

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

В.Ф. Кострюков, И.Я. Миттова

**ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.  
МЕХАНОХИМИЯ**

*Учебное пособие*

Воронеж  
Издательский дом ВГУ  
2018

Синтез новых функциональных материалов в процессах, использующих современные методы активации, невозможен без термодинамической оценки возможности протекания химической реакции по тому или иному маршруту при заданных внешних условиях. Опираясь на термодинамический подход, можно ответить на важнейшие для материаловедения вопросы: При каких условиях – температуре, давлении, начальных количествах исходных веществ – следует синтезировать требуемое вещество? Каковы будут энергетические затраты на получение необходимого материала? Будет ли устойчив какой-либо материал (вещество) при эксплуатации в требуемых условиях: температуре, давлении, химическом составе окружающей среды? Изменением каких термодинамических и кинетических параметров может быть осуществлена активация? Каковы способы воздействия на эти параметры и как произвести их целенаправленный выбор для решения конкретных задач материаловедения? Не менее важную роль играет и рассмотрение фазовых равновесий с участием твердофазных материалов, которое невозможно представить без рассмотрения диаграмм состояния типа «жидкость – твердое» и «твердое – твердое».

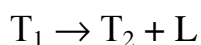
### **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

Среди физических и химических теорий термодинамика занимает особое место. Исключительное положение классической термодинамики связано с тем, что она базируется не на постулатах или допущениях, пусть крайне правдоподобных и остроумных, а на экспериментально обнаруженных объективных законах, нашедших выражение в основных началах термодинамики. Первое начало выражает идею сохранения энергии, а второе указывает направление самопроизвольного протекания процесса.

Термодинамические соотношения связывают свойства любой равновесной системы, каждое из которых может быть измерено

Поскольку в этой реакции  $\Delta S > 0$ , то термодинамические условия ее протекания определяются знаком  $\Delta H$ .

2. *Перитектические реакции* (или реакции с участием жидкости)



Поскольку  $S_{\text{ж}} > S_{\text{к}}$ , то  $\Delta S > 0$ , а также  $\Delta H > 0$  – это реакция разложения, подобное сочетание изменений энтальпии и энтропии приводит к тому, что перитектическая реакция протекает при  $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$ . Следует отметить, что по сравнению с реакциями, идущими с выделением газа, в перитектических реакциях  $\Delta S$  может быть невелико, поэтому в случае значительной величины  $\Delta H$  для протекания реакции может потребоваться очень высокая температура.

3. Твердофазные реакции.

а) Реакции образования  $T_1 + T_2 \rightarrow T_3$

Энтропии кристаллических твердых тел малы по своей абсолютной величине, и по этой причине в первом приближении можно считать для указанного класса реакций  $\Delta S \approx 0$  (приближение Келли-Кубашевского). Отсюда следует пренебрежимо малая роль энтропийного фактора в чисто твердофазной реакции и, напротив, значимость энтальпии.

При таком подходе твердофазные реакции подчиняются *принципу Бертелло*, согласно которому необратимо протекают лишь экзотермические реакции. Используя циклы Борна-Габера для реагентов и продуктов, можно показать, что для твердофазных реакций, и в частности для вышеприведенной, тепловой эффект реакции выражается через энергии кристаллических решеток участвующих соединений, т.е. реакции протекают в направлении образования соединений с более прочной решеткой.

На практике встречаются случаи, когда энтропия одного из реагентов или продукта заметно отличается от таковой для остальных участников реакции. Как правило, это связано с беспорядком в одной из подрешеток

кристалла вследствие дефектообразования или образования твердого раствора. В таких случаях энтропийный фактор может играть значительную роль.

б) Реакции обмена (твердофазного метатезиса) типа  $AX + BY \rightarrow AY + BX$ .

Как и в случае реакций образования, данный процесс в предположении преимущественно ионного характера химической связи его участников протекает в сторону образования соединений с наибольшими значениями энергий кристаллических решеток. С точки зрения теорий кислот и оснований речь может идти о вытеснении одной кислоты (основания) другой. Однако взаимной растворимости твердых фаз, термодинамически неизбежной в любой системе при высоких температурах, состоянию равновесия отвечает не механическая смесь фаз в стандартных состояниях, а смесь твердых растворов. При таком взгляде реакция метатезиса трактуется как химическое равновесие, небольшой сдвиг которого в сторону продуктов происходит за счет возрастающей при взаимной растворимости роли энтропийного фактора.

Для решения подобных задач широко используется понятие химического потенциала  $i$ -го компонента –  $\mu_i$  так что изменение свободной энергии, выраженное через химические потенциалы компонентов, составляет

$$\Delta G = \sum_{j(\text{продукты})} \nu_j \mu_j - \sum_{i(\text{реагенты})} \nu_i \mu_i$$

Каждый реальный индивид, участвующий в химическом равновесии, следует рассматривать как твердый раствор с определенной кристаллической структурой – *фазу*, содержащую помимо основного компонента, обозначенного в уравнении химической реакции, также и другие участвующие в реакции вещества. Ситуацию можно представить себе таким образом, что каждое записанное в уравнении реакции вещество «разбавлено» другими участниками реакции, т.е. его мольная доля в данной фазе меньше 1.

