

Термодинамические основы неорганического синтеза

доцент, кхн Морозов Игорь Викторович

План лекций

1. Термодинамические и кинетические задачи оптимизации синтеза. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем.
2. Р-Т-х фазовые диаграммы двухкомпонентных систем. Построение проекций и сечений
3. Р-сечения фазовых диаграмм двухкомпонентных систем.

Контрольная работа №1

4. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем. Изотермические сечения, политермические разрезы
5. Применение фазовых диаграмм для оптимизации синтеза из растворов
6. Применение фазовых диаграмм для оптимизации синтеза из расплавов и проведения твердофазных реакций.
7. Синтез из газовой фазы. Твердофазный синтез. Триангуляция.

Контрольная работа №2.

Процесс синтеза

Состояние I $\rightarrow$ Состояние II

$P_1, T_1,$

χ_i^j и Φ_i

$P_2, T_2,$

χ_i^k и Φ_k

В результате изменения параметров процесса (P, T , мольной доли i -х компонентов χ_i^j в фазах Φ_i) образуются продукты реакции (состояние II)

Оптимизация условий проведения синтеза –

выбор (подбор) начальных и конечных условий:

- 1) для реализации нужного направления процесса;
- 2) для получения максимального выхода продукта;
- 3) для достижения максимальной скорости процесса;
- 4) для получения твердого продукта в определенном состоянии:
аморфный продукт, тонкодисперсный кристаллический порошок,
монокристаллы, наночастицы и др.

Общие пути решения задач

Задача 1

(Подбор параметров состояний I и II для реализации нужного направления)

Расчет характеристической функции $\Delta_r G_T^0$ (для процессов при $p, T = \text{const}$):

$\Delta_r G_T^0 < 0 \Rightarrow$ процесс протекает самопроизвольно

Задача 2

(Подбор параметров состояний I и II, обеспечивающих максимальный выход)

Расчет равновесия состояния между начальным и конечным состоянием:

Минимизация функции $\sum n_i^j G_i^j(p, T, \chi_1^j, \dots, \chi_m^j) = \min$

n_i^j — количество молей i -го компонента в фазе j

χ_i^j — мольная доля i -го компонента в фазе j

G_i^j — молярная энергия Гиббса i -го компонента в фазе j

Однофазная система - модель химических реакций, константы равновесия

Гетерофазная система - термодинамика гетерогенных равновесий

(аналитическое описание, графическое описание - фазовые диаграммы)

Общие пути решения задач

Задача 3

(Подбор условий, обеспечивающих максимальную скорость процесса)

Однофазная система - молекулярная кинетика

Гетерофазная система - макрокинетика (молекулярные процессы на границах фаз + массо- и теплоперенос)

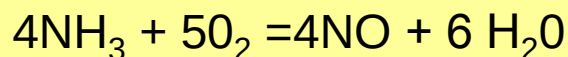
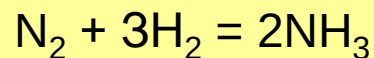
Задача 4

(Подбор условий, обеспечивающих получение твердого продукта в определенном состоянии : аморфный продукт, тонкодисперсный кристаллический порошок, монокристаллы, наночастицы и пр.)

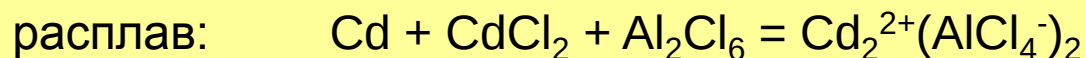
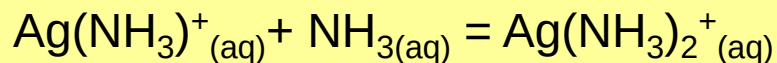
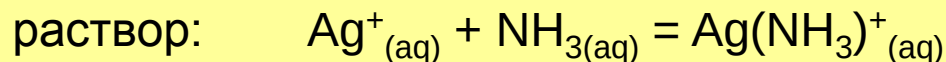
Только для гетерофазных систем - макрокинетика + кинетика зародышеобразования: качественное решение, регулировка пересыщения

Синтез в однофазной среде

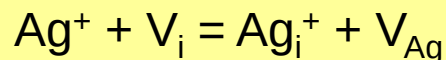
Газовая



Жидкая

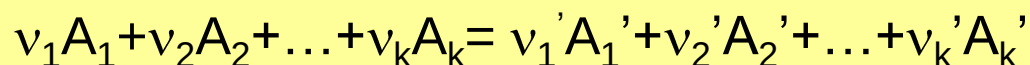


Кристаллическая



Задачи 1 и 2

Возможность использования для термодинамического описания модели химических реакций (стехиометрия, баланс массы) для реакций в любой однофазной среде:



$$\Delta_r G_T^0 = \sum \nu_k' \Delta_f G_T^0 - \sum \nu_k \Delta_f G_T^0 = -RT \ln K_p$$

Термодинамическое описание равновесий в разных фазах

Газовая - идеальные системы $a_i = p_i = c_i$
 $K_a = K_p$ фугитивность $f_i = \gamma_i p_i$
- слабое влияние инертного газа-растворителя
- простота расчетных оценок термодинамических свойств

Жидкая

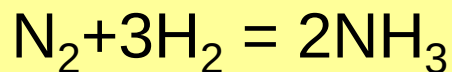
- необходимость знания термодинамических свойств для ионов, сольватов, ассоциатов
- использование стандартных электродных потенциалов для расчета $\Delta_r G_T^\circ = - nFE^\circ$
- сильное влияние природы растворителя
- большая зависимость от концентрации раствора и pH
- значительные отклонения от идеальности:

$$a_i = \gamma_i c_i, \quad \gamma = 1 \text{ только для очень разбавленных растворов} \\ (c < 10^{-3} - 10^{-2} \text{ моль/л})$$

