химических реакций с использованием истинных и средних теплоемкостей.
28. Анализ совместного и независимого влияния параметров (температуры, давления, объема, состава реагирующей смеси) на скорость химической реакции.
29. Термодинамический анализ смещения химического равновесия в зависимости от давления, температуры, стехиометрии реакции.

8 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО КУРСУ "КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ" В ЦЕЛОМ

I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1. Функции процесса и функции состояния. Внутренняя энергия, теплота, работа, законы термодинамики.
2. Работа расширения идеального газа в изотермическом, изобарном и изобарно-изотермическом процессах.
3. Теплота процессов при постоянном объеме и давлении.
4. Первый закон термодинамики. Расчет тепловых эффектов. Закон Гесса.
5. Теплоты образования и теплоты сгорания веществ. Их использование для расчетов тепловых эффектов химических реакций.
6. Определение теплоемкости. Истинная и средняя теплоемкость. Зависимость теплоемкости от температуры (интерполяционные уравнения).
7. Зависимость теплового эффекта химических реакций от температуры. Уравнение Кирхгофа.
8. Интегрирование уравнения Кирхгофа. Составление уравнения для расчета теплового эффекта химической реакции при заданной температуре.
9. Термодинамически обратимые и необратимые процессы. Работа термодинамически обратимого процесса.
10. Энтропия. Математические выражения II закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов.
11. Изменение энтропии в изолированной системе как критерий направления процесса и состояния равновесия.
12. Изменение энтропии при нагревании, расширении, смешении идеальных газов при фазовых переходах.
13. Постулат Планка. Расчет абсолютной энтропии.
14. Изменение энтропии в химических реакциях. Составление уравнения для расчета изменения энтропии химической реакции при заданной температуре.
15. Максимальная и максимальная полезная работа. Термодинамические потенциалы как мера работоспособности системы.
16. Термодинамические потенциалы как критерий направления процесса и состояния равновесия в закрытых системах.
17. Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) и энергия Гиббса (изобарно-

- изотермический потенциал). Свободная и связанная энергия.
18. Зависимость энергии Гиббса от температуры и давления.
 19. Уравнение Гельмгольца-Гиббса.
 20. Зависимость энергии Гиббса от состава системы. Химический потенциал компонента системы.
 21. Химический потенциал идеального и реального газов. Фугитивность, коэффициент фугитивности; активность, коэффициент активности реального газа. Методы нахождения коэффициентов фугитивности и активности.
 22. Вывод уравнения "изотермы химической реакции".
 23. Термодинамические и практические константы равновесия. Связь между ними.
 24. Равновесие в гетерогенных химических реакциях. Константы равновесия гетерогенных реакций.
 25. Зависимость константы равновесия от температуры. Вывод и анализ уравнения изобары химической реакции в дифференциальной форме.
 26. Интегральная форма уравнения изобары химической реакции. Составление уравнения для расчета константы равновесия химической реакции от температуры.
 27. Тепловая теорема Нернста и следствия из нее.

II. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРЫ

1. Правило фаз Гиббса. Понятие "фаза", "составляющее вещества", "число компонентов", "Термодинамические степени свободы".
2. Условие термодинамического равновесия между фазами.
3. Вывод, анализ и интегрирование уравнения Клаузиуса-Клапейрона.
4. Диаграммы состояния однокомпонентных систем. Их разбор с помощью правила фаз Гиббса.
5. Идеальные и неидеальные растворы. Закон Рауля.
6. Предельно разбавленные, атермальные, регулярные растворы.
7. Парциальные мольные величины. Уравнения Гиббса-Дюгема.
8. Химический потенциал компонента в идеальном и неидеальном растворах.
9. Растворимость твердых веществ в жидкости. Идеальная растворимость. Уравнение Шредера.
10. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с полной растворимостью в жидком и полной нерастворимостью в твердом состоянии. Кривые охлаждения.
11. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с полной растворимостью в жидком и

твердом состоянии. Виды твердых растворов.

12. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с полной растворимостью в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Кривые охлаждения.
13. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем, образующих химические соединения, плавящиеся без разложения и с разложением.
14. Диаграммы состояния тройных жидких систем с ограниченной взаимной растворимостью
15. Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами. Экстрагирование.
16. Диаграммы плавкости трехкомпонентных систем.

III. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

1. Скорость реакции для гомогенной и гетерогенной реакции. Кинетическое уравнение. Молекулярность и порядок гомогенной реакции. Стадийное протекание реакций.
2. Кинетическая кривая. Методы определения порядка реакции.
3. Реакции 1, 2 и 3 порядка. Выражение для константы скорости и периода полупревращения.
4. Сложные реакции: двухсторонние (обратимые) и параллельные.
5. Сложные реакции: последовательные и сопряженные.
6. Метод квазистационарных концентраций. Механизм мономолекулярных реакций.
7. Зависимость скорости гомогенной химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса.
8. Стадии гетерогенного процесса. Диффузия в газах, жидкостях и твердых телах. 1 и 2 законы Фика.
9. Влияние температуры на гетерогенный процесс.
10. Влияние перемешивания на режим гетерогенного процесса.
11. Теория активных соударений. Основные допущения. Выражение для предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. Стерический фактор.
12. Понятие активированного комплекса. Выражение константы скорости по методу переходного состояния.
13. Сопоставление уравнений теории активных соударений и теории переходного состояния. Недостатки теорий.
14. Влияние растворителя на скорость реакций в растворах. Гомо- и гетеролитические реакции.
15. Гетеролитические реакции. Влияние ионной силы раствора и зарядов реагирующих частиц на скорость процесса.
16. Первичный и вторичный солевые эффекты.

17. Особенности цепных реакций. Возникновение, развитие и обрыв цепей. Тепловой и цепной механизмы воспламенения.
18. Особенности протекания фотохимических реакций. Выражение для константы скорости фотохимической реакции. Примеры фотохимических реакций.
19. Общие свойства катализаторов. Гомогенный и гетерогенный катализ. Влияние катализаторов на предэкспоненциальный множитель и энергию активации в уравнении Аррениуса.
20. Гомогенный катализ. Кислотно-основной катализ.
21. Адсорбция и гетерогенный катализ. Изотерма и изобара адсорбции. Стадии гетерогенного катализа и влияние температуры. Теории гетерогенного катализа.

9 СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ РЕСУРСОВ

(Учебно-методическое обеспечение курса)

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: изд-во МГУ : «Наука», 2006.
2. Кнотько А.В., Пресняков И.А., Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. Учебное пособие для студентов высш. учеб. заведений. М.: Академия, 2006.
3. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Нанотехнологии и специальные материалы. Учебник для вузов. СПб.: Химиздат, 2007. 176 с.
4. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: «Экзамен», 2006. 415 с.
5. Мельников М.Я (ред.). Практическая химическая кинетика. СПб.: изд-во СПб ун-та – изд-во МГУ, 2006.
6. Эткинс П. Физическая химия: Пер. с 7-го англ. изд. - Т.1-3. - М.: МГУ, 2007.
7. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. М.: Metallurgia. 1989.
8. Bokstein B.S., Mendeleev M.I., Srolovitz D.J. Thermodynamics and Kinetics in Materials Science. Oxford, 2005
9. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи: Учебное пособие для вузов. – М.: Экзамен, 2005.
10. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир. 1987.
11. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1988.

ОБЩАЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
2. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. I, Ч. II, кн. 1, 1967. Л.: ЛГУ. Ч. III, кн. 2, 1969. Л.: ЛГУ.
3. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. – М.: Химия, 2006.
4. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2006.
5. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур: Пер. с англ. – М.: Мир, 2002.
6. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. М: Academia, 2003.
7. Ансельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. СПб.-М.-Краснодар: «Лань», 2007.
8. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. – М.: Бином, 2006.
9. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: УРСС, 2002.
10. Бокштейн Б.С., Менделев М.И. Краткий курс физической химии. – М.: МИСИС, 2002.
11. Физическая химия / Под ред. К.С.Краснова. - М.: ВШ, 2004.
12. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н.. Курс физической химии. - Т.1. - М.: Химия, 1970; Т.2. - М.: Химия, 1973.
13. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. Издание 4-е.
14. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука. 1966.
15. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре. Курс химической кинетики. - М.: ВШ, 1984
16. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
17. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. - М.: ВШ, 2006.
18. Wallace D.C. Thermodynamics of Crystals. Dover Pubns, 1998.
19. Hudson J.B. Thermodynamics of Materials: A Classical and Statistical Synthesis. John Wiley & Sons, 1996.
20. Baluffi R.W., Allen S.M., Carter W.C. Kinetics of Materials. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
21. Hillert M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations. Cambridge Univ. Press, 1998.

**ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА
ПО ОТДЕЛЬНЫМ РАЗДЕЛАМ КУРСА**

1. Михайлов М.Д., Тверьянович Ю.С., Туркина Е.Ю. Химия стекол и расплавов. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1998.

2. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. Л.: Наука, 1988.
3. Агеев Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: изд-во МЦНМО, 2005.
4. Е.М.Кузнецова, Агеев Е.П. Термодинамика в вопросах и ответах. Первый закон и его следствия. М.: Химический ф-т МГУ, 2003.
5. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: УКД, 2006.
6. Ягодковский В.Д. Статистическая термодинамика в физической химии. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2005.
7. Гуревич А.Г. Физика твердого тела. Учебное пособие для вузов. СПб.: Невский диалект, БХВ-Петербург, 2004.
8. Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Дж. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках: Пер. с англ. – М.: Техносфера, 2005.
9. Жоу Д. и др. Расширенная необратимая термодинамика. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2006.
10. Первухин О.К. Феноменологическая кинетика. Молекулярная кинетика. В кн. Физическая химия. Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1987. С. 705-804.
11. С.В.Булярский, В.И.Фистуль. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука. Физматгиз, 1997. 352 с.
12. Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М.: Высшая школа, 1980.
13. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Зверева И.А., Тойкка А.М. Термические методы анализа при исследовании твердофазных процессов: Учебное пособие. СПб, СПбГУ. 2002.
14. Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа: Учебное пособие. СПб, СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 1999.

**ПРАКТИКУМЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ, СПРАВОЧНЫЕ ИЗДАНИЯ**

1. Практические работы по физической химии / Под ред. К.П.Мищенко, А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. - Л.: Химия, 2005.
2. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х ч. М.: Мир, 1989.
3. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
4. Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского: В 6 томах. - Л.: Химия, 1961-1968.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя,

А.М.Пономаревой. Л.: Химия, 2005.

6. Панов М.Ю., Первухин О.К., Рахимов В.И., Тарасова Е.В.. Лабораторный практикум по химической кинетике. Методические указания. Учебное пособие. СПбГУ. 2006.
7. Пендин А.А., Смирнова Н.А. Сборник примеров и задач по физической химии. СПб.: изд-во СПбГУ, 2006.

ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕСУРСЫ И УЧЕБНИКИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ (Избранные источники)

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А., Кауль А.Р., Шевельков А.В. Современные функциональные материалы. Курс лекций.
<http://www.fnm.msu.ru/main.php?topic=12&show=33>
2. Курс лекций «Дефекты в твердом теле» - Гудилин Е.А., Факультет наук о материалах МГУ. <http://www.fnm.msu.ru/main.php?topic=12&show=32>
3. Презентации к лекциям "Материалы: прошлое, настоящее, будущее" для студентов 1-го курса, Факультет наук о материалах МГУ. <http://www.fnm.msu.ru/main.php?topic=10&show=71>
4. Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Термические методы анализа: Учебное пособие. СПб, СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 1999.
<http://www.isc.nw.ru/Rus/PCNS/Personal/Almjashev/thermo1999.pdf>
5. Первухин О.К., Рахимов В.И. Химическая кинетика и катализ. Электронный учебник. СПб, 2007. <http://thermo.itcwin.com/pdf/kinetics.pdf>
6. Первухин О. К. Колебательные реакции. Учебное пособие. СПб, 2001.
<http://chem.spbu.ru/~chemtherm/pdf/okp.pdf>

10 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ И ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Курс "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций" для студентов химико-технологических направлений и специальностей является учебной дисциплиной, призванной подготовить фундамент для глубокого понимания основ современной химической технологии и нанотехнологии, принципов устройства и работы аппаратов химической, электронной и других отраслей промышленности. Теоретические основы этого предмета являются базой любого современного технологического расчета. Овладение кинетикой и термодинамикой твердофазных реакций невозможно без приобретения навыка практического применения основных их закономерностей и методов.

Методические рекомендации предназначены для самостоятельной работы студентов, идущей параллельно с лекционным курсом и практическими (семинарскими) занятиями.

Особо следует остановиться на решении расчетных заданий для самостоятельной работы студентов. Их выполнение должно помочь глубже познать основные теоретические положения курса. Нередко задания оказываются логически связанными друг с другом. Это означает, что величины, полученные при выполнении данного задания, являются исходными данными для решения последующих задач. Естественно, что при таком условии необходимо на каждом этапе быть убежденным в правильности выполнения предыдущего расчета. Это обеспечивается систематическим контролем результатов, позволяющим убедиться в правильности выполнения расчета или обнаружить место, в котором допущена ошибка.

Многие величины Вам необходимо найти в справочниках, для чего рекомендуются широко распространенные физико-химические справочники (указаны в списке литературы), например, "Краткий справочник физико-химических величин" под редакцией А.А.Равделя и А.М.Пономаревой [2]. В редких случаях Вам придется обратиться к "Справочнику химика" под редакцией Б.П.Никольского,. Для того, чтобы найти необходимую Вам величину, откройте предметный указатель в конце справочника (он, как правило, имеется в любом справочнике) и найдите соответствующую таблицу, а в таблице – искомую величину. Обращайте внимание на единицы измерения величины, приведенной в справочнике. В тетрадь запишите величину, единицы измерения и страницу справочника, и, если нужно, том справочника, где была найдена искомая величина.

Решение каждого пункта задания доводите до конечного численного значения в тех единицах, которые указаны в тексте задания. При вычислениях пользуйтесь, где это необходимо, электронным калькулятором.

Все вычисления старайтесь оформить в виде таблиц. Это значительно ускорит процесс

выполнения задания, поможет Вам найти величину, полученную в промежуточном расчете и необходимую для дальнейших вычислений.

Графики выполняйте на стандартных бланках миллиметровой бумаги размером 200x150 мм. Применение компьютера не снимает необходимости понимания того, как получены те или иные данные, иллюстративные материалы.

После окончания выполнения задания все величины, полученные Вами, запишите в виде таблицы против номера пункта задания. Укажите единицы измерения каждой величины. Запись ответов в виде таблицы ускорит проверку.

Если преподаватель в результате проверки указал на ошибку в том или ином пункте, доведите решение до получения правильного ответа. Это необходимо сделать до начала выполнения следующего задания, так как результаты многих расчетов часто несколько раз используются в качестве исходных данных.

Выполнение всех заданий поможет Вам приобрести навык работы со справочной литературой, выполнения графических решений, поможет лучше подготовиться к экзамену.

11 ТЕСТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РЕЙТИНГОВОЙ СИСТЕМЕ

по учебной дисциплине "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций"

I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1. От температуры не зависит
 - А – теплоемкость
 - Б – средняя теплоемкость
 - В – энтропия
 - Г – энергия Гиббса
2. К функциям процесса относятся
 - А – энтальпия
 - Б – теплота
 - В – энтропия
 - Г – энергия Гельмгольца
3. I закон термодинамики это частный случай
 - А – закона постоянства состава
 - Б – закона Авогадро
 - В – закона сохранения массы

Г – закона сохранения энергии

4. С помощью уравнения изотермы химической реакции можно
 - А – рассчитать тепловой эффект
 - Б – определить направление реакции
 - В – определить влияние давления на равновесие в системе
 - Г – определить влияние температуры на константу равновесия
5. С помощью уравнения изобары химической реакции в интегральной форме можно
 - А - проанализировать влияние инертного газа на равновесие
 - Б – установить критерии равновесия
 - В - рассчитать константу равновесия при заданной температуре
 - Г – рассчитать тепловой эффект химической реакции
6. Расчет теплового эффекта при $T = 298 \text{ K}$ производится
 - А – по закону Кирхгофа
 - Б – по закону Гесса
 - В – по закону Джоуля-Ленца
 - Г – по закону Дальтона
7. Расчет теплового эффекта при любой температуре производится
 - А – по закону Рауля
 - Б – по уравнению изобары химической реакции
 - В – по уравнению изотермы химической реакции
 - Г – по закону Кирхгофа
8. Изобарно-изотермический потенциал – это
 - А – энтальпия
 - Б – энергия Гиббса
 - В – энергия Гельмгольца
 - Г – энтропия
9. Самопроизвольные процессы в изолированной системе идут
 - А – в сторону уменьшения энтропии
 - Б – в сторону увеличения энтропии
 - В – без изменения энтропии
 - Г – в сторону увеличения объема
10. Самопроизвольные процессы в открытых системах идут в сторону
 - А – увеличения химического потенциала
 - Б – уменьшения химического потенциала
 - В – уменьшения температуры

Г – увеличения температуры

11. Постулат Планка позволяет рассчитать

А – абсолютную теплоемкость

Б – абсолютную внутреннюю энергию

В – абсолютную энтропию

Г – абсолютную энтальпию

12. Теплота процесса при постоянном объеме равна

А – изменению объема

Б – изменению внутренней энергии

В – изменению энтропии

Г – изохорной теплоемкости

13. Теплота процесса при постоянном давлении равна

А – изобарной теплоемкости

Б – изменению давления

В – изменению энтальпии

Г – изменению энтропии

14. Химический потенциал идеального газа при постоянной температуре выражается как функция

А – теплоемкости

Б – давления

В – энтропии

Г – фугитивности

15. Только практические константы равновесия

А – K_p , K_a , K_c , K_x

Б – K_f , K_n , K_p , K_c

В – K_n , K_p , K_c , K_x

Г - K_a , K_f , K_p , K_n

II. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

1. Число компонентов системы

А – всегда больше числа составляющих веществ

Б – всегда равно числу составляющих веществ

В – всегда меньше числа составляющих веществ

Г – равно числу составляющих веществ минус единица

2. Двухфазная система является
- А – всегда гетерогенной
 - Б – всегда гомогенной
 - В – иногда гетерогенной
 - Г – иногда гомогенной
3. Условие термодинамического равновесия между фазами – это равенство
- А – объемов фаз
 - Б – количеств i -го компонента во всех фазах
 - В – химических потенциалов i -го компонента во всех фазах
 - Г – отсутствие границы раздела между фазами
4. Геометрическим соответствием системы с одной термодинамической степенью свободы является
- А – точка
 - Б – линия
 - В – плоскость
 - Г – объем
5. Количество равновесных фаз в однокомпонентной системе не может быть
- А – больше двух
 - Б – меньше двух
 - В – больше трех
 - Г – меньше трех
6. Растворимость газов в жидкости с ростом температуры
- А – увеличивается
 - Б – уменьшается
 - В – не меняется
 - Г – при докритических, а вблизи критических увеличивается
7. Составы равновесных двухкомпонентных жидкости и насыщенного пара
- А – одинаковы
 - Б – пар обогащен более летучим компонентом
 - В – жидкость обогащена более летучим компонентом
 - Г – пар обогащен менее летучим компонентом
8. Ректификацией нельзя разделить раствор на два чистых компонента, если
- А – раствор дает азеотропный состав
 - Б – раствор имеет положительные отклонения от закона Рауля
 - В – раствор имеет отрицательное отклонение от закона Рауля

Г – раствор идеальный

9. Раствор ведет себя как идеальный в отношении растворителя в случае если он
- А – насыщенный
 - Б – пересыщенный
 - В – одномолярный
 - Г – предельно разбавленный
10. Правило рычага позволяет рассчитать
- А – отношения количеств (масс) равновесных фаз
 - Б – составы равновесных фаз
 - В – температуры плавления отдельных фаз
 - Г – температуры кипения отдельной фазы
11. На кривых охлаждения твердых растворов нет участков, соответствующих числу степени свободы, равных
- А – 0
 - Б – 1
 - В – 2
12. Образование химического соединения на диаграммах плавкости отображается
- А – горизонтальным отрезком
 - Б – вертикальным отрезком
 - В – точкой эвтектики
 - Г – нодой
13. Коэффициент активности компонента раствора это
- А – мера кинетической энергии частиц
 - Б – мера отклонения от идеальности раствора
 - В – мера склонности к образованию осадка
 - Г – степень сродства компонентов раствора
14. Коллигативные свойства растворов не зависят
- А – от числа частиц растворенного вещества
 - Б – от концентрации растворенного вещества
 - В – от свойства растворителя
 - Г – от природы растворенного вещества
15. Давление насыщенного пара над смесью двух нерастворимых друг в друге жидкостей зависит от
- А – состава смеси
 - Б – формы сосуда

В – температуры

Г – катализатора

IV. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

- а. Какие величины надо знать, чтобы определить скорость химической реакции?
- А – Константу равновесия
 - Б – Выход продуктов химической реакции
 - В – зависимость концентрации реагирующих веществ от времени
 - Г – механизм протекания химической реакции
2. Для чего используется кинетическое уравнение химической реакции?
- А – для вычисления константы равновесия
 - Б – для определения зависимости скорости химической реакции от температуры
 - В – для определения механизма процесса
 - Г – для расчета зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ
3. Порядок химической реакции
- А – всегда совпадает с молекулярностью
 - Б – всегда равен сумме стехиометрических коэффициентов реакции
 - В – формальный коэффициент в кинетическом уравнении
 - Г – сумма концентраций веществ, участвующих в реакции
4. От чего зависит константа скорости химической реакции?
- А – от концентрации исходных веществ
 - Б – от концентрации продуктов реакции
 - В – от константы равновесия химической реакции
 - Г – от температуры
5. Зачем определяют порядок химической реакции?
- А – чтобы определить скорость химической реакции
 - Б – чтобы рассчитать константу равновесия химической реакции
 - В – чтобы рассчитать константу скорости и сделать выводы о механизме химической реакции
 - Г – чтобы определить выход продуктов химической реакции
6. Что происходит с константой скорости химической реакции с ростом температуры?
- А – не зависит от температуры

Б – константа скорости всегда уменьшается с ростом температуры

В – может увеличиваться, а может уменьшаться

Г – всегда увеличивается с ростом температуры

7. Как зависит концентрация реагирующего вещества C от τ , если реакция протекает по первому порядку?

А – не зависит от времени

Б – зависимость $\ln C$ от τ линейна

В – зависимость $1/C$ от τ линейна

Г – зависимость C от τ проходит через максимум

8. Как зависит концентрация реагирующего вещества C от времени τ , если реакция протекает по второму порядку?

А – не зависит от времени

Б – зависимость C от τ проходит через максимум

В – зависимость $\ln C$ от τ линейна

Г – зависимость $1/c$ от τ линейна

9. Какая стадия химической реакции считается лимитирующей?

А – если эта стадия протекает по первому порядку

Б – если скорость этой стадии самая высокая

В – если реакция простая

Г – если скорость этой стадии во много раз меньше, чем скорость других стадий

10. Какая химическая реакция называется обратимой?

А – если эта реакция протекает по первому порядку

Б – если константа равновесия этой реакции очень велика

В – если константа равновесия этой химической реакции крайне мала

Г – если константы скорости прямой и обратной реакции соизмеримы друг с другом и константа равновесия не слишком велика

11. Какие реакции называются параллельными?

А – если эти реакции обратимы

Б – если скорость одной реакции во много раз меньше, чем скорость другой реакции

В – если одно и то же исходное вещество одновременно участвует в двух или более химических реакциях

Г – если в результате протекания одной реакции образует вещество, которое участвует в другой реакции

12. От чего зависит энергия активации химической реакции?

А – от температуры

- Б – от общего давления в реакторе
- В – от константы равновесия химической реакции
- Г – от природы реагирующих веществ и механизма химической реакции

13. Что позволяет рассчитать теория активных соударений?
- А – скорость химической реакции
 - Б – число двойных соударений реагирующих частиц
 - В – энергию активации химической реакции
 - Г – константу равновесия
14. Что такое "активированный комплекс" или "переходное состояние химической реакции"?
- А – это промежуточное соединение, которое образуется в ходе химической реакции
 - Б – это взаимное расположение реагирующих частиц в пространстве, отвечающее максимальному значению энергии
 - В – это исходная частица
 - Г – это продукт химической реакции
15. В чем принципиальное отличие гетерогенной реакции от гомогенной химической реакции?
- А – это сложная реакция
 - Б – эта реакция, которая происходит на поверхности твердого тела
 - В – эта реакция с участием катализатора
 - Г – скорость этой реакции зависит от температуры
16. Какая стадия процесса является лимитирующей, если его скорость линейно зависит от корня квадратного из скорости вращения диска
- А – диффузия реагирующего вещества к поверхности диска
 - Б – химическая реакция в объеме
 - В – химическая реакция на поверхности
 - Г – скорости диффузии и химической реакции соизмеримы друг с другом
17. Какие стадии являются лимитирующими в гетерогенном процессе, если энергия активации равна 10-15 кДж/моль
- А – химическая реакция
 - Б – диффузия
 - В – скорости химической реакции и диффузии соизмеримы друг с другом
 - Г – лимитирующая стадия отсутствует
18. От каких параметров зависит скорость фотохимической реакции?
- А – от температуры
 - Б – от давления
 - В – от катализатора

Г – от энергии поглощенного кванта света

19. Какие особенности характеризуют цепные реакции?

А – эти реакции протекают с участием катализатора

Б – реакции всегда протекают с участием радикалов

В – реакции протекают только в области высоких давлений

Г – реакции всегда сопровождаются взрывом

20. В чем заключаются особенности протекания электрохимических реакций?

А – протекают с участием радикалов

Б – скорость этих реакций не зависит от температуры

В – это всегда сложные реакции, включающие химические реакции, протекающие в объеме

Г – это окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах с участием электронов

21. Как зависит ток от потенциала в случае протекания электрохимических реакций?

А – ток не зависит от величины наложенного на электроды потенциала

Б – ток всегда возрастает с увеличением потенциала

В – при увеличении потенциала достигается предельный диффузионный ток

Г – в поставленном вопросе не хватает данных для однозначного ответа

22. Если лимитирующая стадия в гетерогенном катализе – адсорбция вещества на поверхности катализатора, то как скорость процесса зависит от температуры?

А – не зависит

Б – увеличивается с ростом температуры

В – уменьшается с ростом температуры

Г – проходит через максимум

23. Как зависит скорость гомогенной реакции от концентрации катализатора?

А – не зависит

Б – увеличивается с ростом катализатора

В – уменьшается с ростом катализатора

Г – увеличивается с ростом катализатора до определенного предела

24. В чем проявляется действие катализатора в гомогенном катализе?

А – в увеличении числа столкновений

Б – в увеличении константы равновесия

В – в образовании промежуточного соединения

Г – в снижении энергии активации процесса, вследствие образования неустойчивого промежуточного соединения.

12 МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ

по учебной дисциплине "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций"

Важнейшей задачей преподавателей, ведущих занятия по дисциплине "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций" является выработка у студентов осознания важности, необходимости и полезности знания дисциплины как теоретической основы для дальнейшей работы их химиками-технологами, инженерами-исследователями, специалистами в области нанотехнологий и наноматериалов, обеспечивающими создание новых технологий и функционирование современного производства, которое должно выпускать высококачественную, конкурентоспособную продукцию.

Методически преподавание дисциплины основано, в первую очередь, на применении активных методов обучения. Основными принципами организации учебного процесса являются:

- выбор методов преподавания, опираясь на содержание курса, но с учетом различных факторов, влияющих на организацию учебного процесса;
- активное участие слушателей в учебном процессе;
- проведение лабораторных и практических занятий, определяющих приобретение навыков решения стоящей задачи;
- приведение примеров применения изучаемого теоретического материала к реальным физико-химическим системам и процессам.

Используемые методы преподавания: лекционные занятия с использованием наглядных пособий и раздаточных материалов; индивидуальные и групповые задания при проведении лабораторных и практических занятий; использование современных компьютерных информационно-коммуникационных технологий, Интернет-ресурсов.

С целью более эффективного усвоения студентами материала данной дисциплины рекомендуется при проведении лекционных и практических занятий использовать современные технические средства обучения, наглядные пособия, раздаточные материалы, компьютерную технику (в форме презентаций, иллюстраций, графический материал).

Для более глубокого изучения предмета и подготовки ряда вопросов (тем) для самостоятельного изучения преподаватель предоставляет студентам необходимую информацию по разделам дисциплины для использования Интернет-ресурсов и готовых программных продуктов. На первом, вводном лекционном занятии при рассмотрении исторических сведений по дисциплине преподавателю необходимо уделить внимание высокой универсальности совместного использования термодинамического и кинетического методов исследования, роли и значимости предмета в современном естествознании и технологии, а также в решении экологических проблем и при создании новых наноматериалов и перспективных нанотехнологий.

Содержание занятий определяется календарным тематическим планом, который в своей содержательной части должен учитывать интересы соответствующих направлений подготовки бакалавра, магистра.

При наличии академических задолженностей по практическим занятиям, связанных с их пропусками, преподаватель может выдать задание студенту в виде индивидуального задания или реферата по пропущенной теме занятия.

Для контроля знаний студентов по данной дисциплине необходимо проводить оперативный, рубежный и итоговый контроль.

Оперативный контроль осуществляется путем проведения устных и письменных опросов студентов в ходе изучения тем учебной дисциплины (3 раза в семестр), а также в виде сдачи коллоквиума, на который выносятся теоретические вопросы и результаты лабораторного практикума. В материалы письменных опросов студентов включаются и темы, предложенные им для самостоятельной подготовки. При проведении оперативного контроля используются также контрольные задачи, которые выдаются студентам на практических занятиях.

Рубежный контроль. Данная форма контроля осуществляется по окончании изучения определенных тем учебного плана или в форме тестового задания, а также в конце семестра по контрольным вопросам по дисциплине.

Контрольное тестирование включает в себя задания по всем темам раздела рабочей программы дисциплины. Вариант контрольного тестирования выдается непосредственно на занятии. В случае использования тестовой системы тесты следует готовить так (и информировать об этом студентов), чтобы они имели не только ровно один правильный ответ или (должны быть варианты как с несколькими правильными ответами, так и с полным отсутствием правильных среди всех предлагаемых вариант ответа).

Система оценок выполнения контрольного тестирования:

- «отлично» - количество правильных оценок более 80%;
- «хорошо» - от 67 до 80 процентов;
- «удовлетворительно» - от 50 до 67 процентов.

При составлении тестовой системы различных видов контроля следует использовать различные формы тестовых заданий. Это как закрытые тесты (среди ответов ровно один правильный), так и открытые (несколько правильных ответов), а также задания на соответствие и на установление правильной последовательности.

Итоговый контроль осуществляется на экзамене во время экзаменационной сессии. На экзамене студентам предлагается ответить на 3 вопроса и решить 1 задачу по материалам учебной дисциплины. Ответы на поставленные вопросы подготавливаются письменно, но сопровождаются устным комментарием; там, где это допустимо, возможен вариант только устного ответа.

Учет особенностей обучения как для различных уровней подготовки (бакалавры, магистры), так и для различных направлений и специальностей данного специалиста осуществляется в ходе реализации данной Программы и УМК по двум основным направлениям при проведении учебного процесса по всем видам занятий (лекционным, семинарским, самостоятельным):

– Путем смещения соответствующих (в каждом разделе учебной программы) акцентов при изложении *фундаментальных физико-химических концепций*, принципов, законов дисциплины, учитывающих особенности как данного уровня подготовки, так и конкретную специальность и направление;

– Путем учета (при овладении каждого раздела и темы учебной программы дисциплины) *предметной области*, соответствующей данной конкретной специальности или направления, а также требуемому уровню подготовки (бакалавр, магистр).

13. ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И РЕСУРСЫ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

На учебных кафедрах должны иметься соответствующие возможности для обеспечения требуемого использования электронных и Интернет-ресурсов при самостоятельной подготовке студентов, предусмотренной учебным планом:

1. Учебные пособия и методические материалы для подготовки специалистов различного уровня (бакалавров, магистров) и различных направлений.

2. Электронные пособия для подготовки к ряду лабораторных работ и семинарских (практических) занятий.

3. Комплекс программных продуктов для подготовки студентов, использующий общедоступные стандартные программные средства (например, ChemOffice 2004, MathCad, математический пакет SPSS и др.).

4. Общая схема работы с Интернет-ресурсами по заданным темам курса "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций" следующая:

(а) Производится поисковый запрос, включающий ключевые слова заданной темы, в различных поисковых системах, таких как www.google.com, www.rambler.ru, www.yandex.ru, www.mail.ru, www.yahoo.ru и др.

(список специальных поисковых общих и специализированных систем должен быть на профильных кафедрах);

(б) Запрос производится на английском и/или русском языках в русских и/или англоязычных поисковых системах;

(в) Среди найденного на сайтах материала необходимо, в первую очередь, просматривать и анализировать тот, который строго соответствует поставленному запросу и только затем просматривать остальные найденные материалы сайтов;

(г) Целесообразно также напрямую обращаться к специализированным сайтам, ориентированным на получение требуемой информации, содержащим электронные библиотеки, справочную физико-химическую информацию и др. Такими являются, например, сайты: www.chemus.com, www.rushim.ru, а также сайты ведущих государственных ВУЗов и научных организаций РФ (МГУ, СПбГУ, НГУ, РАН РФ и др.), зарубежных научных и учебных центров (NBS USA, MTI UK, ChLab Japan, NSRDS etc.).

