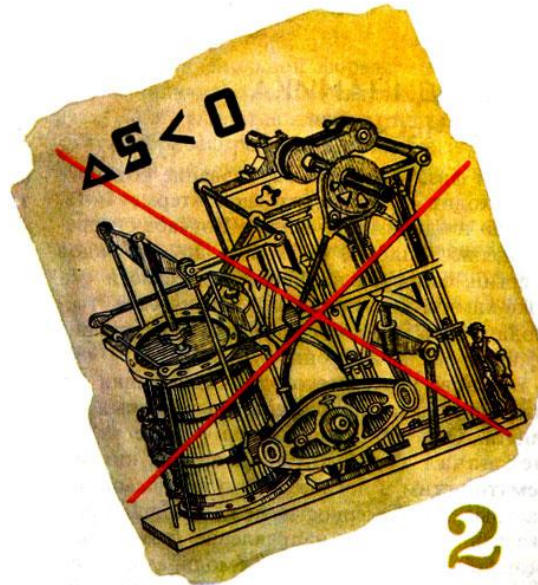


ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА



$$Q = \Delta U + A$$



Химическая термодинамика

раздел химии,
изучающий энергетику химических
и фазовых превращений,
направление протекания процессов
в физико-химических системах,
химические и фазовые равновесия

Химическая термодинамика

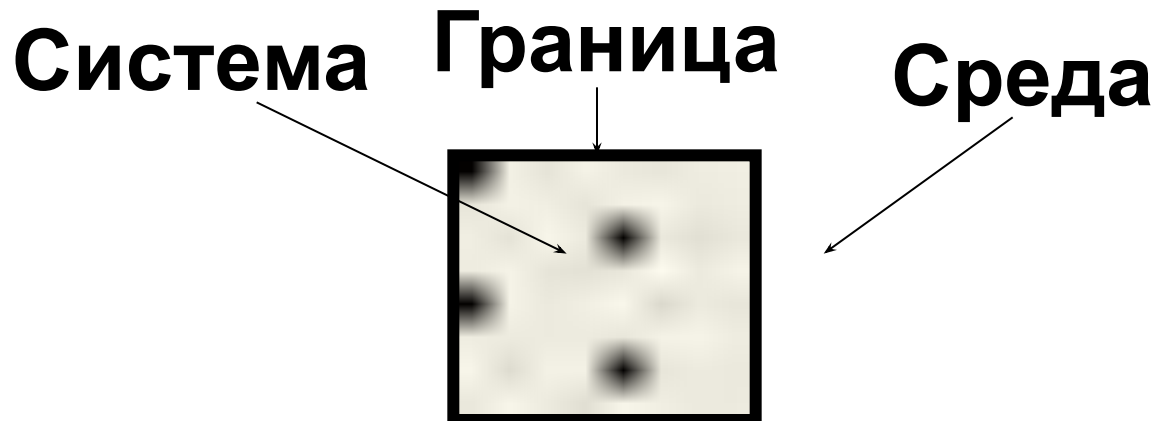
1. Основные понятия и определения

1.1. Термодинамические системы и их свойства

Предмет исследования в термодинамике – **СИСТЕМА**

Любой **макроскопический** объект, выделенный из внешней среды **граничной поверхностью**
(реальной или воображаемой)

называется **СИСТЕМОЙ**



Химическая термодинамика

1. Основные понятия и определения

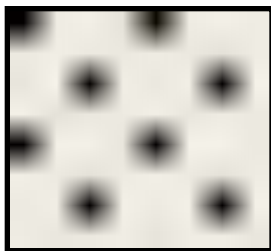
1.1. Термодинамические системы и их свойства

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Гомогенные



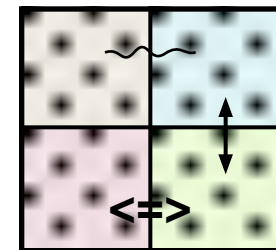
Интенсивные свойства
одинаковы во всех частях



Гетерогенные



Хотя бы некоторые интенсивные
свойства в пределах системы
изменяются скачкообразно



Идеализированные модели реального строения систем

Химическая термодинамика

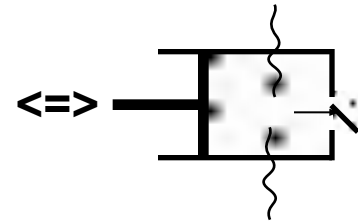
1. Основные понятия и определения

1.1. Термодинамические системы и их свойства

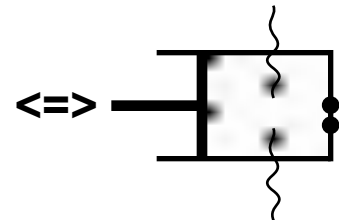
СИСТЕМЫ

В зависимости от характера обмена веществом и энергией через граничную поверхность выделяют:

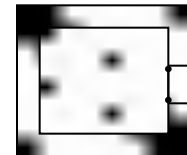
открытые системы – обмен веществом и энергией



закрытые системы – обмен энергией



изолированные системы



Химическая термодинамика

1. Основные понятия и определения

1.1. Термодинамические системы и их свойства

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Термодинамические свойства – любые свойства, имеющие количественную меру и относящиеся к системе в целом или к ее макроскопическим частям, кроме свойств характеризующих потоки энергии и вещества

Примеры:

Термодинамические свойства:

масса, плотность, давление, температура, ...

Не термодинамические свойства:

вязкость, диффузия, теплопроводность, скорость химической реакции

Химическая термодинамика

1. Основные понятия и определения

1.1. Термодинамические системы и их свойства

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Интенсивные свойства имеют определенное значение
в каждой **точке системы**

Примеры интенсивных свойств: давление, концентрация, температура, ...

Интенсивные свойства выражают
физико-химическую индивидуальность объекта

Экстенсивные свойства характеризуют
некоторую конечную **область системы**

Примеры экстенсивных свойств: объем, масса, энергия, ...

Экстенсивные свойства характеризуют
образец вещества в целом

Химическая термодинамика

1. Основные понятия и определения

1.1. Термодинамические системы и их свойства

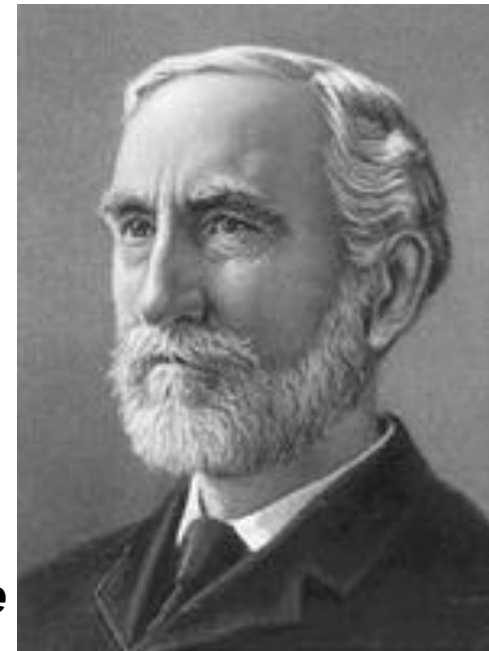
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В гомогенных системах совокупность интенсивных термодинамических свойств характеризует **термодинамическое состояние системы**

Для обозначения **термодинамического состояния вещества** используется специальное название – **фаза вещества**

Понятие фазы вещества введено Гиббсом в качестве наиболее общей характеристики вещества, не зависящей от размеров и формы системы

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем химическим и физическим свойствам, не зависящим от количества вещества, и отграниченных друг от друга поверхностями раздела, на которых все свойства фазы резко меняются



Химическая термодинамика

1. Основные понятия и определения

1.1. Термодинамические системы и их свойства

Термодинамические переменные – это величины, количественно выражающие термодинамические свойства

Все термодинамические свойства связаны друг с другом

Выделяют

- **Независимые переменные** – те, что относительно легко измерить (температура, давление, ...)

- **Функции** – те, что легче рассчитать (внутренняя энергия, энтропия, ...)

Этот выбор условен

Химическая термодинамика

1. Основные понятия и определения

1.1. Термодинамические системы и их свойства

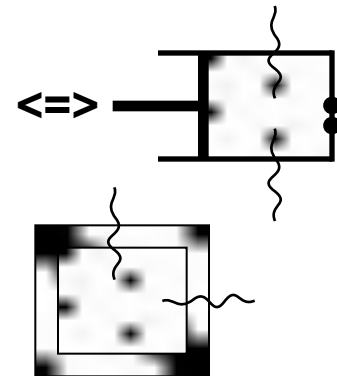
Набор независимых переменных
задает термодинамическое состояние системы

В отличие от состояния вещества (фазы) для описания
состояния системы надо знать не только интенсивные свойства,
но и хотя бы одну **экстенсивную характеристику**

Термодинамические параметры системы – это переменные
фиксированные в конкретных условиях существования системы

Примеры:

- 1) Изобарно-изотермические: $P = \text{const}$, $T = \text{const}$
- 2) Изохорно-изотермические: $V = \text{const}$, $T = \text{const}$



Химическая термодинамика

1. Основные понятия и определения

1.3. Термодинамические процессы

Работа – упорядоченная (макрофизическая) форма передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой она совершается

Теплота – не упорядоченная (микрофизическая) форма обмена энергии между системами вследствие хаотического (теплого) движения частиц

Виды работы (обобщенные термодинамические силы)

\overline{X} - вектор обобщенных сил \overline{V} - вектор обобщенных координат

$$\delta W = \overline{X} \cdot \delta \overline{V}$$

- механическая работа $\delta W_m = PdV$

- работа сил поверхностного натяжения $\delta W_n = -\sigma d\omega$

σ - коэффициент поверхностного натяжения

ω - площадь поверхности

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.1. Первый закон термодинамики

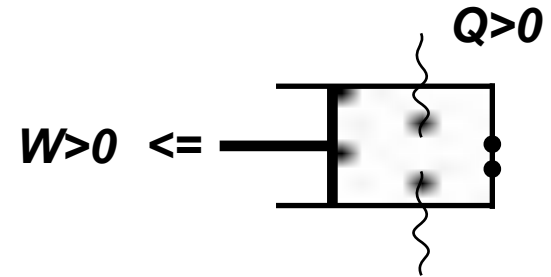
Существует аддитивная функция состояния термодинамической системы – внутренняя энергия (U), такая что мерой изменения внутренней энергии (ΔU) являются количество поступающей в систему теплоты (Q) и совершаемая ею работа (W)

Интегральная форма $\Delta U = Q - W$

Дифференциальная форма $dU = \delta Q - \delta W$

Соглашение:

1. положительной считается работа, совершаемая системой над окружающей средой
2. положительным считается количество теплоты, полученное системой из внешней среды



Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.1. Первый закон термодинамики

Понятие энергии

Абсолютное значение внутренней энергии

нельзя измерить и рассчитать

В термодинамике обычно выбирают какой-то исходный уровень энергии вещества, не рассматривая более глубоких уровней изменения энергии. *Т.е. термодинамика рассматривает системы как иерархически организованные*

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.1.1. Энтальпия и Теплоемкость

$$H \equiv U + PV \quad \text{энтальпия}$$

- внутреннее теплосодержание термодинамической системы

В изобарном процессе **$P = \text{const}$**

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad \text{и является внешним проявлением}$$
$$\Delta H = Q \quad \text{внутреннего теплосодержания}$$

системы

В изохорном процессе **$V = \text{const}$**

$$Q = \Delta U$$

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.1.1. Теплоемкость и энтальпия

Закон Гесса (основной закон термохимии)

Химические превращения веществ, происходящие при постоянстве всех рабочих координат, либо при постоянстве давления и всех рабочих координат, кроме объема, сопровождаются теплотой, количество которой зависит только от исходного и конечного состояний системы и не зависит от того, какие промежуточные вещества образуются в ходе таких превращений



$$(\delta Q)_{\{\bar{V}_i\}} = \Delta U$$

$$(\delta Q)_{P, \{V_i \neq V\}} = \Delta H$$

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.1.1. Теплоемкость и энтальпия

Первое следствие из Закона Гесса

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот горения исходных веществ и суммой теплот горения продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов

Теплота горения – тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом с образованием высших оксидов соответствующих элементов или соединений этих оксидов

Теплота образования – тепловой эффект реакции образования данного соединения из простых веществ, отвечающих наиболее устойчивому состоянию элементов при данных температуре и давлении

Второе следствие из Закона Гесса

Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов

В связи с тем, что тепловые эффекты реакции зависят от условий (температура, давление) их проведения, то в целях единообразия условились относить температуры теплот образования к **температуре 298 К и давлению 1 атм.**

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.1.1. Теплоемкость и энтальпия

Стандартные состояния (состояния сравнения)

Если не оговорено особо, то обычно за стандартное состояние вещества выбирают его состояние при давлении **1 атм** и со структурой, наиболее стабильной для данного вещества при температуре его исследования

Стандартное состояние может быть гипотетическим, т.е. физически не реализуемым, если для него могут быть рассчитаны термодинамические функции

Термодинамические функции в стандартном состоянии помечают верхним индексом «⁰»

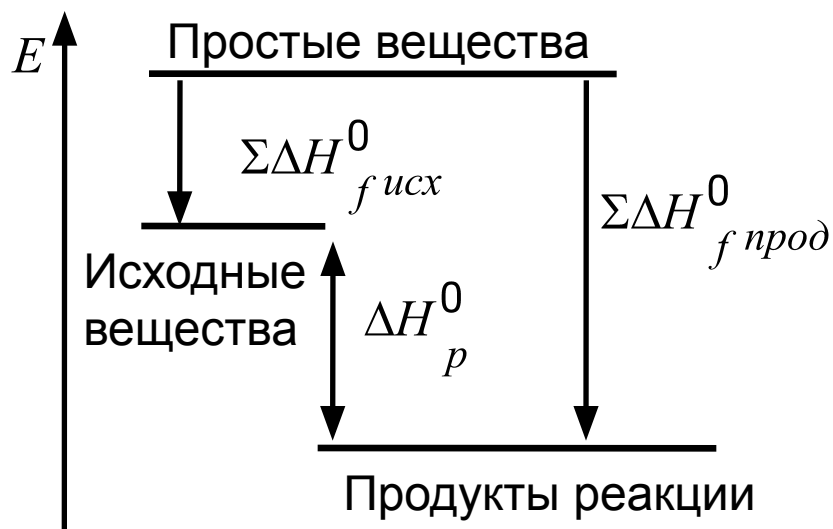
Стандартные энтальпии веществ обычно табулируют в виде разности стандартного значения энтальпии при некоторой температуре и соответствующим значением при комнатной температуре (298 К)

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.1.1. Теплоемкость и энтальпия

$$\Delta H_p^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_f^0 - \sum_j \nu_j \Delta H_f^0$$



Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.1.1. Теплоемкость и энтальпия

При поглощении тепла веществом его температура, как правило, увеличивается

Теплоемкость – отношение изменения количества тепла к изменению температуры системы

$$c = \frac{\delta Q}{dT}$$

Теплоемкость зависит от пути процесса,

т.е. является **функцией процесса**
Виды процессов

- при постоянном объеме: $V = const$
- при постоянном давлении: $P = const$

Теплоемкость при постоянном объеме: $c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V$

Теплоемкость при постоянном давлении: $c_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.1.1. Теплоемкость и энтальпия

$$dU = \delta Q - \delta W_M = \delta Q - PdV$$

$V = \text{const}$

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} + \frac{PdV}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \quad c_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

$P = \text{const}$

$$dH = dU - d(PV) = \delta Q - PdV + PdV + VdP = \delta Q + VdP$$

$$c_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{dH}{dT} - V \frac{dP}{dT} \right)_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \quad c_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$$

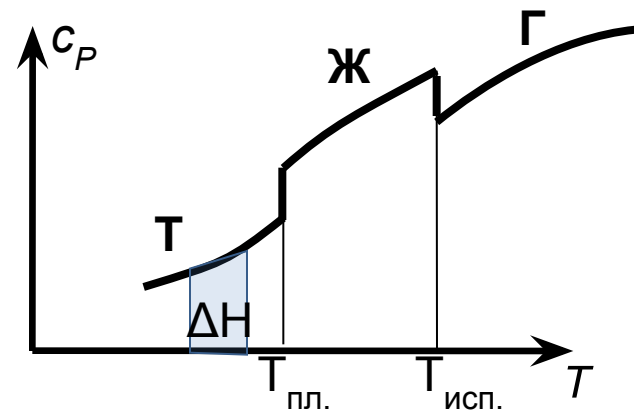
Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.1.1. Теплоемкость и энтальпия

Изменение энтальпии при нагревании веществ

Изменение энтальпии без изменения температуры
(плавление, испарение, другие фазовые переходы первого рода)



$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_V = c_{v2} - c_{v1} = \Delta c_v$$

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_P = c_{P2} - c_{P1} = \Delta c_P$$

Закон Кирхгоффа Температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса

Химическая термодинамика

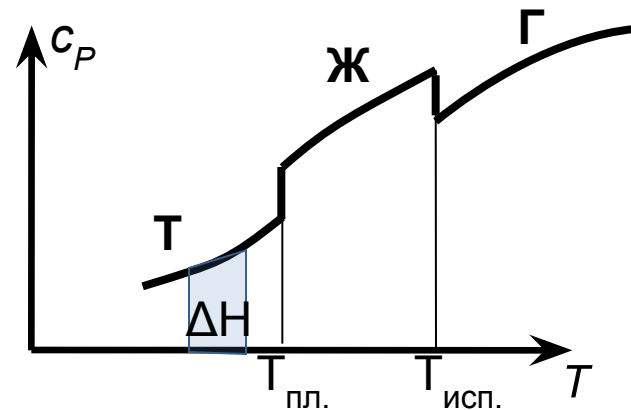
2. Законы термодинамики

2.1.1. Теплоемкость и энтальпия

Изменение энтальпии при нагревании веществ

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_v dT$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT$$



Эмпирические уравнения для теплоемкости при постоянном давлении

$$c_p = a + bT - cT^{-2} + \dots (?)$$

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.2. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики утверждает, что в системах вообще говоря могут протекать любые процессы, в которых энергия системы постоянна

Опыт показывает, что реализуются не все **процессы**, а только те, которые приводят систему к состоянию покоя (равновесия)

Обратимые процессы (квазистатические процессы) – т.е. такой процесс, который проводится бесконечно медленно и так, чтобы система находилась все время практически в состоянии равновесия

Состояние равновесия – **свойство системы** и, следовательно, должно описываться некоторой функцией состояния

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.2. Второй закон термодинамики

2.2.1. Формулировка второго закона термодинамики

- 1) Существует аддитивная функция состояния термодинамической системы – **энтропия**. При обратимых процессах в адиабатически изолированной системе энтропия системы не изменяется, а при необратимых процессах – энтропия системы увеличивается
- 2) Количественное выражение второго закона термодинамики

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$$

(обратимый процесс)

$$dS > \frac{\delta Q}{T}$$

(необратимый процесс)

- 3) Рудольф Клаузиус (*самая лаконичная формулировка первого и второго законов термодинамики*): «Энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму»



Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.2. Второй закон термодинамики

2.2.1. Формулировка второго закона термодинамики

Энтропия определяется термодинамической вероятностью:

она тем выше, чем больше способов реализации макросостояния

⇒ Энтропия – *мера неупорядоченности системы*

$$S = k \ln W_{U,V} \quad dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} \quad dS > \frac{\delta Q}{T}$$

$W_{U,V}$ – термодинамическая вероятность данного состояния системы при определенном запасе внутренней энергии U и объеме V



Людвиг Больцман

k – постоянная Больцмана, равная $1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

Химическая термодинамика

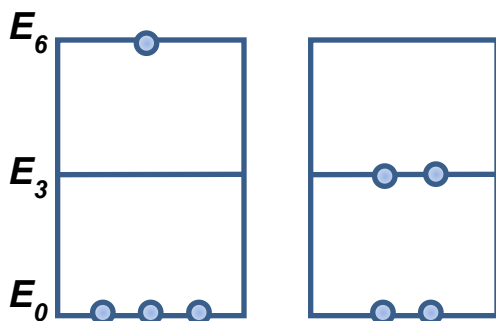
2. Законы термодинамики

2.2. Второй закон термодинамики

2.2.1. Формулировка второго закона термодинамики

Под термодинамическим состоянием системы подразумевают **распределение частиц (например молекул) по возможным уровням энергии**