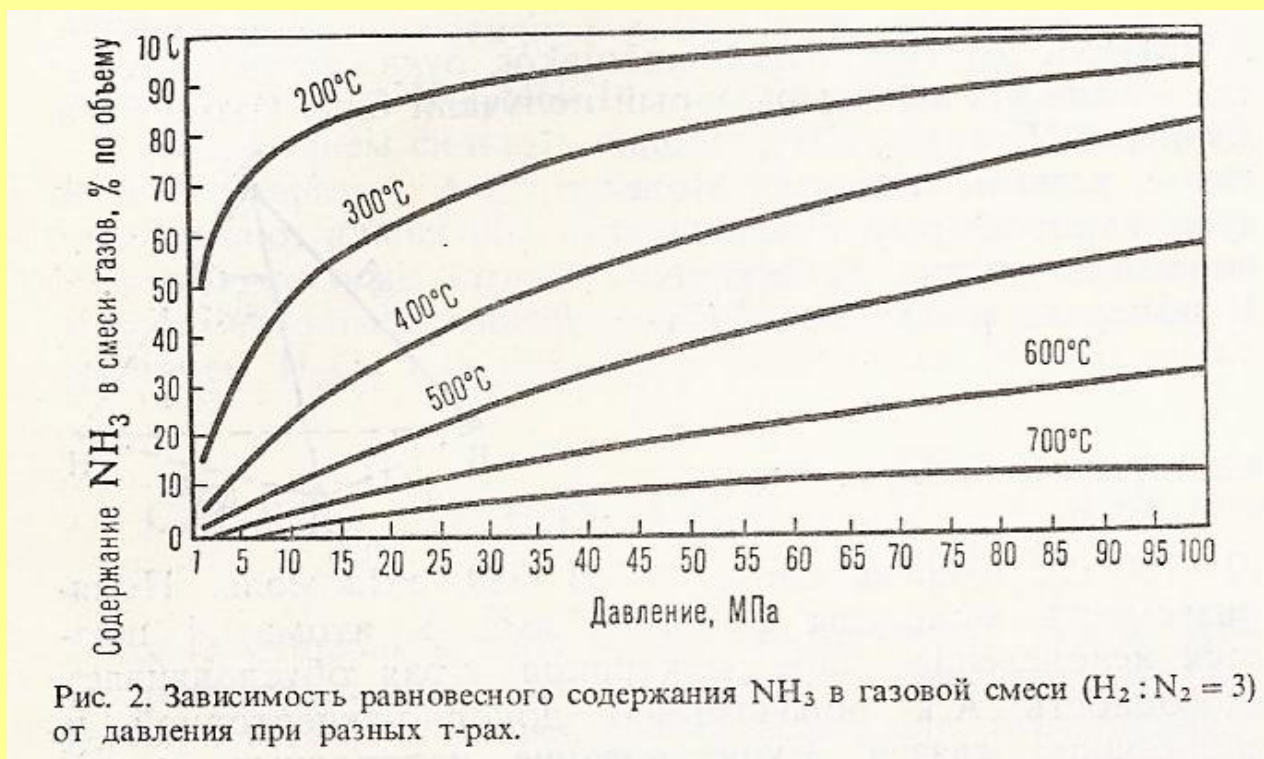
Расплавы - очень большие концентрации ионов и очень большие отклонения от идеальности

Кристаллы - квазихимический подход, сверхбольшие отклонения от идеальности

Пример расчета равновесных концентраций для реакции в газовой фазе



$$\chi(\text{NH}_3) = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \sqrt{1.688k_p \cdot p_{\text{общ}}}}}$$



Молекулярная кинетика

Химическая реакция $v_1 A_1 + v_2 A_2 = v_1' A_1' + v_2' A_2'$

Кинетическое уравнение $W = k [A_1]^{x_1} [A_2]^{x_2}$

W - скорость реакции k - константа скорости $C_a \wedge > c_a \wedge$ - концентрации
 порядок реакции $n = x_1 + x_2$

Уравнение Аррениуса $k = k_0 e^{-\frac{E_{on}}{RT}}$

Теория активных соударений $K = p (8\pi kT/\mu)^{1/2} \sigma_{AB}^2 \exp(-E_{on}/RT)$

p - стерический фактор

k - постоянная Больцмана

$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ $m_A m_B$ - массы молекул

$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ $\sigma_A + \sigma_B$ - диаметры молекул

Теория активированного комплекса $A + B + \dots \longrightarrow [A \dots B \dots] \longrightarrow C + D$

$W = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E_{on}^*}{RT}}$ h - постоянная Планка
 ΔS^* - стандартное изменение энтропии при переходе
 от исходного в активное состояние
 E^* - изменение энергии при таком переходе

Особенности описания кинетики однофазных процессов

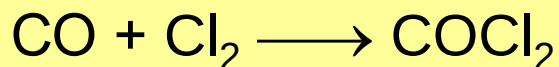
1) в газовой фазе

- доля свободного объема близка к 1
- большие коэффициенты диффузии
- число двойных соударений относительно невелико:

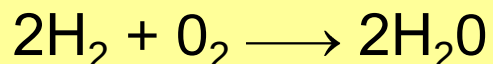
N_2O_5 газ; $c=0,01$ моль/л; $n=6,02 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $Z=3 \cdot 10^{28} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$

- сильная зависимость от давления
- сильное влияние инертного газа-растворителя

Возможны цепные реакции с неразветвленной цепью:



цепные реакции с разветвленной цепью:



лавинообразный рост скорости (взрыв, воспламенение)

Особенности описания кинетики однофазных процессов

2) в жидкой фазе

- доля свободного объема 0,15-0,06
- малые коэффициенты диффузии (перемешивание)
- относительное большое число двойных соударений:
 N_2O_5 в хлороформе; $c = 0,01$ моль/л; $Z = 4,2 \cdot 10^{31} \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$
- небольшое влияние давления
- цепные реакции только с неразветвленной цепью
- неоднозначное влияние природы растворителя:
сольватация активного комплекса - уменьшение ΔE_a
сольватация исходных молекул - увеличение ΔE_a

3) в кристаллической фазе

- неприменимость молекулярной кинетики

Процесс синтеза в гетерогенных системах

Гетерогенная система с числом компонентов k и фаз P . Все фазы имеют переменный состав

Равновесное состояние I $\longrightarrow$ Равновесное состояние II

$p^1, T^1, P^1, \chi_i^{j1}$ $p^2, T^2, P^2, \chi_i^{j2}$

χ_i^j - мольная доля i -го компонента в j -й фазе

Задачи 1 и 2 Модель химических реакций неприменима.

Используется термодинамика гетерогенных равновесий.

Необходимо иметь зависимость состава и количества фаз от экспериментальных параметров (p, T и x_0)

Правило фаз Гиббса $f = k + 2 - P$

f - число степеней свободы, k - число компонентов, P - число фаз

$f > 0$ (физический смысл), тогда $k + 2 > P$

Пример: двухкомпонентная система, $k = 2$

p	1	2	3	4
f	3	2	1	0

Обозначения фаз: L - жидкая, S - твердая, G – газовая.

Составы фаз: v, l и s, соответственно

Вывод правила фаз Гиббса

Условие равновесия фаз:

$$T^1=T^2=\dots=T^p$$

условие термического равновесия

$$P^1=P^2=\dots=P^p$$

условие механического равновесия

$$\mu^1_1=\mu^2_1=\dots=\mu^p_1$$

условие химического равновесия

$$\mu^1_2=\mu^2_2=\dots=\mu^p_2$$

.....