Каталог требуемых сайтов с описанием их электронных ресурсов, физико-химической информации, ссылочных данных, а также методики работы с сайтами должен быть создан на кафедрах. Основные электронные источники информации, необходимые для обучения (самостоятельной работы) студентов по курсу "Кинетика и термодинамика твердофазных реакций", указаны в "Списке рекомендуемой литературы".

ТЕКСТЫ К ЛЕКЦИОННОМУ МАТЕРИАЛУ УМКД

«Кинетика и термодинамика твердофазных реакций»

В данном разделе УМКД «Кинетика и термодинамика твердофазных реакций» приведен текстовый материал (возможные тексты лекций) в рамках указанной дисциплины. Материал соотнесен к конкретным (избранным) темам, отвечающим пунктам рабочей программы дисциплины. Темы указаны в подзаголовках к разделам приводимого ниже материала. Даны некоторые базовые положения в рамках разделов рабочей программы. Лектор имеет возможность дополнять приведенные и другие разделы, основываясь, в частности, на списке рекомендуемой литературы.

К разделу 3.2. Элементы общей и химической термодинамики

Тема: Основные понятия термодинамики. Термодинамические переменные и функции состояния.

Термодинамическая система – тело, часть тела или группа тел, изолированная от окружающей среды оболочкой и имеющая макроскопические размеры (число структурных единиц материи, образующее систему, сравнимо с числом Авогадро $N_{\text{Ав}} = 6,022 \cdot 10^{23}$).

В такой системе **флуктуации** макроскопических свойств (например, температуры T , давления p , объема V , концентрации x_i и т.д.) весьма малы и во многих случаях могут не учитываться. Поэтому систему можно характеризовать с помощью единых значений указанных выше термодинамических переменных. **Свойства оболочки** определяют свойства систем, которые бывают: 1) **изолированными** (никак не взаимодействуют с окружающей средой), 2) **закрытыми** (не имеют **массообмена** с окружением, но взаимодействуют с ним в ходе **теплообмена** и в процессе совершения работы) и 3) **открытыми** (имеются все указанные выше три типа взаимодействия). **Равновесное состояние** понимается как финальное состояние всякой изолированной системы, предоставленной самой себе, в котором прекращаются все видимые изменения состояния. В состоянии равновесия свойства системы задаются **среднестатистическими, наиболее вероятными** значениями параметров. Состояния, отличные от равновесных, называются **неравновесными**.

Функциями состояния называются величины, значения которых не зависят от предыстории системы (от пути перехода), и полностью определяются ее состоянием в данный момент (например, внутренняя энергия, энтропия и т.д., обозначаются как полный дифференциал dU , dS и т.д.). В противном случае, рассматриваемая величина будет являться **функцией процесса** (например, теплота, работа и т.д. (обозначаются как неполный дифференциал dQ , dW и т.д.)). **Равновесные (квазистатические) процессы** – это такие процессы, в которых начальное, конечное и все промежуточные состояния являются равновесными. Если хотя бы одно из этих

условий нарушается, то процесс будет **неравновесным (нестатическим)**. Равновесные процессы – это, в пределе, бесконечно медленные процессы. Все **природные процессы**, в принципе, неравновесные (нестатические). **Релаксация** – процесс приближения к состоянию равновесия. В **гомогенных системах** термодинамические параметры, например, концентрация, плотность и др. не зависят от координат точки внутри системы. В **гетерогенных системах** отсутствует непрерывность в значениях этих и др. свойств, имеются разрывы. **Фаза** – гомогенная часть гетерогенной системы, внутри которой все свойства одинаковы. На границе раздела фаз ряд свойств, например, плотность, концентрация и др., меняются скачком. Понятие **компонент** родственно понятию вещество, или сорт частиц, и определяется как **независимая переменная состава**. В системах без химических реакций число компонентов равно числу веществ, так как все концентрации можно менять независимо, по своему произволу. В системах с химическими реакциями, достигшими состояния равновесия, между концентрациями веществ появляется связь, задаваемая константой химического равновесия. Поэтому исчезает возможность произвольного изменения концентраций всех n веществ. Произвольно можно задать концентрации только $n-1$ вещества, концентрация же n -го вещества будет задаваться известной величиной константы равновесия. В системах n веществ с k равновесными реакциями число компонентов уменьшается до $n-k$.

Тема: Первое и второе начала термодинамики для закрытых систем.

Первое начало представляет собою формулировку закона сохранения энергии:

$$dQ = dU + dW.$$

Теплота, подведенная к системе dQ , идет на увеличение ее внутренней энергии dU и на процесс совершения работы dW . **Принцип максимальной работы:**

$$dW_{\text{равн.}} > dW_{\text{неравн.}}$$

Второе начало обосновывает существование двух новых функций: **энтропии** и **абсолютной температуры:**

$$dS \geq dQ/T.$$

Энтропия неравновесной адиабатически изолированной системы **растет** по мере приближения ее к состоянию равновесия

$$dS > 0.$$

В равновесном состоянии энтропия такой системы **максимальна**, так как

$$dS = 0.$$

Основное термодинамическое уравнение и неравенство для закрытых систем:

$$TdS \geq dU + pdV,$$

где pdV – **работа расширения**, зависимые (U, T, p) и независимые (S и V) переменные уравнения задаются дополнительными соотношениями:

$$T = (\partial U / \partial S)_V, p = -(\partial U / \partial V)_S.$$

Фундаментальное уравнение для открытых систем

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dm_i$$

учитывает изменение внутренней энергии не только за счет теплообмена и работы расширения (слагаемые TdS и pdV), но и в ходе накопления массы m_i (слагаемое $\sum \mu_i dm_i$), **химический потенциал**

$$\mu_i = (\partial U / \partial m_i)_{S, V, m_j \neq i}.$$

Под **экстенсивными (аддитивными)** величинами понимаются такие, которые увеличиваются при простом накоплении массы:

$$X = X' + X'',$$

при этом интенсивные параметры, в отличие от экстенсивных, не меняются:

$$P' = P''$$

(верхние индексы ' и '' относятся к подсистемам, X – к системе в целом). Фундаментальное уравнение **Гиббса** для **интенсивных параметров**:

$$SdT - Vdp + \sum m_i d\mu_i = 0$$

(интенсивные параметры стоят под знаком дифференциала и рассматриваются как зависимые (любой) и независимые (остальные $n-1$ параметр)).

Характеристические функции:

энтальпия –

$$H = U + pV,$$

энергия Гельмгольца –

$$F = U - TS$$

и энергия Гиббса –

$$G = U + pV - TS = H - TS.$$

Фундаментальные уравнения для энтальпии:

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dm_i;$$

для энергии Гельмгольца:

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dm_i$$

и энергии Гиббса:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dm_i.$$

Соотношения **Максвелла** получают в результате двойного дифференцирования характеристических функций (различных термодинамических потенциалов) по переменным

состояния. Например, при дифференцировании внутренней энергии по энтропии и объему можно получить:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\partial(-P)}{\partial S}$$

(следствие математического правила о независимости результата от порядка дифференцирования).

Некоторые другие соотношения:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1}$$

$$\frac{\partial T}{\partial m_1} = \frac{\partial \mu_1}{\partial S}$$

$$\frac{\partial m_2}{\partial \mu_1} = \frac{\partial m_1}{\partial \mu_2}$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} = - \frac{\partial S}{\partial m_1}$$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_k} = - \frac{\partial m_k}{\partial m_i}$$

Соотношения **Максвелла** дают, в частности, возможность расчета величин или изменений термодинамических свойств по данным о других термодинамических переменных.

Тепловые свойства внутренней энергии и энтальпии при изохорических и изобарических условиях:

$$(dU)_{V,mi} = TdS = dQ,$$

$$(dH)_{p,mi} = TdS = dQ.$$

Это позволяет ввести понятие **теплоемкости** при постоянном объеме

$$C_V \equiv (dQ/dT)_V = (dU/dT)_V$$

или давления

$$C_p \equiv (dQ/dT)_p = (dH/dT)_p.$$

Теплоемкость численно равна количеству тепла, пошедшему на нагревание системы на 1 градус. Из фундаментального уравнения для энтальпии с учетом выражения для теплоемкости получаем соотношение

$$(\partial S / \partial T)_p = (C_p / T),$$

связывающее энтропию с теплоемкостью. Энергии Гельмгольца и Гиббса имеют смысл **термодинамических потенциалов** при изотермических:

$$-(dF)_{T,mi} = pdV$$

и изотермо - изобарических условиях:

$$-(dG)_{p,T,mi} = dW_{\text{полезн.}}$$

Как видно, работа расширения в закрытой системе при изотермических условиях совершается за счет убыли энергии Гельмгольца. Полезная работа (любая работа отличная от работы расширения) совершается закрытой системой при изотермо - изобарических условиях за счет убыли энергии Гиббса. Связь энтропии, объема и химического потенциала с энергией Гиббса:

$$S = -(\partial G/\partial T)_{p,mi},$$

$$V = (\partial G/\partial p)_{T,mi},$$

$$\mu_i = (\partial G/\partial m_i)_{p,T, mj \neq i}.$$

Уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$[\partial(G/T)/\partial T]_{p,mi} = -H/T^2$$

связывает энтальпию с энергией Гиббса. Эквивалентность фундаментальных уравнений. Число молей m_i и **молярная доля**, определяемая как:

$$x_i = m_i/\Sigma m_i,$$

$$\Sigma x_i = 1$$

являются основными характеристиками состава. Их сходства и различия. **Средняя молярная b и парциальная молярная** величина b_i . Определение:

$$b = V/\Sigma m_i,$$

где V – экстенсивный параметр;

$$b_i \equiv (\partial V/\partial m_i)_{p,T, mj \neq i}.$$

Связь между ними:

$$b = \Sigma b_i x_i;$$

$$(\partial b/\partial x_i)_{p,T, xj \neq i, n} = b_i - b_n.$$

Важнейшей парциальной молярной величиной является химический потенциал μ_i , равный работе, которую необходимо совершить при внесении в систему одного моля i -го компонента при изотермо - изобарических условиях.

Тема: Принципы равновесия и критерии устойчивости. Стабильные и метастабильные состояния.

Принципы равновесия сформулированы Гиббсом. Для изолированной системы, находящейся в состоянии равновесия, справедливо неравенство

$$(\delta S)_{U,V,mi} \leq 0,$$

где δ – вариация 1-го порядка малости. Оно является следствием второго начала термодинамики, согласно которому энтропия равновесной системы максимальна. В такой записи принцип применим только к состояниям **подвижного, динамического равновесия** и неприменим к состояниям **ложного, замороженного равновесия**, возникающего из-за действия сил **внутреннего сопротивления**, например, к гремячей смеси, к стеклам и т.д. Следствием этого

принципа являются **условия термодинамического равновесия** гетерогенной системы, т.е. условия

термического

$$T^{(1)} = T^{(2)},$$

механического

$$p^{(1)} = p^{(2)},$$

диффузионного

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$$

равновесий. Из эквивалентных формулировок критерия равновесия для внутренней энергии

$$(\delta U)_{S,V,m_i} \geq 0$$

и энергии Гиббса

$$(\delta G)_{p,T,m_i} \geq 0$$

следует, что в состоянии равновесия эти функции **минимальны**. Различают **устойчивость** по отношению к **конечным, прерывным** изменениям состояния, т.е. к процессам **образования новых фаз** и **устойчивость** по отношению к **бесконечно малым, непрерывным** изменениям состояния. При **стабильном равновесии** система устойчива по отношению к обоим типам воздействий: конечным и бесконечно малым. Энтропия изолированной системы при стабильном равновесии имеет **абсолютный (глобальный) условный максимум**, а при **метастабильном – относительный (локальный)**. Стабильное равновесие – это **предел** самопроизвольно протекающих процессов. Состояние метастабильного равновесия устойчиво лишь по отношению к бесконечно малым изменениям состояния, а к конечным неустойчиво. Поэтому при соблюдении мер предосторожности, т.е. в отсутствие ударов, встряхиваний, затравок новых фаз и т.д. метастабильная фаза (например, перегретая жидкость, переохлажденный пар или расплав и т.д.) могут сохраняться как угодно долго. Однако при интенсивном воздействии метастабильная фаза **распадается**, давая новые фазы. У метастабильных фаз имеются состояния с большей устойчивостью (с большей энтропией).

Критерий устойчивости изолированной системы для стабильного и метастабильного равновесия имеет вид:

$$(\Delta S)_{U,V,m_i} < 0 \text{ при } (\delta S)_{U,V,m_i} = 0,$$

где Δ – полное приращение функции как конечное (для стабильного равновесия), так и бесконечно малое (для стабильного и метастабильного). Некоторые **эквивалентные формулировки** критерия устойчивости для термодинамических потенциалов имеют иной вид:

$$(\Delta U)_{S,V,m_i} > 0 \text{ при } (\delta U)_{S,V,m_i} = 0$$

и

$$(\Delta G)_{p,T,m_i} > 0 \text{ при } (\delta G)_{p,T,m_i} = 0.$$

Отсюда следует, что при стабильном равновесии термодинамические потенциалы имеют абсолютные (глобальные) условные **минимумы**, а при метастабильном - относительные (локальные). **Лабильное состояние** не имеет никакой устойчивости, абсолютно неустойчиво. Из критериев устойчивости получают **условия устойчивости**, имеющие вид неравенств, которые налагают ограничения на термодинамические свойства систем, находящихся в состоянии стабильного или метастабильного равновесий. Из неравенств

$$\delta T \delta S > 0,$$

$$\delta p \delta V < 0$$

$$\delta \mu_i \delta m_i > 0$$

находят, что температура и энтропия, а также химический потенциал и масса компонента устойчивой фазы изменяются **симбатно** (либо одновременно растут, либо одновременно убывают), в то время как давление и объем изменяются **антибатно** (давление с ростом объема падает). Из первого неравенства следует также положительность теплоемкостей

$$C_p \text{ и } C_v > 0$$

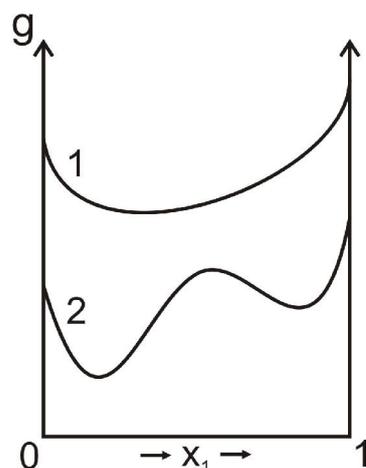
– условия **термической устойчивости**. Из второго неравенства следует положительность **коэффициента изотермической сжимаемости** κ

$$\kappa = - (1/V)(\partial V / \partial p)_T > 0$$

– условие **механической устойчивости**. Из третьего соотношения находят цепочку неравенств, выражающих **условия устойчивости относительно изменения состава**:

$$g_{11} > 0, \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{vmatrix} > 0, \dots, \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & \dots & g_{1(n-1)} \\ g_{21} & g_{22} & \dots & g_{2(n-1)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ g_{(n-1)1} & g_{(n-1)2} & \dots & g_{(n-1)(n-1)} \end{vmatrix} > 0.$$

Здесь $g_{ij} = (\partial^2 g / \partial x_i \partial x_j)_{p,T}$ – производная мольной энергии Гиббса g по мольным долям i -го и j -го компонентов при изотермо-изобарических условиях. Первое неравенство в цепочке допускает непосредственную геометрическую интерпретацию: положительность второй производной g_{11} означает, что для устойчивой стабильной и метастабильной фазы функция g **выпукла** по отношению к оси x_1 . На рисунке представлена данная зависимость ($g = g(x)$) для бинарной системы (два случая поведения системы, например двухкомпонентных твердых растворов). Верхняя кривая отвечает фазе стабильной во всей области концентраций бинарного твердого раствора. Нижняя кривая – устойчивым состояниям (стабильным и метастабильным) отвечают части кривой, выпуклые вниз (то есть обращенные к оси x). Выпуклая вверх часть отвечает неравновесным состояниям – лабильной области диаграммы.



Тема: Избыточные функции и функции смешения.

Понятие **избыточных** функций и функций **смешения** возникает при рассмотрении вопроса о зависимости термодинамических величин от таких переменных как температура, давление и состав. Эти функции позволяют отразить различие в свойствах систем **реальных и идеальных**. Химический потенциал компонента идеальной системы дается соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ст}}(p, T) + RT \ln x_i, \text{ где } \mu_i^{\text{ст}}(p, T)$$

– так называемый **стандартный** химический потенциал, зависящий только от p и T и не зависящий от состава (мольной доли x_i). Зависимость же от состава передается только слагаемым $\ln x_i$. В качестве стандартного состояния для всех веществ можно выбрать соответствующий **чистый** компонент. Тогда

$$\mu_i^{\text{ст}} = \mu_i^0$$

стандартный химический потенциал равен химическому потенциалу чистого i -го компонента. Этот способ стандартизации удобен при рассмотрении концентрированных растворов и называется **симметричным**. При рассмотрении **идеальных разбавленных растворов** для **растворителя** (1-й компонент) линейная экстраполяция зависимости μ_1 от $\ln x_1$ будет короткой и даст при $x_1 = 1$ химический потенциал чистого растворителя μ_1^0 , т.е. $\mu_1^{\text{ст}} = \mu_1^0$. Для **растворенного** вещества (2-й компонент) экстраполяция будет длинной и, учитывая, что с ростом x_2 раствор перестает быть идеальным, при $x_2 = 1$ получим стандартный химический потенциал μ_2° , не равный μ_2^0 :

$$\mu_2^{\text{ст}} = \mu_2^{\circ} \neq \mu_2^0.$$

Таким образом, μ_2° – это стандартный химический потенциал растворенного вещества в **гипотетическом** идеальном растворе единичной концентрации. Такая стандартизация называется **несимметричной**. В итоге для идеальных и идеальных разбавленных растворов имеем соответственно:

$$\mu_i^{\text{ид}} = \mu_i^0(p, T) + RT \ln x_i$$

и

$$\mu_i^{\text{ид}} = \mu_i^0(p, T) + RT \ln x_i.$$

Отклонение свойств реального раствора от раствора идеального учитывают с помощью особой величины, называемой **активностью** a_i , определяемой из соотношения

$$\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln a_i.$$

Так как **коэффициент активности** равен:

$$\gamma_i = a_i/x_i,$$

то

$$\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^{\text{ид}} + RT \ln \gamma_i.$$

В идеальном растворе $\gamma_i = 1$, поскольку $a_i = x_i$. Этот чисто формальный учета неидеальности с помощью активности и коэффициента активности удобен в том отношении, что позволяет получать формулы для неидеальных систем, сходные по своей структуре с формулами для систем идеальных. Таким образом, формулы для химических потенциалов распадаются на два слагаемых, одно из которых зависит только от p и T (стандартный химический потенциал), а другое зависит не только от p и T , но и от состава (x_i). Это позволяет ввести понятие о функциях смешения по формуле:

$$\mu_i^M = \mu_i - \mu_i^0.$$

Функция смешения характеризует изменение свойств чистых компонентов при образовании из них раствора. Отличие химического потенциала смешения от нуля означает, что образуется однородный раствор, а не механическая смесь. Химические потенциалы смешения для идеального и реального раствора даются соотношениями: $\mu_i^{M, \text{ид}} = RT \ln x_i$ и $\mu_i^M = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i x_i$.

Для **парциальных молярных энтальпий** h_i , **энтропий** s_i и **объемов** v_i идеальных и реальных растворов соответственно справедливы соотношения:

$$\begin{aligned} h_i^{\text{ид}} &= h_i^0(p, T), \\ h_i &= h_i^0(p, T) - RT^2(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p, \text{mi}} = h_i^{\text{ид}} - RT^2(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p, \text{mi}}; \\ s_i^{\text{ид}} &= s_i^0(p, T) - R \ln x_i, \\ s_i &= s_i^0(p, T) - R \ln \gamma_i x_i - RT(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p, \text{mi}} = s_i^{\text{ид}} - R \ln \gamma_i - RT(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p, \text{mi}}; \\ v_i^{\text{ид}} &= v_i^0(p, T), \\ v_i &= v_i^0(p, T) + RT(\partial \ln \gamma_i / \partial p)_{T, \text{mi}}. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что парциальные молярные энтальпии и объемы идеальных систем равны их стандартным величинам, не зависят от состава, а только от p и T . Для функций смешения получаем:

$$\begin{aligned} h_i^{M, \text{ид}} &= h_i^{\text{ид}} - h_i^0 = 0, \\ h_i^M &= h_i - h_i^0 = -RT^2(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p, \text{mi}}; \\ s_i^{M, \text{ид}} &= s_i^{\text{ид}} - s_i^0 = -R \ln x_i > 0, \end{aligned}$$

$$s_i^M = s_i - s_i^0 = -R \ln \gamma_i x_i - RT(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,mi};$$

$$v_i^{Mид} = v_i^{ид} - v_i^0 = 0,$$

$$v_i^M = v_i - v_i^0 = RT(\partial \ln \gamma_i / \partial p)_{T,mi}.$$

Отсюда следуют важные выводы, касающиеся свойств идеальных систем: парциальные молярные энтальпии и объемы смешения равны **0**. Это означает, что **тепловой эффект образования идеального раствора** равен **0**. При образовании идеального раствора объем системы также не меняется. Что касается энтропии, то, как видно, парциальная молярная энтропия смешения всегда положительна, что, в отсутствие тепловых эффектов, объясняется **деструктурированием, хаотизацией**, сопровождающей образование идеального раствора. Молекулы могут занимать места не только своих компонентов, но и чужих, что приводит к росту числа состояний. Полученные соотношения позволяют ввести понятие об **избыточных функциях**. С их помощью сравниваются состояния реальной системы и **идеальной системы сравнения**. Это такая воображаемая система, которая составлена из тех же компонентов, что и реальная, но ведущая себя, тем не менее, как идеальная. С учетом сказанного находим:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{ид} = RT \ln \gamma_i,$$

$$h_i^E = h_i - h_i^{ид} = -RT^2(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,mi} = h_i^M,$$

$$s_i^E = s_i - s_i^{ид} = -R \ln \gamma_i - RT(\partial \ln \gamma_i / \partial T)_{p,mi},$$

$$v_i^E = v_i - v_i^{ид} = RT(\partial \ln \gamma_i / \partial p)_{T,mi} = v_i^M.$$

Из последних соотношений видно, что для парциальной молярной энтальпии и объема избыточные функции равны функциям смешения. Чтобы смесь образовывала идеальный раствор необходимо, чтобы компоненты i и j удовлетворяли двум условиям: потенциал **межмолекулярного взаимодействия** частиц разного сорта u_{ij} был бы связан с потенциалами взаимодействия частиц одного сорта u_{ii} и u_{jj} соотношением:

$$u_{ij} = (u_{ii} + u_{jj})/2,$$

и **размеры частиц** примерно одинаковы $r_i = r_j$. Первое условие обеспечивает отсутствие тепловых эффектов при смешении, второе – нужную величину энтропии смешения, равную $-R \ln x_i$. Опыт показывает, что в наибольшей степени идеальным растворам удовлетворяют **смеси изотопов и оптических изомеров**. Следует отметить также, что идеальные разбавленные растворы ведут не так, как растворы, идеальные при всех концентрациях. Их образование, в частности, всегда сопровождается тепловыми и объемными эффектами. Это объясняется тем, что свойства растворенных веществ в стандартном состоянии и в чистом виде неодинаковы, так как $\mu_2^o \neq \mu_2^0$. Это приводит к тому, что стандартные энтальпии и объемы также не равны энтальпиям и объемам чистых компонентов:

$$h_2^o \neq h_2^0, v_2^o \neq v_2^0.$$

Тема: Правило фаз Гиббса и уравнение Клапейрона-Клаузиуса

При рассмотрении n -компонентных гетерогенных (r -фазных) систем возникает два вопроса: 1) сколько **параметров (переменных) состояния** ($p, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$) можно произвольно менять, не изменяя числа и природы фаз, и 2) сколько фаз может одновременно существовать? Ответы на эти вопросы дает **правило фаз**, выведенное Гиббсом. С математической точки зрения первый вопрос представляет собою, по существу, вопрос о числе независимых переменных состояния f , которые называют **числом термодинамических степеней свободы или варианностью**. Связь между переменными состояния для каждой из фаз дается ее собственным фундаментальным уравнением для интенсивных параметров. Под знаком дифференциала в нем фигурируют $n+2$ переменных:

$$p, T, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n;$$

из которых лишь $n+1$ независимая. Этот вывод понятен, поскольку состояние каждой фазы задается $n+1$ переменной состояния p, T , и составом x_1, x_2, \dots, x_{n-1} . Если система r -фазная, то уравнений связи (фундаментальных) также будет r (система фундаментальных уравнений). Поскольку согласно условиям равновесия $p, T, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ во всех фазах одинаковы, то, вычитая из общего числа переменных число уравнения связи, найдем

$$f = n - r + 2.$$

Это и есть **правило фаз Гиббса**. Состояние называется **инвариантным**, если $f = 0$; **моновариантным**, если $f = 1$, **бивариантным**, если $f = 2$ и т.д.

Правило фаз широко используется для анализа диаграмм состояния, которые наглядно отражают связь между параметрами состояния при фазовом равновесии. Для однокомпонентной системы $f = 3 - r$. Отсюда видно, что $f = 0 \div 2$, так как $r = 1 \div 3$. Поскольку максимальное число независимых переменных равно 2, то состояние системы отображают на плоскости в координатах $p - T$.



На рисунке представлена фазовая диаграмма чистого вещества (вода) в координатах «температура – давление». Кривые на рисунке отвечают двухфазным равновесиям (вариантность равна единице, моновариантное равновесие). Эти кривые разделяют области гомогенных состояний, указанных на рисунке. Точка пересечения отвечает трехфазному равновесию, ее также называют тройной точкой (в данном случае – воды). В тройной точке вариантность равна нулю, состояние является нонвариантным. Области гомогенных фаз отвечают состояниям бивариантного равновесия: в любой точке этих областей число степеней свободы $f = 2$.

Система 2-х фундаментальных уравнений Гиббса для однокомпонентной 2-х фазной системы (3-е уравнение – тождественный 0) приводит, в частности, к уравнению **Клапейрона - Клаузиуса**:

$$dp/dT = Q^{(12)}/[T(v^{(2)} - v^{(1)})],$$

где $Q^{(12)}$ – молярная теплота фазового превращения 1-й фазы во 2-ю при температуре T и давлении p , равная $T(s^{(2)} - s^{(1)})$. Это уравнение дает наклон кривых на диаграмме $p - T$ однокомпонентной системы. При известных теплотах по наклону кривых можно судить о соотношении молярных объемов. Если

$$\begin{aligned} dp/dT > 0 \text{ при } Q^{(12)} > 0, \\ \text{то } v^{(2)} > v^{(1)}, \end{aligned}$$

что наблюдается, например, при **кипении воды** или **возгонке льда**. Если

$$\begin{aligned} dp/dT < 0 \text{ при } Q^{(12)} > 0, \\ \text{то } v^{(2)} < v^{(1)}, \end{aligned}$$

что имеет место, например, при **плавлении льда**. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса описывает любые типы фазовых превращений в однокомпонентных системах, состоящих, например, лишь из одних твердых фаз (**полиморфные превращения**).

Тема: Системы дифференциальных уравнений Сторонкина – Ван-дер-Ваальса.

Система уравнений **Сторонкина – Ван-дер-Ваальса** описывает фазовые превращения в n -компонентной двухфазной системе. Она выводится из фундаментального уравнения Гиббса для интенсивных параметров с учетом условий равновесия и является фактически развернутой формой записи этих условий. Система имеет следующий вид:

$$v^{(12)} dp = s^{(12)} dT + \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^{(2)} - x_i^{(1)}) g_{ik}^{(1)} dx_k^{(1)},$$

$$v^{(12)} dp = s^{(12)} dT + \sum_{i,k=1}^{n-1} (x_i^{(1)} - x_i^{(2)}) g_{ik}^{(2)} dx_k^{(2)},$$

$$[(L_i - L_n)/T] dT - (\Delta v_i - \Delta v_n) dp - \sum_{k=1}^{n-1} g_{ik}^{(2)} dx_k^{(2)} + \sum_{k=1}^{n-1} g_{ik}^{(1)} dx_k^{(1)} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n-2.$$

Здесь $v^{(12)}$ и $s^{(12)}$ – дифференциальные молярные объемный и энтропийный эффект образования 2-й фазы из 1-й, L_i – парциальная молярная энтропия перехода i -го компонента

из 1-й фазы во 2-ю, Δv_i – разность парциальных молярных объемов i -го компонента во 2-й фазе и в 1-й. Первые два уравнения представляют собою так называемые **обобщенные уравнения Ван-дер-Ваальса**, выведенные Сторонкиным. В соответствии с правилом фаз система состоит из n уравнений. Она позволяет, в принципе, рассчитать давление сосуществования p и состав одной из фаз, допустим, $x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_{n-1}^{(2)}$ по известной температуре сосуществования T и составу другой $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_{n-1}^{(1)}$. Это полностью решает задачу о расчете фазового равновесия в n компонентной 2-х фазной системе любой природы (твердой, жидкой и газообразной). Для этого необходимо, правда, знать в явном виде зависимости всех величин, входящих в систему уравнений, от названных выше переменных. Поскольку в настоящее время для большинства фаз эти зависимости неизвестны, то система уравнений используется для установления термодинамических закономерностей фазовых превращений в двухфазных системах: **законов Коновалова, Вревского, Гиббса - Розебома** и др. Легко видеть, что для однокомпонентной системы любое из уравнений сводится к уравнению Клапейрона-Клаузиуса.

Тема: Общие закономерности смещения фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Законы Коновалова, модификации для систем, включающих твердые фазы.

Для двухкомпонентной системы можно получить известные **дифференциальные уравнения Ван-дер-Ваальса**:

$$v^{(12)} dp = (Q^{(12)}/T) dT + (x^{(2)} - x^{(1)}) (\partial^2 g / \partial x^2)^{(1)} dx^{(1)}$$

и

$$v^{(21)} dp = (Q^{(21)}/T) dT + (x^{(1)} - x^{(2)}) (\partial^2 g / \partial x^2)^{(2)} dx^{(2)},$$

где $Q^{(12)}$ – **дифференциальная молярная теплота образования** 2-й фазы из 1-й. Из этих уравнений можно получить **3 закона Коновалова**, описывающих взаимосвязь между изменениями состава, давления и температуры сосуществования обеих фаз 2-х компонентной системы **жидкость-пар**. Для систем, содержащих **твердые растворы**, например, для систем **сплав-расплав** или **сплав-сплав** аналогичная задача решается с помощью **3-х законов Гиббса - Розебома**. Рассматриваются **диаграммы плавкости систем с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии**. Простейший вид бинарной фазовой диаграммы при неограниченной взаимной растворимости как в жидком, так и в твердом состоянии представлен на данном рисунке:



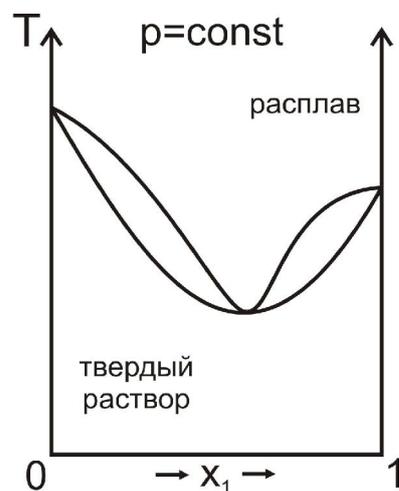
Изменения давления в пределах 100 атм оказывает малое влияние на свойства конденсированных фаз, поэтому при $p \approx \text{const}$ **дифференциальные уравнения Ван-дер-Ваальса** можно представить в следующем виде:

$$x^{(1)} - x^{(2)} = \{Q^{(12)}/[T(\partial^2 g/\partial x^2)^{(1)}]\}(dT/dx^{(1)})_p$$

и

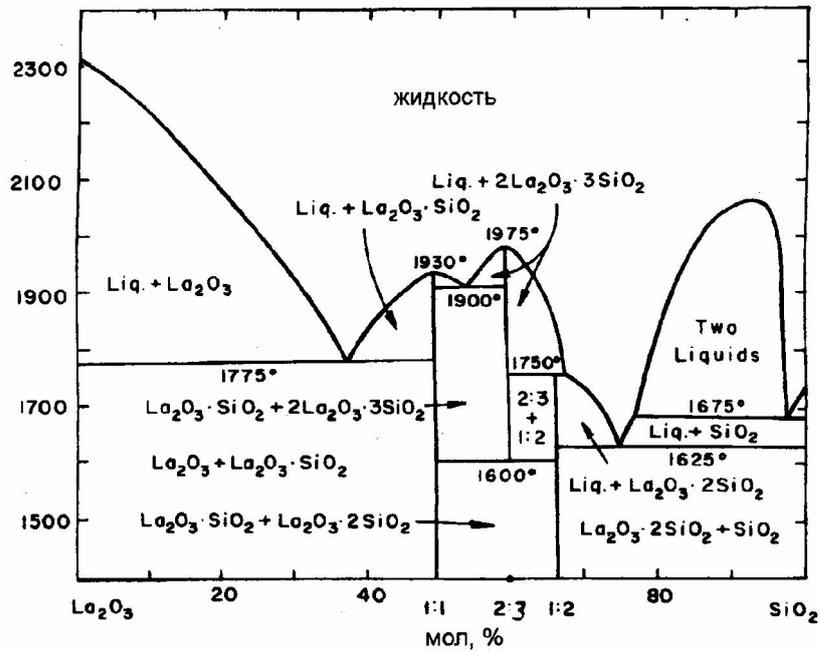
$$x^{(1)} - x^{(2)} = - \{Q^{(21)}/[T(\partial^2 g/\partial x^2)^{(2)}]\}(dT/dx^{(2)})_p.$$

Учтем, что для диаграмм плавкости **дифференциальные молярные теплоты плавления** $Q^{(12)}$ и **кристаллизации** $Q^{(21)}$ 2-х компонентной фазы произвольного состава имеют, как правило, следующие знаки: $Q^{(12)} > 0$ и $Q^{(21)} < 0$, и что в соответствии с условиями устойчивости вторые производные знаменателей положительны. Тогда находим, что знаки разностей составов сосуществующих фаз $x^{(1)} - x^{(2)}$ совпадают со знаками производных $(dT/dx^{(1)})_p$ и $(dT/dx^{(2)})_p$. Это позволяет сформулировать **1-й закон Гиббса - Розебома**: Твердый раствор обогащен, по сравнению с расплавом, тем компонентом, рост концентрации которого увеличивает температуру плавления, т.е. **ликвидус** заданного состава всегда расположен над **солидусом**. Отметим, что взаимная **тугоплавкость** компонентов здесь не имеет никакого значения. На диаграммах плавкости с **минимумом температур плавления** на кривых ликвидуса и солидуса $(dT/dx^{(1)})_p = (dT/dx^{(2)})_p = 0$, что возможно, только если составы фаз одинаковы $x_m^{(1)} = x_m^{(2)}$. В точках минимума температур плавления и кристаллизации составы расплава и сплава одинаковы – **2-й закон Гиббса – Розебома** (пример приведен на рисунке).