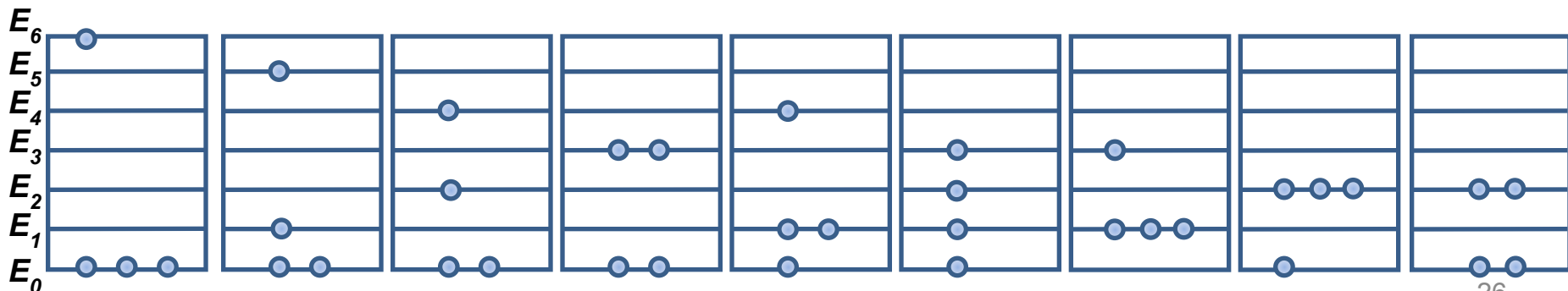
1



Общий запас энергии = E_6

$$S_1 < S_2$$

2



Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.2. Второй закон термодинамики

2.2.1. Формулировка второго закона термодинамики

В случае реальных частиц

Уровни колебательной энергии

Уровни вращательной энергии

Уровни поступательной энергии

$$S_{\text{кристаллов}} < S_{\text{жидкостей}} < S_{\text{газов}}$$

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.2. Второй закон термодинамики

2.2.1. Формулировка второго закона термодинамики

Энтропия идеального кристалла индивидуального вещества при температуре абсолютного нуля (0 К) равна

0

*постулат Планка
третий закон термодинамики*

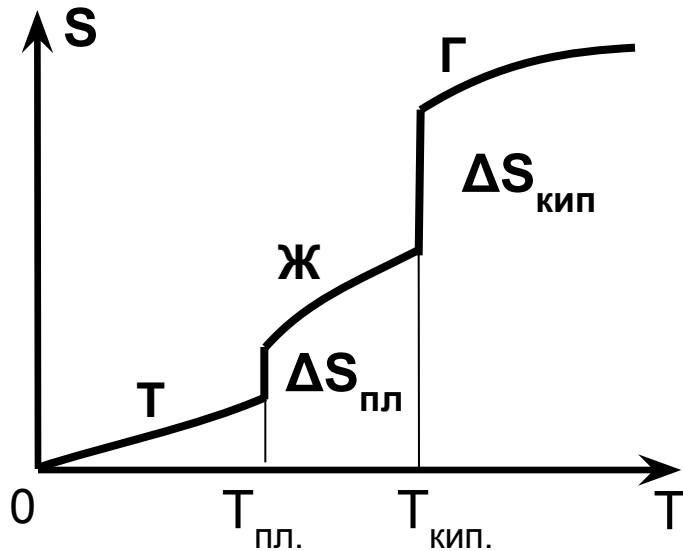
S_{реальных кристаллов} **≠ 0**

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.2. Второй закон термодинамики

2.2.1. Формулировка второго закона термодинамики



$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_P}{T} dT$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}$$

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{c_P(\text{тв})}{T} dT + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{c_P(\text{жс})}{T} dT + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{c_P(\text{г})}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}}$$

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.2. Второй закон термодинамики

2.2.1. Формулировка второго закона термодинамики

$$\Delta_r S^o = \sum_i \nu_i S^o - \sum_j \nu_j S^o$$

Во многих случаях изменение энтропии процесса можно оценить качественно

- Энтропия всегда увеличивается при переходе из конденсированного состояния (твердого или жидкого) в парообразное
- Энтропия возрастает при растворении твердого или жидкого вещества, причем чем больше степень диссоциации, тем заметнее увеличивается энтропия
- Чем сложнее состав вещества, тем больше его энтропия
- В химических реакциях энтропия возрастает, если в результате их протекания увеличивается количество газообразных веществ

Химическая термодинамика

2. Законы термодинамики

2.2. Второй закон термодинамики

2.2.1. Формулировка второго закона термодинамики

Второе начало термодинамики регламентирует принципиальную возможность протекания различных процессов

Невозможно осуществить перенос тепла от более холодного тела к более горячему, не затрачивая на это работу (Р.Клаузиус)

Теплота более холодного из участвующих в процессе тел не может быть источником работы (У. Томсон)

В изолированных системах самопроизвольно идут процессы при которых происходит увеличение энтропии ($\Delta S_{\text{изол}} > 0$)

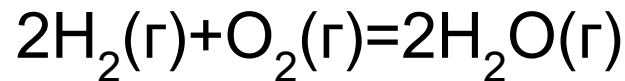
т.е. процессы протекают самопроизвольно лишь в сторону менее упорядоченного состояния, т.е. нарастания беспорядка и увеличение энтропии является критерием самопроизвольного протекания процессов, но только в изолированных системах

Химическая термодинамика

3. Критерии самопроизвольного протекания процесса

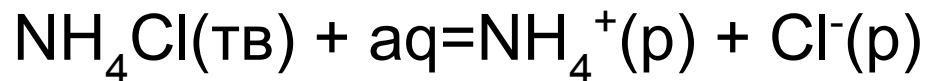
3.1. Энергии Гиббса и Гельмгольца

Какие же процессы идут самопроизвольно в неизолированных системах?



Энтропия уменьшается, но выделяется большое количество теплоты

$\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$ т.е. самопроизвольному протеканию процесса способствует **уменьшение энтальпии**



Этот процесс сопровождается понижением температуры (поглощением теплоты) и увеличением энтропии $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$

причем главную роль играет последний фактор

Любая система стремится к минимуму энтальпии и максимуму энтропии

Химическая термодинамика

3. Критерии самопроизвольного протекания процесса

3.1. Энергии Гиббса и Гельмгольца

$G \equiv H - TS$ Новая функция, связывающая энтальпию и энтропию –
– **энергия Гиббса**

$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$ Изменение энергии Гиббса
при **P=const** и **T=const** определяет
самопроизвольность процесса

$\Delta U = Q - A_{расш} + E$ Если процесс **обратимый**, то согласно II
закону термодинамики

$$\Delta U = T\Delta S - A_{расш} + E$$

При P=const

$$E = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta G$$

Величина ΔG характеризует ту часть изменения внутренней энергии, которая может быть превращена в полезную работу

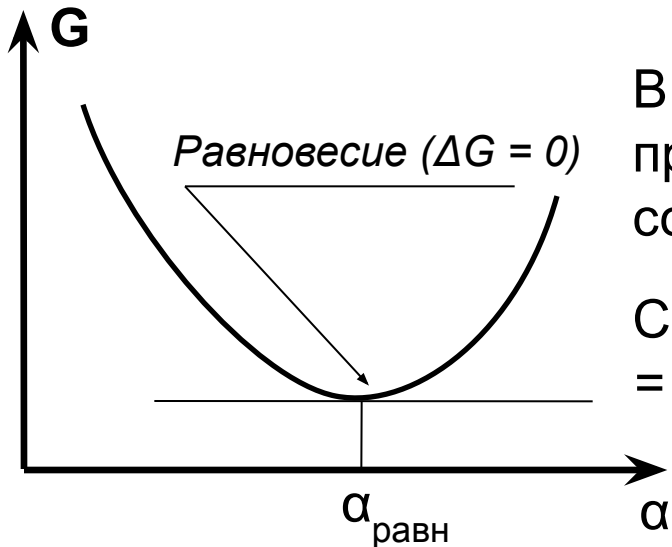
Химическая термодинамика

3. Критерии самопроизвольного протекания процесса

3.1. Энергии Гиббса и Гельмгольца

При $V = \text{const}$ $F \equiv U - TS$ – энергия Гельмгольца

В изохорном процессе полезная работа определяется изменением энергии Гельмгольца, а условием самопроизвольности процесса является ее уменьшение $\Delta F < 0$



В **неизолированных системах** процесс протекает самопроизвольно если ему соответствует уменьшение энергии Гиббса

Состояние системы, которому соответствует $\Delta G = 0$ называют **состоянием равновесия**

Химическая термодинамика

3. Критерии самопроизвольного протекания процесса

3.1. Энергии Гиббса и Гельмгольца

Критерии самопроизвольного протекания процесса

Ограничения, накладываемые на систему	Изолированная система	Неизолированная система	
		T, P = const	T, V = const
Функция состояния	S	G	F
Определение изменения функции состояния	$\Delta S = Q_{\text{обр}}/T$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$
Критерий самопроизвольного протекания процесса	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	$\Delta F < 0$
Условие равновесия	$\Delta S = 0$ максимум S	$\Delta G = 0$ минимум G	$\Delta F = 0$ минимум F

Химическая термодинамика

4. Зависимость изменения энергии Гиббса от реальных условий

При изменении давления энергия Гиббса меняется следующим образом

$$G = G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{p}{p^{\circ}} \right)$$

это можно показать дифференцируя уравнение $G=U+PV-TS$

т.к. стандартное состояние это то, для которого $p = 1$,

то $\frac{p}{p^{\circ}}$ численно равно давлению, выраженному в атмосферах
- **активность (a)**

Активность – величина безразмерная

Для конденсированного состояния под активностью понимают отношение его концентрации к концентрации в стандартном состоянии

$$G = G^{\circ} + RT \ln a$$

Химическая термодинамика

4. Зависимость изменения энергии Гиббса от реальных условий

Стандартные состояния и активности, принятые для расчета энергии Гиббса и констант равновесия

Вещество	Стандартное состояние	Активность
Газ, чистый или в смеси	Парциальное давление газа $p^0=1$ атм	$a=p/p^0$
Чистая жидкость или твердое вещество	Чистая жидкость или твердое вещество	$a=1$
Растворитель в разбавленном растворе	Чистый растворитель	$a \approx 1$
Вещество в растворе	Концентрация раствора 1 моль/л	Для разбавленных растворов $a \approx c$ (численно)

Химическая термодинамика

4. Зависимость изменения энергии Гиббса от реальных условий

В общем виде для произвольной реакции зависимость изменения энергии Гиббса от реальных условий

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln \left(\frac{\prod_j a_j^{v_j}}{\prod_i a_i^{v_i}} \right)$$

j – продукты реакции;
 i – исходные вещества;
 v – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

Изотерма химической реакции

Химическое и фазовое равновесие

$\Delta G = 0$ Условие равновесия

$$\Delta G_T = \Delta G_T^o + RT \ln \left(\frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}} \right) = 0$$
$$\Delta G_T^o = -RT \ln \left(\frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}} \right) = -RT \ln K$$

$$\left(\frac{\prod_j a_j^{\nu_j}}{\prod_i a_i^{\nu_i}} \right) = K$$

Константа равновесия – критерий полноты протекания реакции

$K \gg 1$ в равновесной смеси преобладают **продукты** реакции

$K \ll 1$ в равновесной смеси преобладают **реагенты**

Константа равновесия

показывает глубину протекания процесса

Химическое и фазовое равновесие

Следует различать **истинное** равновесие и **мнимое** или кажущееся, которое называют еще заторможенным равновесием или метастабильным состоянием