.....

$$\mu^1_k=\mu^2_k=\dots=\mu^p_k$$

$\Rightarrow$ Число уравнений связи

$$N_{\text{ур-ний}} = (p-1) \cdot k$$

Число степеней
свободы **f**

=

Число
переменных
 $(k-1) \cdot p + 2$

-

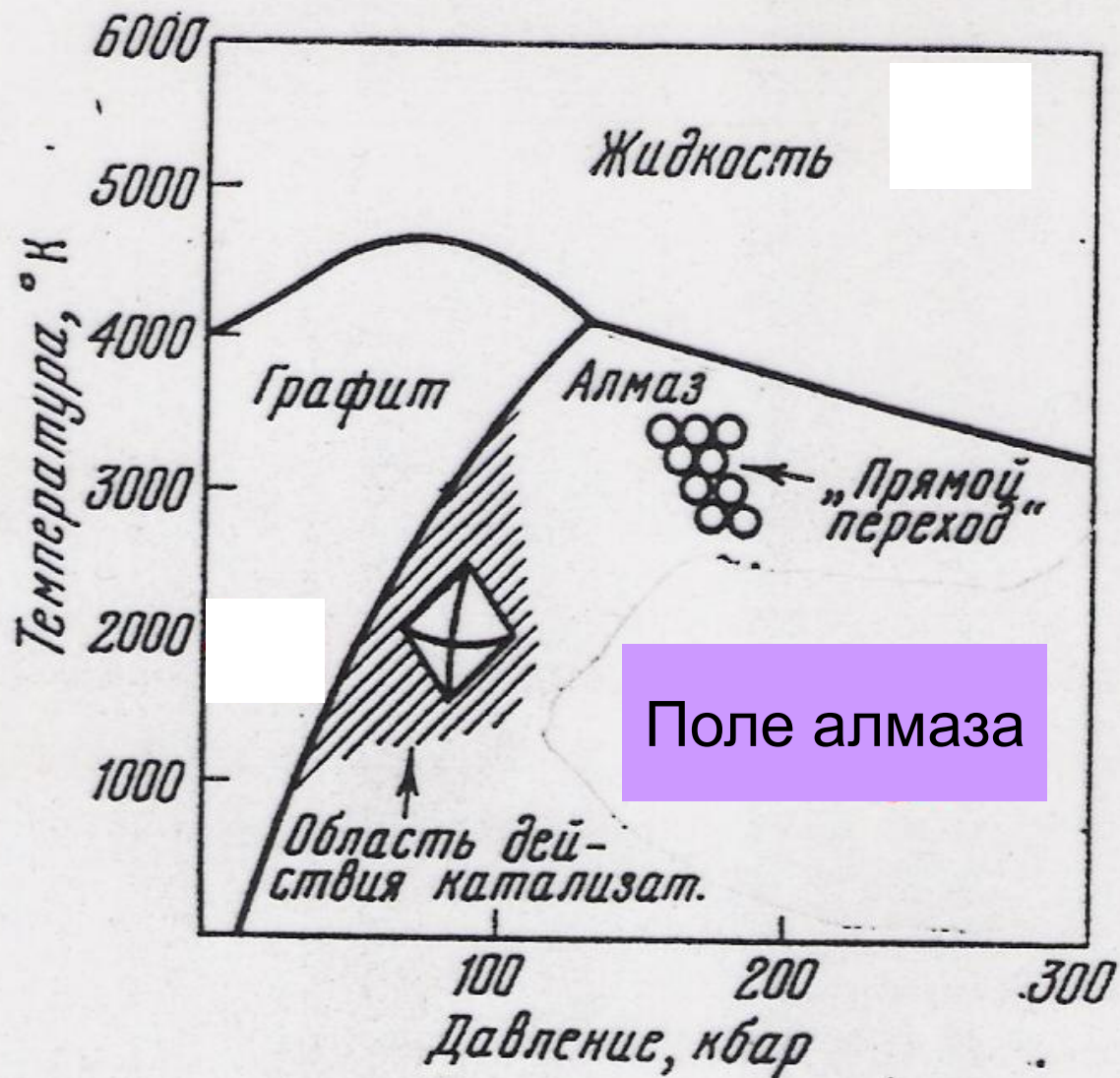
число уравнений
связи
 $(p-1) \cdot k$

$\Rightarrow$

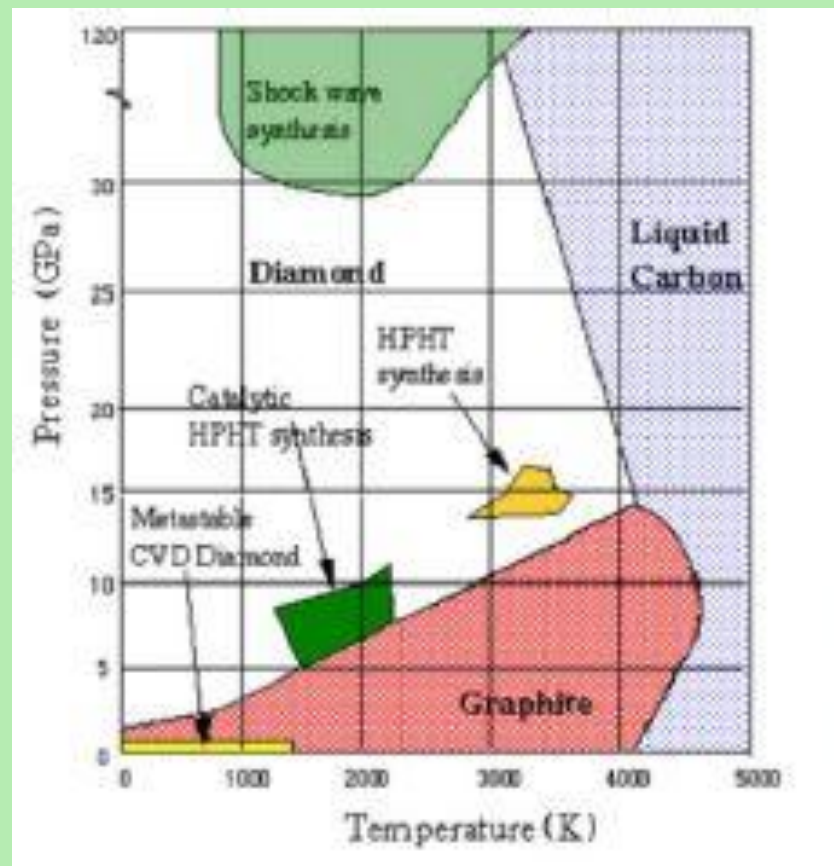
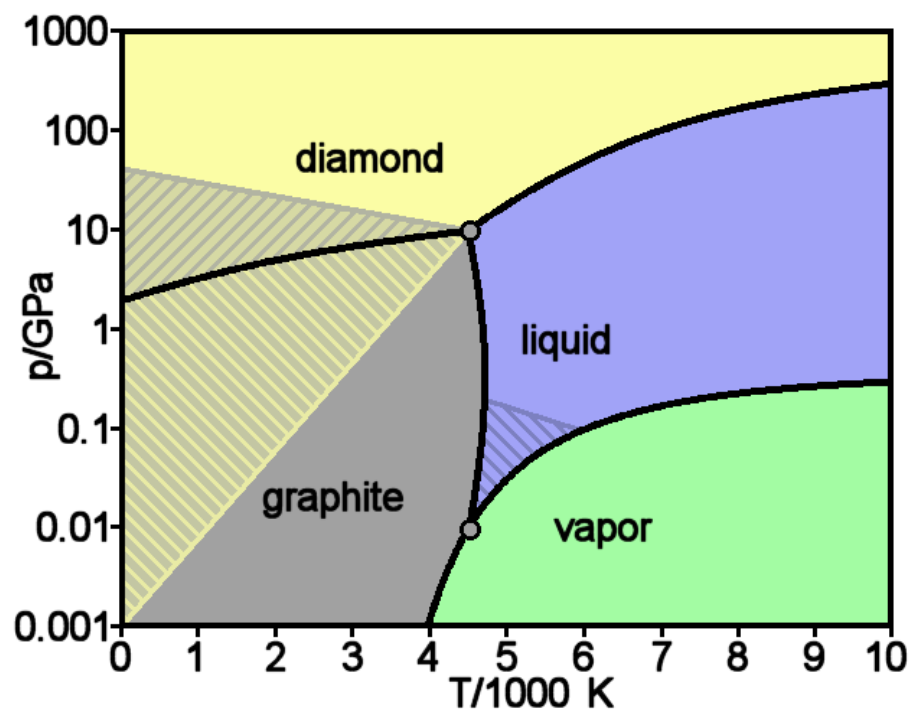
Правило фаз Гиббса: **$f = k + 2 - p$**

Однокомпонентные системы: примеры, поведение реального газа.