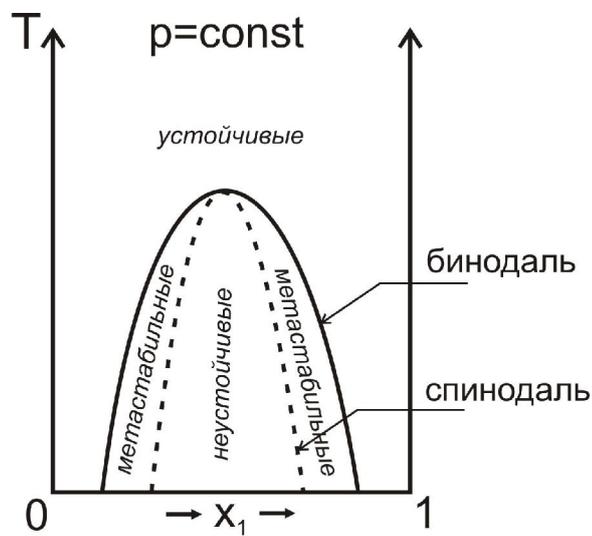


Поскольку смесь плавится легче, чем чистые компоненты, то наличие минимума свидетельствует о положительных отклонениях от идеальности. Причем, $1 < \gamma_{i,m}^{(2)} < \gamma_{i,m}^{(1)}$. Если поделить одно уравнение на другое, то с учетом знаков теплот получим: $(dx^{(2)}/dx^{(1)})_p > 0$. Отсюда видно, что согласно **3-му закону Гиббса - Розебома** составы расплава и сплава изменяются **симбатно**. Как видно, формулировки 1-го и 3-го законов определяются разными знаками теплот $Q^{(12)}$ и $Q^{(21)}$. Для некоторых типов равновесий конденсированных фаз, например, **расплав-расплав** или **сплав-сплав** знаки теплот не подчиняются верхним неравенствам и могут иметь один знак. Это приводит к **отклонениям** от 1-го и 3-го законов Гиббса-Розебома. Это явления встречается в системах с так называемой **ликвацией** при **ограниченной взаимной растворимости** или **смесимости в жидком состоянии**. Это системы с **расслоением в жидкой фазе**. Согласно критерию устойчивости это происходит, если энергия Гиббса гетерогенного состояния меньше гомогенного при том же общем составе.

Многочисленные фазовые диаграммы систем твердое тело – жидкость широко представлены в литературе. На рисунке приведена диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (из книги Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. Введение в химию твердофазных материалов. М.: изд-во МГУ : «Наука», 2006), иллюстрирующая многообразие фазовых и химических процессов, которые могут протекать в системах твердое тело – жидкость в случае образования соединений.



В отличие от систем сплав-расплав для систем с расслаиванием как $Q^{(21)}$, так $Q^{(12)}$ отрицательны, т.е образование как 2-й фазы из 1-й, так и 1-й фазы из 2-й происходит с выделением тепла. Этот неочевидный результат объясняется тем, что знаки парциальных молярных теплот L_1 и L_2 противоположны, т.е. $L_1 > 0$ и $L_2 < 0$. Сходные закономерности наблюдаются также в системах с **ограниченной растворимостью в твердом состоянии** при спиновальном **распаде твердого раствора**. На рисунке представлена диаграмма бинарной твердофазной системы с ограниченной областью существования твердых растворов: в подобных системах имеют место явления спиновального распада. Рисунок иллюстрирует типичное расположение стабильной, метастабильной и лабильной (неустойчивой) областей фазовой диаграммы, ход бинодальной и спиновальной кривых.



Тема: Химические реакции, химическое равновесие.

Химическая реакция – процесс превращения одних веществ в другие. Описывается **стехиометрическим уравнением** вида:



Соотношение записано в виде, когда **символы** всех веществ перенесены в левую часть уравнения. Поэтому **стехиометрические коэффициенты участников реакции** $R_1, R_2, \dots, R_\alpha, R_{\alpha+1}, \dots, R_n$ имеют разные знаки. Для **реагентов** $v_1, v_2, \dots, v_\alpha < 0$ (учитывается **убыль исходных веществ**), для **продуктов** $v_{\alpha+1}, \dots, v_n > 0$ (учитывается **накопление конечных веществ**). Легко заметить, что в **общем виде** уравнение реакции будет записываться следующим образом:

$$\sum v_i R_i = 0.$$

Закономерности химических реакций являются одним из центральных объектов **химической термодинамики**. С термодинамической точки зрения химическая реакция – сугубо неравновесный процесс, в ходе которого происходит переход системы из начального неравновесного состояния в конечное равновесное, когда превращение реагентов в продукты затухает. Всякая химическая реакция представляет собою процесс, идущий как в **прямом**, так и в **обратном направлении**. Вдали от равновесия одно из направлений реакции превалирует. В равновесном состоянии **скорости** обоих процессов выравниваются, в результате чего состав системы перестает изменяться. Поэтому с **молекулярно-кинетической** точки зрения равновесное состояние является состоянием **динамического, подвижного равновесия**. Изменяя внешние условия протекания реакции, например, p, T или начальный состав можно изменить равновесный состав системы, т.е. перевести ее в другое равновесное состояние. При неизменности внешних условий равновесное состояние сохраняется как угодно долго. Поэтому, несмотря на неравновесный характер химического превращения, химически равновесные состояния изучают, тем не менее, методами **равновесной, классической термодинамики**. В соответствии с принципом равновесия при p и $T = \text{const}$ энергия Гиббса G минимальна. Тогда из фундаментального уравнения

$$(dG)_{p,T} = \sum \mu_i dm_i = 0$$

с учетом **закона определенных отношений**

$$dm_i/dm_j = v_i/v_j$$

получим соотношение

$$\sum v_i \mu_i = 0,$$

известное как **условие химического равновесия**. Следует отметить, что условие химического равновесия по форме записи имеет вид, сходный уравнением химической реакцией. Различие состоит лишь в том, в условии химического равновесия символы веществ заменены их химическими потенциалами. Используя выражение для химического потенциала

$$\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln a_i,$$

получим

$$\sum v_i \mu_i^0 + RT \sum v_i \ln a_{i, \text{равн.}} = 0.$$

Первую сумму, содержащую стандартные химические потенциалы и зависящую только от p и T , обозначают как

$$\Delta G^0(p, T) \equiv \sum v_i \mu_i^0(p, T)$$

и называют **изменением энергии Гиббса реакции в стандартном состоянии**, или **стандартной энергией Гиббса реакции**. Вторая сумма, содержащая **равновесные активности**, после потенцирования принимает вид:

$$K_a \equiv \prod a_{i, \text{равн.}}^{v_i}$$

Величина $K_a(p, T)$, характеризующая **равновесный выход** реакции, называется **термодинамической константой равновесия**, она зависит только от p и T . Это соотношение известно как **закон действия масс (термодинамический) Гульдберга и Вааге**. С учетом введенных обозначений условие химического равновесия принимает вид:

$$\Delta G^0(p, T) = - RT \ln K_a.$$

Если $K_a \gg 1$, т.е. состояние равновесия сдвинуто в сторону продуктов (**хороший выход**), то $\Delta G^0 < 0$. Если $K_a \approx 1$, т.е. нет преимущественного сдвига равновесия (**средний выход**), $\Delta G^0 \approx 0$. Если $K_a \ll 1$, т.е. состояние равновесия сдвинуто в сторону реагентов (**плохой выход**), то $\Delta G^0 > 0$. Это означает, что выход веществ в реакции можно характеризовать не только с помощью величины константы равновесия, но и знаком ΔG^0 . Если последнюю формулу продифференцировать по T , то с учетом уравнения Гиббса-Гельмгольца получим:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p = \Delta H^0 / RT^2.$$

Последнее уравнение характеризует влияние температуры на константу равновесия и называется **уравнением Вант-Гоффа**. Величина $\Delta H^0(p, T)$ называется **тепловым эффектом реакции, теплотой реакции, изменением энтальпии реакции в стандартном состоянии**, или **стандартным изменением энтальпии**. Как и ΔG^0 она зависит только от p и T . Со стандартными энтальпиями участников реакции она связана соотношением

$$\Delta H^0 = \sum v_i h_i^0.$$

Из уравнения Вант-Гоффа видно, что влияние температуры на выход продуктов реакции зависит от знака теплового эффекта. Если $\Delta H^0 > 0$ (**эндотермическая реакция**, теплота поглощается), то $\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p > 0$. Тогда с ростом температуры выход продуктов реакции растет. Если $\Delta H^0 < 0$ (**экзотермическая реакция**, теплота выделяется), то $\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p < 0$. Тогда с ростом температуры выход продуктов реакции падает. (Вопрос о зависимости ΔH^0 от T рассматривается в разделе 3.3).

С помощью закона действия масс, уравнения Вант-Гоффа и других соотношений, например, уравнения Клапейрона - Клаузиуса можно продемонстрировать действие известного

принципа подвижного равновесия, или **принципа Ле Шателье**: любое воздействие на систему, находящуюся в равновесии, вызывает **ответную реакцию** с ее стороны, ослабляющую первоначальное воздействие. В самом деле, введение в равновесную смесь избытка реагента или продукта химической реакции выводит систему из равновесного состояния, так как новые концентрации не отвечают константе равновесия. Реакция пойдет в том направлении, в котором избыточное содержание реагента или продукта уменьшится до тех значений, которые будут отвечать прежней константе. Это и есть ответная реакция системы. Аналогичным образом можно рассмотреть реакцию системы на повышение температуры. В этом случае состав системы изменится в том направлении, при котором часть подведенного тепла будет поглощаться счет **сдвига равновесия**. Поэтому **действительное повышение температуры** будет ниже ожидаемого, если бы сдвига не было. Как видно, принцип Ле Шателье является следствием первого и второго начала термодинамики. Из того факта, что тепловой эффект реакции представляется в виде **суммы стандартных молярных энтальпий** ее участников следует **независимость энтальпии от пути перехода системы из начального состояния в конечное, от промежуточных стадий процесса**. Это утверждение известно как **закон Гесса**, или **закон постоянства тепловых сумм**. Он рассматривается как одно из **экспериментальных подтверждений** первого начала термодинамики, понимаемого как закон сохранения энергии. Если в качестве стандартного состояния выбран чистый компонент, то закон Гесса позволяет рассчитывать теплоты реакций по данным о **теплотах образования** ее участников, не изучая непосредственно саму реакцию. Между стандартными функциями реакции имеется связь:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

вытекающая из определения энергии Гиббса G. Величина ΔS^0 называется **изменением энтропии реакции в стандартном состоянии**, или **стандартным изменением энтропии реакции**. Поскольку вклад в энергию Гиббса реакции дают и энтальпия, и энтропия, то говорят об **энтальпийном (энергетическом) или энтропийном (структурном) контроле реакции**. Тем самым выделяют тот из вкладов, который является решающим термодинамическим фактором протекания реакции. Справедлива следующая приближенная оценка, учитывающая роль температуры. При **низких температурах** (комнатных и ниже) произведением $T\Delta S^0$ в ряде случаев можно пренебречь. Тогда из приближенного соотношения

$$\Delta G^0 \approx \Delta H^0 < 0$$

следует, что самопроизвольно протекают экзотермические реакции – известный **принцип Бертло - Томсена**. Этот принцип оправдывается также для реакций в **кристаллических фазах**, когда изменение энтропии незначительно. При **высоких температурах**, напротив, можно пренебречь ΔH^0 . Тогда, поскольку

$$\Delta G^0 \approx -T\Delta S^0 < 0,$$

то

$$\Delta S^0 > 0.$$

Отсюда следует, что самопроизвольно идут реакции, приводящие к росту энтропии, т.е. к **деструктурированию, хаотизации**, в частности, реакции с увеличением объема, с **выделением газов, реакции разложения**. Следует отметить, что при проведении реакции при изотермо-изохорических условиях, т.е. при T и $V = \text{const}$, будут наблюдаться закономерности, сходные с теми, что получены выше для условий изотермо-изобарических. При этом вместо энергии Гиббса G надо использовать энергию Гельмгольца F , а вместо энтальпии H – внутреннюю энергию U . Кроме того, реакции в идеальных системах описываются не термодинамической (через активности) константой равновесия, а **концентрационными**, выраженными через те или иные концентрации: мольные доли, **молярности, моляльности** и т.д.

К разделу 3.3. Основные особенности и принципы термодинамического описания твердофазного состояния.

Тема: Зависимость теплового и энтропийного эффекта от температуры (уравнение Кирхгофа).

Интерполяционные уравнения теплоемкости. Составление уравнения $\Delta H=f(T)$.

Вопрос о температурной зависимости тепловых $\Delta H^0(T)$ и энтропийных $\Delta S^0(T)$ эффектов самых разнообразных процессов, таких как, процессы образования веществ, горения, агрегатных превращений, растворения, разведения, химические реакции и другие является весьма существенным. Если исходить из определения теплоемкости C_p , то интегрирование его в пределах от начальной температуры T_0 до некоторой произвольной T дает

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT.$$

Отсюда нетрудно найти нужное нам соотношение для стандартного теплового эффекта:

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT, \text{ где } \Delta C_p \equiv \sum \nu_i c_{pi}^0 = \sum \nu_i (dh_i^0/dT)_p = (d\Delta H^0/dT)_p.$$

Здесь ΔC_p - изменение теплоемкости процесса в стандартном состоянии, c_{pi}^0 – молярная теплоемкость i -го участника реакции. Последнее уравнение называется уравнением (законом Кирхгофа). Оно подтверждает справедливость предыдущего соотношения. В справочниках в качестве начальной температуры берут $T_0 = 298,15\text{K}$, стандартное давление $p = 1$ атм. Если температурный интервал сравнительно неширок: десятки градусов, то зависимостью теплоемкости от температуры можно пренебречь и воспользоваться при расчете ΔC_p некоторым средним значением молярной теплоемкости в интервале температур $T \div T_0$:

$$\bar{c}_{pi} \equiv [\Delta h_i^0 / (T - T_0)]_p,$$

где Δh_i^0 – количество тепла, пошедшее на нагревание 1 моля i -го вещества от температуры T_0 до температуры T при $p = \text{const}$. Если температурный интервал широк: сотни градусов, то для расчета теплоемкостей пользуются интерполяционными уравнениями вида:

$$c_{pi}^0 = a + bT + cT^2$$

или

$$c_{pi}^0 = a + bT + c'/T.$$

Данные по коэффициентам a , b , c и c' для индивидуальных веществ в широком интервале температур приведены в справочниках. При использовании интерполяционных уравнений расчет средней молярной теплоемкости ведут по формуле:

$$\bar{c}_{pi} = [c_{pi}^0(T) + c_{pi}^0(T_0)]/2.$$

При рассмотрении температурной зависимости изменения энтропии в стандартном состоянии исходят из проинтегрированного уравнения, связывающего энтропию с теплоемкостью:

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T (C_p/T) dT. \text{ Отсюда для изменения энтропии нетрудно получить искомое}$$

$$\text{выражение: } \Delta S^0(T) = \Delta S^0(T_0) + \int_{T_0}^T (\Delta C_p/T) dT.$$

3.4. Неравновесные процессы в твердофазных системах

Тема: Термодинамический метод де Донде, понятие сродства, связь сродства и скорости необратимого процесса. Замороженные и равновесные состояния.

Термодинамический метод де Донде был специально развит для термодинамического исследования химических реакций в состояниях, далеких от равновесного. В этом случае применение классической термодинамики сталкивается с принципиальными затруднениями, поскольку в неравновесных системах экстремальные принципы типа принципа равновесия Гиббса не выполняются. Де Донде удалось обойти эти затруднения введением в термодинамику 2 новых величин. Одна из них, химическая переменная ξ , описывает ход химического превращения, степень его развития во времени и имеет смысл рабочей координаты. Другая, сопряженная с первой и называемая химическим сродством A , интерпретируется как химическая сила, побуждающая систему к химическому превращению. Использование закона определенных отношений позволяет определить химическую переменную по формуле:

$$\xi = (m_i - m_i^0)/v_i, \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Здесь m_i и m_i^0 – количество i -го участника химической реакции в произвольный момент времени t и в момент времени $t = 0$, v_i – стехиометрический коэффициент. Как видно, изменение количества веществ в ходе реакции задается не n – величинами m_i (по числу участников реакции), а лишь одной переменной – ξ . Если $\xi = 0$, то имеем исходную смесь, реакция еще не началась (нет, по

крайней мере, одного из продуктов). Если реакция дошла до конца (до практически полного исчерпания одного из реагентов), то $\xi = \xi_{\text{наиб}}$. На самом деле все реакции идут до равновесия, т.е. до $\xi = \xi_{\text{равн}}$. Почти полное исчерпание одного из реагентов означает, что состояние равновесия сильно сдвинуто в сторону продуктов: $\xi_{\text{равн}} \rightarrow \xi_{\text{наиб}}$. Говорят, что реакция термодинамически возможна, выгодна, протекает самопроизвольно, нет термодинамического запрета на реакцию. Но может быть запрет кинетический. Например, гремучая смесь хранится без внешних воздействий как угодно долго. Если состояние равновесия сдвинуто в сторону реагентов, то $\xi_{\text{равн}} \rightarrow 0$. Говорят, что реакция термодинамически невозможна, невыгодна, или говорят о термодинамическом контроле, запрете реакции; реакция не идет. Продифференцировав формулу, определяющую ξ , получим: $d\xi = dm_i/v_i$, предполагая, что $m_i^0 = \text{const}$ – закрытая система. Величины $d\xi$ и dm_i отнесены не к конечному, а бесконечно малому интервалу времени dt , когда m_i изменяется только за счет реакции. Подставляя последнюю формулу в фундаментальное уравнение Гиббса для внутренней энергии, получим:

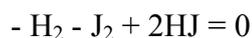
$$dU = TdS - pdV + (\sum v_i \mu_i) d\xi.$$

Рассматривая состояния, отличные от состояния химического равновесия, видим, что в общем случае сумма в круглых скобках не равна 0. Определим с точностью до знака величину

$$A \equiv - (\sum v_i \mu_i),$$

которая называется химическим сродством. Легко заметить, что в соответствии условием химического равновесия сумма в правой части последнего соотношения равна 0.

Установим на примере реакции



величины химического сродства в начале реакции, когда в смеси нет, по крайней мере, одного из продуктов и при ее практически полном завершении, когда в смеси нет хотя бы одного из реагентов. Из определения для A имеем:

$$A = A^0(p, T) - RT \ln[x_{\text{HJ}}^2 / (x_{\text{H}_2} x_{\text{J}_2})].$$

Здесь $A^0(p, T)$ – стандартное химическое сродство, равное:

$$A^0 = \mu_{\text{H}_2}^0 + \mu_{\text{J}_2}^0 - 2\mu_{\text{HJ}}^0$$

и не зависящее от состава, а только от p и T . Рассмотрим для примера эквимолекулярную смесь сразу после смешения

$$(x_{\text{H}_2}^{\text{нач}} = x_{\text{J}_2}^{\text{нач}} = 0,5; x_{\text{HJ}}^{\text{нач}} = 0 - \text{нет продукта}), \xi = 0.$$

Тогда, как видно, $A^{\text{нач}} \rightarrow \infty$. Столь большая положительная величина сродства означает, что система имеет очень большое (в пределе бесконечно большое) стремление к химическому превращению в прямом направлении. Кстати, именно положительное сродство реакции в прямом направлении объясняет знак « \leftarrow » в определении сродства. Пусть все исходные вещества прореагировали

$$(x_{\text{H}_2}^{\text{кон}} = x_{\text{J}_2}^{\text{кон}} = 0 \text{ - нет реагентов; } x_{\text{HJ}}^{\text{кон}} = 1), \xi = \xi_{\text{наиб.}}$$

Тогда, как видно, $A^{\text{кон}} \rightarrow -\infty$. Столь большая, но отрицательная величина сродства означает, что система имеет очень большое (в пределе бесконечно большое) стремление к химическому превращению, но в обратном направлении. Таким образом, при $A > 0$ реакция идет в прямом направлении, при $A < 0$ – в обратном, при химическом равновесии $A = 0$. Эти выводы, имеющие самый общий характер, подтверждают роль химического сродства как термодинамической движущей силы химической реакции.

Величина сродства – мера отклонения реакции от химического равновесия. С учетом определения химического сродства фундаментальное уравнение примет следующий вид:

$$dU = TdS - pdV - Ad\xi.$$

Это соотношение представляет собою также фундаментальное уравнение Гиббса для внутренней энергии системы с неравновесной химической реакцией. Из него находим:

$$A = -(\partial U / \partial \xi)_{S,V}.$$

Как видно, сродство равно скорости убыли внутренней энергии в расчете на единичный пробег реакции при изэнтропийно-изохорических условиях. Произведение $Ad\xi$, подобно произведению pdV , можно определить как работу химической реакции:

$$dW_{\text{хим}} = Ad\xi.$$

Это соотношение вскрывает физический смысл химического сродства как силового фактора химической работы (подобно давлению – силового фактора работы механической). Тогда фундаментальное уравнение примет такой вид:

$$dU = TdS - dW_{\text{расшир}} - dW_{\text{хим}}.$$

Отсюда видно, что при $S = \text{const}$, в отсутствие работы расширения ($dW_{\text{расшир}} = 0$ при $V = \text{const}$), справедливо:

$$-(dU)_{S,V} = dW_{\text{хим}}.$$

Т.е. при S и $V = \text{const}$ полезная (химическая работа) совершается за счет убыли внутренней энергии. Постоянство S не означает, что система адиабатическая. Реакция, изменяя состава системы, изменяет, естественно, и ее энтропию. Поэтому для поддержания постоянства S надо отнимать или подводить к системе теплоту. Произведение $Ad\xi$, помимо механической интерпретации, как работы, допускает и тепловую. Представим фундаментальное уравнение в таком виде:

$$TdS = dU + pdV + Ad\xi.$$

Отсюда следует, что приращение энтропии системы (правая часть формулы) складывается из двух частей, записываемых в таком виде:

$$Td_e S = dU + pdV$$

и

$$Td_iS = Ad\xi.$$

Первая формула, в отсутствие реакции, описывает приращение энтропии за счет теплообмена со средой, так называемое внешнее изменение энтропии d_eS . Вторая формула описывает внутреннее изменение энтропии за счет реакции d_iS . С учетом температур получаем:

$$\dot{d}_eQ = Td_eS$$

и

$$\dot{d}_iQ = Td_iS.$$

Теплота \dot{d}_iQ называется «некомпенсированной теплотой» по той причине, что она связана с изменением энтропии за счет внутренних неравновесных процессов – за счет реакции. В соответствии со вторым началом термодинамики энтропия неравновесной изолированной системы увеличивается

$$(dS)_{U,V,m_i0} \geq 0.$$

Знак равенства относится к равновесному состоянию, в котором энтропия изолированной системы максимальна. Поскольку U и $V = \text{const}$, то $d_eS = 0$ – отсутствует теплообмен через внешнюю оболочку. Тогда

$$(d_iS)_{U,V,m_i0} \geq 0,$$

т.е. рост энтропии идет за счет внутреннего процесса - химической реакции. Отсюда получаем важные следствия:

$$\dot{d}_iQ \geq 0$$

и

$$Ad\xi \geq 0.$$

Из первого неравенства видно, что «некомпенсированная теплота» всегда положительна (при химическом равновесии равна 0). Отсюда следует, что «теплота» \dot{d}_iQ , в отличие от теплоты \dot{d}_eQ , теплотой, в действительности, не является. Известно, что теплоты (энтальпии) реакций, могут быть, в отличие от «некомпенсированной», как положительными (эндотермические реакции), так и отрицательными (экзотермические реакции).

Второе неравенство известно как неравенство де Донде. Выясним смысл знаков в неравенстве.

1. Равенство нулю означает постоянство энтропии, т.е. химическую равновесность системы: и $A = 0$, и $d\xi = 0$ – истинное равновесие.

2. Знак > 0 означает самопроизвольный рост энтропии, химическую неравновесность системы, самопроизвольную реакцию; если и $A > 0$, и $d\xi > 0$, то реакция идет в прямом направлении, если и $A < 0$, и $d\xi < 0$, то реакция идет в направлении обратном. 3. равенство 0 будет наблюдаться и в состоянии так называемого «ложного» равновесия, когда $A < 0$ или > 0 , но $d\xi = 0$. Состояние ложного, замороженного равновесия отлично от состояния истинного, динамического

равновесия. Реакция должна идти, но, тем не менее, не идет из-за действия пассивных сил внутреннего сопротивления. Реакция запрещена по кинетическим причинам.

К кинетически запрещенным реакциям относятся каталитические реакции, добавка катализатора к которым вызывает термодинамически разрешенную реакцию. Реакция может не идти также по причине недостаточно высокой температуры. Нагрев системы увеличивает число энергетически возбужденных молекул, и реакция начинает идти с заметной скоростью. Нагрев стимулирует ход реакции, имеющий высокий энергетический активационный барьер, который препятствует превращению исходных веществ в конечные. Системы в ложном равновесии называются системами с запретами. В такой системе энтропия постоянна

$$(d_i S)_{U,V,m_i} = 0,$$

но

$$A < \text{или} > 0,$$

и химического равновесия нет. Классическая термодинамика описывает системы, в которых нет запретов, т.е. такие системы, в которых протекают взаимно противоположные молекулярно-кинетические процессы: реакции идут как в прямом, так и в обратном направлении без какого-либо внутреннего сопротивления. 4. Если знак < 0 , то такая реакция самопроизвольно не идет, т.к. это противоречит второму началу термодинамики. Если состояние химического равновесия $A = 0$ дополнить условиями термического $T = \text{const}$, механического $p = \text{const}$ и диффузионного равновесия $\mu_i = \text{const}$, то будет реализовано полное термодинамическое равновесие. Если установились все типы равновесий, кроме химического, то говорят о частичном равновесии. Фундаментальное уравнение Гиббса для системы с химической реакцией принимает следующий вид:

$$dG = - SdT + Vdp - Ad\xi.$$

Отсюда следует, что

$$A = - (\partial G / \partial \xi)_{p,T},$$

т.е. химическое сродство равно скорости убыли энергии Гиббса в расчете на единичный пробег химической реакции при изотермо-изобарических условиях. С учетом неравенства де Донде при изотермо-изобарических условиях получаем:

$$(dG)_{p,T} \leq 0.$$

Отсюда следует, что при p и $T = \text{const}$ энергия Гиббса в ходе реакции убывает, а в состоянии равновесия – минимальна. Учитывая свойства химического сродства, можно доказать, что состояние химического равновесия единственно. Подставляя в формулу для химического сродства выражения для химических потенциалов, находим:

$$A = RT \ln K_a - RT \ln \Pi a_i^{v_i}.$$

Это соотношение называется уравнением изотермы-изобары или изотермы реакции. Так как

$$A^0 = RT \ln K_a,$$

то

$$A^0 = - \Delta G^0,$$

т.е. стандартное сродство и стандартная энергия Гиббса реакции равны друг другу с точностью до знака.

Представление о химической переменной позволяет уточнить смысл изменения энергии Гиббса, а также тепловых и энтропийных эффектов реакции. Дифференцируя по ξ формулу, определяющую энергию Гиббса и относя ее к стандартному состоянию, получим:

$$(\partial G / \partial \xi)_{p,T}^0 = (\partial H / \partial \xi)_{p,T}^0 - T (\partial S / \partial \xi)_{p,T}^0.$$

Сравнивая его с уравнением

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0,$$

находим:

$$\Delta G^0 = (\partial G / \partial \xi)_{p,T}^0,$$

$$\Delta H^0 = (\partial H / \partial \xi)_{p,T}^0$$

и

$$\Delta S^0 = (\partial S / \partial \xi)_{p,T}^0.$$

Отсюда видно, что изменение энергии, а также тепловые и энтропийные эффекты реакции отнесены к единичному интервалу приращения химической переменной соответствующей термодинамической функции при изотермо-изобарических условиях.

Если в системе протекает не одна, а несколько химических реакций, то неравенство де Донде примет следующий вид:

$$\sum A_r d\xi_r \geq 0.$$

В состоянии равновесия все $A_r = 0$ и $d\xi_r = 0$, $r = 1, 2, \dots$, одновременно. Это утверждение представляет собою формулировку принципа «детального равновесия»: в состоянии равновесия системы с несколькими реакциями равновесия достигаются во всех реакциях. Если для какой-то из реакций равновесия нет, то и система в целом не находится в равновесном состоянии.

Если отнести $d\xi_r$ к интервалу времени dt , то можно определить скорость r -й реакции:

$$\omega_r = d\xi_r / dt.$$

Скорость характеризует производительность реакции в процессе накопления продукта. Чем больше скорость, тем быстрее накапливается продукт. Если реакция одна, то неравенство де Донде для скорости примет следующий вид:

$$A \omega \geq 0.$$

1. для состояния химического равновесия и $A = 0$, и $\omega = 0$ – истинное равновесие;
2. самопроизвольная реакция идет тогда, когда и $A > 0$, и $\omega > 0$ – прямая реакция или $A < 0$ и $\omega < 0$ – обратная;

3. при ложном равновесии $A < \text{или} > 0$, но $\omega = 0$, из сравнения состояний истинного и ложного равновесия следует, что равенство $\omega = 0$ не является условием, гарантирующим состояние истинного равновесия, гарантирующим условием является равенство $A = 0$.

4. При нарушении неравенства де Донде $A \omega < 0$. Откуда следует интересный для дальнейшего изложения случай: $A < 0$, но $\omega > 0$, означающий, что реакция идет в прямом направлении несмотря на то, что химическое сродство отрицательно. Т.е. реакция идет в направлении противоположном знаку сродства. Поскольку классическая термодинамика описывает самопроизвольно протекающие процессы, то данный случай означает, что реакция идет принудительно.

В случае 2-х реакций из неравенства де Донде получаем:

$$A_1 \omega_1 + A_2 \omega_2 \geq 0.$$

Это неравенство не налагает никаких жестких ограничений на знак произведений каждой пары $A_i \omega_i$, т.е. теперь вполне допустима такая ситуация, когда одно из произведений, допустим, $A_1 \omega_1 < 0$ (неравенство нарушено), а другое - $A_2 \omega_2 > 0$ (неравенство выполняется) при условии выполнения неравенства в целом. В этом случае возникает уникальная возможность проводить термодинамически запрещенную реакцию (с отрицательным химическим сродством) в прямом направлении:

$$A_1 < 0 \text{ при } \omega_1 > 0$$

за счет другой – термодинамически разрешенной:

$$A_2 > 0 \text{ и } \omega_2 > 0.$$

Термодинамически запрещенная реакция, идущая, тем не менее, в прямом направлении за счет другой термодинамически разрешенной, называется сопряженной реакцией. Термодинамически разрешенная реакция называется сопрягающей. В сопряженной реакции, идущей в изолированной системе, энтропия уменьшается, но эта убыль компенсируется за счет роста энтропии сопрягающей реакции. Поэтому в целом энтропия растет, что и должно быть в соответствии со вторым началом термодинамики. В изотермо-изобарических условиях сопряженная реакция приводит к росту энергии Гиббса, который компенсируется за счет большей убыли ее в реакции сопрягающей. Поэтому и в этом случае в целом нет противоречий второму началу. Сопряжение приводит к превышению выхода продуктов по сравнению с тем, что разрешено термодинамически по уравнению:

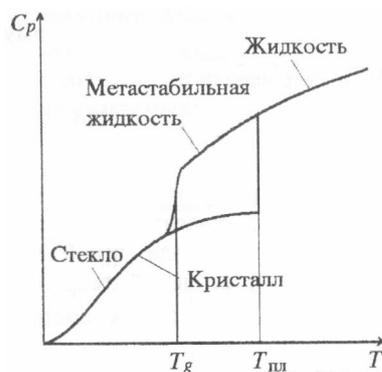
$$A^0_1 = RT \ln K_{a1}.$$

Этим явление сопряжения принципиально отличается от катализа, который не увеличивает выход продуктов, а лишь ускоряет достижение состояния химического равновесия. Например, синтез мочевины в живом организме (термодинамически невыгодная - сопряженная реакция) сопряжен с

окислением глюкозы и других веществ в печени (термодинамически выгодная – сопрягающая реакция).