По этой причине в выражении для свободной энергии отсутствуют

указания на стандартные условия. Выразим химический потенциал в форме, похожей на химический потенциал компонента идеального раствора:

$$\mu_i = \mu_i^0 - RT \ln a_i$$

где  $\mu_i^0$  – химический потенциал в стандартном состоянии,  $a_i$  – активность данного компонента в фазе. Активность можно выразить через мольную долю как  $a_i = \gamma_i N_i$ ; коэффициент активности  $\gamma_i$  описывает степень отклонения состояния данного компонента в фазе от состояния идеального раствора вследствие взаимодействия с другими компонентами, составляющими фазу. Содержательный смысл химического потенциала становится понятным при определении его как *мольной* (в расчете на один моль данного вещества) *парциальной* (при условии, когда мольные доли остальных компонентов, температура и давление постоянны) *энергии Гиббса* данной фазы –  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{j,p,T}$ .

Химический потенциал показывает, таким образом, насколько хуже «химическое действие» данного вещества, разбавленного другими компонентами в составе определенной фазы, по сравнению со случаем, когда фаза составлена целиком из данного вещества.

Химическое равновесие определяется условием  $\Delta G = 0$ , отсюда с учетом получим выражение, позволяющее определять равновесный состав фаз:

$$\sum_{j(\text{продукты})} \nu_j \mu_j^0 - \sum_{i(\text{реагенты})} \nu_i \mu_i^0 = \Delta G^0 = -RT \ln \frac{\prod_{j(\text{продукты})} a_j^{\nu_j}}{\prod_{i(\text{реагенты})} a_i^{\nu_i}}$$

## ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

*Фазой* называется совокупность всех гомогенных частей гетерогенной системы, отделенная от других частей системы четкими поверхностями раздела (межфазными границами). Важным атрибутом фазы как гомогенной части гетерогенной системы является возможность механически отделить ее от других

фаз. Например, насыщенный раствор хлорида натрия с кристаллами NaCl в осадке и водяным паром над раствором – это система, состоящая из трех фаз: жидкого раствора, твердой соли и газообразной воды. Фазы имеют различный химический состав и физические свойства и могут быть разделены чисто механическими операциями: раствор можно отфильтровать от осадка, а пар собрать в любом свободном объеме системы. Химический состав и свойства остаются *постоянными* внутри объема, занимаемого фазой. При переходе через межфазную границу состав и свойства меняются *скачком*. Поскольку газы полностью смешиваются друг с другом, в системе может быть *только одна газовая фаза*, но много твердых и жидких несмешивающихся фаз.

*Компонентами* называются вещества, комбинируя которые можно получить химический состав всех фаз. Для каждой конкретной системы существует множество вариантов выбора компонентов. Традиционно стараются использовать такие наборы, которые содержат минимальное число компонентов. Таким образом, важной характеристикой системы является *число компонентов (K)* — наименьшее число независимо изменяющихся веществ, с помощью которых можно описать состав каждой фазы в системе в отдельности. Число компонентов меньше числа веществ, образующих систему, потому что при фазовом равновесии мольные доли компонентов в различных фазах связаны определенными соотношениями. Существуют два типа уравнений связи:

- а) уравнения химического равновесия;
- б) дополнительные условия, которые связывают мольные доли веществ или состав фаз.

Каждая химическая реакция, каждое дополнительное условие уменьшают число независимых компонентов на 1. Таким образом, число компонентов  $K$  в наиболее общем виде выражается формулой:

$$K = s - n - m$$

где  $s$  — число веществ,  $n$  — число независимых химических реакций,  $m$  — число соотношений между концентрациями веществ или составами фаз.

Опишем другой метод определения числа независимых компонентов. Пусть имеется система из нескольких фаз в равновесии, и пусть химическим анализом определен состав каждой фазы. Если все фазы имеют одинаковый состав, то система состоит только из одного компонента. Если две фазы должны быть соединены друг с другом, чтобы получить состав третьей фазы, то имеется система из двух компонентов; если необходимы три фазы, чтобы дать состав четвертой, — то в системе три компонента и т.д. Еще раз подчеркнем, что выбор компонентов зачастую *произволен*, но число компонентов  $K$  — величина *фиксированная*, она является важной характеристикой системы при данных условиях.

Термодинамическое описание  $K$ -компонентной системы предполагает указание температуры, давления, состава фаз. Для указания состава фазы необходимо привести значения мольных долей компонентов в данной фазе, всего  $(K-1)$  значений (по определению мольных долей  $\sum_{i=1}^K N_i = 1$ ). Таким образом, имеем  $(K-1) \cdot \Phi + 2$  переменных для описания системы. При фазовом равновесии составы сосуществующих фаз связаны определенными соотношениями, поэтому число переменных меньше указанного. *Числом степеней свободы  $S$*  называется наименьшее число независимых переменных, которые необходимо задать, чтобы полностью описать состояние системы при равновесии. Наряду с числом компонентов  $K$  и числом фаз  $\Phi$  число степеней свободы  $S$  (или вариантность) является важной характеристикой гетерогенной системы, в которой установилось фазовое равновесие. Оно показывает, значения скольких переменных можно изменять *независимо*, не нарушая *фазового состава* системы.

Покажем, что в  $i$ -компонентной системе, где в равновесии находится  $\Phi$  фаз, число степеней свободы  $S$  однозначно определено. Это утверждение,