Фазовая диаграмма углерода



Фазовая диаграмма углерода



Фазовая диаграмма гелия

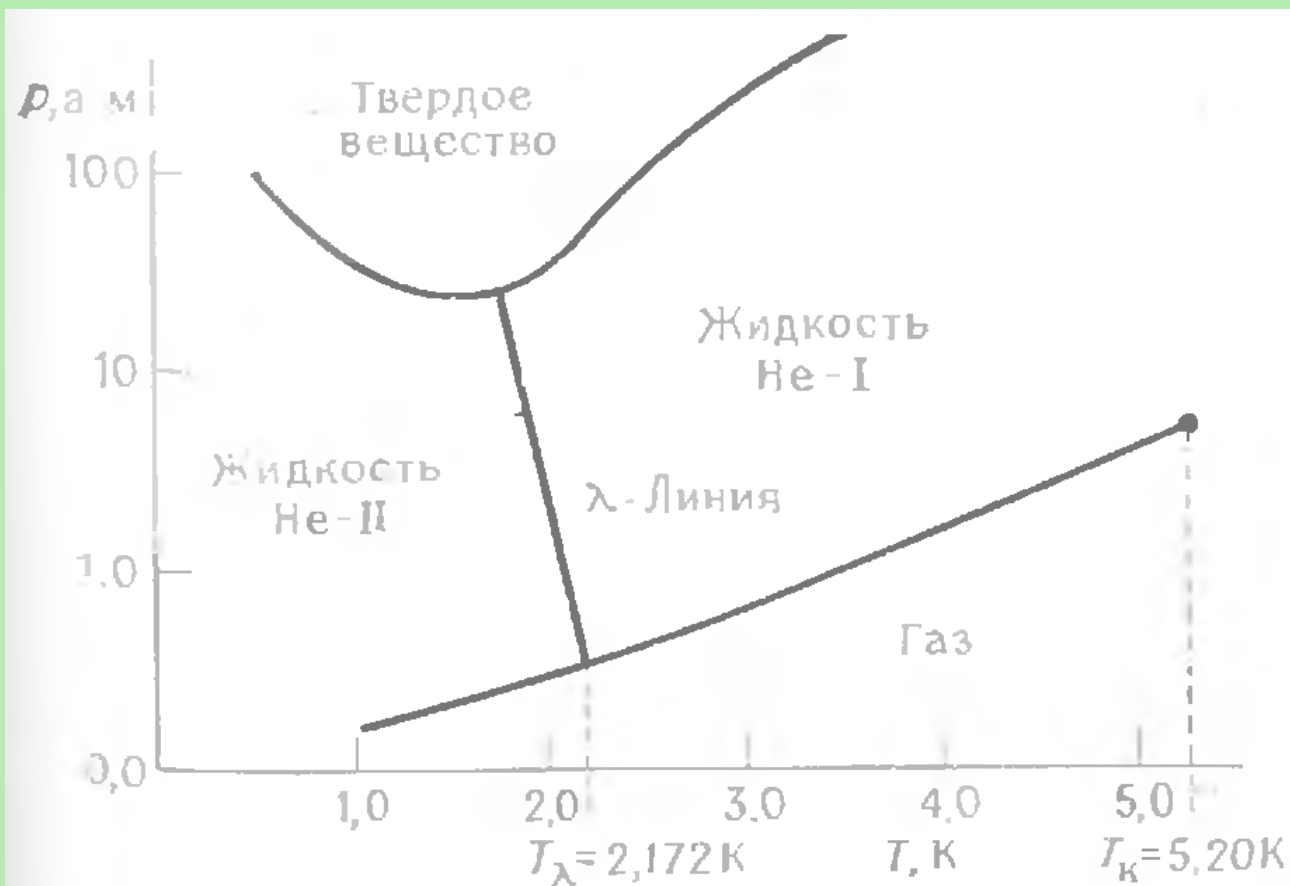
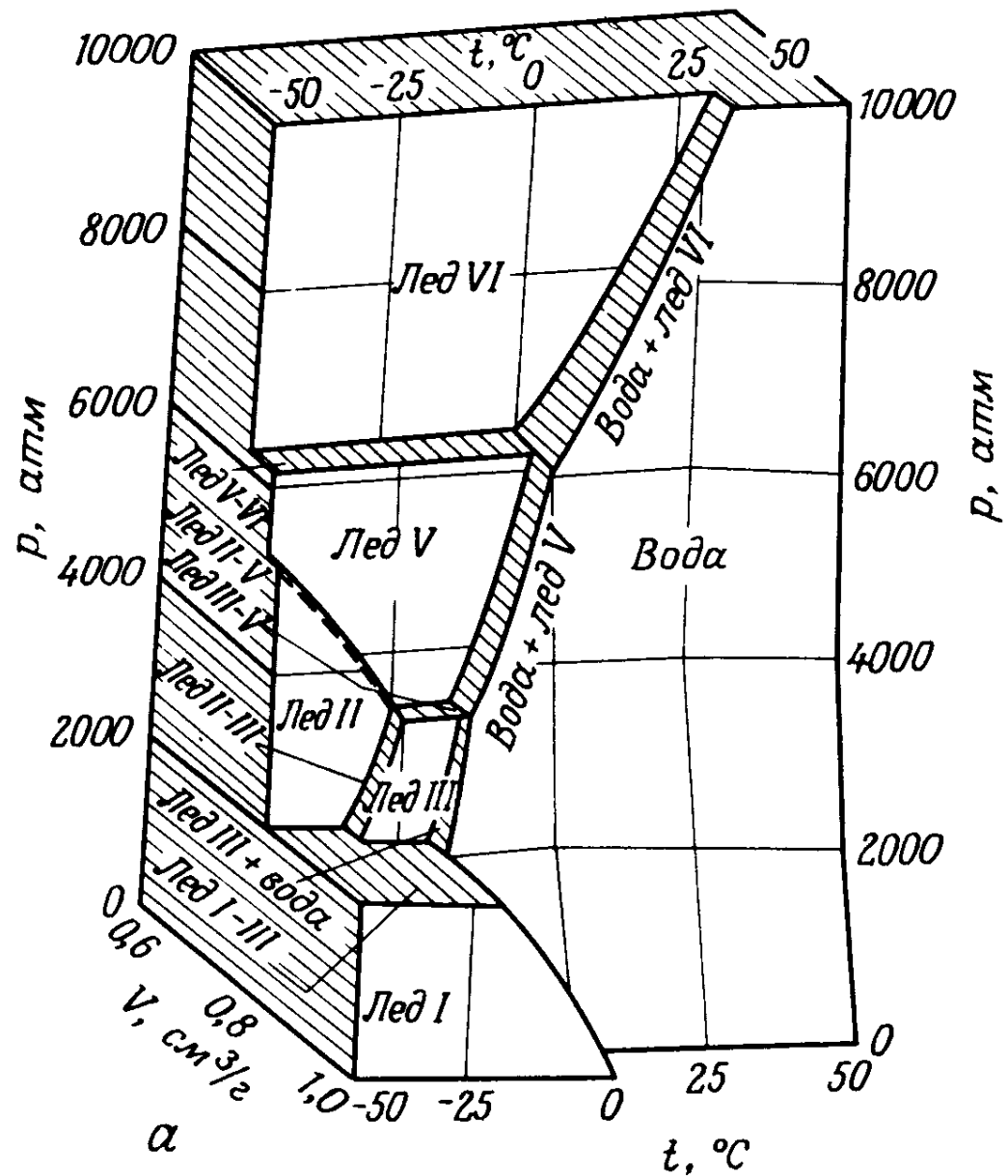
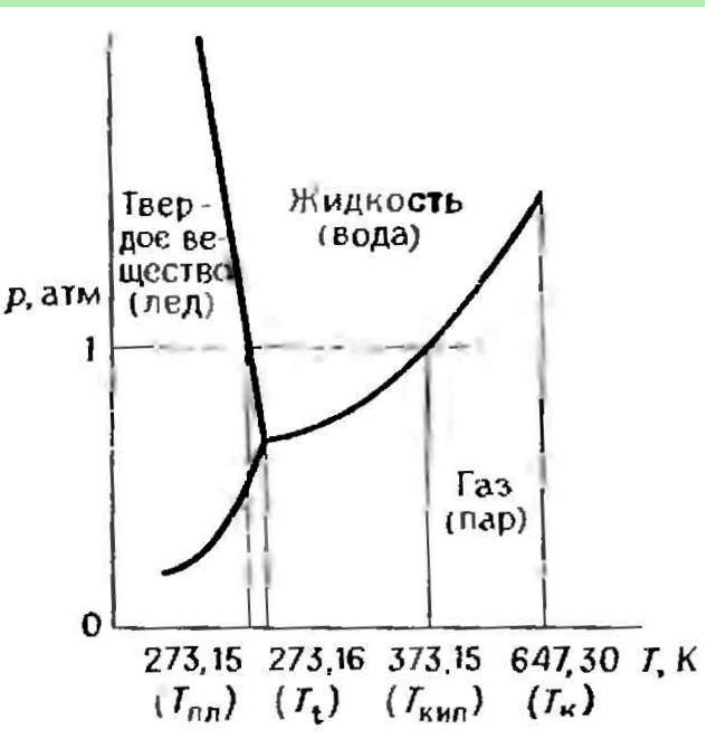