Тема: Конфигурационные эффекты (1 часть)

Термодинамическая теория конфигурационных эффектов. При охлаждении расплавов с конечной скоростью в системах с высокой вязкостью часто происходит затвердевание расплава без кристаллизации (стеклование). В этих системах развиваются «пассивные силы сопротивления» (по Гиббсу), препятствующие структурным перестройкам, необходимым для кристаллизации. Такие системы не могут быть описаны в рамках классической термодинамики. Рассмотрим характерную зависимость теплоемкости для подобных систем:



При охлаждении жидкости с конечной скоростью при температуре плавления не происходит кристаллизация, жидкость продолжает оставаться в метастабильном состоянии, пока в окрестности некоторой температуры T_g не происходит скачкообразное падение теплоемкости и образуется стекло. С точки зрения термодинамики это означает замораживание некоторых степеней свободы движения частиц, образующих расплав.

Термодинамический метод де Донде (см. тему «Термодинамический метод де Донде, понятие сродства, связь сродства и скорости необратимого процесса») вводит параметр, позволяющий описывать замораживание процессов, происходящих в структуре стеклообразующих расплавов, – химическую переменную. Рассмотрим, как с помощью этого метода можно проанализировать эффекты, подобные показанному на рисунке скачку теплоемкости при T_g .

Исходные соотношения:

1. I начало термодинамики $dU = p_e Q - PdV$
2. II начало термодинамики $TdS = p_e Q + p_i Q$; $p_i Q \geq 0$
3. Неравенство де Донде $p_i Q = Ad\xi \geq 0$
4. Объединенное выражение I и II начал термодинамики (фундаментальные уравнения)

$$dU = TdS - PdV - p_i Q = TdS - PdV - Ad\xi$$

$$H \equiv U + PV; dH = TdS + VdP - Ad\xi = p_e Q + VdP$$

$$G \equiv H - TS; dG = -SdT + VdP - Ad\xi.$$

Полный дифференциал сродства. Будем рассматривать сродство как функцию температуры, давления и химической переменной. Полный дифференциал сродства в этих переменных запишется так:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi. \quad (1)$$

Коэффициенты при dT и dP в этом выражении характеризуют влияние температуры и давления на сродство. Чтобы использовать это выражение для анализа изменения свойств в интервале стеклования, преобразуем эти коэффициенты так, чтобы в них стояли производные от термодинамических функций по химической переменной. Для этого используем соотношение

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}.$$

Рассмотрим производную по температуре от величины

$$\frac{A}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

После некоторых преобразований

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) &= \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial \xi} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \xi} \right) + \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right) \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial \xi} \right) &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) \right]_{T,P} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \xi} \right) \end{aligned}$$

в итоге получаем

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right)_{P,\xi} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}; \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P,\xi} = \frac{1}{T} \left[A + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \right]. \quad (2)$$

Рассмотрим теперь производную

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T,\xi} = - \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = - \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,\xi} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (3)$$

В результате подстановки (2) и (3) в (1) получим следующее выражение для полного дифференциала сродства

$$dA = \frac{1}{T} \left[A + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \right] dT - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} dP + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi. \quad (4)$$

Теплоемкость при постоянном давлении. Теплоемкость при постоянном давлении определяется соотношением

$$C_P \equiv \left(\frac{p_e Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P.$$

Для закрытой системы при $P=\text{const}$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dT} \right)_P. \quad (5)$$

Для состояния равновесия из формулы (4) для полного дифференциала сродства следует

$$0 = \frac{1}{T} \left[0 + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} \right] dT - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} dP + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi; \quad (6)$$

откуда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -T \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dT} \right)_{P,A=0}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (5), получаем

$$C_{P,A=0} = C_{P,\xi} - T \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dT} \right)_{P,A=0}^2 = C_{P,\xi} + T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dT} \right)_{P,A=0}^2. \quad (8)$$

Формула (8) показывает соотношение между теплоемкостью равновесного состояния (метастабильной жидкости) $C_{P,A=0}$ и замороженного состояния (стекла) $C_{P,\xi}$. Разность между этими величинами называется конфигурационной теплоемкостью. В силу условий устойчивости состояния равновесия

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (9)$$

эта величина всегда положительна:

$$C_P^{\text{conf}} = T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dT} \right)_{P,A=0}^2 > 0. \quad (10)$$

Изотермическая сжимаемость. Изотермическая сжимаемость определяется соотношением

$$\beta_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T.$$

Рассмотрим производную

$$\left(\frac{dV}{dP} \right)_{T,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi} + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dP} \right)_{T,A} \quad (11)$$

В изотермических условиях для состояния равновесия из (4) следует

$$0 = -\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,P} dP + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dP}\right)_{T,A} \quad (13)$$

откуда

$$\left(\frac{dV}{dP}\right)_{T,A=0} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\xi} + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dP}\right)_{T,A=0}^2 \quad (14)$$

Подставляя (14) в (11) и умножая на $-1/V$, окончательно получаем

$$\beta_{T,A=0} = \beta_{T,\xi} - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dP}\right)_{T,A=0}^2 = \beta_{T,\xi} + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dP}\right)_{T,A=0}^2$$

где

$$\beta_{T,\xi} \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\xi} -$$

изотермическая сжимаемость замороженного состояния и

$$\beta_{T,\xi}^{\text{conf}} \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dP}\right)_{T,A=0}^2 > 0 - \quad (15)$$

конфигурационная сжимаемость, которая также положительна в силу условий устойчивости (9).

Коэффициент теплового расширения. Коэффициент теплового объемного расширения определяется по формуле

$$\alpha_P \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT}\right)_P$$

Рассмотрим производную

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{P,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\xi} + \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dT}\right)_{P,A} \quad (16)$$

Подставляя (13) в (16), получаем

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_{P,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\xi} + \left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dP}\right)_{T,A} \left(\frac{d\xi}{dT}\right)_{P,A}$$

После умножения на $1/V$

$$\alpha_{P,A=0} = \alpha_{P,\xi} - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dP}\right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi}{dT}\right)_{P,A=0} \quad (17)$$

где

$$\alpha_{P,\xi} \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} -$$

коэффициент теплового расширения замороженного состояния,

$$\alpha_P^{\text{conf}} \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dP} \right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi}{dT} \right)_{P,A=0} - \quad (18)$$

конфигурационный коэффициент теплового расширения. Сказать о знаке этой величины, в отличие от предыдущих случаев, мы ничего не можем.

Связь между конфигурационными эффектами. Между рассмотренными конфигурационными эффектами существует простая связь. Рассмотрим выражение

$$\left(\alpha_P^{\text{conf}} \right)^2 = \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dP} \right)_{T,A=0}^2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi}{dT} \right)_{P,A=0}^2,$$

откуда следует

$$\left(\alpha_P^{\text{conf}} \right)^2 = \frac{\beta_T^{\text{conf}} \cdot C_P^{\text{conf}}}{TV}$$

Таким образом, зная любые два конфигурационных эффекта, можно вычислить третий.

Аналоги уравнения Клапейрона-Клаузиуса для конфигурационных переходов.

Рассмотрим производную $(dP/dT)_{\xi}$ для равновесного превращения. Из выражения для полного дифференциала сродства (4) при $\xi = \text{const}$ для равновесного превращения следует

$$0 = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P} dP$$

Тогда

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\xi,A=0} = \frac{(\partial H/\partial \xi)_{T,P}}{T(\partial V/\partial \xi)_{T,P}}$$

Подставляя уравнения (7) и (13) в числитель и знаменатель, получаем

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\xi,A=0} = \frac{-T(\partial A/\partial \xi)_{T,P} (d\xi/dT)_{P,A=0}}{T(\partial A/\partial \xi)_{T,P} (d\xi/dP)_{T,A=0}} \quad (19)$$

Умножая числитель и знаменатель полученного выражения на $(d\xi/dT)_{P,A=0}$, получаем

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\xi,A=0} = \frac{C_P^{\text{conf}}}{TV\alpha_P^{\text{conf}}} \quad (20)$$

Умножая числитель и знаменатель на $(d\xi/dP)_{T,A=0}$, получаем

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\xi, A=0} = \frac{\alpha_P^{\text{conf}}}{\beta_T^{\text{conf}}} \quad (21)$$

Уравнения (20) и (21) являются аналогами уравнения Клапейрона-Клаузиуса для превращений типа химических реакций, в том числе конфигурационных перестроек.

Тема: Конфигурационные эффекты (2 часть)

Конфигурационные эффекты в системах с несколькими превращениями. Рассмотрим системы, в которых протекают несколько процессов типа конфигурационных перестроек. Каждый такой процесс описывается своими химической переменной и сродством:

$$\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n \\ A_1, A_2, \dots, A_n,$$

причем в состоянии равновесия $A_1 = A_2 = \dots = A_n$.

Неравенство де Донде имеет вид

$$p_i Q = \sum_{r=1}^n A_r d\xi_r \geq 0.$$

Объединенное выражение I и II законов термодинамики (фундаментальные уравнения)

$$dU = TdS - PdV - p_i Q = TdS - PdV - \sum_{r=1}^n A_r d\xi_r.$$

Поскольку это выражение – полный дифференциал, справедливы соотношения

$$A_r = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi_r}\right)_{S, V, \xi_{q \neq r}}; \quad \left(\frac{\partial A_r}{\partial A_q}\right) = \left(\frac{\partial A_q}{\partial A_r}\right).$$

Фундаментальные уравнения для энтальпии и энергии Гиббса имеют вид

$$H \equiv U + PV; \quad dH = TdS + VdP - \sum_{r=1}^n A_r d\xi_r = p_e Q + VdP,$$

$$G \equiv H - TS; \quad dG = -SdT + VdP - \sum_{r=1}^n A_r d\xi_r.$$

Откуда следует

$$A_r = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi_r}\right)_{S, P, \xi_{q \neq r}} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r}\right)_{T, P, \xi_{q \neq r}}. \quad (22)$$

Полный дифференциал сродства. Если рассматривать сродство как функцию температуры, давления и химических переменных всех процессов, то полный дифференциал сродства запишется так:

$$dA_r = \left(\frac{\partial A_r}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial A_r}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)_{T, P, \xi_{k \neq q}} d\xi_q, \quad (23)$$

При этом из (22) следует

$$A_r = T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_r} \right)_{T, P, \xi_{q \neq r}} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_r} \right)_{T, P, \xi_{q \neq r}}. \quad (24)$$

Используем (24), чтобы преобразовать производную по температуре величины A_r/T . С помощью рассуждения, проведенного в предыдущей лекции, можно показать, что

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A_r}{T} \right)_{P, \xi} = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_r} \right)_{T, P, \xi_{q \neq r}}; \quad \left(\frac{\partial A_r}{\partial T} \right)_{P, \xi} = \frac{1}{T} \left[A_r + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_r} \right)_{T, P, \xi_{q \neq r}} \right]. \quad (25)$$

Рассмотрим производную

$$\left(\frac{\partial A_r}{\partial P} \right)_{T, \xi} = - \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_r} \right)_{T, P, \xi_{q \neq r}} = - \frac{\partial}{\partial \xi_r} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_r} \right)_{T, P, \xi_{q \neq r}}. \quad (26)$$

Подставляя (25) и (26) в (23), в итоге получаем преобразованное выражение для полного дифференциала сродства:

$$dA_r = \frac{1}{T} \left[A_r + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_r} \right)_{T, P, \xi_{q \neq r}} \right] dT - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_r} \right)_{T, P, \xi_{q \neq r}} dP + \sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)_{T, P, \xi_{k \neq q}} d\xi_q. \quad (27)$$

Устойчивость состояния равновесия. Рассмотрим малые возмущения состояния равновесия, при которых химические переменные, характеризующие ход процесса можно считать функциями некоторого параметра τ :

$$\xi_1 = \xi_1(\tau); \xi_2 = \xi_2(\tau); \dots \xi_n = \xi_n(\tau).$$

В ходе возмущения этот параметр меняется от τ_0 до τ . Тогда

$$\begin{aligned} \xi_r &= \xi_r^0 + \left(\frac{d\xi_r}{d\tau} \right)^0 (\tau - \tau_0); \\ \delta\xi &\equiv \xi_r - \xi_r^0 = \left(\frac{d\xi_r}{d\tau} \right)^0 (\tau - \tau_0). \end{aligned} \quad (28)$$

В окрестности состояния равновесия

$$A_r = A_r^0 (= 0) + \sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)^0 \delta\xi_q = \sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)^0 \left(\frac{d\xi_q}{d\tau} \right)^0 (\tau - \tau_0).$$

Некомпенсированная теплота изменения состояния равна

$$Q' = \sum_{r=1}^n \int_{\tau_0}^{\tau} A_r \frac{d\xi_r}{d\tau} d\tau;$$

$$\begin{aligned} Q' &= \sum_{r=1}^n \sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial A_q} \right)^0 \left(\frac{d\xi_q}{d\tau} \right)^0 \left(\frac{d\xi_r}{d\tau} \right)^0 \int_{\tau_0}^{\tau} (\tau - \tau_0) d\tau = \\ &= \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial A_q} \right)^0 \left(\frac{d\xi_q}{d\tau} \right)^0 \left(\frac{d\xi_r}{d\tau} \right)^0 \frac{(\tau - \tau_0)^2}{2}. \end{aligned}$$

С учетом выражения (28)

$$Q' = \frac{1}{2} \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial A_q} \right)^0 \delta\xi_r \delta\xi_q.$$

Условие устойчивости, таким образом, сводится к неравенствам:

$$\sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial A_q} \right)^0 \delta\xi_r \delta\xi_q < 0$$

и

$$\sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q \partial \xi_r} \right)^0 \delta\xi_r \delta\xi_q > 0. \quad (29)$$

Согласно условиям положительной определенности квадратичной формы (критерий Сильвестра), определитель и главные миноры матрицы, образованной вторыми производными энергии Гиббса по химическим переменным, положительны.

Теплоемкость при постоянном давлении. Рассмотрим выражение для теплоемкости

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} + \sum_{r=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_r} \right)_{P,\xi_{q \neq r}} \left(\frac{d\xi_r}{dT} \right)_P. \quad (30)$$

При равновесном изобарическом превращении $A_r = \text{const} = 0$, $P = \text{const}$ из выражения (27) следует

$$0 = \frac{1}{T} \left[0 + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_r} \right)_{T,P,\xi_{q \neq r}} \right] dT + \sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)_{T,P,\xi_{k \neq q}} d\xi_q,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi_r} \right)_{T,P,\xi_{q \neq r}} = -T \sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)_{T,P,\xi_{k \neq q}} \left(\frac{d\xi_q}{dT} \right)_{P,A=0}. \quad (31)$$

Подставляя (31) в (30), получаем выражение для теплоемкости

$$\begin{aligned}
C_{P,A=0} &= C_{P,\xi} - T \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)_{T,P,\xi_{k \neq q}} \left(\frac{d\xi_q}{dT} \right)_{P,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dT} \right)_{P,A=0} = \\
&= C_{P,\xi} + T \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q \partial \xi_r} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi_q}{dT} \right)_{P,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dT} \right)_{P,A=0},
\end{aligned} \tag{32}$$

где

$$C_{P,\xi} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\xi} -$$

теплоемкость замороженного состояния.

Определим конфигурационную теплоемкость как

$$C_P^{\text{conf}} \equiv T \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q \partial \xi_r} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi_q}{dT} \right)_{P,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dT} \right)_{P,A=0} > 0 \tag{33}$$

Конфигурационная теплоемкость положительна, поскольку матрица, образованная вторыми производными энергии Гиббса по химическим переменным для состояния устойчивого равновесия удовлетворяет критерию Сильвестра положительной определенности квадратичной формы.

Изотермическая сжимаемость. Для анализа изотермической сжимаемости

$$\beta_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T$$

рассмотрим производную

$$\left(\frac{dV}{dP} \right)_{T,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi} + \sum_{r=1}^n \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_r} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi_r}{dP} \right)_{T,A}. \tag{34}$$

Для состояния равновесия из (27) следует

$$0 = - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_r} \right)_{T,P,\xi_{q \neq r}} dP + \sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)_{T,P,\xi_{k \neq q}} d\xi_q,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi_r} \right)_{T,P,\xi_{q \neq r}} = \sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)_{T,P,\xi_{k \neq q}} \left(\frac{d\xi_q}{dP} \right)_{T,A=0}. \tag{35}$$

Подставляя это выражение в (34), получаем

$$\left(\frac{dV}{dP} \right)_{T,A=0} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi} + \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)_{T,P,\xi_{k \neq q}} \left(\frac{d\xi_q}{dP} \right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dP} \right)_{T,A=0}.$$

После умножения на $-1/V$, окончательное выражение для сжимаемости имеет вид

$$\begin{aligned}
\beta_{T,A=0} &= \beta_{T,\xi} - \frac{1}{V} \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)_{T,P,\xi_{k \neq q}} \left(\frac{d\xi_q}{dP} \right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dP} \right)_{T,A=0} = \\
&= \beta_{T,\xi} + \frac{1}{V} \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q \partial \xi_r} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi_q}{dP} \right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dP} \right)_{T,A=0},
\end{aligned} \tag{36}$$

где

$$\beta_{T,\xi} \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,\xi}$$

– сжимаемость замороженного состояния и

$$\beta_T^{\text{conf}} \equiv \frac{1}{V} \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q \partial \xi_r} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi_q}{dP} \right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dP} \right)_{T,A=0} > 0 \tag{37}$$

– конфигурационная сжимаемость.

Конфигурационная сжимаемость так же, как и теплоемкость, положительна, поскольку матрица, образованная вторыми производными энергии Гиббса по химическим переменным для состояния устойчивого равновесия удовлетворяет критерию Сильвестра положительной определенности квадратичной формы.

Коэффициент теплового расширения. Чтобы вывести соотношение для коэффициента теплового объемного расширения

$$\alpha_P \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P,$$

рассмотрим производную

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_{P,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} + \sum_{r=1}^n \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_r} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi_r}{dT} \right)_{P,A} \tag{38}$$

Подставляя в (38) полученное ранее выражение (35), получаем

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_{P,A} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} + \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)_{T,P,\xi_{k \neq q}} \left(\frac{d\xi_q}{dP} \right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dT} \right)_{P,A=0}.$$

Окончательно

$$\begin{aligned}
\alpha_{P,A=0} &= \alpha_{P,\xi} + \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial A_r}{\partial \xi_q} \right)_{T,P,\xi_{k \neq q}} \left(\frac{d\xi_q}{dP} \right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dT} \right)_{P,A=0} = \\
&= -\frac{1}{V} \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q \partial \xi_r} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi_q}{dP} \right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dT} \right)_{P,A=0}
\end{aligned} \tag{39}$$

где

$$\alpha_{P,\xi} \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,\xi} -$$

коэффициент теплового расширения замороженного состояния и

$$\alpha_P^{\text{conf}} \equiv -\frac{1}{V} \sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q \partial \xi_r} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi_q}{dP} \right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dT} \right)_{P,A=0} - \quad (40)$$

конфигурационный коэффициент расширения.

О связи между конфигурационными эффектами. Из математики известно неравенство Коши-Шварца, согласно которому

$$\left[\sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q \partial \xi_r} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi_q}{dP} \right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dT} \right)_{P,A=0} \right]^2 \leq \left[\sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q \partial \xi_r} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi_q}{dT} \right)_{P,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dT} \right)_{P,A=0} \right] \left[\sum_{r,q=1}^n \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_q \partial \xi_r} \right)_{T,P} \left(\frac{d\xi_q}{dP} \right)_{T,A=0} \left(\frac{d\xi_r}{dP} \right)_{T,A=0} \right] \quad (41)$$

откуда следует

$$\left(\alpha_P^{\text{conf}} \right)^2 \leq \frac{\beta_T^{\text{conf}} \cdot C_P^{\text{conf}}}{TV} \quad (42)$$

или

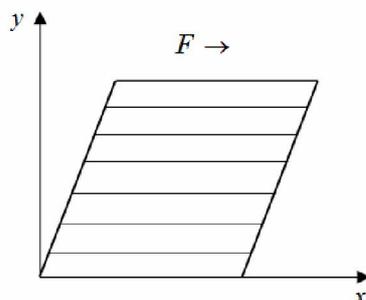
$$\Pi \equiv \frac{\beta_T^{\text{conf}} \cdot C_P^{\text{conf}}}{TV \left(\alpha_P^{\text{conf}} \right)^2} \geq 1 \quad (43)$$

Выражение для Π называется соотношением Пригожина-Дефея. Отличие от единицы указывает на то, что в системе замораживаются несколько неравновесных процессов.

Тема: Природа вязкого течения расплавов, механизм разрыва и переключения связей.

Статистико-термодинамический вывод формулы для коэффициента вязкости. Влияние модификаторов на вязкость стекол.

Теория вязкого течения в стеклообразующих системах. Вязкое течение – смещение слоев жидкости относительно друг друга под действием сдвиговой силы F :



Скорость относительного смещения слоев жидкости задается выражением

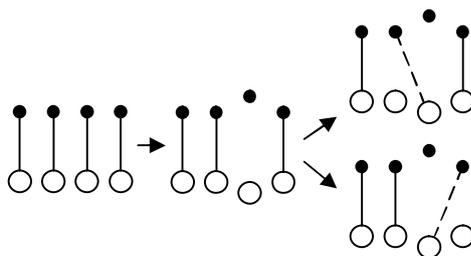
$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (44)$$

где σ - напряжение сдвига, определяемое как отношение сдвиговой силы к площади сечения, на которое действует сила:

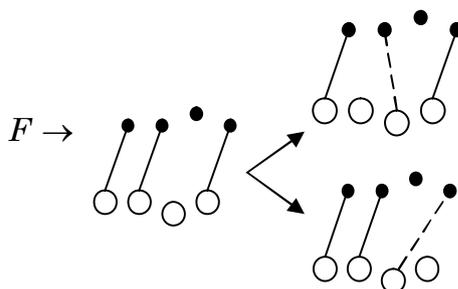
$$\sigma = \frac{F}{S}$$

Коэффициент пропорциональности $1/\eta$ называется коэффициентом текучести, обратная ему величина η называется коэффициентом вязкости.

Статистико-термодинамическая модель вязкого течения. Вязкое течение невозможно без разрыва и последующего восстановления химических связей между атомами. Рассмотрим модель, описывающую этот процесс для стекла аналогичного кварцевому. Под влиянием флуктуаций в стекле возможен разрыв связей между соседними атомами. При этом образуется пара атомов с ненасыщенными вакантными связями, которые оттягиваются друг от друга, что замедляет восстановление разорванной связи. При этом под влиянием той же или другой флуктуации может разорваться соседняя связь с образованием новой связи с участием одной из образовавшихся ранее ненасыщенных связей. Происходит переключение связи, причем переключения связей на любые соседние атомы энергетически эквивалентны:



Разрыв связей энергетически невыгоден, однако в состоянии равновесия в системе будет присутствовать некоторое количество дефектов описанного типа вследствие увеличения энтропии. Если на стекло действует сдвиговая сила, то соседние связи перестанут быть эквивалентными с точки зрения процесса переключения связей, поскольку расстояния между ненасыщенными связями станет различным в зависимости от направления силы:



Рассмотрим количественную модель, реализующую эту концепцию.

Будем считать, что стекло имеет стехиометрический состав и состоит из атомов типа 1 и 2 (например, 1 – Si, 2 – O):

$$N_1q_1 = N_2q_2 \equiv N.$$

Здесь N_i и q_i - количество и валентность атомов типа i , N - число связей, приходящихся на одну структурную единицу (четыре вершины кремнекислородного тетраэдра в случае кварцевого стекла). Числа вакантных связей у атомов типа 1 и типа 2 (n_1, n_2) для стекла стехиометрического состава одинаково. Введем обозначение

$$n_1 = n_2 \equiv n, \quad n_1 + n_2 = 2n. \quad (45)$$

Рассмотрим часть термодинамического потенциала (энергии Гиббса), которая обусловлена наличием и флуктуационным перемещением вакантных связей

$$\Phi = n_1\phi_1 + n_2\phi_2 - TS \quad (46)$$

Здесь $n_1\phi_1 + n_2\phi_2$ - изменение термодинамического потенциала стекла в целом, обусловленное влиянием наличия и диффузионного перемещения разорванных связей.

S - конфигурационная энтропия, определяемая числом способов, которым вакантные связи атомов 1 и 2 могут распределиться по доступным для них N местам.

$$S = k \ln \frac{N!}{n_1!n_2!(N - n_1 - n_2)!}.$$

Уравнение (46) теперь можно переписать в виде

$$\Phi = n\phi - kT \ln \frac{N!}{n!n!(N - 2n)!}, \quad (47)$$

где ϕ - суммарное приращение термодинамического потенциала стекла, обусловленное разрывом связи и перемещением по стеклу пары вакантных связей 1 и 2.

В состоянии равновесия

$$\frac{d\Phi}{dn} = 0 \quad (48)$$

Используем формулу Стирлинга:

$$\begin{aligned} \ln N! &\approx N \ln N - N \\ \frac{d \ln n!}{dn} &\approx \ln n \end{aligned} \quad (49)$$

Преобразуем выражение для Φ

$$\Phi = n\phi - kT [\ln N! - 2 \ln n! - \ln (N - 2n)!] \quad (50)$$

и подставим (50) в (48) с учетом(49):

$$\frac{d\Phi}{dn} = \left(\varphi + n \frac{d\varphi}{dn} \right) - kT \left[-2 \ln n - \ln(N - 2n) \right] = 0 \quad (51)$$

Введем обозначение

$$\varphi' \equiv \varphi + n \frac{d\varphi}{dn}$$

Тогда, решая полученное уравнение (51) относительно n , получаем:

$$n = N \frac{\exp\left(-\frac{\varphi'}{2kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(-\frac{\varphi'}{kT}\right)} \approx N \exp\left(-\frac{\varphi'}{2kT}\right) \quad (52)$$

Вероятность переключения связи записывается в виде

$$w = \frac{\tau_0}{\tau} = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (53)$$

где τ - время жизни связи (время между двумя переключениями связи), τ_0 - время акта переключения связи, E_a - энергия активации акта переключения связи.

Скорость относительного смещения структурных единиц записывается в виде (δ - длина смещения связи при переключении):

$$v = \frac{n}{N} \frac{\delta}{\tau}. \quad (54)$$

С учетом (52) и (53) это выражение будет иметь вид

$$v = \exp\left(-\frac{\varphi'}{2kT}\right) \cdot \frac{\delta}{\tau_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (55)$$

Под действием сдвиговой силы скорость будет складываться из двух составляющих: в направлении действия силы и в противоположном направлении:

$$v_x = v_x^+ - v_x^- \quad (56)$$

Работа сдвиговых сил ($\sigma \cdot \delta/2 \cdot S_1$) для первой составляющей понижает, а для второй – повышает активационный барьер разрыва и переключения связи и из (55) и (56) получается:

$$v_x = \frac{\delta}{\tau_0} \cdot \left[\exp\left(-\frac{E_a + \varphi'/2 - \sigma \cdot \delta/2 \cdot S_1}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E_a + \varphi'/2 + \sigma \cdot \delta/2 \cdot S_1}{kT}\right) \right]$$

$$v_x = \frac{\delta}{\tau_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a + \varphi'/2}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{\sigma \cdot \delta/2 \cdot S_1}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\sigma \cdot \delta/2 \cdot S_1}{kT}\right) \right] \quad (57)$$

Разлагая в (57) экспоненты в ряд, в итоге получаем:

$$v_x = \frac{\delta}{\tau_0} \cdot \frac{\sigma \delta S_1}{kT} \exp\left(-\frac{E_a + \varphi'/2}{kT}\right) \quad (58)$$

Подставляя (58) в уравнение (44), окончательно имеем для вязкости

$$\frac{1}{\eta} = \frac{v_x}{l\sigma} = \frac{\delta^2 S_1}{\tau_0 l k T} \exp\left(-\frac{E_a + \varphi'/2}{kT}\right) \quad (59)$$

или

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{kT}\right) \quad (60)$$

где

$$\eta_0 \equiv \frac{\tau_0 l k T}{\delta^2 S_1}.$$

Считая $\delta \approx l$, эту величину можно преобразовать к виду

$$\eta_0 = \frac{\tau_0 k T}{l_V^3}, \quad (61)$$

где $1/l_V^3$ - объем, приходящийся на одну связь в структуре стекла.

Величина

$$E_\eta \equiv E_a + \varphi'/2$$

называется энергией активации вязкого течения.

Влияние модификаторов на вязкость стекол. Если в стекле присутствуют оксиды-модификаторы, то механизмы перемещения атомов будут различны, поскольку возникают два типа связей, существенно различающихся по своим свойствам. Добавление оксидов щелочных металлов к оксидам-стеклообразователям разрыхляет структуру расплава, увеличивая число вакантных связей второго типа. При этом коэффициент текучести аддитивно складывается из различных механизмов:

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{v_{1x} + v_{2x}}{l} = \frac{\sigma}{\eta}; \quad \frac{v_{1x}}{l} = \frac{\sigma}{\eta_1}, \quad \frac{v_{2x}}{l} = \frac{\sigma}{\eta_2}$$

При этом

$$\eta = \frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_1 + \eta_2}; \quad \eta = \min(\eta_1, \eta_2)$$

и из (59)-(61) получается

$$\eta \approx \eta_2 = \frac{\tau_{02} k T}{l_V^3} \exp\left(\frac{E_{a2} + \varphi'/2}{kT}\right). \quad (62)$$

О температурной зависимости вязкости. В соответствии с (60) температурная зависимость вязкости может быть представлена в виде:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E_\eta}{kT},$$

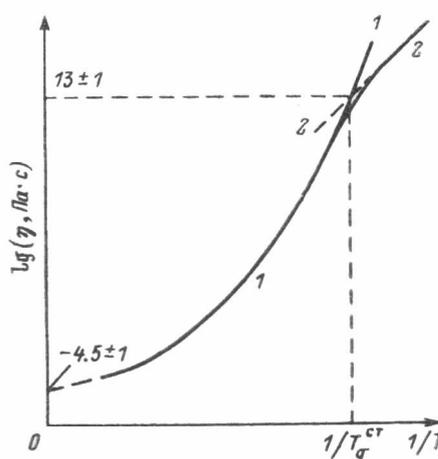
или в дифференциальной форме

$$\frac{d \ln \eta}{d(1/T)} = \frac{1}{k} \left[E_{\eta} + \frac{dE_{\eta}}{d(1/T)} \right] = \frac{1}{k} \left[E_{\eta} - T \frac{dE_{\eta}}{dT} \right] = \frac{1}{k} [G_{\eta} + TS_{\eta}] = \frac{1}{k} H_{\eta}. \quad (63)$$

Интересное следствие из этой формулы заключается в том, что, поскольку принято считать, что при T_g $\eta = 10^{13} \text{ Па} \cdot \text{с}$, то для всех стекол, для которых это справедливо, должно выполняться соотношение

$$\frac{G_{\eta}}{kT_g} = 38. \quad (64)$$

Общий характер температурной зависимости вязкости представлен на рисунке (1 – расплав, 2 – стекло):



Как показывают многочисленные эксперименты, температурная зависимость вязкости в интервале $10^2 - 10^{13} \text{ Па} \cdot \text{с}$ с удовлетворительной для решения практических задач степенью приближения могут быть описаны с помощью уравнения Фогеля-Фулчера-Таммана:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - T_0},$$

где A , B и T_0 - некоторые постоянные.

К разделу 3.5. Элементы химической кинетики

Тема: Закон действия масс. Простые, сложные, квазипростые реакции. Кинетические уравнения простых реакций.

Химическая кинетика — это наука о скоростях и механизмах химических превращений, о явлениях, сопровождающих эти превращения, и о факторах, влияющих на них. В формальной, или феноменологической кинетике сформулированы закономерности, позволяющие описывать химическую реакцию макроскопически на основе экспериментальных данных. Молекулярная кинетика изучает превращение на основе молекулярных данных о свойствах частиц. *Простая*

реакция — это одностадийный, односторонний химический процесс. *Сложные реакции* — это многостадийные процессы. Последовательность стадий называется *механизмом* или *схемой* реакции. Скоростью реакции называется величина:

по реагенту R_i :

$$\omega_i = - dc_i/dt;$$

по продукту R_j :

$$\omega_j = dc_j/dt,$$

где c_i и c_j — объемные концентрации; размерность ω — объемная концентрация/время. В кинетике принимают, что $\omega \geq 0$. Поэтому знак минус в формуле стоит потому, что сама производная отрицательна из-за убыли концентрации реагента в ходе реакции. Согласно закону действия масс (кинетическому) скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов (исходных веществ), возведенных в степени, равные абсолютным значениям стехиометрических коэффициентов:

$$\omega = k \Pi c_i^{|\nu_i|}.$$

Показатель степени при концентрации c_i называют *порядком реакции* по веществу R_i . Сумма всех порядков называется *общим* или *суммарным* порядком. Наибольшее значение имеют реакции нулевого, первого, второго и третьего порядков. В твердофазной кинетике встречаются реакции с отрицательным порядком: «минус первым». Коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости* или *удельной скоростью*, поскольку $\omega = k$, если все c_i или их произведение равны единице. Размерность константы скорости зависит от порядка реакции и находится по формуле:

$$k = \omega / \Pi c_i^{|\nu_i|}, [\text{об.конц.}]^{1-\nu} / \text{время},$$

где общий порядок реакции $\nu = \sum \nu_i$. Важная характеристика реакции ее *молекулярность*. Для простой реакции молекулярность — это число частиц, принимающих участие в элементарном акте. В данном случае порядок и молекулярность равны. Реакции бывают мономолекулярными, бимолекулярными и тримолекулярными. Участие в элементарном акте более трех частиц крайне маловероятно. В сложных реакциях конечный продукт образуется в результате протекания нескольких стадий, тем не менее понятие молекулярности применяют и в этом случае, но понимают под ним число частиц, испытывающих химическое превращение в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции. Здесь порядок и молекулярность могут быть и не равны. В других случаях молекулярность сложной реакции определяет по молекулярности ее лимитирующей стадии, т.е. той стадии, константа скорости которой определяет ход химического превращения.