Условия истинного равновесия:

- 1) при сохранении внешних условий состояние системы не меняется во времени;
- 2) при изменении условий (введение дополнительных количеств реагирующих веществ, изменение давления или температуры) СИСТЕМА приходит к новому состоянию равновесия;
- 3) к состоянию равновесия можно подойти с противоположных сторон

Химическое и фазовое равновесие

$$K = e^{\frac{-\Delta G_T^0}{RT}}$$

K – зависит от температуры
(с учетом $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$)

Повышение температуры приводит

к уменьшению K для экзотермических реакций

к увеличению K для эндотермических реакций

Изменение активности компонентов реакции и давления влияют не на величину K , которая постоянна, а на положение равновесия (степень превращения реагентов) и это влияние регламентирует

Принцип подвижного равновесия Ле Шателье

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то в результате протекающих в ней процессов положение равновесия смещается в сторону, ослабляющую это воздействие

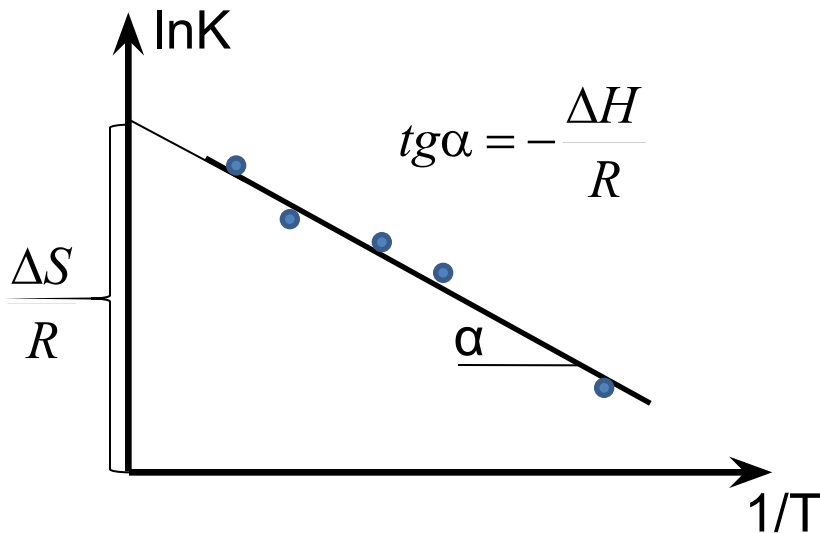
Химическое и фазовое равновесие

Влияние различных факторов на положение равновесия

Внешнее воздействие	K	Изменение состава реакционной смеси	Примечание
Увеличение температуры	изменяется	<i>В сторону эндотермического процесса</i>	<i>Влияние тем больше, чем больше ΔH</i>
Увеличение давления	не изменяется	<i>В сторону уменьшения объема газообразных веществ</i>	<i>Важно для реакций с участием газообразных веществ</i>
Увеличение концентрации исходных веществ	не изменяется	<i>В сторону образования продуктов реакции</i>	<i>Имеет большое значение для реакций в растворе</i>
Уменьшение концентрации продуктов реакции	не изменяется	<i>В сторону образования продуктов реакции</i>	<i>Имеет большое значение для реакций в растворе</i>

Химическое и фазовое равновесие

$$K = e^{\frac{-\Delta G_T^o}{RT}}$$



$$\ln K = \frac{-\Delta G_T^o}{RT} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R}$$

Фазовые диаграммы

От химического индивида к фазе



Джозайя Уиллард Гиббс

Фаза - однородная по составу и свойствам часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются свойства системы

Наличие единого уравнения состояния - необходимый признак отдельной фазы



Хенрик Розебом



Якоб Вант-Гофф



Д.П. Коновалов



Физико-химический анализ - экспериментальный инструмент построения геометрической или аналитической модели функции состояния системы

СОСТАВ – СВОЙСТВО



Дж. У. Грейг



Р. Рой



А. Муан



Н. А. Торопов



В. Юм-Розери



Ф. Я. Галахов



Р. Кан

Фазовое равновесие

Равновесие, при котором происходят процессы перехода вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава - **фазовое равновесие**

Твердое вещество $\xleftarrow{\text{кристаллизация}}$ Жидкость
 $\xrightarrow{\text{плавление}}$

Жидкость $\xleftarrow{\text{конденсация}}$ Пар
 $\xrightarrow{\text{испарение}}$

Твердое вещество (I) $\xleftarrow{\substack{\text{полиморфный переход} \\ (II) \rightarrow (I)}}$ Твердое вещество (II)
 $\xrightarrow{\substack{\text{полиморфный переход} \\ (I) \rightarrow (II)}}$

Условием **фазового равновесия** является равенство энергии Гиббса нулю **$\Delta G=0$**

Для фазового равновесия соблюдается принцип Ле Шателье

Фазовое равновесие

Выбор параметров, влияющих на равновесие гетерогенной системы и условие равновесия определяется

ПРАВИЛОМ ФАЗ

Это наиболее общий закон гетерогенного химического и фазового равновесия

Число степеней свободы в гетерогенной системе равно числу компонентов, плюс число внешних условий и минус число фаз

Правило фаз Гиббса

$$C = K + n - \Phi$$

где C – число степеней свободы;
 K – число компонентов;
 Φ – число фаз

Число степеней свободы – число независимых параметров состояния системы, которые можно изменять независимо друг от друга

Фаза – вещество или раствор, все составные части которого описываются одним и тем же уравнением состояния

Компоненты – вещества, которые необходимы и достаточны для определения состава и свойств любых фаз системы

Физико-химический анализ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ изучает зависимости между составом и свойствами макроскопических систем, составленных из нескольких исходных веществ (компонентов), представляя эти зависимости графически, в виде диаграммы **состав-свойство**



Основные принципы физико-химического анализа (Н.С. Курнаков)

Принцип соответствия. Каждой совокупности фаз, находящихся в данной системе в равновесии в соответствии с правилом фаз, на диаграмме отвечает определенный геометрический образ

Принцип непрерывности. При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно. Свойства системы в целом изменяются также непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые; если же число фаз меняется, то изменяются и свойства системы, причем, как правило, скачкообразно

Принцип совместности. Любой набор компонентов, независимо от их числа и физико-химических свойств, может составить систему. Диаграмма состояния любой общей системы содержит все элементы диаграммы состояния частных систем

(Я.Г. Горощенко)

Физико-химический анализ

Преимущество физико-химического анализа как метода исследования заключается в том, что он не требует выделения продукта химического взаимодействия компонентов из реакционной смеси, вследствие чего метод позволяет исследовать химические превращения в растворах, смесях любой природы, стеклах и т. п. объектах, которые практически невозможно исследовать с применением классических препаративно-синтетических методов

Фазовая диаграмма (диаграмма состояния) - диаграмма, по которой можно определить условия устойчивости фаз и фазового равновесия

Фазовые диаграммы

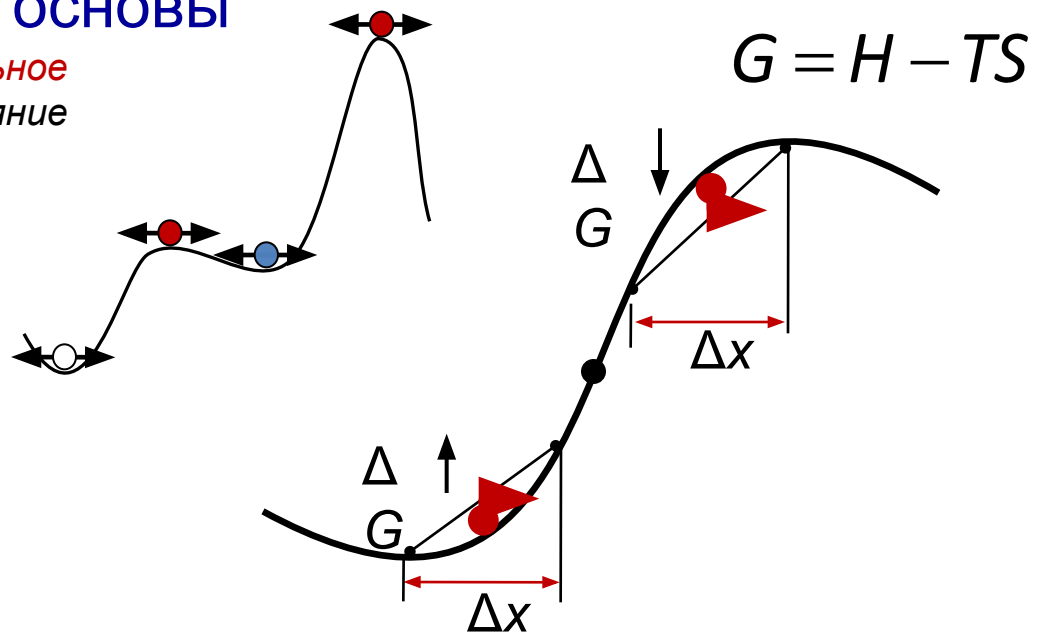
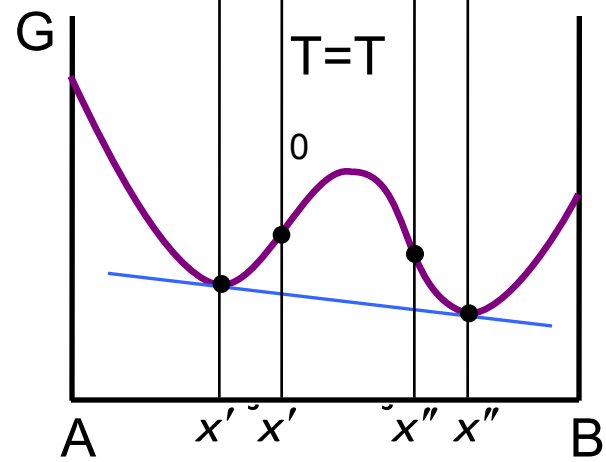
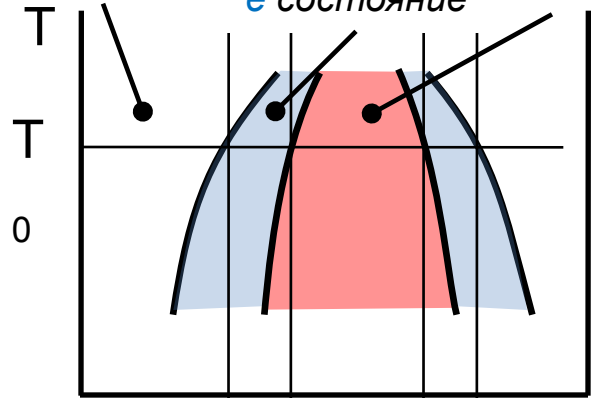
Наглядное обобщение физико-химической информации