Рис. 7.10. Фазовая диаграмма для гелия.

Фазовая диаграмма воды



Фазовые переходы первого рода

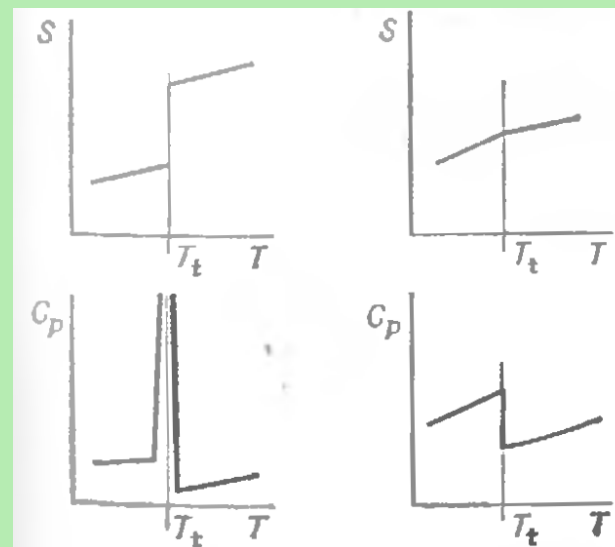
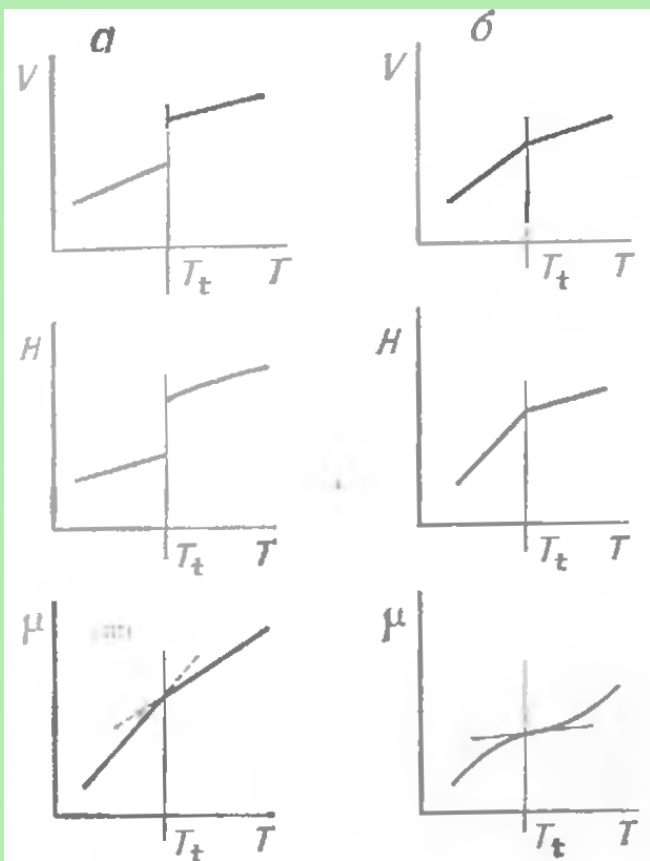
Соединение	Тип превращения	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta V, \text{см}^3$	$\Delta H, \text{кДж/моль}$
Кварц SiO_2	Низкотемпературная модификация $\rightleftharpoons$ высокотемпературная модификация	573	1,33	0,360
CsCl	Структура типа $\text{CsCl} \rightleftharpoons$ структура типа NaCl	479	10,3	2,424
AgI	Структура типа вюртцита $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ ОЦК-структура	145	-2,2	6,145
NH_4Cl	Структура типа $\text{CsCl} \rightleftharpoons$ структура типа NaCl	196	7,1	4,473
NH_4Br	То же	179	9,5	3,678
Li_2SO_4	Моноклинная $\rightleftharpoons$ кубическая	590	3,81	28,842
RbNO_3	Тригональная структура $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ структура типа CsCl	166	6,0	3,971
	Структура типа $\text{CsCl} \rightleftharpoons$ гексагональная структура	228	3,12	2,717
	Гексагональная структура $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ структура типа NaCl	278	3,13	1,463