Реакцию первого порядка описывают схемой:



Кинетическое уравнение в соответствии с законом действия масс примет следующий вид:

$$- dA/dt = \kappa A.$$

Его интегрирование при условии $A = A_0$ при $t = 0$ дает:

$$A = A_0 \exp(-\kappa t).$$

Это уравнение дает решение прямой задачи кинетики – нахождение зависимости концентрации вещества от времени. Формула для расчета константы скорости имеет следующий вид:

$$\kappa = (1/t) \ln(A_0/A).$$

Она дает решение обратной задачи кинетики. Из этой формулы можно найти время полупревращения

$$t_{1/2} = \ln 2 / \kappa = 0,693 / \kappa,$$

которое не зависит от начальной концентрации. За это время начальная концентрация уменьшится в 2 раза до $A_0/2$. Среднее время жизни $\tau = 1/\kappa$. Это то время, за которое начальная концентрация уменьшится в e раз ($e = 2,718$ – основание натуральных логарифмов). Тогда кинетическое уравнение можно записать в виде

$$- dA/dt = A/\tau.$$

Размерность κ : время⁻¹. Реакции второго порядка описываются схемами:



или



Для первого случая кинетическое уравнение имеет вид:

$$-dA/dt = \kappa A^2.$$

Интегрирование для условия $A=A_0$ при $t = 0$ дает:

$$1/A - 1/A_0 = \kappa t;$$

откуда

$$\kappa = (1/t) (1/A - 1/A_0).$$

Время полупревращения $t_{1/2}$, рассчитывается из последней формулы, если положить $A=A_0/2$:

$$t_{1/2} = 1/\kappa A_0.$$

Как видно, $t_{1/2}$, обратно пропорционально A_0 ; это — отличительный признак реакции второго порядка типа:



Кинетическое уравнение для второго случая имеет вид:

$$- dA/dt = \kappa AB.$$

Его интегрирование дает формулу для расчета κ :

$$\kappa = \{1/[t(A_0 - B_0)]\} \ln(A_0 B_0 / A_0 B).$$

Размерность κ : (об. конц.)⁻¹ X время⁻¹.

Тема: Скорость сложной реакции. Стехиометрическая матрица, зависимые и независимые реакции и компоненты. Построение системы кинетических уравнений сложных реакций, частные случаи. Метод квазистационарных концентраций.

Сложные реакции включают несколько отдельных стадий, каждая из которых описывается своим стехиометрическим уравнением, скорости которых индивидуальны и никак не связаны друг с другом. Поэтому говорить вообще о скорости сложной реакции, не указывая то, как она точно определена и какое из веществ выбрано в качестве ключевого (концентрация которого отслеживается), не имеет смысла. Если в системе из k -реакций принимают участие n -веществ, то их стехиометрические коэффициенты образуют стехиометрическую матрицу:

$$\hat{V} = \begin{pmatrix} v_1^1 & v_2^1 & \dots & v_n^1 \\ v_1^2 & v_2^2 & \dots & v_n^2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_1^k & v_2^k & \dots & v_n^k \end{pmatrix},$$

где v_s^r – стехиометрический коэффициент s -го вещества r -й реакции. Свойства матрицы надо учитывать при решении кинетической задачи. Если ранг матрицы (порядок наибольшего отличного от 0 определителя) равен q , то это означает, что среди n веществ и k реакций лишь только q веществ и q реакций независимы. Остальные вещества и реакции будут линейно зависеть от первых q веществ и реакций соответственно. Формула, связывающая зависимые c_p ($p = q+1, \dots, n$) и независимые концентрации c_1, c_2, \dots, c_q имеет вид:

$$c_p - c_p^0 = \alpha_{1p}(c_1 - c_1^0) + \alpha_{2p}(c_2 - c_2^0) + \dots + \alpha_{qp}(c_q - c_q^0),$$

где верхний индекс 0 означает начальные концентрации. Коэффициенты $\alpha_{1p}, \alpha_{2p}, \dots, \alpha_{qp}$ – это решения системы уравнений:

$$\begin{cases} v_1^1 \alpha_{1p} + v_2^1 \alpha_{2p} + \dots + v_q^1 \alpha_{qp} = v_p^1 \\ \dots \\ v_1^q \alpha_{1p} + v_2^q \alpha_{2p} + \dots + v_q^q \alpha_{qp} = v_p^q \end{cases}.$$

Для нахождения независимых концентраций записывают замкнутую систему q нелинейных уравнений первого порядка:

$$dc_j/dt = \sum_{r=1}^k v_j^r k^r \prod_{i=1}^n c_i^{|v_i^r|}, \quad j = 1, 2, \dots, q.$$

При этом используют принцип независимости скоростей простых реакций, согласно которому скорости одновременно протекающих простых реакций не зависят друг от друга, а зависят от концентраций и молекулярных характеристик реагентов данной реакции по закону действия масс. Если среди α_r реагентов есть зависимые, то они должны быть

выражены через концентрации независимых веществ по полученной ранее формуле. Интегрирование системы в общем случае невозможно, надо использовать численные методы, либо приближенные, например, метод квазистационарных концентраций. Однако в ряде случаев система может быть решена аналитически, ее решениями будут функции вида $c_j = c_j(t)$ или их разнообразные комбинации. В кинетически обратимой реакции реагенты прямой являются продуктами обратной.

Рассмотрим простейший тип реакции $A \leftrightarrow B$. Изменение концентрации веществ складывается из процессов накопления и расходования, поэтому

$$-dA/dt = \kappa_1 A - \kappa_2 B,$$

где κ_1 и κ_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций. Пусть x — уменьшение концентрации А, равное увеличению концентрации В; тогда

$$A = A_0 - x; B = B_0 + x$$

и

$$dx/dt = (\kappa_1 A_0 - \kappa_2 B_0) - (\kappa_1 + \kappa_2)x.$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 до x , получаем:

$$(\kappa_1 A - \kappa_2 B)/(\kappa_1 A_0 - \kappa_2 B_0) = \exp [-(\kappa_1 + \kappa_2)t].$$

По окончании реакции, т. е. при $t \rightarrow \infty$ A и B становятся равными равновесным значениям A_p и B_p т. е.:

$$(\kappa_1 A_p - \kappa_2 B_p)/(\kappa_1 A_0 - \kappa_2 B_0) = 0.$$

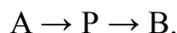
Из равенства числителя нулю следует известное положение, что в состоянии химического равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

$$\kappa_1 A_p = \kappa_2 B_p.$$

Принимая отношение B_p/A_p за K — константу равновесия, находим:

$$K = \kappa_1 / \kappa_2 = B_p / A_p.$$

Реакция называется последовательной, когда продукт первой стадии является реагентом второй:



Система кинетических уравнений имеет вид:

$$-dA/dt = \kappa_1 A;$$

$$dP/dt = \kappa_1 A - \kappa_2 P.$$

Изменение концентрации промежуточного вещества Р обусловлено его образованием и расходованием. Интегрирование первого уравнения дает:

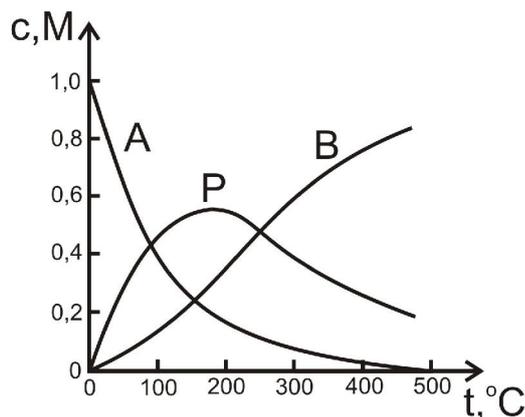
$$A = A_0 \exp (-\kappa_1 t).$$

Для промежуточного вещества Р находим:

$$P = [\kappa_1 A_0 / (\kappa_1 - \kappa_2)] [\exp(-\kappa_2 t) - \exp(-\kappa_1 t)].$$

Для продукта В получаем:

$$B = A_0 \{ 1 + [1/(\kappa_1 - \kappa_2)] [\kappa_2 \exp(-\kappa_1 t) - \kappa_1 \exp(-\kappa_2 t)] \}.$$



На рис. приведены зависимости A , P и B от времени для случая $\kappa_1 = 0,01$ и $\kappa_2 = 0,005 \text{ с}^{-1}$; $A_0 = 1$. Концентрация A монотонно падает, концентрация P проходит через максимум. На начальном участке концентрация B сравнительно мала — *индукционный период* — но скорость накопления B растет (концентрация P увеличивается). Максимум скорости достигается в точке P_{\max} , далее скорость падает. Кривая накопления B имеет S-образную форму. Выражения для P и для B упрощаются в двух предельных случаях.

I. $\kappa_1 \gg \kappa_2$; тогда исходное вещество A быстро превращается в устойчивый промежуточный продукт P , и концентрация A уменьшается практически до нуля. Уравнения преобразуются к такому виду:

$$P = A_0 \exp(-\kappa_2 t); \quad B = A_0 [1 - \exp(-\kappa_2 t)].$$

Примем скорость накопления продукта B за скорость химической реакции ω . Тогда, учитывая, что $A_0 = P + B$, получаем:

$$\omega = dB/dt = -dP/dt = \kappa_2 A_0 \exp(-\kappa_2 t) = \kappa_2 P.$$

Как видно, скорость реакции зависит лишь от κ_2 — константы скорости второй стадии. Такие стадии называют *скоростьлимитирующими* или *скоростьюопределяющими*.

II. $\kappa_1 \ll \kappa_2$; неустойчивое промежуточное вещество P быстро превращается в продукт реакции, и концентрация его очень мала. Спустя время $t > 1/\kappa_2$ зависимость концентрации P от времени дается приближенно выражением:

$$P = (\kappa_1 A_0 / \kappa_2) \exp(-\kappa_1 t) \approx 0.$$

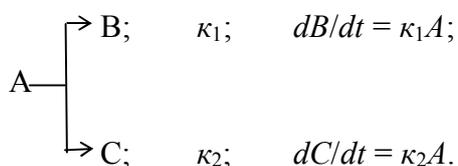
Отсюда следует, что и скорость изменения концентрации P тоже мала $dP/dt \approx 0$, т. е. скорость накопления P почти равна скорости его расходования. Тогда из условия $A_0 = A + P + B$ получаем:

$$-dA/dt \approx dB/dt,$$

т. е. скорость реакции ω равна скорости распада A :

$$\omega = \kappa_1 A_0 \exp(-\kappa_1 t) = \kappa_1 A.$$

Здесь лимитирующей является первая стадия процесса. Реакция в этом случае идет в особом режиме, называемом *квазистационарным*. Он возникает в реакциях, сопровождающихся образованием высокореакционноспособных промежуточных соединений (атомов, радикалов, ионов, промежуточных комплексов и т. д.). Реакция называется параллельной, если вещество одновременно реагирует по нескольким направлениям. Например:



Решение системы уравнений дает:

$$A = A_0 \exp[-(\kappa_1 + \kappa_2)t],$$

$$B = [\kappa_1/(\kappa_1 + \kappa_2)] A_0 \{1 - \exp[-(\kappa_1 + \kappa_2)t]\}$$

$$C = [\kappa_2/(\kappa_1 + \kappa_2)] A_0 \{1 - \exp[-(\kappa_1 + \kappa_2)t]\}.$$

Тема: Зависимость скорости реакции от температуры, закон Аррениуса.

Температура оказывает сильное влияние на константу скорости химической реакции: как правило, она увеличивается с ростом температуры. Существует эмпирическое *правило Вант-Гоффа*, согласно которому: возрастание температуры на 10° вызывает увеличение константы скорости в 2—4 раза. Зависимость κ от T описывается законом Аррениуса:

$$d \ln \kappa / dT = E_a / RT^2,$$

где E_a — аррениусовская (экспериментальная) *энергия активации*. Интегрирование дает:

$$\kappa = A \exp(-E_a/RT),$$

где A — предэкспоненциальный множитель, равный предельному значению константы скорости реакции при высоких температурах. Величины E_a и A — важнейшие характеристики химической реакции. В реакцию вступают частицы, находящиеся в *активированном состоянии*, имеющие избыток энергии. Энергия активации — это тот избыток энергии, которую должны накопить нормальные молекулы, чтобы прореагировать.

Тема: Основные теории молекулярной кинетики

Теория столкновений использует результаты, полученные в кинетической теории газов. Газ рассматривается как совокупность сферических частиц конечных размеров. При столкновении частицы либо не меняют химического строения, либо происходит реакция, и возникают новые частицы. В момент столкновения, длящийся 10^{-12} — 10^{-13} с, кинетическая энергия поступательного движения частиц переходит в энергию внутренних видов движения (колебательную, вращательную и т. д.). Если накопленная в момент соударения энергия используется на

преодоление энергетического (потенциального) барьера реакции, то результатом такого столкновения будет химическое превращение. К химической реакции приводит не всякое, а только сильное, активное столкновение, для которого энергия столкновения \mathcal{E} больше некоторого порогового значения \mathcal{E}^* : $\mathcal{E} \geq \mathcal{E}^*$. Энергия \mathcal{E}^* определяет энергию активации реакции. Для чисел столкновений частиц 1 и 2 известны формулы. Для частиц разного сорта:

$$Z = (8\pi kT/\mu)^{1/2} (r_1 + r_2)^2 N_1 N_2;$$

для частиц одного сорта:

$$Z = 4(\pi kT/m)^{1/2} d^2 (N^2/2).$$

Здесь $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведенная масса сталкивающихся частиц (m – индивидуальная масса), r_1 и r_2 – их радиусы (d – диаметр), N_1 и N_2 – концентрации (молекул/см³). Числа столкновений очень велики, например, для кислорода при нормальных условиях $Z = 8,9 \cdot 10^{28}$ молекул/(см³ с). Таким значениям будут отвечать взрывные скорости. Поскольку скорости большинства реакций много меньше, поэтому

$$\omega = p Z \exp(-E^*/RT) = p (8\pi kT/\mu)^{1/2} (r_1 + r_2)^2 \exp(-E^*/RT) N_1 N_2.$$

Здесь p – стерический множитель, или фактор, учитывающий сложную структуру частиц и необходимость благоприятной взаимной ориентации при столкновении: $p \leq 1$. Как видно, бимолекулярная реакция является по теории столкновений реакцией 2-го порядка. Поэтому для константы скорости находим:

$$k = p (8\pi kT/\mu)^{1/2} (r_1 + r_2)^2 \exp(-E^*/RT).$$

Последнее соотношение имеет аррениусовскую зависимость константы скорости от T . Энергия активации и предэкспоненциальный множитель равны соответственно:

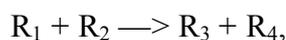
$$E_a \approx \mathcal{E}^*$$

и

$$A \approx p (8\pi kT/\mu)^{1/2} (r_1 + r_2)^2.$$

Величина последнего определяется массой, размером, структурой сталкивающихся частиц и зависит от внешних условий – температуры. Анализ кинетики показал, что для частиц простого строения $p \approx 1$ (нормальные реакции). Для реакций с более сложной структурой, как и следовало ожидать, $p < 1$ («медленные» реакции).

Однако для некоторых реакций не очень сложных молекул $p \ll 1$ («очень медленные» реакции), что нельзя объяснить, учитывая лишь их структуру. Кроме того, встречаются реакции, для которых, в нарушение теории, $p > 1$ («быстрые» реакции). В этих реакциях частицы реагируют чаще, чем сталкиваются. Это послужило основанием для разработки теории переходного состояния, в которой основное внимание уделяется изучению акта химического превращения в комплексе столкнувшихся частиц, что в теории столкновений фактически не исследовалось. Простая химическая реакция молекул R_1 и R_2 , записанная в виде:



рассматривается как процесс перераспределения ядер и электронов в системе, образованной ядрами и электронами пары молекул R_1 и R_2 . В ходе реакции меняются межъядерные расстояния и состояние электронов. Акт химического превращения можно рассматривать как движение системы по поверхности потенциальной энергии из области состояний, отвечающих реагентам, в область состояний, отвечающих продуктам реакции. Потенциальная (электронная) энергия учитывает все виды движения и энергетического взаимодействия электронов и ядер, кроме кинетической энергии движения последних. На пути движения системы имеется потенциальный барьер. Вершине потенциального барьера отвечает особое переходное состояние системы, называемое активированным комплексом. Теория приводит к выражению для константы скорости химической реакции, учитывающему свойства активированного комплекса:

$$k = \chi(kT/h)[z^\ddagger/(z_{R1} z_{R2})]\exp(-\mathcal{E}_0/RT).$$

Здесь χ – трансмиссионный коэффициент, равный доле активированных комплексов, достигших вершины потенциального барьера и превратившихся в продукты реакции. Коэффициент χ учитывает возврат активированных комплексов в исходные вещества (эффект отражения) и изменение электронных состояний при переходе системы с одной поверхности потенциальной энергии на другую. Если это не происходит, то $\chi = 1$. Величины z^\ddagger , z_{R1} и z_{R2} – статистические суммы активированного комплекса и исходных частиц (в статсумме z^\ddagger нет сомножителя, отвечающего за поступательное движение активированного комплекса по координате реакции). \mathcal{E}_0 – истинная энергия активации, равная разности энергий активированного комплекса и реагентов в основном энергетическом состоянии:

$$\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_0^\ddagger - \mathcal{E}_{0R1} - \mathcal{E}_{0R2}.$$

Эта энергия, наряду с потенциальной, учитывает также энергию колебаний ядер в основном колебательном состоянии. Результаты расчета предэкспоненциальных множителей по теории переходного состояния удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Если обозначить произведение статистических сумм на экспоненту как константу равновесия стадии активации

$$K^\ddagger = [z^\ddagger/(z_{R1} z_{R2})]\exp(-\mathcal{E}_0/RT),$$

то основное уравнение теории приобретает следующий вид:

$$k = \chi(kT/h) K^\ddagger.$$

Определяют термодинамические функции процесса активации: гельмгольцеву энергию ΔF^\ddagger , внутреннюю энергию ΔU^\ddagger и энтропию ΔS^\ddagger активации. При изотермо-изохорических условиях справедливы формулы:

$$\Delta F^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \text{ и } \Delta F^\ddagger = \Delta U^\ddagger - T \Delta S^\ddagger.$$

Тогда выражение для константы скорости запишется следующим образом:

$$k = \chi(kT/h) \exp(-\Delta F^\ddagger/RT)$$

и

$$k = \chi(kT/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta U^\ddagger/RT).$$

Видно, что формулы для константы скорости имеют аррениусовский вид, причем, энергия активации $E_a \approx \Delta U^\ddagger$, а предэкспоненциальный множитель $A \approx \chi(kT/h) \exp(\Delta S^\ddagger/R)$.

Последняя формула позволяет установить взаимосвязь между стерическим множителем p и энтропией активации. Оказывается, что если $\Delta S^\ddagger \approx R$, то $p \approx 1$; если $\Delta S^\ddagger > R$, то $p > 1$; если же $\Delta S^\ddagger < 0$, $p \ll 1$. Энтропия активации учитывает структурные изменения, происходящие в молекулах при образовании из них активированного комплекса: изменение длин связей, частот колебаний и т.д. Кроме того, происходит превращение одних видов движения в другие, например, вращательное движение молекул становится в активированном комплексе колебательным.

Тема: Кинетика каталитических реакций. Основные типы катализа и их механизмы.

Гомогенный катализ.

Катализом называется явление, заключающееся в ускорении химической реакции под влиянием вещества, реагирующего на промежуточных стадиях превращения и регенерирующегося в конце реакции. Формально катализатор не фигурирует в стехиометрическом уравнении, поскольку выступает в роли как исходного вещества, так и продукта реакции. Для заметного ускорения реакции концентрация катализатора не обязательно должна быть значительной. Катализатор не смещает химическое равновесие, он способствует лишь более быстрому его достижению. Основные причины каталитического действия – это снижение энергии активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической, либо проведение реакции по другому маршруту, отличному от некатализируемой реакции.

Катализ бывает *гомогенным* и *гетерогенным*. В первом случае катализатор и реагенты образуют одну фазу, а во втором — разные, и реакция протекает на границе раздела фаз. По признакам, относящимся к катализатору, гомогенный катализ подразделяется на: кислотно-основной, вызываемый кислотами и основаниями; окислительно-восстановительный, вызываемый соединениями металлов переменной валентности; координационный, вызываемый комплексными соединениями; гомогенный газофазный, вызываемый такими химически активными газами, как NO_2 , Br_2 и т. д. и ферментативный. К каталитическим реакциям относятся самые разнообразные химические процессы. Поэтому не существует единого механизма катализа. Некоторые особенности

каталитических реакций можно рассмотреть на примере превращения А в D в присутствии катализатора В, которое описывается схемой:



Скорость реакции равна:

$$\omega = dD/dt = \kappa_2 C.$$

Если в ходе процесса сохраняется равновесие промежуточного вещества С с реагентами (K – константа равновесия), то вещество С называют *промежуточным комплексом Аррениуса*; его концентрация равна

$$C = KAB_0 / (1 + KA)$$

и может быть значительной. Тогда

$$\omega = \kappa_2 KAB_0 / (1 + KA),$$

т. е. скорость реакции прямо пропорциональна исходной концентрации катализатора B_0 , а порядок реакции по субстрату А, вообще говоря, переменный, нецелочисленный.

Формула для скорости упрощается, если константа равновесия достаточно мала, и $KA < 1$. Тогда $\omega = \kappa_2 KAB_0$, и порядок реакции первый как по реагенту А, так и по катализатору В. Причем, лимитирующей является 2-я стадия. Если С — реакционно-способное вещество, то, применяя метод квазистационарных концентраций

$$dC/dt = \kappa_1 AB - \kappa_{-1} C - \kappa_2 C \approx 0,$$

и в итоге получим:

$$\omega = \kappa_1 \kappa_2 AB_0 / (\kappa_1 A + \kappa_{-1} + \kappa_2).$$

Видно, что скорость реакции и в этом случае пропорциональна исходной концентрации катализатора B_0 . Если $\kappa_2 \gg \kappa_1 A + \kappa_{-1}$, то С называют *промежуточным комплексом Вант-Гоффа*; его концентрация: $C = \kappa_1 AB_0 / \kappa_2$; тогда для скорости реакции получаем: $\omega = \kappa_1 AB_0$, т. е. скорость реакции и в этом случае пропорциональна концентрации B_0 катализатора; порядок реакции по реагенту А — первый. Лимитирующая стадия 1-я.

Тема: Гетерогенный катализ. Катализатор и его свойства. Стадии гетерогенного катализа. Хемосорбция, изотерма адсорбции Лэнгмюра. Закон действующих поверхностей. Кинетика превращения на поверхности катализатора, ингибирование продуктом или реагентом. "Истинная" и "кажущаяся" энергии активации, роль диффузии и адсорбции

В гетерогенном катализе скорость химической реакции увеличивается под влиянием катализаторов, образующих отдельную фазу; последние вместе с реагентами и продуктами реакции составляет гетерогенную систему. Это обычно системы твердое тело — газ и твердое тело — жидкость. Реакция происходит на поверхности катализатора — твердого тела, а газ и жидкость могут рассматриваться в качестве резервуара частиц. Процесс при гетерогенном

катализе включает в себя пять стадий: подвод (транспорт) веществ к поверхности; адсорбцию, по крайней мере, одного из реагентов; собственно химическое превращение на поверхности; десорбцию продуктов реакции; отвод веществ от поверхности. Многие важные в практическом отношении химические реакции возможны в условиях гетерогенного катализа. Катализаторы гетерогенного катализа, так же как и гомогенного, обладают следующими свойствами:

I. Катализатор является участником реакций; вначале он вступает в реакцию, а затем регенерируется. В результате взаимодействия гетерогенного катализатора с реагентами на его поверхности образуются промежуточные реакционноспособные соединения типа $\text{Pt} - \text{H}$, $\text{Ni} - \text{H}$ и т. д.

II. Катализатор не может сместить химическое равновесие, он лишь способствует более быстрому его достижению. Важными характеристиками катализатора являются *активность* и *селективность*. Под активностью понимают степень ускорения катализатором химической реакции. Мерой ускорения служат: константа скорости, *степень превращения* реагента, *выход продукта* реакции, время или температура реакции, при которой достигается определенный предел превращения. Под селективностью (избирательным действием) понимают ускорение лишь одной из нескольких термодинамически возможных реакций. Каталитическая реакция сосредоточена на поверхности твердого тела, поэтому добиваются увеличения поверхности, например, путем дробления. Гетерогенные катализаторы используют в виде порошков, высокодисперсных тел, пористых зерен. Важные характеристики катализаторов, оказывающие большое влияние на их активность, — *удельная поверхность*, т. е. поверхность в расчете на единицу массы; и *пористость*, т. е. отношение объема пор в образце к его полному объему (полный объем есть сумма объемов собственно самого образца и пор).

Установлено, что фактическое участие в каталитическом процессе принимают только или преимущественно особые активные микроструктуры — *активные центры*, составляющие небольшую часть общей поверхности катализатора. Ими могут быть: ионы аномальной валентности; атомы, расположенные на ребрах или вершинах граней кристалла; дефекты, искажающие идеальную структуру кристалла; другие места адсорбции и т. д. Обнаружено, что добавление к катализатору вещества, которое само по себе может и не обладать каталитическим действием, приводит иногда к значительному увеличению эффективности процесса. Такие вещества называют *промоторами* или *активаторами*. Например, железный катализатор синтеза аммиака содержит в качестве промоторов Al_2O_3 и K_2O в количестве нескольких процентов. Здесь Al_2O_3 является структурообразующей добавкой, а K_2O — активирующей.

При гетерогенном катализе химическая реакция протекает на поверхности твердого тела, поэтому процессы транспорта веществ к поверхности и от нее играют важную роль. Если

химическое превращение идет гораздо медленнее процессов массообмена, то кинетика определяется процессами на поверхности твердого тела. Если же, напротив, реакция очень быстрая, то кинетика зависит от процессов массообмена. Поверхность пористого катализатора делят на внешнюю и внутреннюю; последняя образована стенками пор и трещин. Размеры ее могут намного превышать размеры внешней поверхности. В соответствии с этим при изучении влияния диффузии на кинетику реакции рассматривают две задачи: внешнюю и внутреннюю.

Во внешней задаче диффузия к поверхности катализатора предшествует химическому превращению. Реакция идет вслед за диффузией. Во внутренней задаче рассматривается перенос вещества к внутренней поверхности в результате диффузии по длине поры. Здесь, в отличие от внешней задачи, массоперенос по длине поры сопровождается химической реакцией на ее поверхности.

I. Внешняя задача. Пусть превращение вещества под влиянием катализатора — реакция первого порядка. Скорость ее зависит от концентрации реагента у поверхности $c_{п}$: $\omega_{хим} = \kappa S c_{п}$, где $\omega_{хим}$ — количество вещества, реагирующего у поверхности S в единицу времени. В установившемся стационарном режиме скорость подвода вещества к поверхности равна скорости химической реакции, т. е. $\omega_{диф} = \omega_{хим}$. Это позволяет выразить $c_{п}$ через измеряемую на опыте концентрацию в объеме $c_{об}$:

$$c_{п} = [\beta / (\kappa + \beta)] c_{об}.$$

Тогда

$$\omega_{хим} = S [\kappa \beta / (\kappa + \beta)] c_{об}.$$

Здесь β — константа скорости диффузии $\beta = SD/\delta$, где D — коэффициент диффузии, δ — толщина диффузионного слоя Нернста. Отсюда получаем формулу для эффективной константы скорости процесса:

$$\kappa_{эф} = \kappa \beta / (\kappa + \beta).$$

Если реакция быстрая, т. е. $\kappa \gg \beta$, то $\kappa_{эф} = \beta$, т. е. скорость реакции определяется диффузией, и говорят о *внешней диффузионной области* протекания реакций. Если реакция медленная, т. е. $\kappa \ll \beta$, то $\kappa_{эф} = \kappa$, т. е. скорость реакции определяется химическим превращением и говорят о *внешней кинетической области*.

II. Внутренняя задача. Если диффузия в порах идет быстрее, чем химическое превращение на внутренней поверхности, то концентрация реагента по длине поры приблизительно постоянная и равна концентрации у внешней поверхности образца $c_{п}$. В этом случае процесс не тормозится диффузией и говорят, что реакция идет во *внутренней кинетической области*. Внутренняя поверхность катализатора «работает» очевидно, с одинаковой эффективностью. Для модельной цилиндрической поры радиуса r и длиной $2L$ скорость реакции n -го порядка (для половины поры) запишется в виде:

$$\omega_{\text{кин}} = 2\pi r L k c_{\text{п}}^n, \text{ моль/с,}$$

где $2\pi r L$ — поверхность половины поры. Если диффузия в порах происходит намного медленнее, чем химическая реакция, то концентрация реагента по длине поры уменьшается, спадая в случае сильного диффузионного торможения практически до нуля. Вследствие этого участки внутренней поверхности «работают» с меньшей производительностью. В случае сильного диффузионного торможения выражение для скорости реакции принимает вид:

$$\omega_{\text{вн. диф}} = \pi r \sqrt{2r/k} D c_{\text{п}}^{(n+1)/2}.$$

В этой *внутреннедиффузионной области* в отличие от внешнедиффузионной скорость реакции зависит от вида кинетического уравнения. В отсутствие градиентов давления вдоль пор и при условии, что их диаметр превышает среднюю длину свободного пробега λ (для частиц обычных размеров $\lambda = 10^{-5}$ см) диффузия по своему характеру будет *молекулярной*. Если при реакции давление не меняется (от него зависит D в газе), то в соответствии с последней формулой наблюдаемый порядок реакции во внутреннедиффузионной области равен: $n_{\text{н}} = (n + 1)/2$. На практике стремятся к исключению влияния диффузии на кинетику реакции. Этого можно добиться, например, путем интенсивного перемешивания. Оно уменьшает толщину диффузионного слоя δ , что приводит к возрастанию константы скорости диффузии β . Перевода процесса из диффузионной области в кинетическую можно добиться понижением температуры. Поскольку константа скорости химического превращения сильнее зависит от температуры, чем коэффициент диффузии, то при низкой температуре процесс лимитируется не диффузией, а собственно химическим превращением. При дальнейшем изложении вплоть до особого упоминания будем считать, что влияние диффузии на кинетику мало.