Фазовые диаграммы

Термодинамические основы

Устойчивое состояние *Метастабильно* *Лабильное*
 состояние *е состояние* состояние

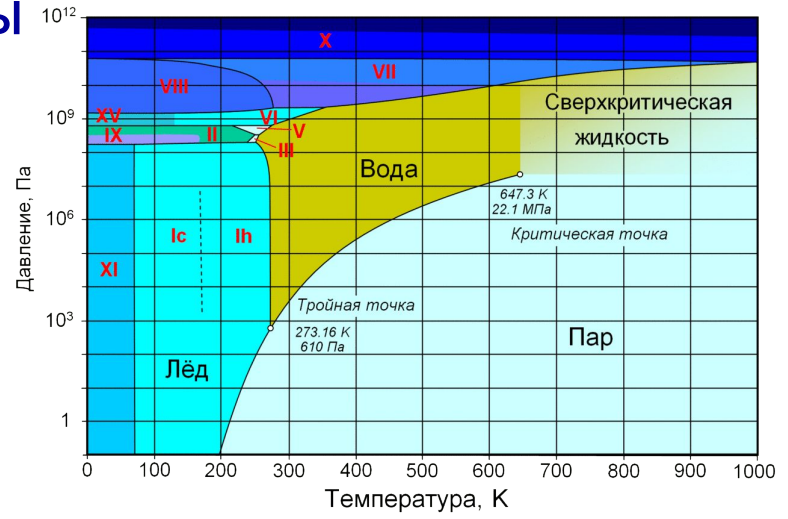
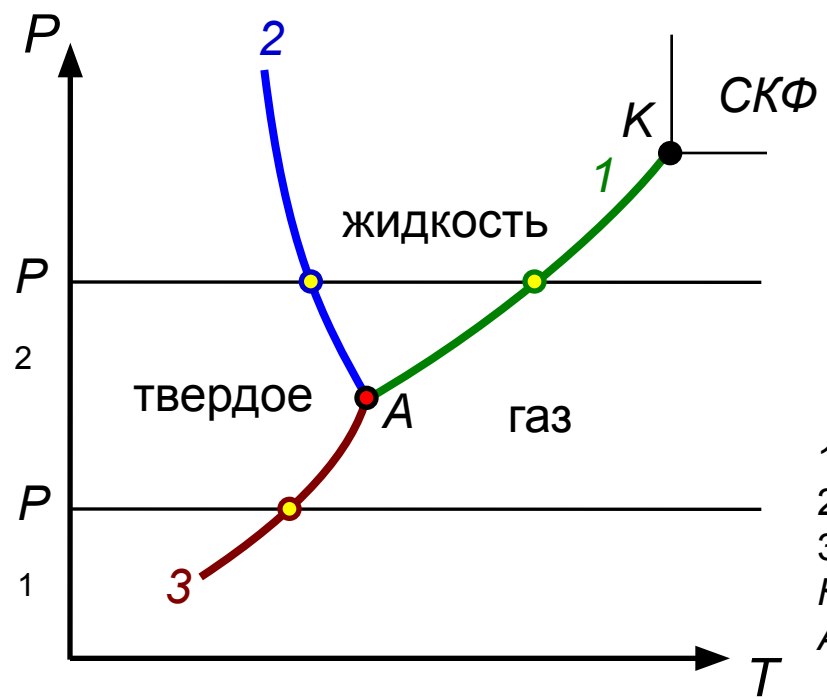


$$\tilde{x}'(\tilde{x}'') : \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0$$

$$x'(x'') : \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{x=x'} = \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{x=x''} = \frac{G(x'') - G(x')}{x'' - x'}$$

Фазовые диаграммы

Однокомпонентные системы

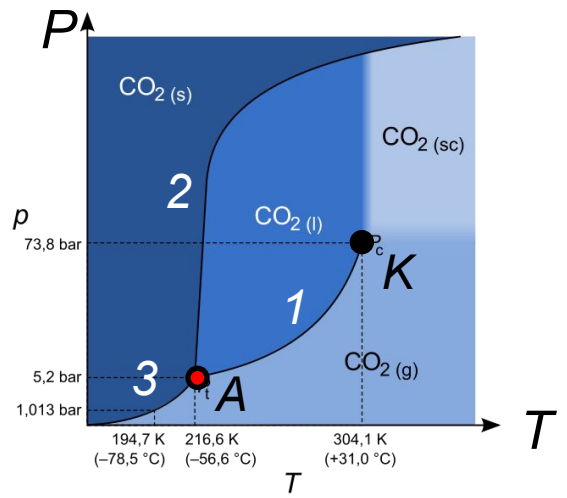


- 1 – кривая кипения (испарения)
- 2 – кривая плавления (кристаллизации)
- 3 – кривая возгонки (сублимации)
- K – критическая точка
- A – тройная точка

Правило фаз Гиббса

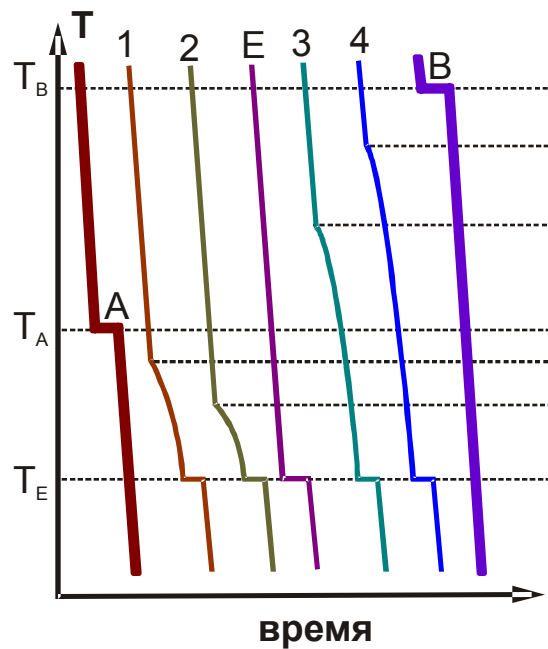
s – число степеней свободы
 f – число фаз
 k – число компонентов системы
 n – число переменных, характеризующих влияние внешних условий на равновесие системы (P, T)

$$s = k + n - f$$

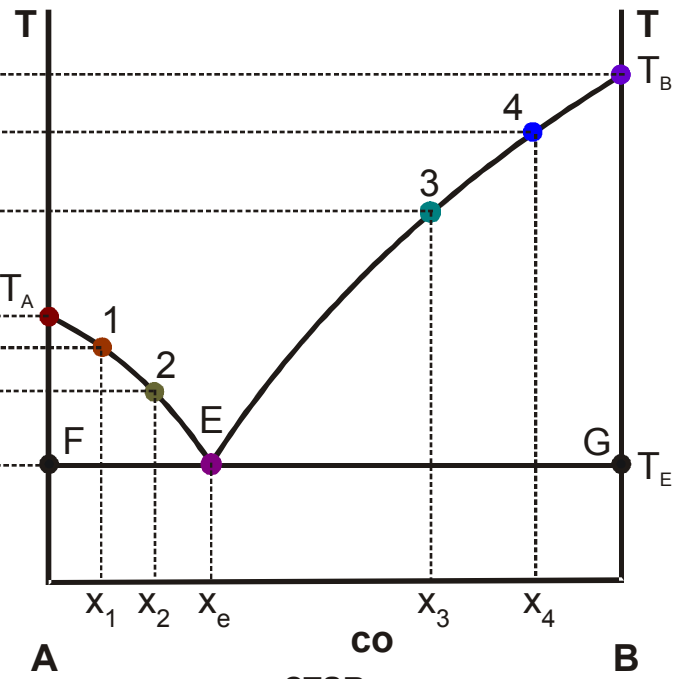


Фазовые диаграммы

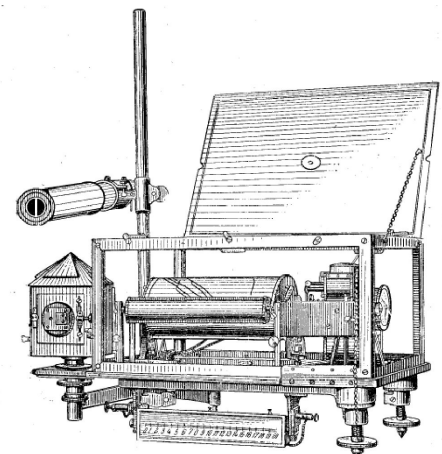
Термический анализ



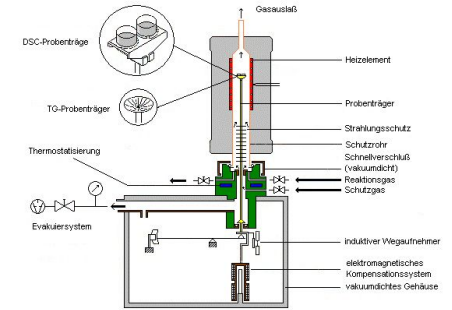
Кривые охлаждения



Став
 Диаграмма состояния (плавкости)