Изменение термодинамических параметров при фазовых переходах I и II рода

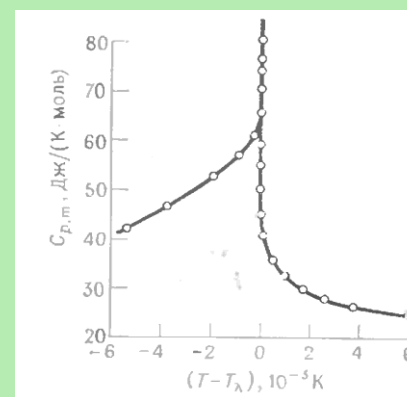
Переходы I рода



Переходы II рода



λ -Кривая для гелия



Изменение термодинамических параметров при фазовых переходах I и II рода

Переходы I рода:

сублимация, плавление, кипение, полиморфные превращения:

$$\mu = V_m dp - S_m dT$$

$$\Delta V_m = (\partial \mu / \partial p)_T = [\partial \mu (\beta) / \partial p]_T - [\partial \mu (\alpha) / \partial p]_T \neq 0,$$

$$\Delta H_m = T \Delta S_m = -T (\partial \Delta \mu / \partial T)_p = -T \{ [\partial \mu (\beta) / \partial T]_p - [\partial \mu (\alpha) / \partial T]_p \} \neq 0.$$

Переходы II рода:

Магнитное упорядочение, проводимость/сверхпроводимость

Диаграмма состояния SiO_2

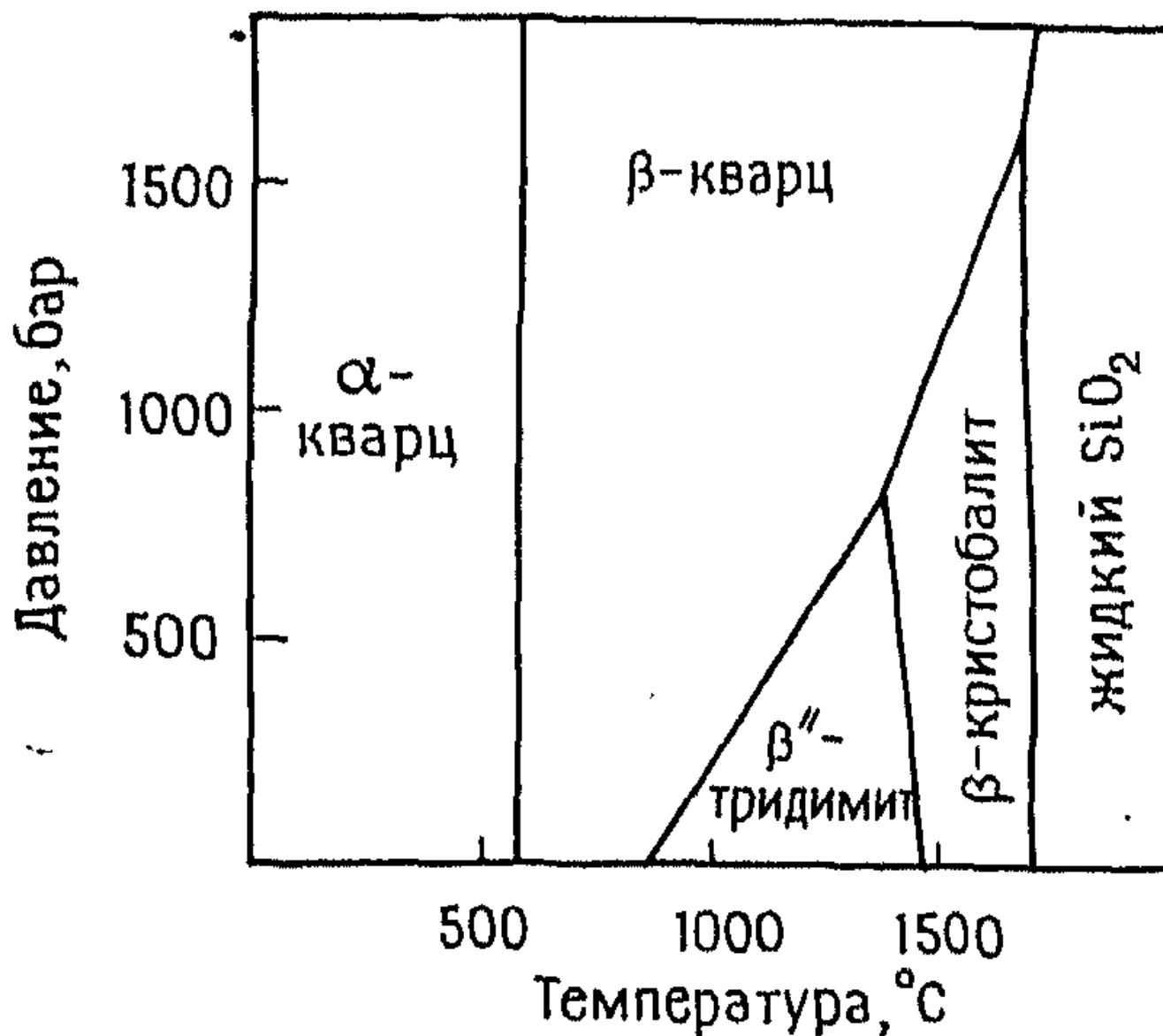


Диаграмма состояния SiO_2

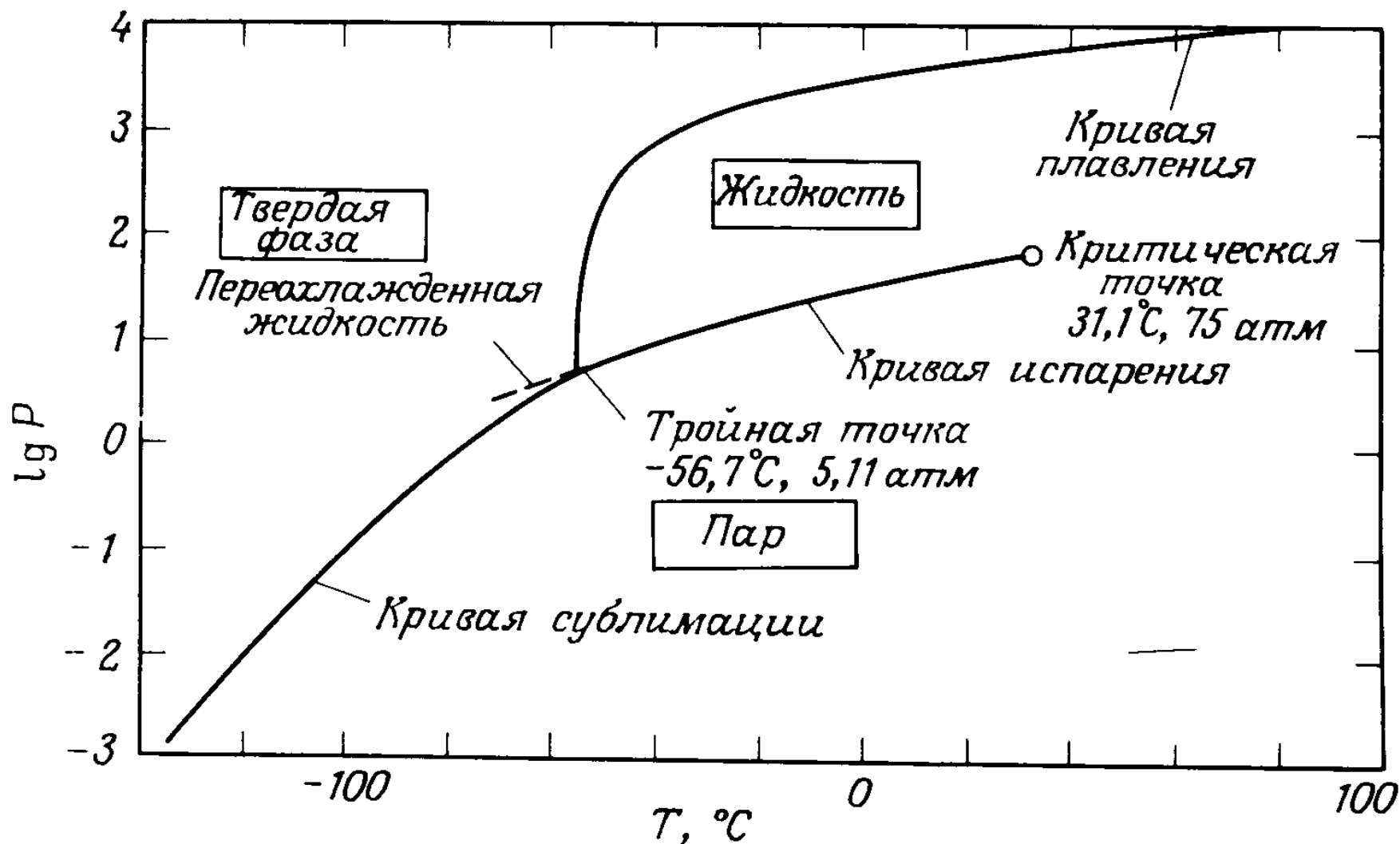
α -кварц $\xrightarrow{573^\circ \text{ C}}$ β -кварц $\xrightarrow{870^\circ \text{ C}}$ β -тридимит $\xrightarrow{1470^\circ \text{ C}}$ β -кристобалит $\xrightarrow{1710^\circ \text{ C}}$ жидкость