Хемосорбция, по крайней мере, одного из реагентов на поверхности катализатора — необходимая стадия каталитической реакции. Сама же хемосорбция — это поглощение вещества поверхностью твердого тела, сопровождающееся возникновением между адсорбированными молекулами и твердым телом химического взаимодействия. Для гетерогенного катализа важен вопрос о связи поверхностной концентрации реагента с его концентрацией в объеме. В соответствии с уравнением адсорбции Лэнгмюра

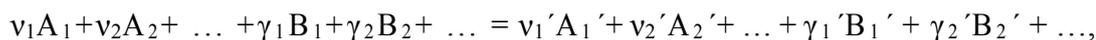
$$\theta = \lambda p / (1 + \lambda p),$$

где θ - доля поверхности, занятой адсорбатом, или степень заполнения, λ — *коэффициент адсорбции*, равный отношению констант скорости адсорбции и десорбции, p - давление адсорбата. При адсорбции двух газов получим для каждого из них:

$$\theta_{\text{А}} = \lambda_{\text{А}} p_{\text{А}} / (1 + \lambda_{\text{А}} p_{\text{А}} + \lambda_{\text{В}} p_{\text{В}}) \text{ и } \theta_{\text{В}} = \lambda_{\text{В}} p_{\text{В}} / (1 + \lambda_{\text{А}} p_{\text{А}} + \lambda_{\text{В}} p_{\text{В}}).$$

Пусть некоторое вещество R_i , является реагентом или продуктом гетерогенно-каталитической реакции, скорость которой описывается выражением: $\omega = (1/v_i)(1/S)dn_i/dt$, где dn_i — число моль или молекул вещества R_i , реагирующих на поверхности S катализатора за время dt ; v_i -

стехиометрический коэффициент. Рассмотрим реакцию, идущую на поверхности катализатора, в соответствии со стехиометрическим уравнением:



где A_1, A_2, \dots — вещества, вступающие в реакцию из адсорбированного состояния (механизм Лэнгмюра - Хиншельвуда); B_1, B_2, \dots — вещества, реагирующие непосредственно из объемной фазы (механизм Ридила - Или); A_1', A_2', \dots — адсорбированные продукты реакции; B_1', B_2', \dots — продукты, выделяющиеся в объемную фазу. Если реакция идет в один элементарный акт, то уравнение для скорости реакции будет пропорционально произведению поверхностных концентраций адсорбированных веществ и объемных концентраций неадсорбированных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Если при протекании реакции число занятых адсорбционных центров увеличивается на Δv , то скорость реакции должна быть умножена на долю свободной поверхности θ_0 в степени Δv . Учитывая, что доля поверхности θ_{A_i} , занятой веществом A_i , пропорциональна его поверхностной концентрации, для скорости прямой реакции получаем:

$$\vec{\omega} = \kappa \Theta_{A_1}^{v_1} \Theta_{A_2}^{v_2} \dots \Theta_0^{\Delta v} B_1^{\gamma_1} B_2^{\gamma_2} \dots$$

Это уравнение есть математическая формулировка *закона действия поверхностей* (по аналогии с законом действия масс). Если реакция обратима, то выражение скорости для обратной реакции аналогично с той лишь разницей, что сомножитель $\theta_0^{\Delta v}$ отсутствует, поскольку доля свободной поверхности для обратного процесса растет:

$$\overleftarrow{\omega} = \kappa \Theta_{A_1}^{v_1'} \Theta_{A_2}^{v_2'} \dots B_1^{\gamma_1'} B_2^{\gamma_2'} \dots$$

Когда число занятых центров адсорбции не изменяется $\Delta v = 0$, тогда сомножитель $\theta_0^{\Delta v} = 1$ и не учитывается в выражении как для прямой, так и для обратной реакций:

$$\vec{\omega} = \kappa \Theta_{A_1}^{v_1} \Theta_{A_2}^{v_2} \dots B_1^{\gamma_1} B_2^{\gamma_2} \dots$$

Если вещества из объемной фазы непосредственно в реакции не участвуют, то все $\gamma_i = 0$; тогда:

$$\vec{\omega} = \kappa \Theta_{A_1}^{v_1} \Theta_{A_2}^{v_2} \dots \text{ и } \overleftarrow{\omega} = \kappa \Theta_{A_1}^{v_1'} \Theta_{A_2}^{v_2'} \dots$$

Закон действия поверхностей широко используют для выяснения кинетики гетерогенных процессов. Рассмотрим его применение для реакции мономолекулярного превращения:



Для скорости получаем: $\vec{\omega} = \kappa \Theta_A$, молекула/(см² • с). Будем считать, что реакция не нарушает адсорбционного равновесия, т. е. молекулы A и A' на поверхности катализатора находятся в адсорбционном равновесии с молекулами в газе. Если адсорбция лэнгмюровская, то:

$\vec{\omega} = \vec{\kappa} \lambda_{AP_A} / (1 + \lambda_{AP_A} + \lambda'_{AP'_A})$. Переход к этой формуле связан с тем, что, в отличие от θ_A , парциальные давления легко измерить. Рассмотрим несколько случаев, приводящих к упрощению формулы.

I. Адсорбция реагента и продукта слабая, т. е. $1 \gg \lambda_{AP_A} + \lambda'_{AP'_A}$, тогда:

$$\vec{\omega} = \vec{\kappa} \lambda_{AP_A} = \kappa_n p_A.$$

Реакция имеет первый порядок по концентрации реагента в объеме.

II. Адсорбция реагента умеренная, а продукта слабая, т. е.

$$1 + \lambda_{AP_A} \gg \lambda'_{AP'_A}: \vec{\omega} = \vec{\kappa} \lambda_{AP_A} / (1 + \lambda_{AP_A}).$$

III. Адсорбция реагента сильная, а продукта слабая, т. е.

$$\lambda_{AP_A} \gg 1 + \lambda'_{AP'_A}: \vec{\omega} = \vec{\kappa} = \kappa_n.$$

Порядок реакции нулевой, поскольку все места адсорбции заблокированы реагентом.

IV. Адсорбция реагента слабая, а продукта сильная, т. е.

$$\lambda'_{AP'_A} \gg 1 + \lambda_{AP_A}: \vec{\omega} = \vec{\kappa} \lambda_{AP_A} / \lambda'_{AP'_A} = \kappa_n p_A / p'_A.$$

Как видно, теперь продукт замедляет реакцию, выступая в роли ее ингибитора. Все рассмотренные четыре случая действительно реализуются в мономолекулярных реакциях.

Энергию активации гетерогенно-каталитической реакции рассчитывают на основании температурной зависимости наблюдаемой константы скорости. Ее называют кажущейся энергией активации (E_k). Из уравнения для п. **I.** получим:

$$d \ln \kappa_n / dT = d \ln \kappa / dT + d \ln \lambda_A / dT.$$

Первая производная в правой части определяет так называемую *истинную энергию активации* (не смешивать с теорией переходного состояния):

$$d \ln \kappa / dT = E / RT^2.$$

Производная от коэффициента адсорбции по температуре определяет теплоту адсорбции вещества q_A :

$$d \ln \lambda_A / dT = - q_A / RT^2,$$

где знак минус у q_A обусловлен выделением теплоты во внешнюю среду и положительностью теплоты адсорбции. Тогда:

$$E_k = E - q_A.$$

Подобным же образом из соотношений для п. **III.** и **IV.** получим:

$$E_k = E; \text{ и } E_k = E - q_A + q'_A.$$

В большинстве случаев адсорбция экзотермична, т. е. $q > 0$, и по порядку сопоставима с истинной энергией активации E_a . Поэтому в случае гетерогенного катализа энергия активации,

как правило, заметно ниже, чем в случае некаталитической реакции. Уменьшение энергии активации — одна из основных и характерных функций катализатора. Однако это не единственная причина ускорения реакции. Дело в том, что катализатор не просто снижает ее энергетический барьер, а создает новые химические пути с иным энергетическим рельефом. Если энергии активации каталитической и некаталитической реакций близки, то разница в скоростях может быть отнесена за счет предэкспоненциальных множителей.

Рассмотрим влияние диффузии на энергию активации. Обозначим $E_{кин}$ — энергию активации реакции, идущей в кинетической области:

$$E_{кин} = d \ln \kappa / dT,$$

где κ — константа скорости в кинетических уравнениях, описывающих процесс во внешней и внутренней кинетической областях. В диффузионной области энергия активации меньше $E_{кин}$. Действительно, во внешней диффузионной области константы скорости реакции и диффузии равны. Поэтому энергия активации определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии. Поскольку $D \sim \sqrt{T}$, то:

$$E_{внеш. \text{ диф}} = \frac{1}{2}RT,$$

что гораздо меньше обычно наблюдаемых значений $E_{кин}$. Во внутренидиффузионной области $\kappa_{вн. \text{ диф}} \sim \sqrt{\kappa D}$, поэтому:

$$E_{вн. \text{ диф}} = \frac{1}{2} E_{кин} + \frac{1}{2}RT.$$

Если $E_{кин} \gg RT$, то $E_{вн. \text{ диф}}$ составляет половину от $E_{кин}$.

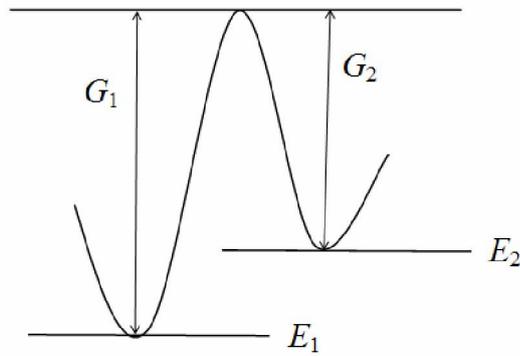
К разделу 3.6. Кинетика твердофазных процессов

Тема: Стеклообразное состояние, кинетическая и релаксационная теории стеклования. Стеклообразование и процессы в стеклах. Особенности термодинамического описания свойств системы с учетом скорости нагревания.

Кинетическая теория стеклования. Постановка задачи. Двухуровневая модель структурной релаксации. Задачи, решаемые теорией стеклования:

1. Как и почему изменяются свойства в интервале стеклования?
2. Что такое «температура стеклования»?
3. Как влияет скорость изменения температуры на процесс стеклования?

Рассмотрим одну из моделей, описывающих стеклование как релаксационный процесс. Это классическая двухуровневая модель, в которой предполагается, что релаксационный процесс установления структуры стекла, отвечающий температуре T , обусловлен взаимными превращениями некоторых структурных или кинетических единиц между положениями 1 и 2 с энергиями E_1 и E_2 , разделенными активационным барьером с энергиями активации G_1 и G_2 :



Разность энергий уровней 1 и 2 равна

$$\delta E = E_2 - E_1, \quad E_2 = E_1 + \delta E, \quad (65)$$

причем

$$G_1 = G_2 + \delta E.$$

Рассмотрим кинетику взаимных переходов между состояниями 1 и 2. Введем обозначения:

n_1 - число структурных единиц с энергией E_1 ,

n_2 - число структурных единиц с энергией E_2 ,

$n_1 + n_2 = n_0$ - общее число структурных единиц.

Кинетическое уравнение (обратимая реакция I порядка)

$$\frac{dn_2}{dt} = n_1 W_{12} - n_2 W_{21} = (n_0 - n_2) W_{12} - n_2 W_{21} \quad (66)$$

Введем времена перехода из состояния 1 в состояние 2 и из состояния 2 в состояние 1:

$$W_{12} = \frac{1}{\tau_{12}}; \quad W_{21} = \frac{1}{\tau_{21}}. \quad (67)$$

В соответствии с законом Аррениуса,

$$W_{12} = \frac{1}{\tau_{12}^0} \exp\left(-\frac{G_1}{kT}\right); \quad W_{21} = \frac{1}{\tau_{21}^0} \exp\left(-\frac{G_2}{kT}\right). \quad (68)$$

По сути величины энергии активации близки к энергии активации вязкого течения, ибо механизм структурных перестроек в стеклообразующих расплавах – это разрыв и переключение связей.

Равновесное распределение структурных единиц. С течением времени наступает равновесие между состояниями 1 и 2. Тогда

$$\frac{dn_2}{dt} = 0; \quad n_2 = n_{2e} = \text{const}$$

$$(n_0 - n_{2e}) W_{12} - n_{2e} W_{21} = 0 \quad (69)$$

$$n_{2e} = \frac{n_0 W_{12}}{W_{12} + W_{21}} \quad (70)$$

Введем параметр τ - среднее время ожидания перехода структурных единиц из одного состояния в другое:

$$\frac{1}{\tau} \equiv \frac{1}{\tau_{12}} + \frac{1}{\tau_{21}} = W_{12} + W_{21} \quad (71)$$

Тогда (70) преобразуется в

$$n_0 = \frac{n_{2e}}{\tau W_{12}} \quad (72)$$

Достижение более удобного расположения частиц в расплаве, как и в случае вязкого течения, происходит по механизму разрыва-переключения химических связей. Допустим, что $\tau_{12}^0 \approx \tau_{21}^0 \equiv \tau_0$ и введем среднее значение энергетического барьера перехода

$$\bar{G} = \frac{G_1 + G_2}{2};$$

$$G_1 = \bar{G} + \frac{\delta E}{2}, \quad G_2 = \bar{G} - \frac{\delta E}{2}.$$

Тогда (71) преобразуется в

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \frac{1}{\tau_{12}} + \frac{1}{\tau_{21}} = \frac{1}{\tau_0} \left[\exp\left(-\frac{G_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{G_2}{kT}\right) \right] = \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{\bar{G}}{kT}\right)}{\tau_0} \left[\exp\left(\frac{\delta E}{2kT}\right) + \exp\left(-\frac{\delta E}{2kT}\right) \right] \approx \frac{2}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\bar{G}}{kT}\right). \end{aligned} \quad (73)$$

Из (72) и (73) следует

$$n_{2e} = \tau n_0 W_{12} = n_0 \left[\frac{\tau_0}{2} \exp\left(\frac{\bar{G}}{kT}\right) \right] \left[\frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{G_1}{kT}\right) \right].$$

и

$$n_{2e} = \frac{n_0}{2} \exp\left(\frac{\delta E}{2kT}\right) \approx \frac{n_0}{2} \left(1 - \frac{\delta E}{2kT}\right) \quad (74)$$

Из последнего соотношения видно, что $n_{2e} \rightarrow 0$ при абсолютном нуле, т.е. все структурные элементы находятся на самом низком энергетическом уровне. При $T \rightarrow \infty$ $n_{2e} \rightarrow n_0/2$. Таким образом, число частиц на высшем энергетическом уровне меньше числа частиц на низшем уровне во всем допустимом интервале температур и возрастает с ростом температуры.

Релаксационное уравнение. Перепишем кинетическое уравнение процесса с учетом равновесного распределения

$$\frac{dn_2}{dt} = \left(\frac{n_{2e}}{\tau W_{12}} - n_2 \right) W_{12} - n_2 W_{21} = -\frac{n_2 - n_{2e}}{\tau} \quad (75)$$

Разделим полученное уравнение на n_0 и введем величину $\xi \equiv n_2/n_0$. Получаем

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{\xi(t) - \xi_e}{\tau(t)} \quad (76)$$

Это типичный вид релаксационного уравнения, где функция $\tau(t)$ имеет смысл времени релаксации, т.е. времени, в течение которого устанавливается равновесное распределение структурных единиц.

Решение этого уравнения

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{\xi - \xi_e} &= -\frac{dt}{\tau}, \\ \ln\left(\frac{\xi - \xi_e}{\xi_0 - \xi_e}\right) &= -\int_0^t \frac{dt'}{\tau}, \\ \xi(t) - \xi_e &= (\xi_0 - \xi_e) \exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\tau}\right). \end{aligned} \quad (77)$$

Если τ не зависит от времени, то

$$\xi(t) - \xi_e = (\xi_0 - \xi_e) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (78)$$

Релаксация при изменении температуры с постоянной скоростью. Рассмотрим теперь, как изменится вид уравнения (76) и его решения (77), если процесс релаксации будет протекать вследствие изменения температуры с постоянной скоростью

$$T = T_0 + q(t - t_0); \quad q = \frac{dT}{dt}.$$

Тогда

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = q \frac{d\xi}{dT}$$

И уравнение (76) запишется как

$$\frac{d\xi}{dT} + \frac{\xi}{q\tau} - \frac{\xi_e}{q\tau} = 0 \quad (79)$$

Это уравнение вида

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y + Q(x)$$

и называется уравнением Бернулли. Существует стандартный способ решения этого уравнения.

Введем новую функцию $U(T)$:

$$\xi(T) \equiv U(T) \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau(T')} \right); \quad U(T_0) = \xi(T_0) \quad (80)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d\xi(T)}{dT} &= \frac{dU(T)}{dT} \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau(T')} \right) - \frac{U(T)}{q\tau} \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau(T')} \right) = \\ &= \frac{dU(T)}{dT} \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau(T')} \right) - \frac{\xi(T)}{q\tau(T)} \end{aligned}$$

и уравнение (79) запишется в виде

$$\frac{dU(T)}{dT} \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau(T')} \right) = \frac{\xi_e(T)}{q\tau(T)} \quad \text{или} \quad \frac{dU(T)}{dT} = \frac{\xi_e(T)}{q\tau(T)} \exp \left(\int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau(T')} \right)$$

Проинтегрируем последнее выражение:

$$U(T) = U(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\xi_e(T')}{q\tau(T')} \exp \left(\int_{T'_0}^{T'} \frac{dT''}{q\tau(T'')} \right) dT' \quad (81)$$

Подставляем полученное выражение (81) в определение функции $U(T)$ (80):

$$\xi(T) = \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau(T')} \right) \cdot \left[\xi(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\xi_e(T')}{q\tau(T')} \exp \left(\int_{T'_0}^{T'} \frac{dT''}{q\tau(T'')} \right) dT' \right] \quad (82)$$

Рассмотрим второе слагаемое в квадратных скобках

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T \frac{\xi_e(T')}{q\tau(T')} \exp \left(\int_{T'_0}^{T'} \frac{dT''}{q\tau(T'')} \right) dT' &= \int_{T_0}^T \xi_e(T') \frac{d}{dT'} \left[\exp \left(\int_{T'_0}^{T'} \frac{dT''}{q\tau(T'')} \right) \right] dT' = \\ &= \xi_e(T') \exp \left(\int_{T'_0}^{T'} \frac{dT''}{q\tau(T'')} \right) \Big|_{T_0}^T - \int_{T_0}^T \frac{d\xi_e(T')}{dT'} \left[\exp \left(\int_{T'_0}^{T'} \frac{dT''}{q\tau(T'')} \right) \right] dT' = \\ &= \xi_e(T) \exp \left(\int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau(T')} \right) - \xi_e(T_0) - \int_{T_0}^T \frac{d\xi_e(T')}{dT'} \left[\exp \left(\int_{T'_0}^{T'} \frac{dT''}{q\tau(T'')} \right) \right] dT' \end{aligned}$$

Подставляя это выражение в формулу (82), получаем решение уравнения

$$\begin{aligned} \xi(T) = \exp \left(- \int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau(T')} \right) \cdot \left\{ \xi(T_0) + \xi_e(T) \exp \left(\int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau(T')} \right) - \xi_e(T_0) - \right. \\ \left. - \int_{T_0}^T \frac{d\xi_e(T')}{dT'} \left[\exp \left(\int_{T'_0}^{T'} \frac{dT''}{q\tau(T'')} \right) \right] dT' \right\} \end{aligned}$$

после преобразований, окончательное решение можно представить в виде

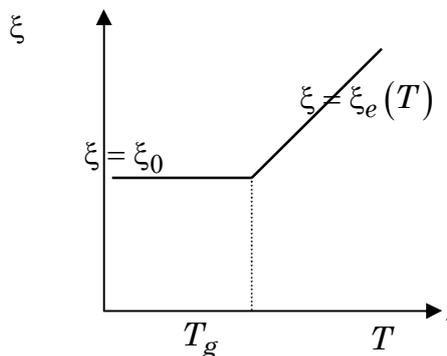
$$\xi(T) - \xi_e(T) = \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{dT'}{q\tau(T')}\right) \cdot \left\{ \xi(T_0) - \xi_e(T_0) - \int_{T_0}^T \frac{d\xi_e(T')}{dT'} \left[\exp\left(\int_{T'_0}^{T'} \frac{dT''}{q\tau(T'')}\right) \right] dT' \right\} \quad (83)$$

Изменение свойств в интервале стеклования. Рассмотрим предельные случаи решения (83) релаксационного уравнения (79).

1. Если $q \rightarrow 0$, $\xi(T) - \xi_e(T) \rightarrow 0$, то есть $\xi(T) \rightarrow \xi_e(T)$. При очень медленном изменении температуры процесс протекает в равновесном режиме.

2. Если $q \rightarrow \infty$, $\xi(T) - \xi_e(T) \rightarrow \xi(T_0) - \xi_e(T_0) - \xi_e(T) + \xi_e(T_0)$, то есть $\xi(T) \rightarrow \xi(T_0)$. При очень быстром изменении температуры релаксационные процессы замораживаются.

Суммарный идеальный график зависимости ξ от T мог бы выглядеть так



Температура стеклования в этом идеализированном случае – это точка пересечения прямой, соответствующей равновесному охлаждению и прямой, соответствующей замороженному состоянию.

Эта тенденция проявляется в реальной температурной зависимости свойств, которые определяются параметром ξ (энтальпия, объем, см. рис.1).

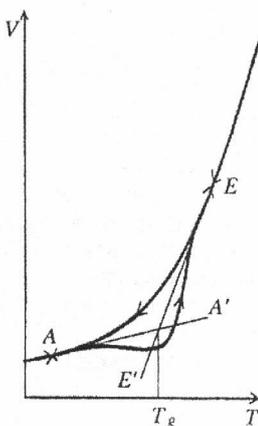


Рис.1

Свойства, определяющиеся производной $d\xi/dT$ (теплоемкость, коэффициент расширения), имеют скачок в интервале стеклования (конфигурационные эффекты, см. рис.2).

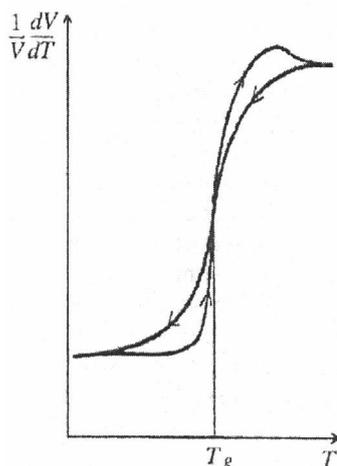


Рис.2

Реальные кривые описываются общим релаксационным уравнением (83). Это уравнение непригодно для предсказательных расчетов. На практике обычно строят различные полуэмпирические модели, например, уравнение Кольрауша:

$$\frac{\xi(t) - \xi_e}{\xi_0 - \xi_e} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_K}\right)^b \quad (84)$$

На рисунке (3) показан результат расчета по уравнению (84). Цифры у кривых – значения параметра b .

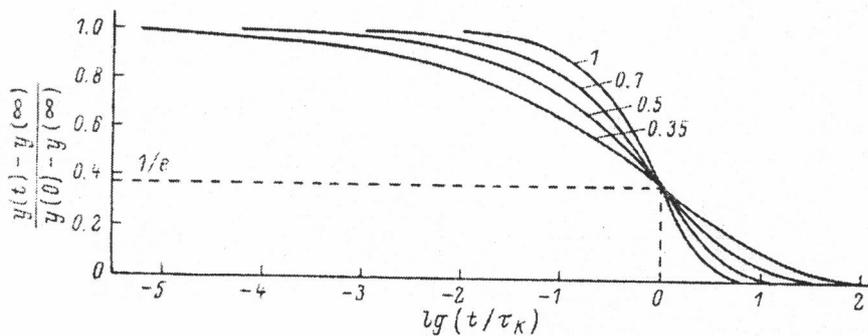


Рис.3

На практике температура стеклования определяется экстраполяцией крайних участков кривых как температура, при которой пересекаются экстраполирующие линии (рис.4).

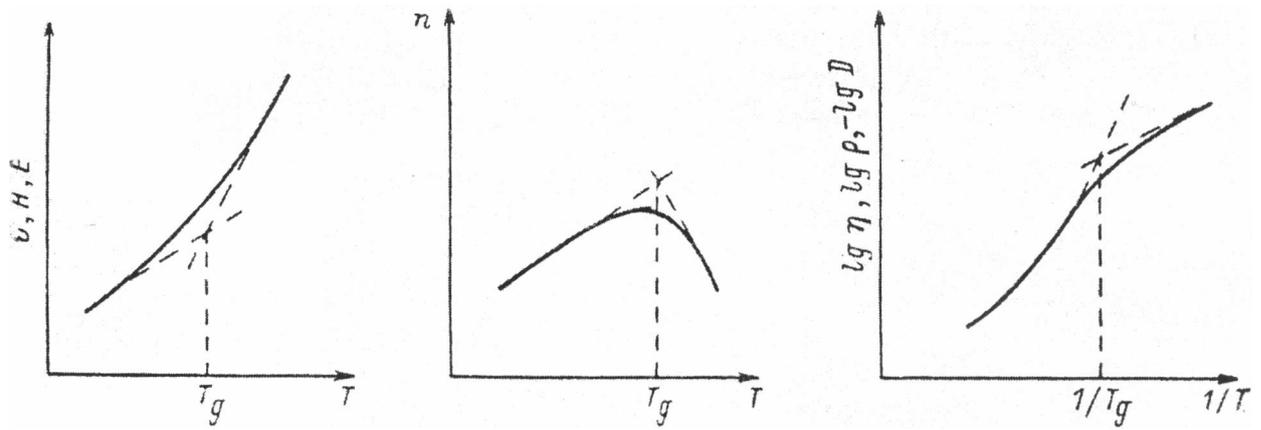


Рис.4

При этом следует иметь в виду, что

1. Стекло – система неравновесная. При нагревании ранее охлажденного расплава происходит запаздывание (гистерезис, см. рис.1,2). Для одинаковых скоростей охлаждения и нагревания существуют две температуры стеклования - T_g^- и T_g^+ .
2. Величина температуры стеклования зависит от скорости охлаждения (нагревания)

Последнее обстоятельство также можно рассмотреть в рамках излагаемой теории.

Температура стеклования и ее связь со скоростью нагревания (охлаждения).

Рассмотрим очевидное соотношение

$$\int_{T_0}^{T_g} \frac{dT}{q\tau} = 1 \quad (85)$$

и подставим в него уравнение (73):

$$\int_{T_0}^{T_g} \frac{2}{q\tau_0} \exp\left(-\frac{\bar{G}}{kT}\right) dT = 1 \quad (86)$$

Преобразуем выражение (86), разложив функцию $1/T$ в ряд в окрестности T_g :

$$\frac{2}{q\tau_0} \int_{T_0}^{T_g} \exp\left[-\frac{\bar{G}}{k} \left(\frac{2}{T_g} - \frac{T}{T_g^2}\right)\right] dT \approx \frac{2}{q\tau_0} \exp\left(-\frac{2\bar{G}}{kT_g}\right) \cdot \frac{kT_g^2}{\bar{G}} \cdot \exp\left(\frac{\bar{G}}{kT_g}\right) = 1.$$

Прологарифмируем получившееся выражение

$$\ln\left(\frac{2kT_g^2}{\tau_0\bar{G}}\right) - \ln q - \frac{\bar{G}}{kT_g} = 0 \quad (87)$$

Поскольку активационный барьер в двухуровневой модели по сути совпадает с активационным барьером вязкого течения, последнее слагаемое - это константа, равная 38. В итоге получаем зависимость температуры стеклования от скорости изменения температуры в виде

$$2 \ln T_g = \ln q + \text{const} \quad (88)$$

На рис.5 и рис.6 приведены температурные зависимости свойств, определяемых параметром ξ (относительно удлинение) и свойств, определяемых производной $d\xi/dT$ (коэффициент теплового линейного расширения) при разных скоростях нагревания ($q_1 < q_2 < q_3$).

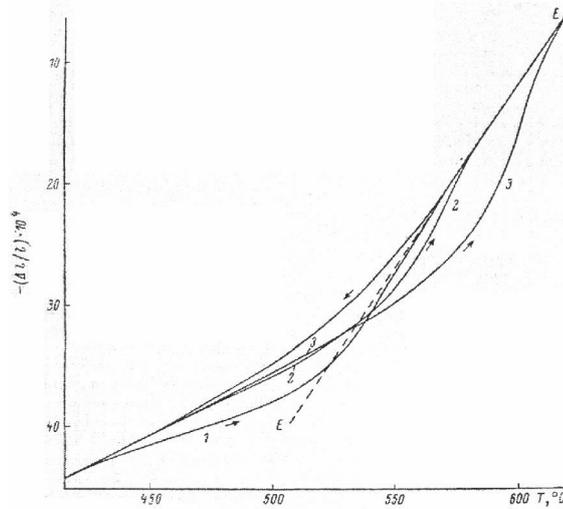


Рис.5

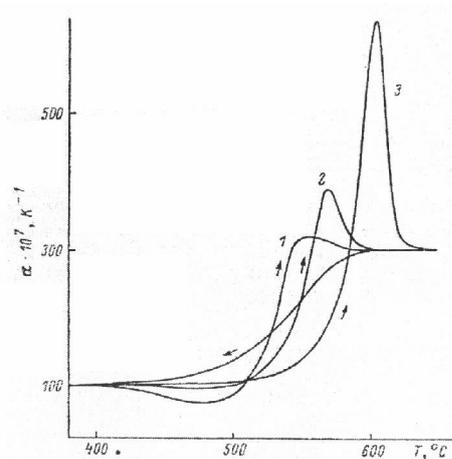


Рис.6

Тема: Зарождение и рост кристаллов в стеклах

Квазихимическая теория образования зародышей кристаллов. При температурах ниже температуры плавления кристаллическая фаза становится более устойчивой по отношению к расплаву и стеклу (Рис.1). По вертикальной оси отложена мольная энергия Гиббса как $g = g(T)$:

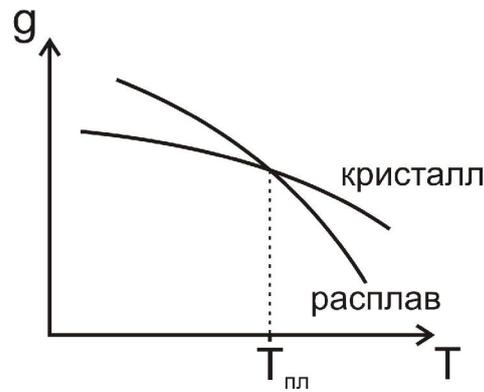


Рис.1

Чтобы описать процесс зарождения кристаллов в расплаве (стекле), рассмотрим расплав (стекло), состоящий из структурных единиц A . Зародыши кристаллической фазы будем трактовать как упорядоченные скопления частиц A (гетерофазные флуктуации). При температурах меньше температуры плавления возникает возможность дальнейшего роста зародышей.

Рассмотрим систему при температуре, несколько превышающей $T_{пл}$. Образование зародышей представим как реакцию ассоциации:



Величина a - это число структурных единиц в ассоциате; она характеризует размер зародышей. Энергия Гиббса такой системы

$$G = G(N_A, N_2, \dots, N_a, \dots, P, T),$$

где N_A - число мономеров (неассоциированных частиц A), N_i - число ассоциатов размером i . В состоянии равновесия

$$\delta G = 0.$$

Найдем равновесное распределение зародышей по размерам. Полное число структурных единиц A равно

$$N_A^0 = N_A + \sum_{a \geq 2} a N_a \quad (90)$$

В состоянии равновесия в закрытой системе

$$\delta G = \frac{\partial G}{\partial N_A} \delta N_A + \sum_{a \geq 2} \frac{\partial G}{\partial N_a} \delta N_a = 0 \quad (91)$$

$$\delta N_A^0 = \delta N_A + \sum_{a \geq 2} a \delta N_a = 0 \quad (92)$$

Подставляя (91) в (92), получаем

$$\sum_{a \geq 2} \left[\frac{\partial G}{\partial N_a} - a \frac{\partial G}{\partial N_A} \right] \delta N_a = 0,$$

откуда следует

$$\frac{\partial G}{\partial N_a} = a \frac{\partial G}{\partial N_A} \quad (93)$$

Соотношение (93) выражает условие агрегативного равновесия. Поскольку

$$\frac{\partial G}{\partial N_A} = \mu_A \quad \frac{\partial G}{\partial N_a} = \mu_a$$

его можно переписать в виде

$$a\mu_A = \mu_a \quad (94)$$

Выразим химические потенциалы через концентрации

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \ln C_A, \quad (95)$$

$$\mu_a = a\mu_{AK}^0 + \mu_{as} + kT \ln C_a. \quad (96)$$

В последнем выражении μ_{AK}^0 - это химический потенциал кристалла в расчете на одну структурную единицу. Величина

$$\mu_{as} = \sigma a^{2/3} = 4\pi r^2 \sigma \quad (97)$$

представляет собой работу переноса частицы в поверхностный слой кристалла, связанную с изменением поверхности (r - радиус зародыша, σ - поверхностное натяжение). Из (97) следует связь между величинами a и r , характеризующими размер зародыша (l_A - линейный размер мономера):

$$a = \frac{4\pi r^3}{3 l_A^3}. \quad (98)$$

Полное число частиц в системе

$$F = N_A + \sum_{a \geq 2} N_a \approx N_A \approx N_A^0, \quad (99)$$

$$\sum_{a \geq 2} N_a \ll N_A \approx N_A^0,$$

поскольку число зародышей в момент их образования мало. Подставляя в (95) и (96) концентрации мономеров и ассоциатов

$$C_A = \frac{N_A}{F}, \quad C_a = \frac{N_a}{F}.$$

из условия агрегативного равновесия (94) получаем

$$\begin{aligned}
\alpha\mu_A^0 + \alpha kT \ln C_A &= \alpha\mu_{AK}^0 + \mu_{as} + kT \ln C_a, \\
kT(\ln C_a - \ln C_A^a) &= \alpha(\mu_A^0 - \mu_{AK}^0) - \mu_{as} = -\left[\alpha(\mu_{AK}^0 - \mu_A^0) + \mu_{as}\right], \\
kT \ln \frac{C_a}{C_A^a} &= -\left[\alpha(\mu_{AK}^0 - \mu_A^0) + \mu_{as}\right].
\end{aligned} \tag{100}$$

Поскольку в силу (99)

$$C_A \approx \frac{N_A}{N_{A^0}} \approx 1, \quad C_A^a \approx 1,$$

выражение (100) можно переписать в виде

$$C_a \approx \frac{N_a}{N_A^0} = e^{-\frac{-\alpha(\mu_A^0 - \mu_{AK}^0) + \mu_{as}}{kT}}. \tag{101}$$

Введем обозначение

$$\Delta\varphi \equiv \frac{\mu_A^0 - \mu_{AK}^0}{l_A^3} \tag{102}$$

С учетом (98) и (102) выражение (101) преобразуется к виду

$$N_a(T) \equiv N(r, T) = N_A^0 e^{-\frac{4\pi r^3}{3} \Delta\varphi + 4\pi r^2 \sigma}{kT}, \tag{103}$$

представляющему собой равновесное распределение зародышей по размерам. Величина, стоящая в числителе показателя экспоненты

$$N_a = N_A^0 e^{-\frac{\Delta G(r, T)}{kT}}, \tag{104}$$

представляет собой работу образования зародыша (изменение энергии Гиббса) как функцию размера зародыша. Она может быть представлена в виде зависимости как от r , так и от α :

$$\Delta G(r, T) = -\frac{4\pi r^3}{3} \Delta\varphi + 4\pi r^2 \sigma = -\alpha(\mu_A^0 - \mu_{AK}^0) + \mu_{as}. \tag{105}$$

При температурах выше температуры плавления образование кристаллов энергетически невыгодно, $\Delta G(r, T) > 0$, $\sigma \rightarrow 0$. На рисунках 2 и 3 показана зависимость работы образования зародыша от размера в этом случае.