Пирометр Курнакова



Современный термоанализатор

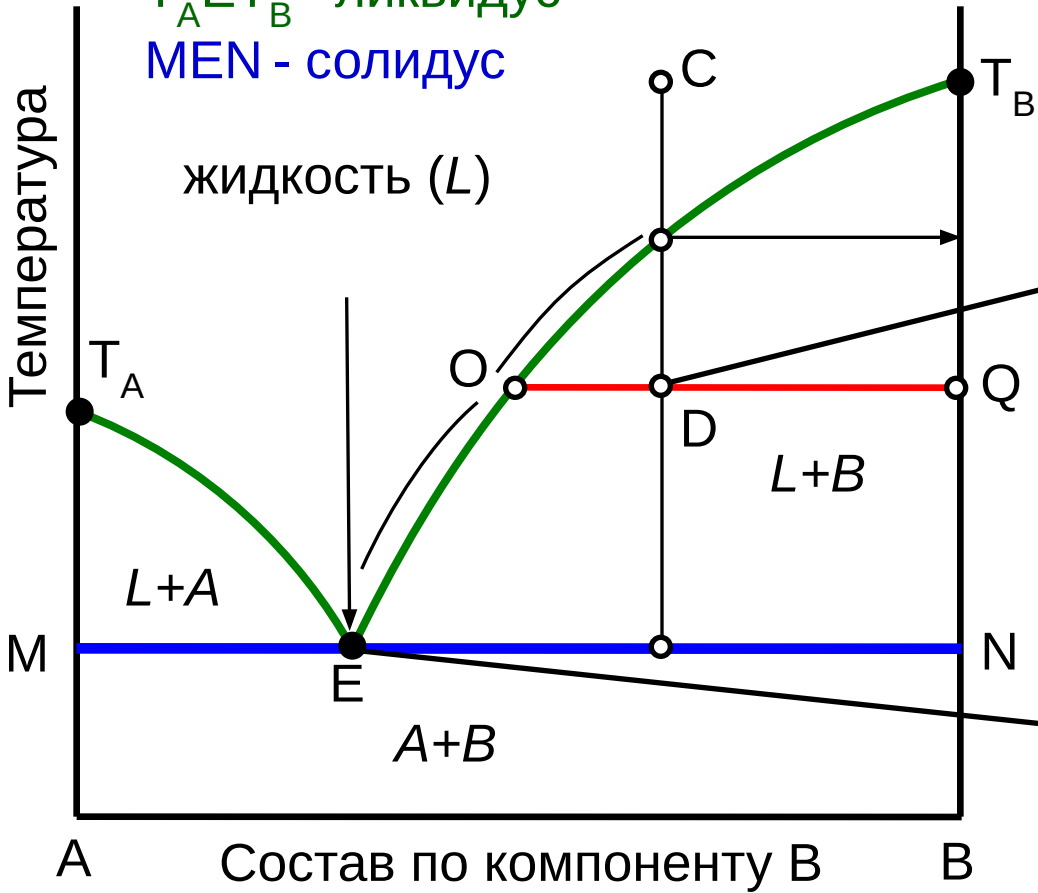
Фазовые диаграммы

Эвтектический тип

Двухкомпонентные системы

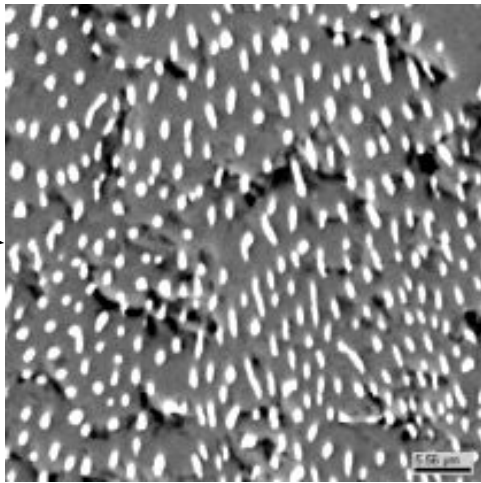
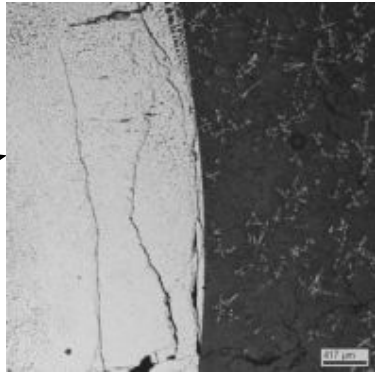
$T_A E T_B$ - ликвидус

MEN - солидус



Правило рычага

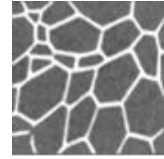
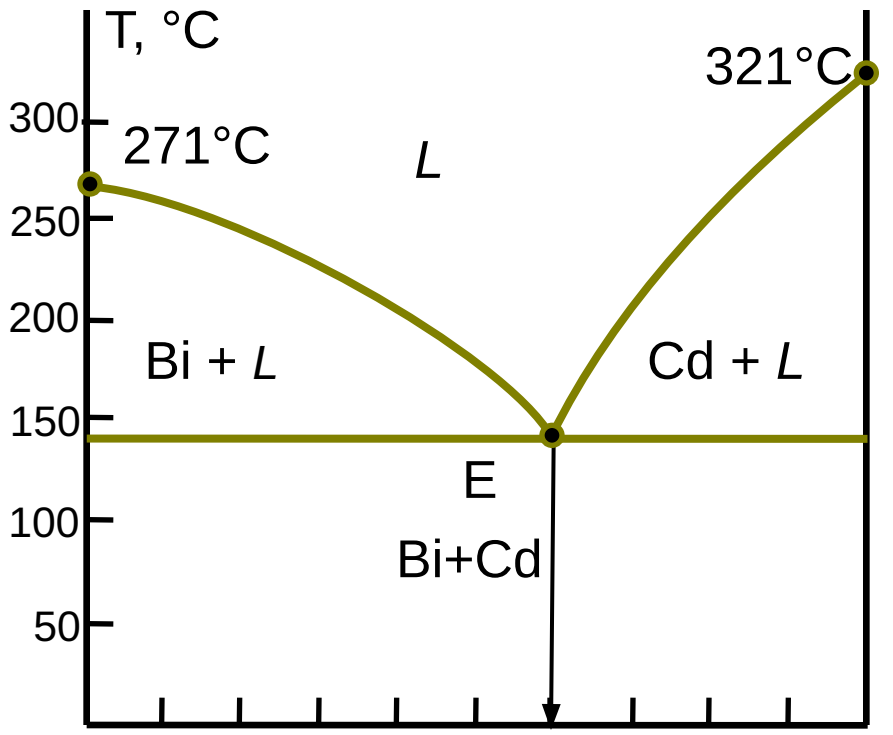
$$\frac{OD}{DQ} = \frac{x_B}{x_L}$$



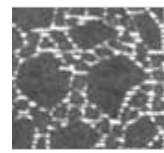
Фазовые диаграммы

Двухкомпонентные системы

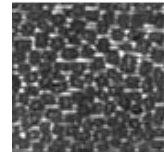
Эвтектический тип



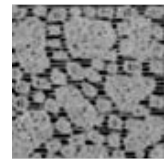
Кристаллы висмута



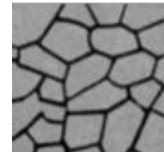
Кристаллы висмута и эвтектика



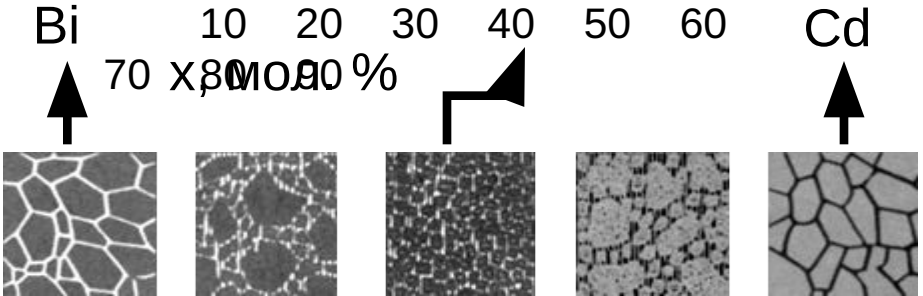
Эвтектика



Кристаллы кадмия и эвтектика



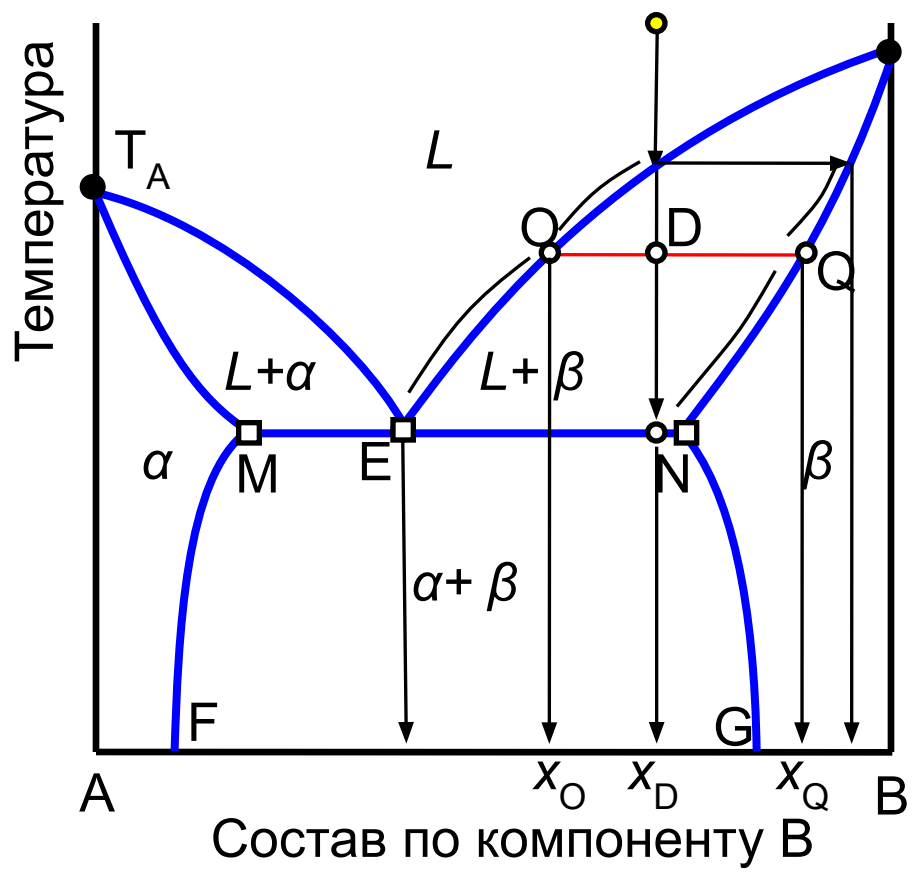
Кристаллы кадмия



Фазовые диаграммы

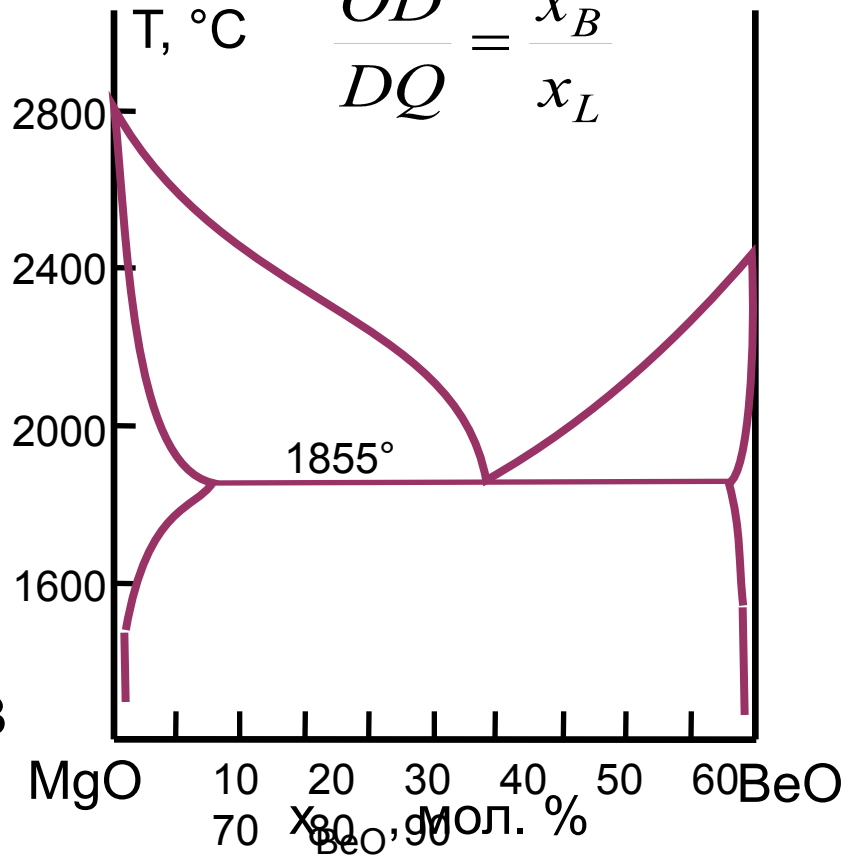
Эвтектический тип
с ограниченной
растворимостью компонентов