Таблица 11.1. Плотности полиморфных модификаций SiO_2

Модификация	Плотность, г/см^3	Модификация	Плотность, г/см^3
Тридимит	2,298	Коэзит	2,90
Кристобалит	2,334	Стишовит	4,28
Кварц	2,647		

КЧ(С)=6!

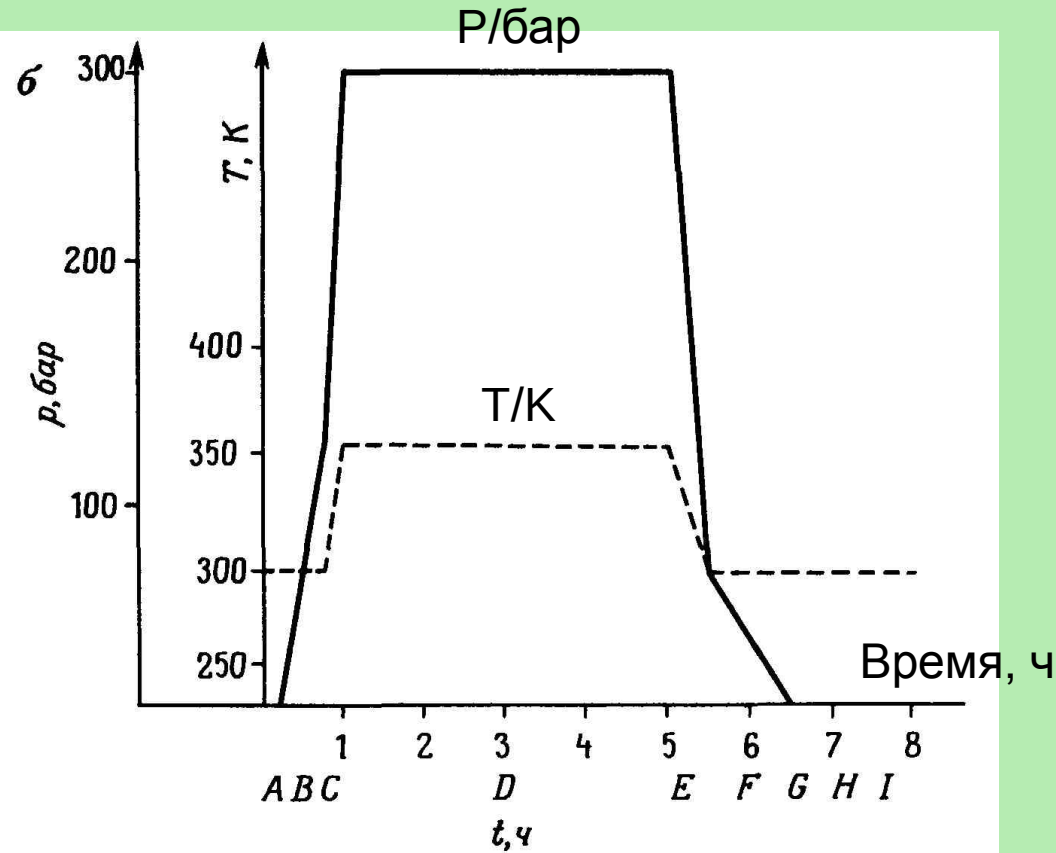
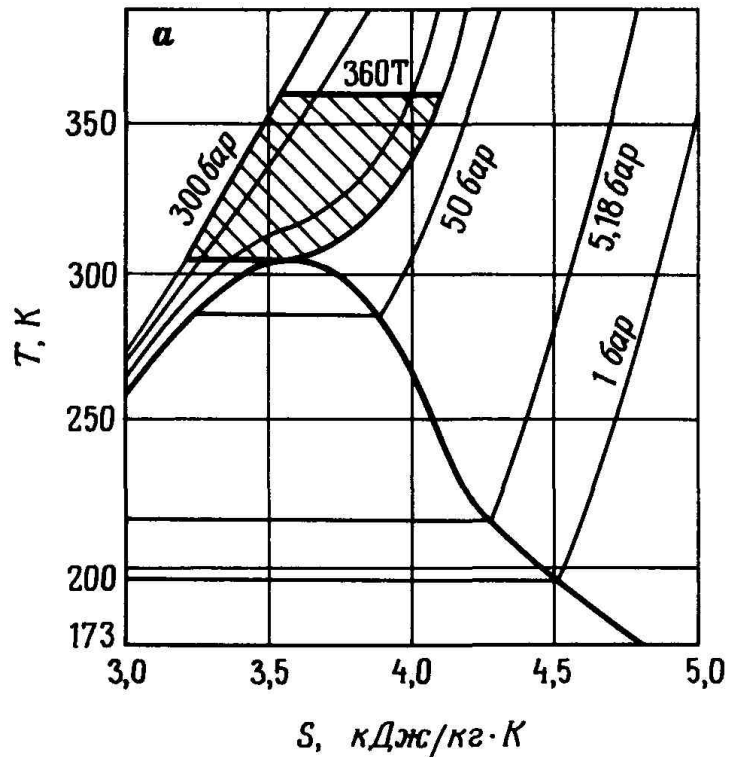
Фазовая диаграмма CO_2