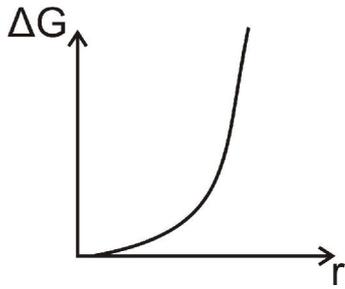


Рис.2

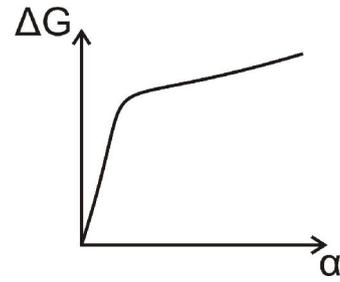


Рис.3

При температуре плавления химические потенциалы стекла (μ_A^0) и кристалла ($\mu_{Ак}^0$) совпадают. Рассмотрим зависимость химического потенциала от температуры в окрестности температуры плавления.

$$\mu(T) = \mu(T_{пл}) + \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{T_{пл}} (T - T_{пл}) + \frac{1}{2} \left(\left. \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_{T_{пл}} (T - T_{пл})^2 + \dots \right. \quad (106)$$

С учетом известных соотношений

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = -\frac{\partial S}{\partial T}, \quad \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_p}{T},$$

соотношение (106) преобразуется к виду (все экстенсивные величины отнесены к одной структурной единице)

$$\mu(T) = \mu(T_{пл}) - s_{T_{пл}} (T - T_{пл}) - \frac{1}{2} \frac{c_{P, T_{пл}}}{T_{пл}} (T - T_{пл})^2 + \dots \quad (107)$$

Запишем (107) для стекла и кристалла и рассмотрим разность между полученными выражениями

$$\Delta \mu = \mu_A^0 - \mu_{Ак}^0 = -\left(s_{T_{пл}}^c - s_{T_{пл}}^k \right) (T - T_{пл}) - \frac{1}{2} \frac{\Delta c_p}{T_{пл}} (T - T_{пл})^2, \quad (108)$$

где

$$\Delta c_p = c_p^c(T_{пл}) - c_p^k(T_{пл}) > 0$$

Теплота кристаллизации стекла в расчете на одну структурную единицу определяется соотношением

$$\frac{q_1}{T_{пл}} = s_{T_{пл}}^k - s_{T_{пл}}^c$$

Тогда (108) переписывается в виде

$$\Delta \mu = q_1 \left(1 - \frac{T}{T_{пл}} \right) - \frac{1}{2} \Delta c_p \left(1 - \frac{T}{T_{пл}} \right)^2 T_{пл}. \quad (109)$$

С учетом (102) (109) принимает вид

$$\Delta\varphi = q \left(1 - \frac{T}{T_{пл}}\right) - \frac{1}{2} \Delta C_P \left(1 - \frac{T}{T_{пл}}\right)^2 T_{пл}, \quad (110)$$

где величины q и ΔC_P представляют собой соответственно удельную теплоту кристаллизации и разность удельных теплоемкостей стекла и кристалла.

В окрестности точки плавления

$$\Delta\varphi \approx q \left(1 - \frac{T}{T_{пл}}\right). \quad (111)$$

На рисунках 4 и 5 показана зависимость работы образования зародыша от размера при температурах ниже температуры плавления.

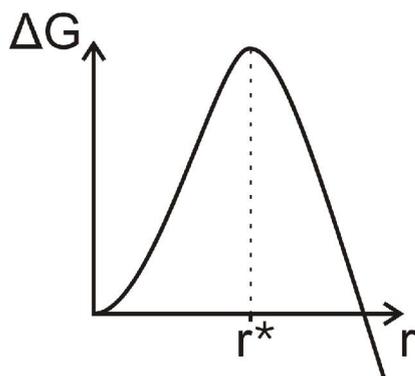


Рис.4

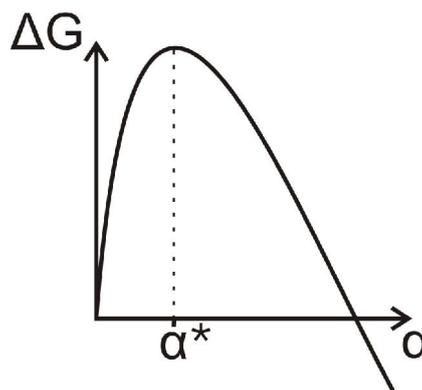


Рис.5

Максимум работы образования зародыша соответствует размеру критического зародыша. Найдем величину этого максимума:

$$\left. \frac{d\Delta G}{dr} \right|_{r=r^*} = -4\pi r^2 \Delta\varphi + 8\pi r \sigma = 0,$$

т.е.

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta\varphi} \text{ при } T < T_{пл}. \quad (112)$$

$$\left. \frac{d\Delta G}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha^*} = (\mu_A^0 - \mu_{Ак}^0) + \frac{2}{3} \sigma \alpha^{-1/3} = 0,$$

откуда

$$\alpha^* = \left(\frac{\frac{2}{3} \sigma}{\mu_A^0 - \mu_{Ак}^0} \right)^3. \quad (113)$$

Подставив (112) и (113) в (105), получим выражение для $\Delta G(r^*, T)$ - критического барьера кристаллизации, т.е. энергии, необходимой для того, чтобы зародыш начал самопроизвольно расти.

$$\begin{aligned}\Delta G(r^*, T) &= -\frac{4\pi r^{*3}}{3} \Delta\varphi + 4\pi r^{*2} \sigma = \frac{4\pi}{3} r^{*2} (-r^* \Delta\varphi + 3\sigma) = \\ &= \frac{4\pi}{3} r^{*2} \left(-\frac{2\sigma}{\Delta\varphi} \Delta\varphi + 3\sigma \right) = \frac{4\pi}{3} r^{*2} \sigma = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta\varphi^2}.\end{aligned}$$

С учетом (111)

$$\Delta G^* \equiv \Delta G(r^*, T) \approx \frac{16\pi\sigma^3}{3q^2 \left(1 - \frac{T}{T_A}\right)^2}. \quad (114)$$

В окрестности температуры плавления

$$r^* \approx \frac{2\sigma}{q \left(1 - \frac{T}{T_{\text{пл}}}\right)}$$

На рис.6 показана зависимость размера критического зародыша от температуры.

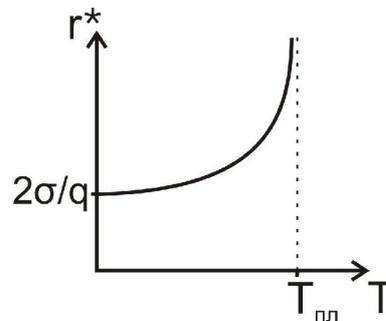


Рис.6

Подставим (114) в (104):

$$N(r^*, T) \approx N_A^0 \exp \left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3q^2 \left(1 - \frac{T}{T_A}\right)^2 kT} \right).$$

Максимум величины $N(r^*, T)$ достигается при минимуме $\Delta G^*/T$:

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^*}{T}\right)}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{B}{T(T_{\text{пл}} - T)^2} \right) = 0,$$

$$-\frac{B}{T^2(T_{\text{пл}} - T)^2} + \frac{2B}{T(T_{\text{пл}} - T)^3} = 0,$$

$$-\frac{1}{T} + \frac{2}{T_{\text{пл}} - T} = 0.$$

В итоге получаем, что температура, при которой наблюдается максимум числа зародышей кристаллической фазы, составляет

$$T = \frac{T_{\text{пл}}}{3}. \quad (115)$$

К разделу 3.7. Основные типы твердофазных реакций, их описание и анализ

Темы: Возможности применения общих уравнений химической кинетики к твердофазным реакциям. Кинетические модели твердофазных реакций с различными лимитирующими стадиями. Твердофазные реакции, лимитируемые диффузией; диффузионные модели. Метод Яндера и его модификации. Теория твердофазного взаимодействия Вагнера – Шмальцрида. Кинетический анализ твердофазных реакций в полидисперсных системах. Кинетические модели реакций, лимитируемых процессами на границах раздела фаз. Модели зародышеобразования..

Основное отличие твердофазных реакций от реакций в растворе и газе – их протекание на границе раздела фаз, а не в объеме фазы. Это приводит к необходимости применения особых методов для их описания и изучения.

Наиболее распространенными методами изучения твердофазных являются термогравиметрический анализ в условиях нагревания с постоянной скоростью и количественный рентгенофазовый анализ реакционной смеси в условиях изотермического прокаливания. Кроме того, в некоторых случаях используют изменение проводимости или намагниченности насыщения реакционной смеси.

Существует 2 способа обработки результатов кинетического эксперимента:

1. Формальная, с целью найти кинетическое уравнение, наилучшим образом описывающее результаты эксперимента.
2. С использованием кинетических уравнений, основанных на определенных моделях твердофазных реакций.

В первом случае используется закон действия масс, выражающийся уравнением

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = k(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

(α – степень превращения, τ – время протекания реакции) После интегрирования его можно представить в виде

$$(1 - \alpha)^{1-n} = 1 - (1 - n)\tau k.$$

Значения n и k определяются либо по методу Уилкинсона:

$$(1-\alpha)^{1-n} = 1 - (1-n)\alpha + \frac{n}{2}(1-n)\alpha^2 + \dots$$

$$\left(\begin{array}{l} \alpha = k\tau - \frac{n}{2}\alpha^2 \\ \alpha \approx k\tau \end{array} \right) \Rightarrow \alpha^2 = k\alpha\tau \Rightarrow \frac{\tau}{\alpha} = \frac{1}{k} + \frac{n}{2}\tau$$

либо (более точно, но менее удобно) с использованием соотношения

$$(1-n)\ln(1-\alpha_2) + \ln \frac{[(1-\alpha_1)/(1-\alpha_2)]^{1-n} - 1}{(1-n)k} = \ln(\tau_2 - \tau_1),$$

где α_1 и α_2 – значения степени превращения, соответствующие выдержкам τ_1 и τ_2 .

Константы n и k в получаемых таким образом кинетических уравнениях не имеют определенного физического смысла. Чтобы связать эти параметры с природой происходящих процессов, для описания кинетики реакций в порошкообразных системах используются различные физические модели, рассматривающие в качестве лимитирующей стадии

- объемную диффузию реагентов через слой продукта реакции;
- взаимодействие реагентов в реакционной зоне на границе раздела фаз;
- образование и рост зародышей фазы продукта реакции.

Диффузионные модели. Первой моделью твердофазных реакций была модель Яндера. Основные ее предпосылки заключаются в следующем:

1. Порошкообразный компонент А состоит из одинаковых по размеру сферических частиц с начальным радиусом R_0 .
2. Компонент В благодаря высокой поверхностной диффузии быстро образует непрерывный слой продукта реакции на поверхности частиц А.
3. Твердофазное взаимодействие лимитируется объемной диффузией компонента В через слой продукта к компоненту А.
4. Продукт реакции не образует твердых растворов с реагентами.
5. Отношение объема продукта к объему прореагировавшего материала близко к единице.
6. Коэффициент диффузии транспортируемых частиц не изменяется во времени, а активность реагентов на границе реакционного слоя остается постоянной.
7. Толщина слоя продукта изменяется во времени по параболическому закону ($x \sim \tau^2$, или $\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{kD}{x}$, где D – коэффициент диффузии).

Связь степени превращения и времени прохождения реакции при этих условиях можно получить следующим образом. В пределах каждой частицы А, не прореагировавшей к моменту времени τ объем V равен

$$V = \frac{4\pi}{3}(R_0 - x)^3.$$

Кроме того, если степень превращения равна α ,

$$V = \frac{4\pi}{3}R_0^3(1 - \alpha).$$

Исходя из этого, получаем значение толщины слоя продукта, равное

$$x = R_0\left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right),$$

откуда с учетом условия 7 находим уравнение

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2 = \frac{2kD\tau}{R_0^2} = k_{Я}\tau, \quad (2)$$

которое принято называть уравнением Яндера. Применимость этого уравнения ограничивается случаем $\alpha \leq 0,2-0,4$.

Для моделирования реакции в условиях нагревания с постоянной скоростью необходимо учитывать зависимость константы скорости от температуры. Записывая уравнение (2) в дифференциальной форме и интегрируя с учётом уравнения Аррениуса, получаем

$$\frac{3}{2}\left(1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right)^2 = \frac{A}{b} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT,$$

где A — предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, E — энергия активации, b — скорость нагрева, T_0 — начальная температура.

Более точной по сравнению с моделью Яндера является модель, предложенная А.М. Гинстлингом и Б.И. Броунштейном, в которой отвергается предпосылка о параболическом росте слоя продукта. Для этой модели при односторонней диффузии

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = k \frac{R_0}{x(R_0 - x)},$$

откуда

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{ГБ}\tau.$$

Полученное уравнение известно как уравнение Гинстлинга-Броунштейна. В случае исследования реакции в условиях нагрева с постоянной скоростью это уравнение переходит в

$$\frac{3}{2}\left(1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{1/3}\right) = \frac{A}{b} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$$

При отказе от условия равенства эквивалентных объемов реагента A и продукта Картер получил уравнение

$$\frac{z}{z-1} - (1-\alpha)^{2/3} - \frac{[1+\alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = k_{KB}\tau,$$

где z – отношение эквивалентных объемов продукта и реагента А. Данное соотношение, получившее название уравнения Картера-Валенси, является неудобным для использования в ряде случаев из-за отсутствия данных по значениям z . Однако показано, что поправка Картера-Валенси оказывает значительное влияние только при $z > 2$.

Менее часто используются основанные на законе Фика для нестационарного потока вещества уравнения Серина-Элликсона и Дюнвальда-Вагнера:

$$1 - \alpha = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D \tau}{R_0^2}\right)$$

$$\ln \frac{6}{\pi^2(1-\alpha)} = k_{ДВ}\tau$$

и уравнение Журавлева-Лесохина-Темпельмана, полученное модификацией уравнения для параболического закона роста x $\left[\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{kD}{x}(1-\alpha)\right]$:

$$\left[\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)^{1/3} - 1\right]^2 = k_{ЖЛТ}\tau$$

или, в случае проведения реакции в неизотермических условиях,

$$\frac{3}{2} \left((1-\alpha)^{-1/3} - 1\right)^2 = \frac{A}{b} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$$

Для случая диффузии В внутрь слоя продукта были получены соотношения для моделей анти-Яндера

$$\left[(1+\alpha)^{1/3} - 1\right]^2 = k_{ая}\tau \quad (3)$$

анти-Гинстлинга

$$1 + 2/3\alpha - (1+\alpha)^{2/3} = k_{аГ}\tau \quad (4)$$

и анти-Картера-Валенси

$$\frac{1}{z} + \frac{2}{3}\alpha - \frac{(1+\alpha z)^{2/3}}{z} = k_{аКВ} \quad (5)$$

Несложно проверить, что ошибка при замене модели анти-Картера-Валенси более простыми составляет при (изменении α от 0,1 до 1,0) не более 20-25%.

Как и для моделей с прямой диффузией, для моделей (3) - (5) можно записать эквивалентные уравнения для условий нагревания с постоянной скоростью. Так например модель анти-Яндера в этом случае запишется как

$$\frac{3}{2} \left((1+\alpha)^{1/3} - 1 \right)^2 = \frac{A}{b} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT,$$

В случае если продукт реакции образуется в результате противодиффузии А и В, кинетика реакции зависит от соотношения двух величин: z и γ – отношения объемов продукта реакции, образовавшегося на внешней и внутренней поверхности слоя продукта. Возможны следующие случаи:

1. При $0 \leq \gamma \leq z-1$ кинетика взаимодействия описывается уравнением Картера-Валенси.
2. При $\gamma \rightarrow \infty$ реализуется модель анти-Яндера.
3. При $\infty > \gamma > z-1$ объем А, диффундирующего наружу, больше объема образующегося на границе А/АВ продукта, в результате чего контакт частиц на границе А/АВ нарушается и непрореагировавший остаток А оказывается на дне сферических пустот. Кинетика реакции описывается уравнением Вагнера

$$\frac{1+\gamma}{z} \left[\frac{1+\gamma}{\gamma} - \left(1 - \frac{\alpha z}{1+\gamma}\right)^{2/3} - \frac{1}{\gamma} \left(1 + \frac{\alpha z \gamma}{1+\gamma}\right)^{2/3} \right] = k_B \tau$$

Расчеты показывают, что приближение $z \approx 1$ не оказывает существенного влияния на результат в широком интервале изменений z .

В основу рассмотренных моделей положено соотношение $\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{k}{x}$. Однако, оно имеет место только в случае существования локальных термодинамических равновесий как во взаимодействующих фазах, так и на границах раздела фаз. При использовании порошкообразных реагентов с высокой концентрацией дефектов это условие не выполняется, в результате чего коэффициент диффузии изменяется во времени ($D \sim 1/\tau$) из-за исчезновения дефектов при прокаливании. Для учета этого обстоятельства используют уравнения Таммана

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{k}{\tau}$$

$$1 - \sqrt[3]{1-\alpha} = k_T \ln \tau$$

и Крегера-Циглера

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{k}{\tau x} \quad (1.26)$$

$$\left(1 - \sqrt[3]{1-\alpha}\right)^2 = k_{КЦ} \ln \tau$$

Аналогично, используя уравнения Гинстлинга-Броунштейна и Картера-Валенси, можно получить (С.Ф. Хальберт)

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = k_{ГБХ} \ln \tau$$

$$\frac{z}{z-1} - (1-\alpha)^{2/3} - \frac{[1+\alpha(z-1)]^{2/3}}{z-1} = k_{\text{КВХ}} \ln \tau$$

Таким образом, для описания кинетики твердофазных процессов в изотермических условиях возможны два типа уравнений: $F(\alpha)=k\tau$ и $F(\alpha)=k \cdot \ln \tau$. Эти соотношения выполняются при выполнении условий 1, 2 и 4. Условие равенства частиц А достаточно редко соблюдается на практике, но этот недостаток используемых моделей можно устранить, введя функцию распределения частиц по радиусу $M(r)$. Вводя зависимость $\alpha=\alpha(R_0, k\tau)$ (для которой выполняется $F(\alpha)=[k/R_0^m]\tau$, верного для большинства моделей) и интегрируя по всем значениям R_0 , получаем, что α при данном распределении частиц и механизме процесса является однозначной функцией $k\tau$, причем $k \sim 1/\tau_{1/2}$. Следовательно, существует однозначная функция $\alpha(\tau)=\Phi(\tau/\tau_{1/2})$, которую легко найти из эксперимента и соотнести с выбранной кинетической моделью.

Модели реакций, лимитируемых процессами на границе раздела фаз и процессами зародышеобразования. Процессы на границе раздела фаз могут лимитировать реакцию в случае, если диффузия через слой продукта происходит настолько быстро, что реагенты не успевают взаимодействовать друг с другом, или если фаза продукта не образует непрерывного слоя. Кинетические уравнения для таких реакций были получены, исходя из следующих предположений:

1. Скорость реакций контролируется на границе раздела фаз и пропорциональна поверхности реагента, не вступившего в реакцию.
2. Зародышеобразование происходит практически мгновенно.

Очевидно, имеет место соотношение

$$\frac{\partial V_\tau}{\partial \tau} = kS_\tau$$

где V_τ и S_τ – объем и площадь непрореагировавшей части А. Отсюда можно получить соотношения для сферических и цилиндрических частиц:

$$1 - (1 - \alpha_{\text{сф}})^{1/3} = k\tau$$

$$1 - (1 - \alpha_{\text{цил}})^{1/2} = k\tau$$

Таким образом, радиус частиц уменьшается с постоянной скоростью, а константа скорости обратно пропорциональна начальному радиусу частиц (для диффузионных моделей – квадрату радиуса).

Модели зародышеобразования основаны на предположении, что лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия является образование и рост зародышей продукта на активных центрах или их рост. В качестве активных центров могут выступать поверхностные дефекты, выходы дислокаций на поверхность кристалла, точечные дефекты, ассоциаты (то есть наборы

взаимодействующих между собой точечных дефектов и кластеры. Существует большое число моделей, связывающих зародышеобразование и кинетику твердофазных процессов. Далее рассматривается только одна из них.

Х. С. Багдасарьян установил следующий закон для скорости образования активно растущих ядер:

$$\frac{\partial N}{\partial \tau} = \frac{N_0 \tau^{\sigma-1} \prod_{i=1}^{\sigma} k_i}{(\sigma-1)!},$$

где N – число активно растущих ядер, N_0 – число зародышей, превращающихся в активно растущее ядро, σ – число последовательных стадий, необходимых для превращения зародыша в активно растущее ядро, k_i – соответствующие этим стадиям константы. Следовательно, к моменту времени t объем всех ядер, образовавшихся в промежутке от τ до $\tau+d\tau$ (без учета перекрывания ядер и поглощения зародышей) равен

$$d\alpha = \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 k_R^3 \prod_{i=1}^{\sigma} k_i}{(\sigma-1)!} \tau^{\sigma-1} (t-\tau)^3 d\tau,$$

где k_R – константа скорости радиального роста. Отсюда общий объем всех ядер к моменту t и скорость его изменения составляют

$$\alpha = \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 k_R^3 \prod_{i=1}^{\sigma} k_i}{(\sigma-1)!} \int_0^t \tau^{\sigma-1} (t-\tau)^3 d\tau = \frac{8\pi N_0 k_R^3 \prod_{i=1}^{\sigma} k_i}{(\sigma+3)!} t^{\sigma+3}$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{8\pi N_0 k_R^3 \prod_{i=1}^{\sigma} k_i}{(\sigma+2)!} t^{\sigma+2}$$

Учитывая возможность перекрывания ядер и поглощения ими зародышей, получаем

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{8\pi N_0 k_R^3 \prod_{i=1}^{\sigma} k_i}{(\sigma+2)!} t^{\sigma+2} (1-\alpha)$$

Интегрирование этого выражения приводит к уравнению Аврами-Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp \left[- \frac{8\pi N_0 k_R^3 \prod_{i=1}^{\sigma} k_i}{(\sigma+3)!} t^{\sigma+3} \right] = 1 - \exp(-kt^n),$$

более известному в виде

$$\ln \ln \frac{1}{1-\alpha} = \ln k - n \ln \tau$$

Различные значения n в этом уравнении соответствуют различным условиям протекания реакции, как показано в таблице 1. Следует отметить, что формальная применимость уравнения Авраами-Ерофеева не позволяет считать определенной лимитирующую стадию процесса. Это связано как с тем, что, варьируя k и n , можно описать самые разнообразные зависимости, так и с операцией двойного логарифмирования, сглаживающей отклонения экспериментальных данных.

Можно показать, что практически все уравнения изотермической кинетики твердофазных реакций выражаются в виде

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau^z} = k(1 - \beta \alpha)^m,$$

где k – константа; β – безразмерный фактор, обычно близкий к 1; z – величина, определяемая механизмом взаимодействия; m – величина, зависящая как от механизма, так и от формы реагирующих частиц. Формально сходная с порядком реакции величина m названа индексом реакции. Зависимость кинетической модели от комбинации параметров z , m , β представлена в таблице 2.

Таблица 1. Зависимость коэффициента n в уравнении Авраами-Ерофеева от условий протекания реакции

Механизм реакции, условия роста и геометрия зародышей	n
I) Полиморфные превращения; эвтектоидные реакции; рост ядер, контролируемый процессами на границе раздела фаз	
1. Возрастающая скорость образования ядер	>4,0
2. Постоянная скорость образования ядер	4,0
3. Уменьшающаяся скорость образования ядер	3-4
4. Ядра образуются на ребрах кристаллов	1,0
II) Рост ядер контролируется диффузией	
1. Ядра произвольной формы растут из малого начального объема и образуются с возрастающей скоростью	>2,5
2. Ядра произвольной формы растут из малого начального объема и образуются с постоянной скоростью	2,5
3. Ядра произвольной формы растут из малого начального объема и образуются с убывающей скоростью	1,5-2,5
4. Ядра произвольной формы растут из малого начального объема при нулевой	1,5

скорости образования	
5. Ядра произвольной формы растут из заметного начального объема	<1,5
6. Ядра имеют форму игл или пластинок конечной длины, размер которых мал по сравнению с окружающим их пространством	1.0
7. Утолщение длинных цилиндров (игл) при сохранении длины	1.0
8. Утолщение очень больших плоских пластин при сохранении площади	0,5
9. Осаждение на дислокациях (очень ранняя стадия процесса)	<0,5

Таблица 2. Параметры общего уравнения кинетики твердофазных процессов

Z	β	m	Кинетическая модель
1	1	2/3	Реакция лимитируется процессами на границе фаз, реагенты состоят из сферических частиц
1	1	1/2	Реакция лимитируется процессами на границе фаз, реагенты состоят из игл
1	1	0	Реакция лимитируется процессами на границе фаз, реагенты состоят из очень тонких дисков
1/2	1	0	Диффузионные модели
1/2	1	0,29	Диффузионные модели
1/2	1	2/3	Диффузионные модели
1/2	1	0,43	Диффузионные модели
>1	1	1	Механизм зародышеобразования

Наконец, недавно было предложено более сложное уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left[(1-\alpha)^q \right]^x \left(\frac{1-(1-\alpha)^{1-q}}{(1-q)^y} \right)$$

с помощью которого возможно описание как различных модельных зависимостей, так и феноменологических уравнений типа (1).

Ниже приводится сокращенная версия методического пособия по термическому анализу (2007 год).

Полная версия первого издания (авторы В.В.Гусаров, В.И.Альмяшев) представлена на <http://www.isc.nw.ru/Rus/PCNS/Personal/Almjashev/thermo1999.pdf>

В.В.Гусаров, В.И.Альмяшев,
И.А.Зверева, А.М.Тойкка

**Термический анализ
- вводное руководство к лабораторным и практическим
работам**

Методическое пособие

Санкт-Петербург

2007

В.В.Гусаров, В.И.Альмяшев, И.А.Зверева, А.М.Тойкка. Термический анализ - вводное руководство к лабораторным и практическим работам. Методическое пособие. СПбГУ –СПб, 2007. – 25 с.

Пособие представляет собой вводное руководство к курсу термического анализа для обучения основам физико-химических исследований, с ориентацией на применение современных методов термического анализа к исследованию материалов. Основное содержание включает описание методов, необходимых для обучения студентов направления "Химия, физика и механика материалов». Рассматриваются физико-химические основы анализа веществ и материалов методами ДТА, ТГ, ДТГ/ Основное внимание уделено термогравиметрии, включая принцип работы дериватографа.

Предназначено для студентов направления «Химия, физика и механика материалов».

Рецензент: д.х.н. проф. Н.А.Чарыков (НПО ИЛИП).

Утверждено методической комиссией направления ХФММ (химический факультет СПбГУ) в качестве методического пособия.

**© В.В.Гусаров, В.И.Альмяшев,
И.А.Зверева, А.М.Тойкка, 2007**

© СПбГУ, 2007

Методы термического анализа служат для исследования фазовых превращений, химических реакций и других физико-химических процессов, сопровождающихся тепловыми эффектами. Исследование закономерностей этих процессов дает возможность получить информацию о макроскопических свойствах индивидуальных веществ и многокомпонентных систем, термодинамических характеристиках фазовых и химических превращений, параметрах межмолекулярного взаимодействия и многих других свойствах. Среди современных методов наиболее распространенными и известными являются методы дифференциально-термического анализа. Физико-химические процессы в ряде случаев могут сопровождаться также изменением массы, в этом случае применяется термогравиметрический метод (ТГ).

Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Измерительная часть термического анализа в случае ДТА состоит из трех термопар (рис. 1). Одной из них (термопара №3) измеряется температура печи, а остальными двумя включенными навстречу друг другу термопарами при помощи высокочувствительного гальванометра измеряется разность температур между печью и пробой. Последняя помещается в одно из трех отверстий блока держателя пробы и в нее укладывается спай первой термопары. Спаи второй и третьей термопар, измеряющих температуру печи, окружают инертным веществом, не претерпевающим никаких изменений под влиянием тепла, но создающим условия теплопередачи, почти тождественные условиям, в которых находится исследуемое вещество.

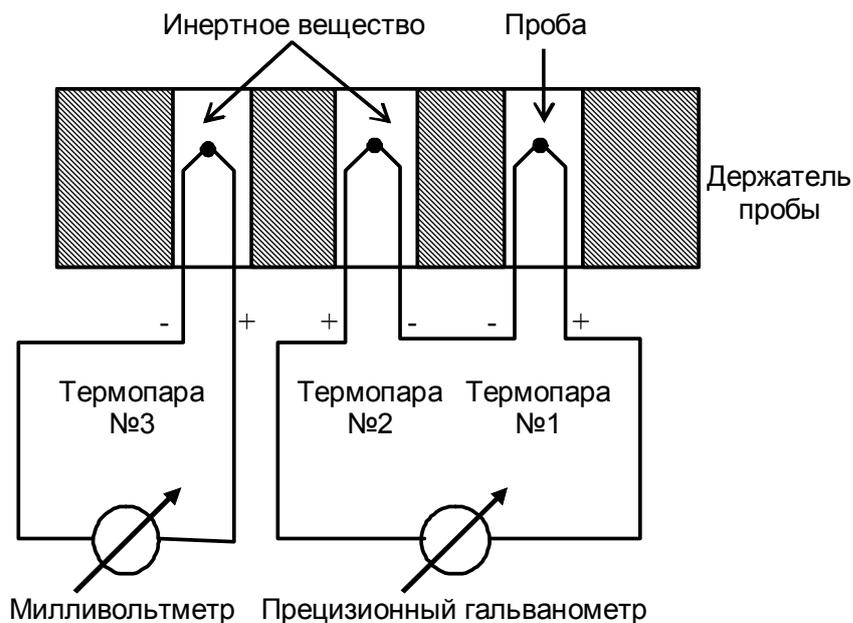


Рис. 1. Схема дифференциально-термического анализа

Держатель пробы нагревается с помощью регулируемой электрической печи. В данной схеме, при равномерном увеличении температуры держателя, температура пробы и инертного

вещества равномерно повышается до тех пор, пока в исследуемом веществе не начнется химическая реакция или другое превращение с тепловым эффектом. С этого момента, в зависимости от того, является ли реакция экзотермической или эндотермической, начинается, соответственно, повышение или снижение температуры пробы. Таким образом, разность потенциалов между полюсами первой термопары останется неизменной или же начнет повышаться быстрыми темпами. Поскольку эта разность не будет компенсироваться равномерно увеличивающимся напряжением второй термопары, гальванометр дает показания, по знаку и величине соответствующие разности температур.

Если показания гальванометра снимают в зависимости от температуры, наблюдаемой по милливольтметру (например, через каждые 5 или 10 К), и полученные таким способом данные изображают графически, то получают кривые, подобные графику, представленному на рис. 2. По оси ординат отложена разность температур (пропорциональная отклонению гальванометра), наблюдаемая между пробой и инертным веществом. По оси абсцисс отложено время, которое пропорционально температуре в печи в том случае, если температура последней увеличивалась равномерно во времени. Прямая горизонтальная часть кривой и ее дополнительный, отмеченный пунктирной линией участок, являются основной линией, которая была бы получена, если бы в веществе не произошло никакого термического превращения. Кривые ДТА условно строят так, что эндотермический максимум откладывают от основной линии вниз, а экзотермический максимум – вверх. Минимумом кривой считается наиболее приближенная к основной линии точка между двумя эндотермическими или экзотермическими процессами, плотно сопровождающими или перекрывающимися друг друга. В том случае, если реакции существенно перекрываются, возможно, что на кривой минимум не проявится, а появится точка перегиба. Термические превращения характеризуют как пиковыми температурными значениями (точка *b* на рис. 2), иными словами, температурой, при которой скорость процесса достигает максимального значения, так и температурами начала (точка *a*) и конца термического (точка *c*) процесса.

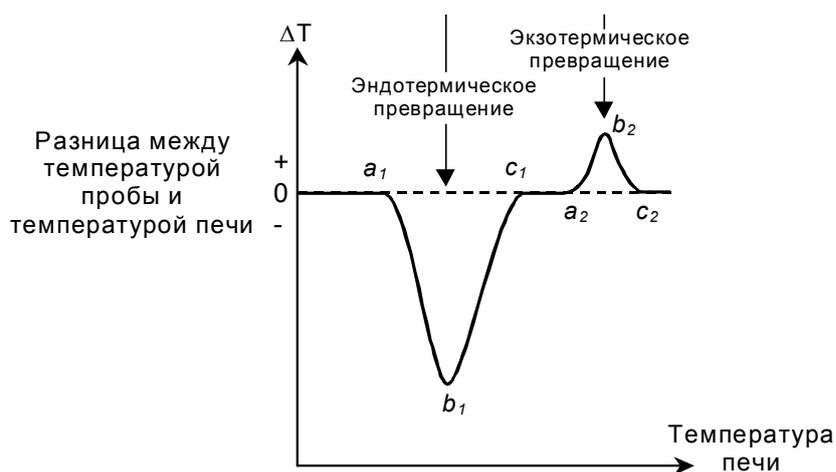


Рис. 2. ДТА-термограмма

Кривые ДТА на практике регистрируются автоматически. Разностный сигнал с термопар подается на регистрирующее устройство, фиксирующее его величину через определенный временной интервал. Градуировка термограммы производится обычно по температурной кривой, измеренной в инертном материале и зафиксированной на том же регистраторе. Данный классический вариант ДТА наряду с другими, более современными, широко применяется и сегодня, хотя правильность принципа измерения не вполне корректна. Отметим, что пиковые значения температуры, измеряемые аппаратом данного типа, представляют собой не действительную температуру превращения, а только температуру инертного вещества в тот момент, когда скорость превращения в пробе достигает максимума. Идея измерения температуры в самом исследуемом материале долгое время оставалась нереализованной.