Двухкомпонентные системы



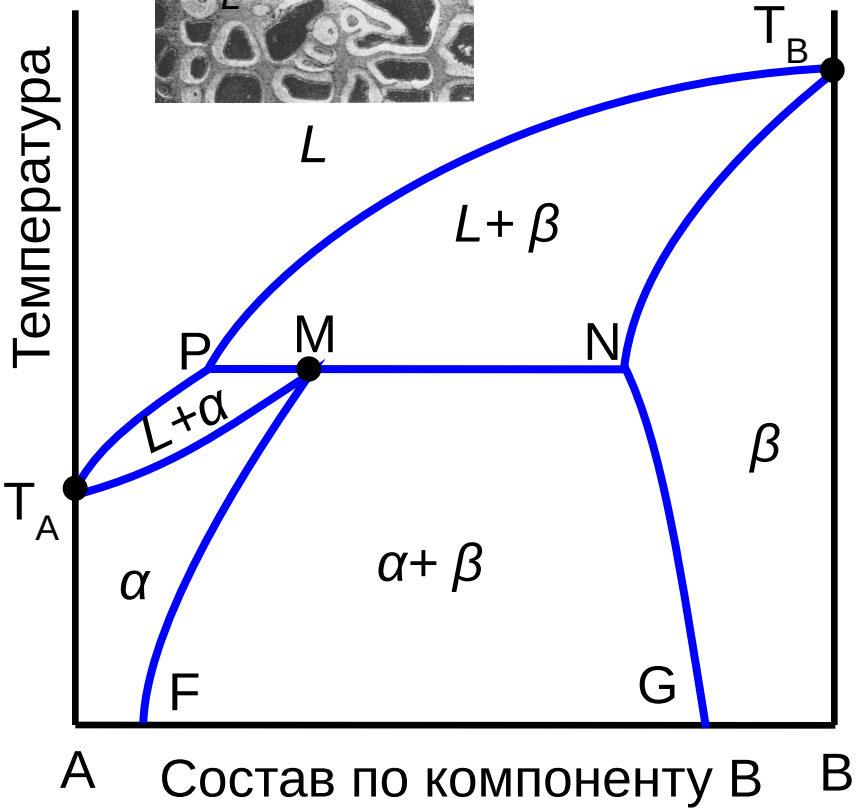
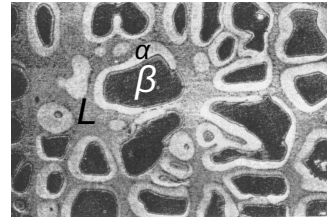
Правило рычага

$$\frac{OD}{DQ} = \frac{x_B}{x_L}$$

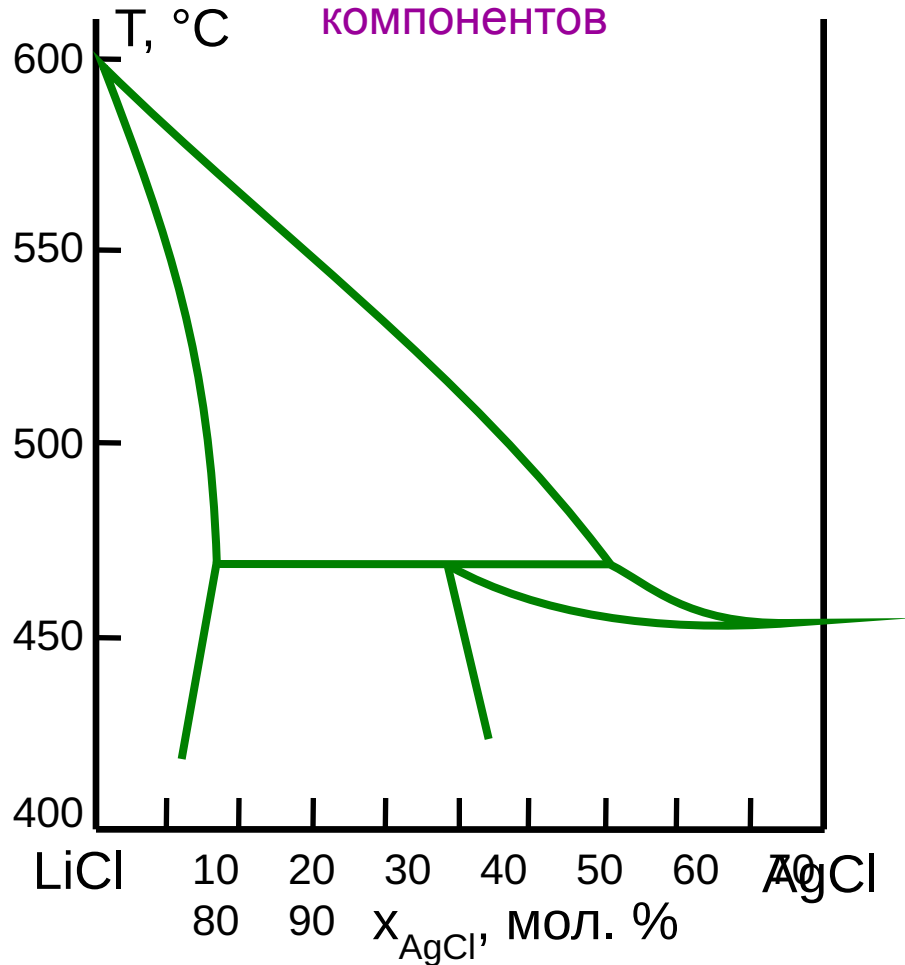


Фазовые диаграммы

Двухкомпонентные системы



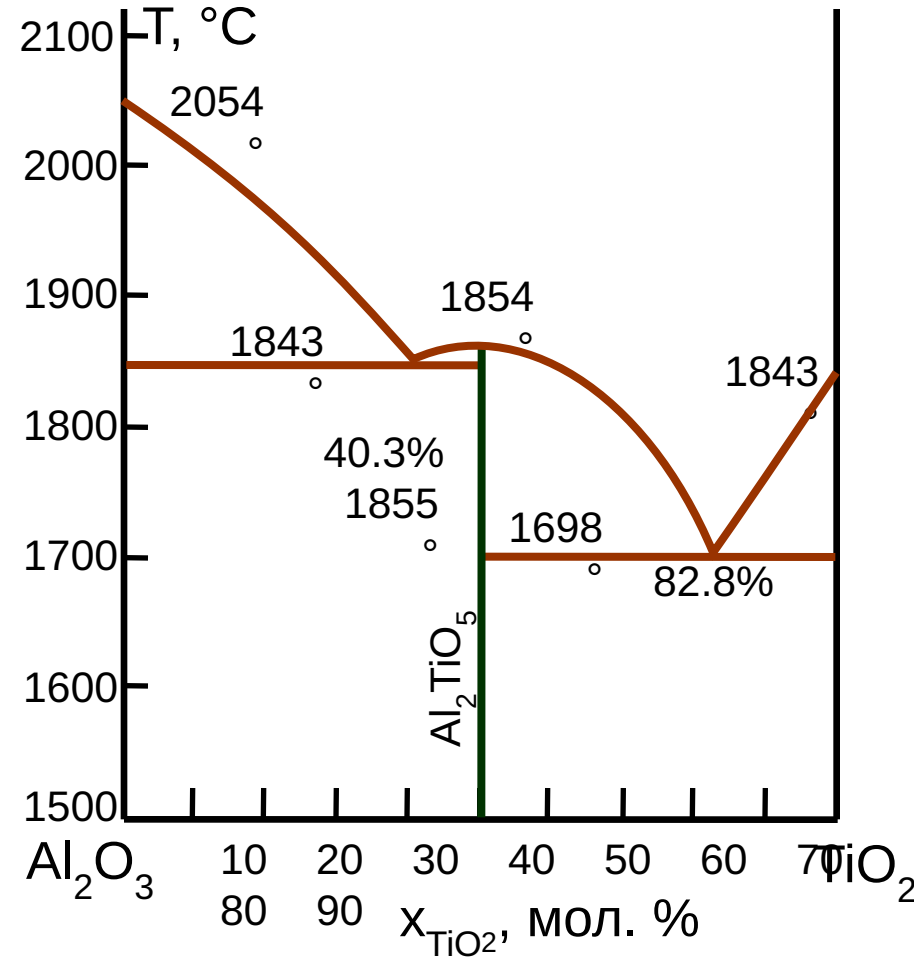
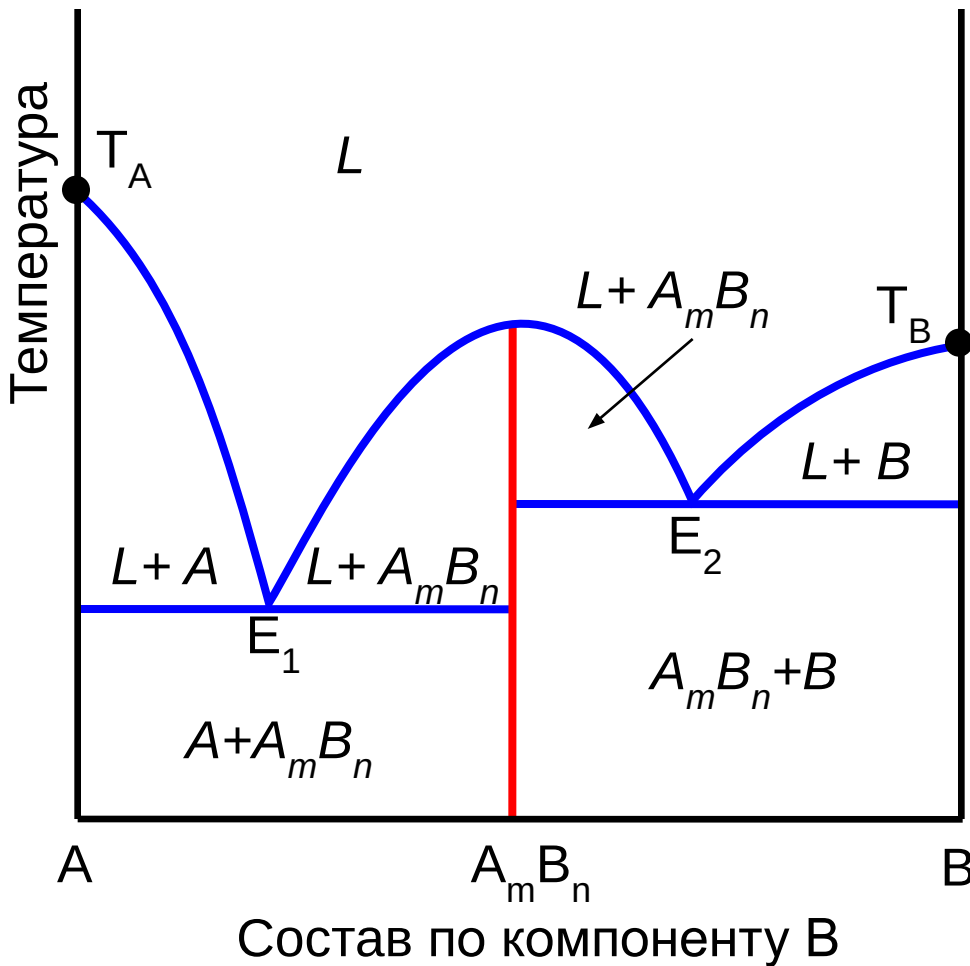
Перитектический тип с ограниченной растворимостью компонентов