Критические константы газов

	p_K , атм	$V_{m.K.}$, см ³ /моль	T_K , К	Z_K
He	2,26	57,8	5,21	0,306
Ne	26,9	41,7	44,4	0,308
Ar	48,0	73,3	150,7	0,285
Xe	58,0	119	289,8	0,290
H ₂	12,8	65,0	33,2	0,305
O ₂	50,1	78,0	154,8	0,308
N ₂	33,5	90,1	126,3	0,291
F ₂	55	—	144	—
Cl ₂	76,1	124	417,2	0,276
Br ₂	102	135	584	0,287
CO ₂	72,7	94,0	304,2	0,275
H ₂ O	218	55,3	647,4	0,227
NH ₃	111	72,5	405,5	0,242
CH ₄	45,8	99	191,1	0,289
C ₂ H ₄	50,5	124	283,1	0,270
C ₂ H ₆	48,2	148	305,4	0,285
C ₆ H ₆	48,6	260	562,7	0,274

Диапазон Р и Т применения CO_2 в сверхкритическом состоянии для экстракции природных продуктов

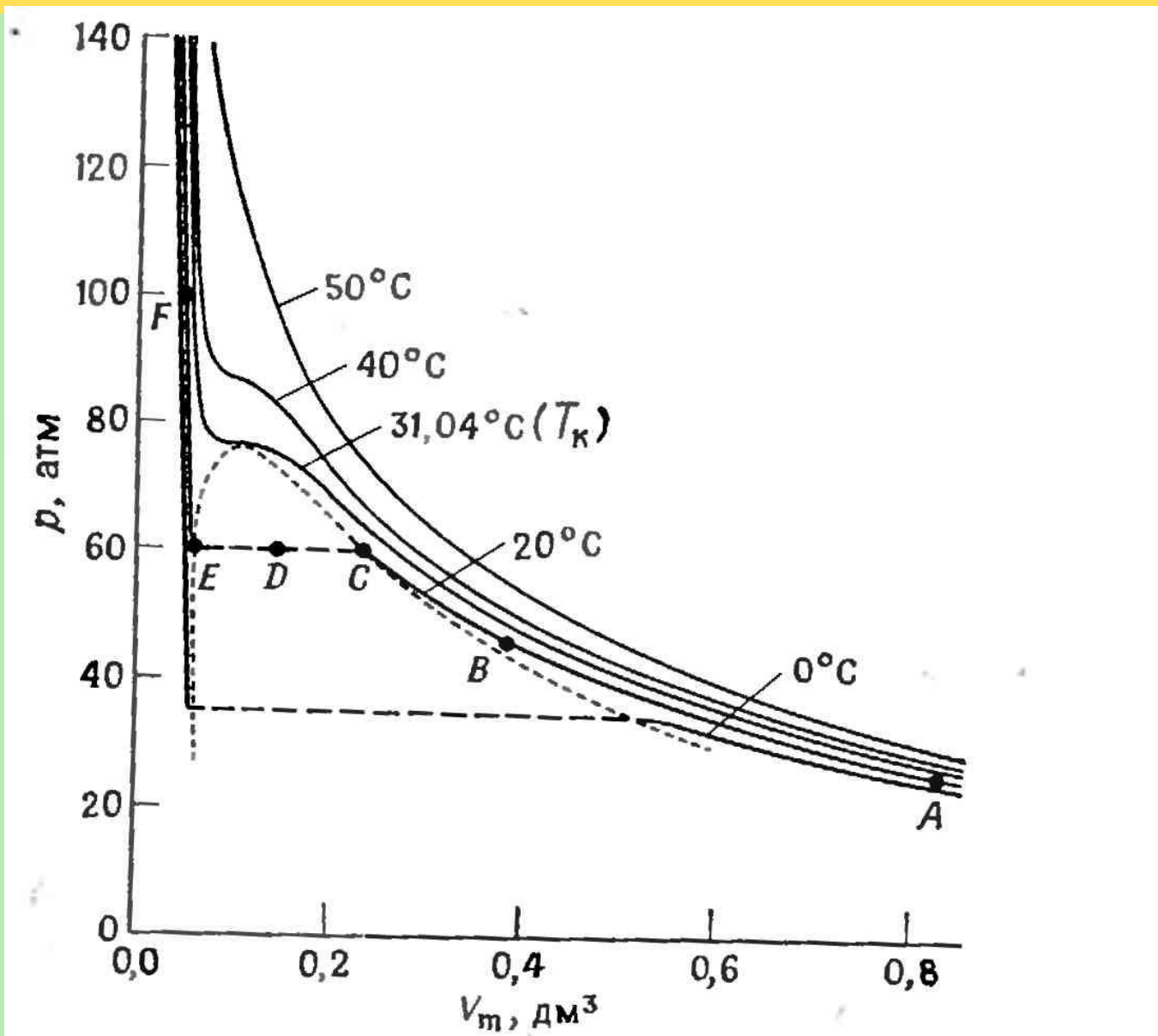


Профиль Р и Т в экстракционном аппарате

Промышленные процессы, в которых применяется экстракция газами в сверхкритическом состоянии

Сырье	Экстракт	Растворитель	Условия экстракции		Условия регенерации
			P , атм	T , °C	
Нефть	Легкие углеводороды	Пропан, пропилен	100—150	100	50 бар, 100°C
Шерстяной жир	Ланолин	Пропан, пропилен	60—110	100—105	1 бар
Нефть	Фракции углеводородов	Этилен	40—120	20	40 бар
Кофейные бобы	Кофеин	CO ₂ , N ₂ O	120—180	40—80	Адсорбция на активном угле
Табак	Никотин	CO ₂ , N ₂ O, SF ₆ , ароматические соединения, галогенпроизводные углеводов	65—1000	35—100	Адсорбция в докритических условиях
Хмель	Смолы, α- и β-кислоты	CO ₂	70—400	45—50	Сверхкритические условия
Черный перец	Пиперин, эфирные и жирные масла	CO ₂	< 400	40—60	65 бар, 25—60°C, десорбирование с CO ₂
Гвоздика	Эвгенол	CO ₂	< 400	40—60	То же
Корица	Коричный альдегид	CO ₂	< 400	40—60	” ”
Ваниль	Ванилин	CO ₂	< 400	40—60	” ”
Жареный кофе	Ароматические соединения, глицериды, жирные кислоты	CO ₂	< 320	—50	65 бар
Сброженный черный чай	Ароматические вещества	CO ₂	< 300	—50	50—70 бар

Экспериментальные изотермы для CO_2



Уравнения состояния реальных газов

(1) Уравнение идеального газа

$$p = RT/V_m$$

(2) Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$$

Критические константы:

$$p_K = a/27b^2, \quad V_{m,K} = 3b, \quad T_K = 8a/27Rb,$$

$$Z_K = \frac{3}{8} = 0,375 \quad \longleftarrow \text{Фактор сжимаемости } Z = pV_m/RT$$

Приведенная форма:

$$p_r = 8T_r/(3V_r - 1) - 3/V_r^2$$

(6) Вирialное уравнение (Каммерлингс—Оннеса)

$$p = (RT/V_m) \{ 1 + B(T)/V_m + C(T)/V_m^2 + \dots \}$$

P-V – и T-V проекции однокомпонентной системы