С самого начала применения метода стремились использовать кривые ДТА для определения количественных соотношений. Основанием количественной оценки в настоящее время является площадь, ограниченная кривыми и основной линией. Такой метод количественной оценки является правильным, но весьма неточным и затруднительным. На практике оказывается, что количественная оценка кривых ДТА этим методом может производиться лишь с точностью, не превышающей 5...10%. Повысить точность количественного определения теплового эффекта можно увеличив точность определения разности температур между пробой и инертным веществом. На практике это достигается заменой термопар №1 и №2 (рис. 1) на блоки термопар, которые увеличивают сигнал на регистрирующем разность температур приборе и тем самым повышают точность ее определения. Развитие метода ДТА в направлении повышения точности количественного определения тепловых эффектов привело к созданию нового метода исследования – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Термогравиметрия

Наряду с методом дифференциально-термического анализа активно развивается и вторая ветвь термического анализа – метод термогравиметрии. Термогравиметрия – это метод исследования, заключающийся в измерении изменения массы образцов при нагревании. В современном варианте метода измерения проводятся с помощью термовесов, непрерывно регистрирующих изменение массы пробы. Принцип работы термовесов заключается в следующем. Пробу помещают в тигель (рис. 3), опирающийся на коромысло весов. Затем тигель нагревают в электрической печи так, чтобы его температура равномерно повышалась. Температура печи измеряется с помощью находящейся в ней термопары, к концам которой подключен милливольтметр, и время от времени (например, каждые 5...10 К) масса образца

фиксируется.

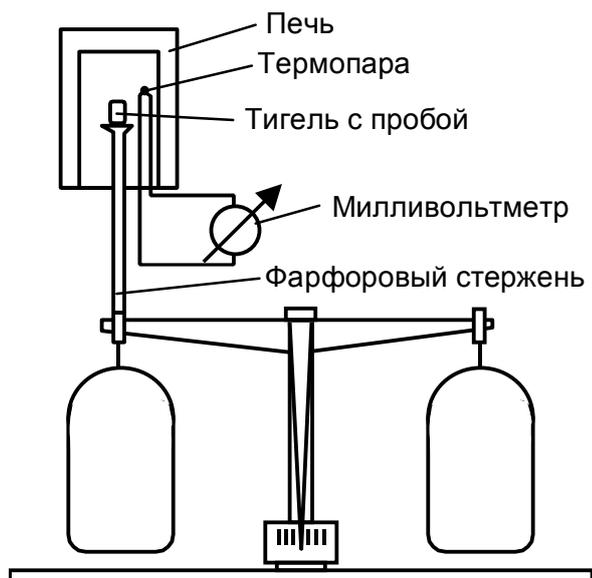


Рис. 3. Термовесы

Графически результаты измерения дают термогравиметрическую кривую (рис. 4). Если изменение массы регистрируется автоматически, кривая ТГ строится в зависимости не от температуры, а от времени, однако такая замена (ось абсцисс) обратима, если одновременно фиксируется и зависимость температуры в печи от времени. Наиболее проста замена переменной на оси абсцисс в том случае, когда повышение температуры в печи во времени происходит равномерно.

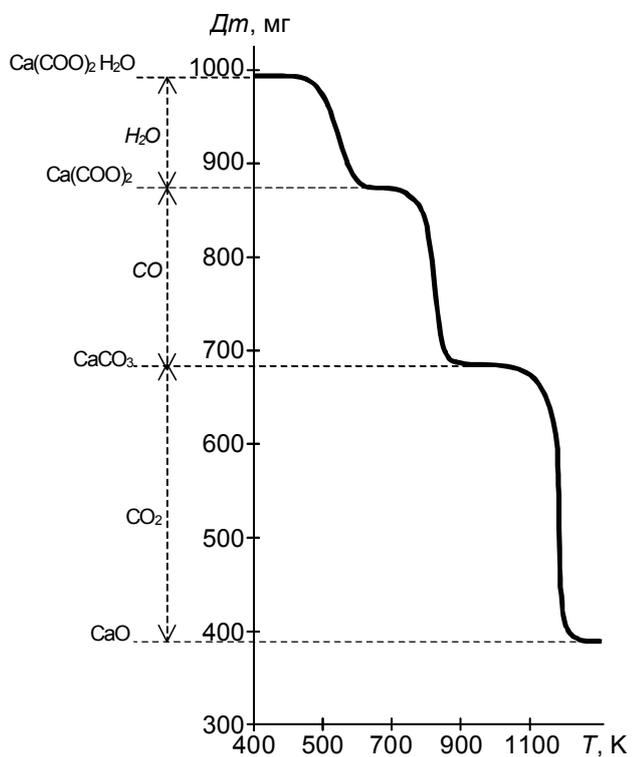


Рис. 4. Термогравиметрическая кривая

На основе кривой ТГ можно судить, каким образом изменялась при нагревании масса пробы, например, при каких температурах и на сколько миллиграммов менялась масса пробы осадка ацетата кальция, а следовательно, при каких температурах происходили химические превращения $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{COO})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$. Степень изменения массы определяется в зависимости от типа термовесов с точностью от 0.5 до 0.1%, поэтому на основании результатов измерения можно производить довольно точные стехиометрические расчеты.

Отметим, что конструкция термовесов постоянно модифицировалась. В частности, предложены конструкции для подавления колебаний весов, а также конструкции, позволяющие автоматически регистрировать изменение массы. Среди используемых в настоящее время есть весы, качающиеся по призмам, весы с подвешенным коромыслом, весы с тормозящей нитью, весы пружинного типа, весы, снабженные жидкостным, воздушным или электромагнитным затуханием. К сожалению, ни одному из типов нельзя отдать безусловное предпочтение.

Ряд экспериментальных трудностей было предложено устранить с помощью вакуумных термовесов. Сущность термогравиметрических испытаний в вакууме заключается в том, что выделившиеся газообразные побочные продукты немедленно удаляются из внутренней части материала, вследствие чего равновесие реакций разложения смещается в сторону разложения. Между твердой и газообразной фазами всегда устанавливается равновесие, изменяющееся в соответствии с парциальным давлением газовых продуктов. Термическое разложение в вакууме обычно происходит в узких температурных пределах и быстро, поэтому плотно следующие друг за другом реакции лучше отделяются друг от друга.

Также существует статический метод термогравиметрии, названный методом ступенчатого изотермического нагревания. Этот метод, несмотря на применение современных автоматических термовесов, подобен методу периодического нагревания и взвешивания. Температуру печи при испытании не увеличивают до тех пор, пока масса пробы не становится постоянной. Затем, незначительно увеличив температуру, опять ждут постоянства массы. Таким способом удается достичь того, что даже в случае медленных процессов устанавливается равновесие, соответствующее данной температуре, и реакции, происходящие при более низкой температуре, не смешиваются с реакциями, протекающими при более высокой. Полученные кривые дают резкие и определенные переломы, существенно облегчающие обработку. Однако применение этого метода целесообразно лишь в исключительных случаях, так как процесс измерения весьма длителен. Кроме того, при статическом способе получают термограммы, отличающиеся от результатов динамических термогравиметрических измерений. Отметим, что этот недостаток наблюдается и в случае термогравиметрических опытов в вакууме.

Точно так же - только в определенных случаях - может применяться метод, Жибо и Железо. При разработке метода использовался факт, что температуры разложения двух соединений, разлагающихся на газообразные побочные продукты тождественного качества, смещаются в сторону более высоких температур не в одинаковой степени, если в печи увеличивают концентрацию образующегося газа. Если, например, исследуется разложение двух карбонатов в атмосфере углекислого газа, то полученная этим способом термогравиметрическая кривая более селективно показывает интервалы разложения отдельных составных частей.

Отметим, что описанные в конце данного раздела методы имеют, в основном, историческое значение. В настоящее время, разработаны качественно новые подходы, представленные ниже.

Дифференциальная термогравиметрия

Де Кейзером разработан дифференциальный метод, во многом подобный методу ДТА. На обоих концах коромысла весов (рис. 5) размещены по одному тиглю для пробы.

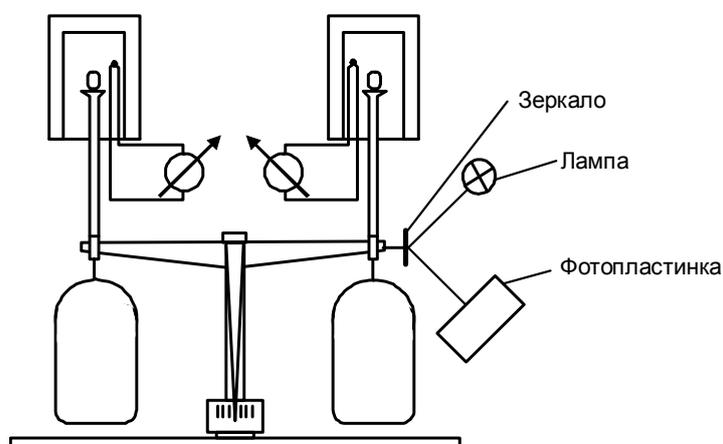


Рис. 5. Дифференциальный метод де Кейзера

На коромысле установлено зеркальце, с помощью отраженного от него светового сигнала фотографически регистрируется характерное движение весов. В оба тигля помещаются пробы, одинаковые по массе, нагреваемые при помощи двух точно регулируемых электрических печей так, чтобы температура нагрева одной отставала на 4 К от температуры другой. В результате этого тождественные реакции в пробах происходят при смещении во времени. Весы де Кейзера по сути дела обнаружили фазовый сдвиг (рис. 6). Если, например, масса пробы, находящейся в печи более высокой температуры (кривая 1), начала уменьшаться при данной температуре (точка *a*), тогда в соответствии с уменьшением массы, на весах наблюдается отклонение. После увеличения температуры на 4 К начинается разложение и во втором тигле (точка *a* на кривой 2).

Равновесное положение весов определялось результирующей двух моментов вращения

противоположного направления – непрерывно изменяющейся величиной. Таким образом, вначале по мере ускорения разложения увеличивалось и отклонение весов (кривая 5). Однако с момента понижения скорости разложения пробы более высокой температуры отклонение весов становилось меньше (рис. 6). Поскольку в пробе еще до окончания разложения началась и вторая реакция разложения, весы возвращались в исходное равновесное положение e'' после отклонения сначала в увеличивающуюся $c''-d''$, а затем в уменьшающуюся $d''-e''$ стороны.

В области инструментальной аналитики конструкторы стремились улучшить возможность оценки основной кривой исследуемого изменения двумя путями: разработкой **дифференциальных методов** (дифференциальный термоанализ, дифференциальная полярография и т. д.), и разработкой **деривативных методов** (деривативная полярография). Заслугой де Кейзера является то, что разработанный им дифференциальный метод привел к мысли о возможности применения вычислительных методов в области термогравиметрии.

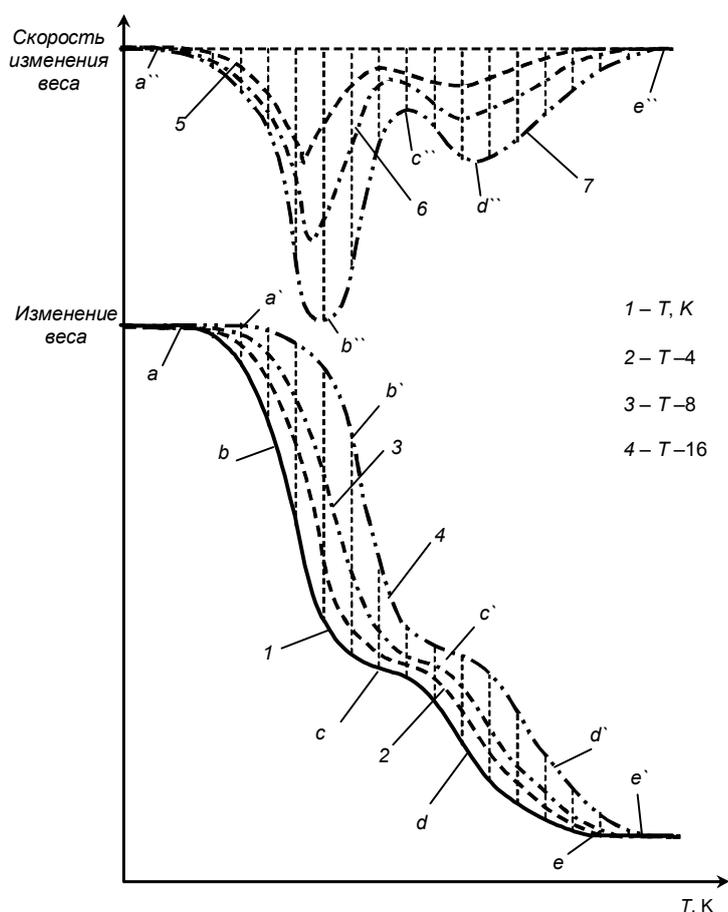


Рис. 6. Результаты исследований методом де Кейзера

С точки зрения математики, отраженный от зеркальца весов световой сигнал записал на

фотопленке примитивную разность зависимостей изменения веса, отстоящих друг от друга на температурный интервал в 4 К. Полученная кривая, несомненно, аналогична зависимости производной, но не тождественна ей, как можно судить об этом на основании рис. 6. Здесь изображены кривые изменения массы (кривые 1 и 2), относящиеся к температурным значениям T и $T-4$, а также их разность (кривая 5). Кроме того, на рисунке представлены также кривые, которые могли бы получиться при разности температур двух печей не 4 К, а 8 К (кривые 3 и 6) или же 16 К (кривые 4 и 7). Как следует из анализа данных, проиллюстрированных рис. 6, ход "разностной" кривой зависит от величины смещения температур в печах (кривые 5, 6 и 7).

Это означает, что разница температур в 4 К между печами должна все время точно соблюдаться. Кроме того, при заполнении тиглей необходимо следить, чтобы оба материала были уплотнены в одинаковой мере для соблюдения неизменности смещения фаз между процессами разложения обоих образцов, и, как следствие, отсутствия перекрытия или перекрещивания процессов разложения. В предложенном методе неблагоприятным моментом является то, что аппаратом записывается только "разностная" кривая, а соответствующая ей кривая ТГ должна определяться отдельным испытанием.

Деривативная термогравиметрия

Сложности оценки термогравиметрических кривых заставили Ф. Паулика, И. Паулика и Л. Эрдеи в 1954 г. приступить к разработке метода деривативной термогравиметрии (ДТГ). Ученые исходили не из принципа дифференциального разрешения вопроса, а из принципа вычислительных методов измерения. Вначале они попытались выполнить графическое дифференцирование кривой ТГ. Были установлены значения изменения массы между отдельными, по возможности наиболее густо расположенными и разбитыми на строго равномерные промежутки времени точками кривой ТГ. Полученные таким образом значения изменения массы откладывались на новом графике параллельно ординате системы в соответствующих точках времени, отмеренных по абсциссе, а построенные указанным способом точки соединялись линией.

Графическое дифференцирование, однако, оказалось при том уровне развития ЭВМ исключительно затруднительным и неточным. Поэтому для инструментального определения производной кривой ТГ изобретатели сконструировали установку, работающую на принципе индукции (рис. 7).

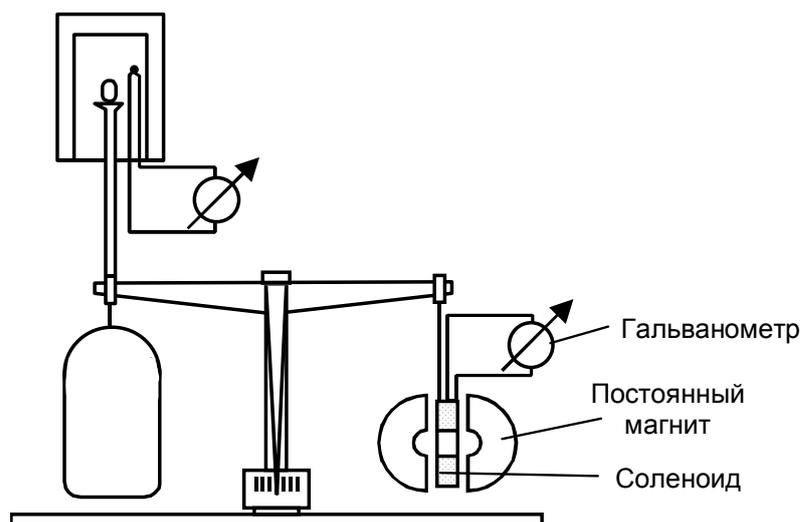


Рис. 7. Деривативная установка Паулика, Паулика и Эрдеи

С коромысла термовесов одна чашка была удалена и вместо нее подвешена катушка с большим числом витков, которая помещалась в гомогенное поле двух подковообразных постоянных магнитов и подключалась к клеммам гальванометра высокой чувствительности.

Очевидно, что посредством указанного простого устройства можно точно определить наряду с кривой ТГ и ее производную (скорость отклонения весов). Если весы вышли из состояния равновесия, то вместе с ними движется и катушка, витки которой пересекаются силовыми линиями магнита. Как следствие, в катушке возникает ток, сила которого пропорциональна скорости движения. Изменения силы индуцированного тока фиксируются отклонением гальванометра.

Испытания этой конструкции были выполнены таким образом, что при повышении температуры, наблюдаемой посредством милливольтметра, подключенного к полюсам расположенной в зоне печи термопары, через каждые 5...10 К по шкале весов отсчитывались изменение массы пробы и одновременно отклонение гальванометра. Результаты измерения представлены на рис. 8.

Проведенные испытания показали, что истолкование основной кривой значительно облегчается одновременной записью деривативной термогравиметрической кривой (ДТГ). Анализ последней дает более полную и правильную картину происходящих в пробе термических превращений. Следующие почти непрерывно друг за другом процессы на кривой термогравиметрии смешиваются, на деривативной же кривой они четко разделены.

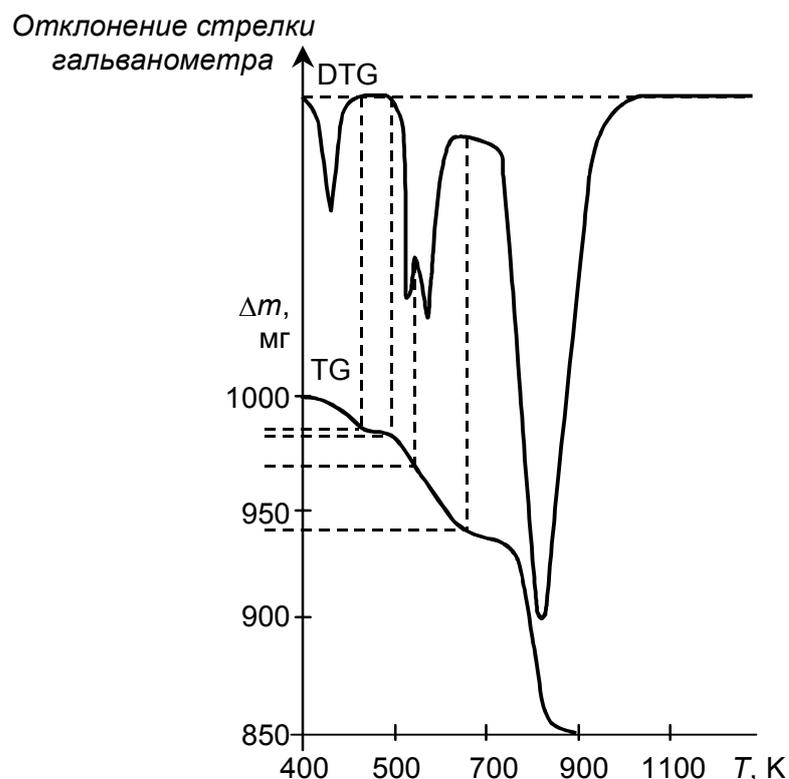


Рис. 8. Результаты проведенных на деривативной установке исследований

Дериватография

При помощи метода ДТА легко установить направление и величину изменения энтальпии, связанной с химическими реакциями и другими процессами, происходящими в исследуемом веществе под влиянием тепла. С другой стороны, посредством метода ТГ можно с высокой степенью точности определить характер и величину изменения массы пробы с ростом температуры. На основании кривой ТГ можно также производить стехиометрические расчеты или вычисления процентного содержания. Исходя из перечисленных возможностей упомянутых методов возникла идея их одновременного использования для изучения превращений в веществе, происходящих под действием повышенных температур. Аппарат, в котором были совмещены различные варианты термического метода анализа – ДТА, ТГ, ДТГ, получил название дериватографа.

Несмотря на кажущуюся очевидность идеи совмещения методов дифференциально-термического анализа и термогравиметрии они в течение десятилетий применялись порознь. Это неслучайно. Сопоставление кривых ТГ и ДТА, означающих изменение массы и энтальпии, в силу разных причин, было весьма затруднительно. Паулик, Паулик и Эрдеи столкнулись с этим при проведении одновременно с термогравиметрическим испытанием дифференциально-термического анализа различных аналитических осадков.

Характер и ход обеих кривых существенно отличаются друг от друга, как это следует, например из анализа термограммы боксита месторождения "Нежа" (рис. 9 – пунктирные линии изображают кривые, полученные по отдельности аппаратами ДТА и ТГ, а непрерывные – кривые, полученные дериватографом). С математической точки зрения, кривая ТГ, выражая зависимость изменения массы от температуры, является интегральной кривой, а кривая ДТА, означающая зависимость частного дифференциала изменения энтальпии от температуры, является производной от интегральной зависимости изменения энтальпии с ростом температуры. Используя метод ДТГ, удалось ликвидировать связанные с этим трудности: производная кривая изменения массы (кривая ДТГ) во многом сходна с кривой производной изменения энтальпии (кривая ДТА) вследствие математического сродства обеих зависимостей, и, таким образом, их сопоставление уже не встречает затруднений (см. рис. 9).

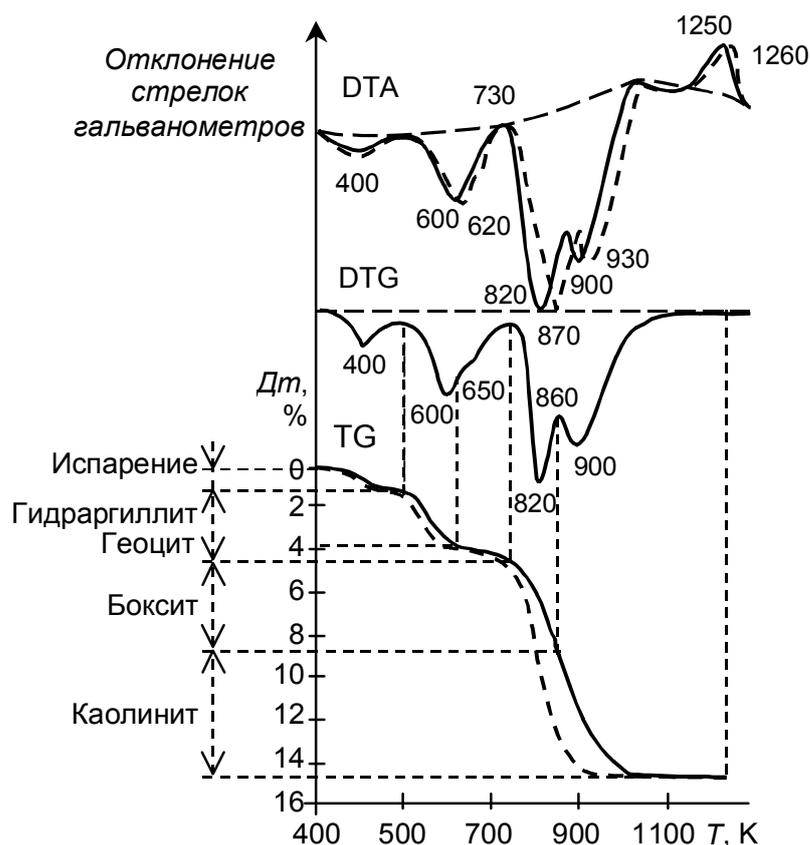


Рис. 9. Сопоставление результатов разрозненных и совмещенных исследований

Совместному применению методов ДТГ и ТГ препятствовало и то обстоятельство, что характеристические температурные значения отдельных превращений, фиксируемые при помощи дифференциально-термоаналитического аппарата, обычно на 50...100 К выше значений, полученных посредством термовесов. Причина этого явления заключается в том, что при деривативных определениях температура измеряется в инертном материале или в пробе, в то время как в методе ТГ температура измеряется во внутренней зоне печи. Кривая, построенная в

зависимости от изменений температуры печи, несомненно, должна значительно отличаться от кривой, полученной измерением температуры в инертном материале или пробе, обладающих в общем случае низкими значениями теплопроводности.

Еще более значительную ошибку измерения температуры вызывает явление, заключающееся в том, что в результате различия опытных условий равновесия реакций термического разложения при использовании указанных двух методов смещены по фазе одно относительно другого (см. рис. 9). Дело в том, что в случае испытаний методом ДТА пробой заполняется с уплотнением узкий глубокий тигель. Газообразные побочные продукты, выделившиеся при реакциях разложения, вытесняют воздух из уплотненного материала. Парциальное давление этих побочных продуктов может сравняться с атмосферным, вследствие чего, естественно, задерживается реакция разложения. С другой стороны, при измерениях ТГ проба находится в неглубоком тигле в рыхлом состоянии, что противодействует образованию атмосферы из побочных газообразных продуктов, и реакция разложения протекает без задержек. Таким образом, измерения, проведенные порознь обоими методами, несовместимы друг с другом.

Как следует из приведенного анализа, сопоставление соответствующих точек кривых ДТА и ТГ, полученных в самостоятельных аппаратах, или же восстановление действительного хода термических превращений на основании обеих кривых встречают исключительно большие затруднения. Именно этим объясняется причина крайне редкого числа случаев совместного использования обоих классических методов испытания. Решить перечисленные проблемы стало возможным только после создания единого аппарата, в котором были объединены методы ДТА, ТГ, ДТГ.

Принцип работы и устройство дериватографа

В связи с тем, что одновременное измерение изменений массы и энтальпии обещало большие преимущества, были начаты работы по созданию такого прибора. В 1955 г. Паулик, Паулик и Эрдеи предложили конструкцию аппарата для сложного термического анализа, посредством которого внутри одной пробы измерялась температура, и, одновременно, измерялись изменение массы, скорость изменения массы и изменение энтальпии исследуемого вещества. Позднее в аппарат была добавлена возможность проведения квазиизотермических и квазиизобарных ТГ исследований до температур 1300 К. Схематическое устройство нового аппарата, названного создателями дериватографом, приведено на рис. 10.

Установка работает автоматически. Кривые, характеризующие наблюдаемые изменения (кривые ДТГ, ТГ, ДТА), записываются универсальным микровольтовым регистратором. Сигнал ТГ, соответствующий изменению массы образца, вырабатывается дифференциальным трансформатором, прикрепленным ко второму коромыслу весов (рис. 10).

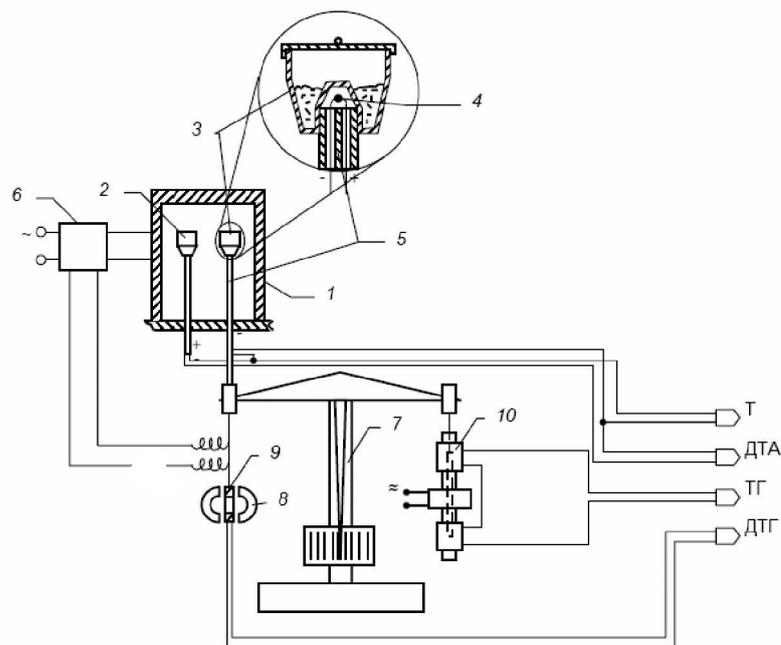


Рис. 10. Принципиальная схема дериватографа: 1 – печь; 2 – держатель для инертного вещества; 3 – держатель пробы; 4 – термопара; 5 – керамическая трубка; 6 – регулятор нагрева; 7 – весы; 8 – магнит; 9 – катушка; 10 – дифференциальный трансформатор преобразования ТГ

Скорость изменения массы измеряется в аппарате с помощью катушки с высоким числом витков, подвешенной к коромыслу весов и движущейся в гомогенном поле постоянного магнита. Силовое поле магнита наводит в движущейся катушке ток, сила которого пропорциональна отклонению коромысла весов. Фиксация напряжения на клеммах катушки и дает кривую деривативной термогравиметрии (ДТГ).

Измерение тепловых эффектов, происходящих в пробе вещества при химических и физических превращениях, производится так же, как и в классической установке для дифференциально-термического анализа. Устройство тигля, содержащего пробу, изображено на рис. 10. Дно его имеет впадину, для того, чтобы спайная точка термопары, вдетая в двойное отверстие фарфорового стержня держателя тигля, могла расположиться внутри образца. Если эта термопара включена навстречу второй, расположенной в центре тигля, наполненного инертным веществом, то измерение напряжения на свободных концах термопар дает возможность построить кривую ДТА.

В ранних моделях сигналы, поступающие от измерительной системы дериватографа, регистрировались с помощью различных самописцев на бумаге, перемещающейся с постоянной скоростью.

Перечисленные кривые по самому способу их фиксации являются функциями времени. Целью испытаний, однако, является выяснение значений температуры, при которых происходят наблюдаемые превращения. Поэтому прибор устроен с таким расчетом, чтобы фиксировались и изменения температуры образца, для чего с зажимов термопары, протянутой внутри пробы, снимается сигнал, именуемый температурной кривой (Т).

Пример кривых ДТА, ДТГ, ТГ, снимаемых с помощью дериватографа, приведен на рис. 9.

Квазиизотермический режим работы дериватографа создается при помощи регулятора нагрева, подключенного к катушке термовесов (см. рис. 10). Таким образом, нагревом управляет сигнал ДТГ. Этот режим работы обеспечивает гораздо большую селективность метода. Кроме того, вид кривых при таком режиме работы дериватографа практически не зависит от условий исследования (в случае использования изобарного тигля). Квазиизотермический режим обеспечивается следующей последовательностью операций: 1) быстрое повышение температуры пробы до начала изменения массы; 2) крайне медленное увеличение температуры (с постоянной скоростью) до окончания превращения, происходящего с изменением массы пробы. Операции 1) и 2) повторяются до тех пор, пока температура в печи не достигнет максимального значения. Преимущества такого подхода проиллюстрированы на рис. 11.

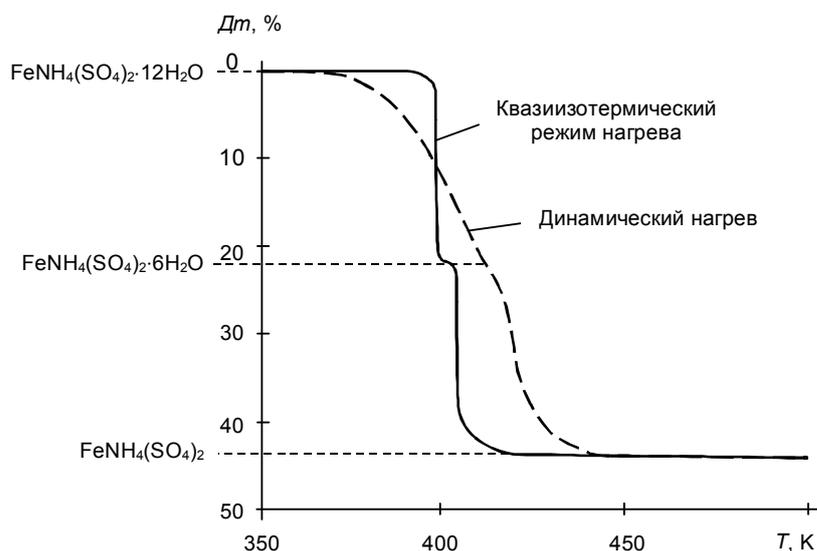


Рис. 11. Сопоставление результатов ТГ (штриховая линия) и квазиизотермического (сплошная кривая) исследований

Использование квазиизотермического режима работы позволяет определить порядок следования процессов, связанных с изменением массы вещества, и судить о кинетике и механизме этих процессов, что затруднительно сделать в случае неизотермического (равномерного) нагрева образца.

Список рекомендуемой литературы к методическому пособию «Термический анализ - вводное руководство к лабораторным и практическим работам».

Основная литература

Уэндлан У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.

Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987.

Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М.: Высшая школа, 1980.

Дополнительная литература

Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1967;
Ч.3. 1969.

Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976.

Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара. 1996.

M. Hillert. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations. Cambridge Univ. Press, 1998.