Фазовые диаграммы

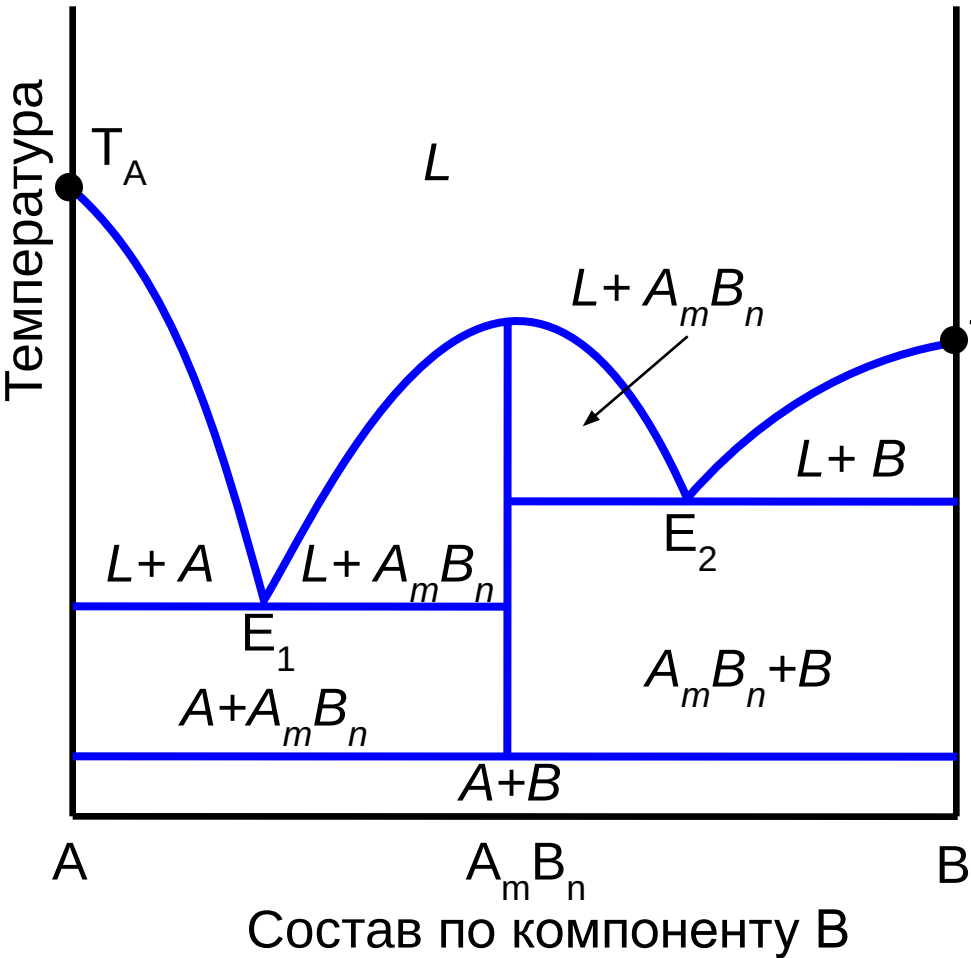
Двухкомпонентные системы

Эвтектический тип
с конгруэнтно плавящимся
соединением

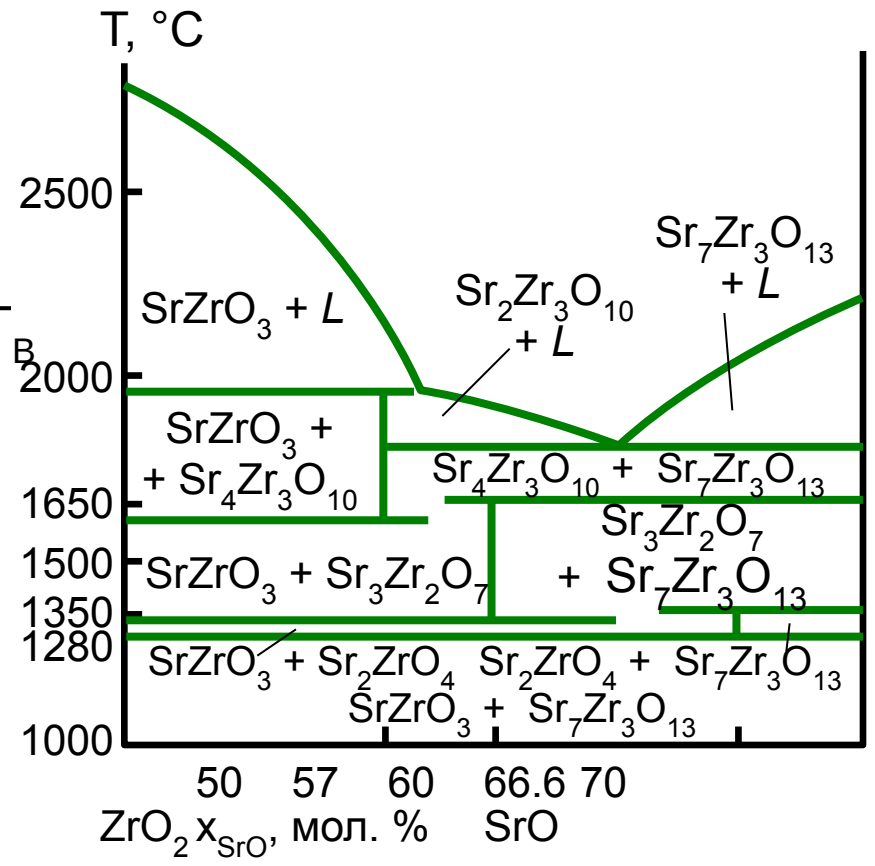


Фазовые диаграммы

Двухкомпонентные системы

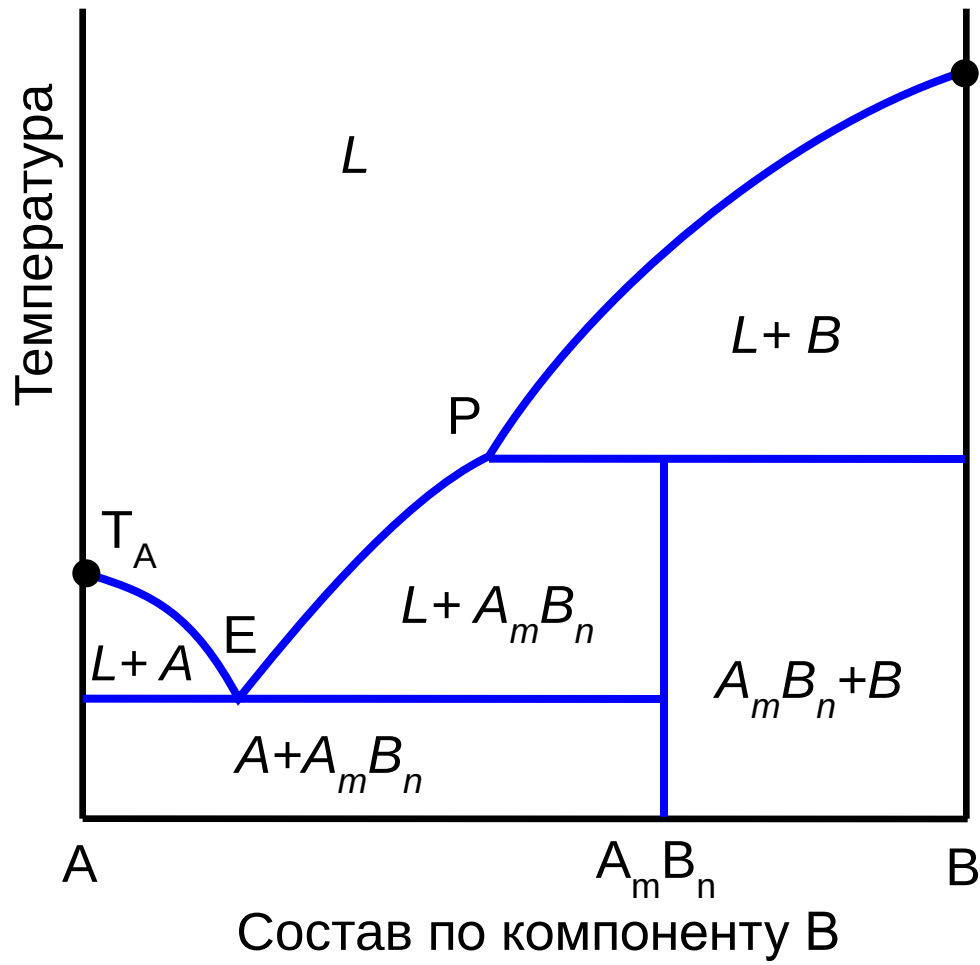


Эвтектический тип
с соединением
с эвтектоидным разложением

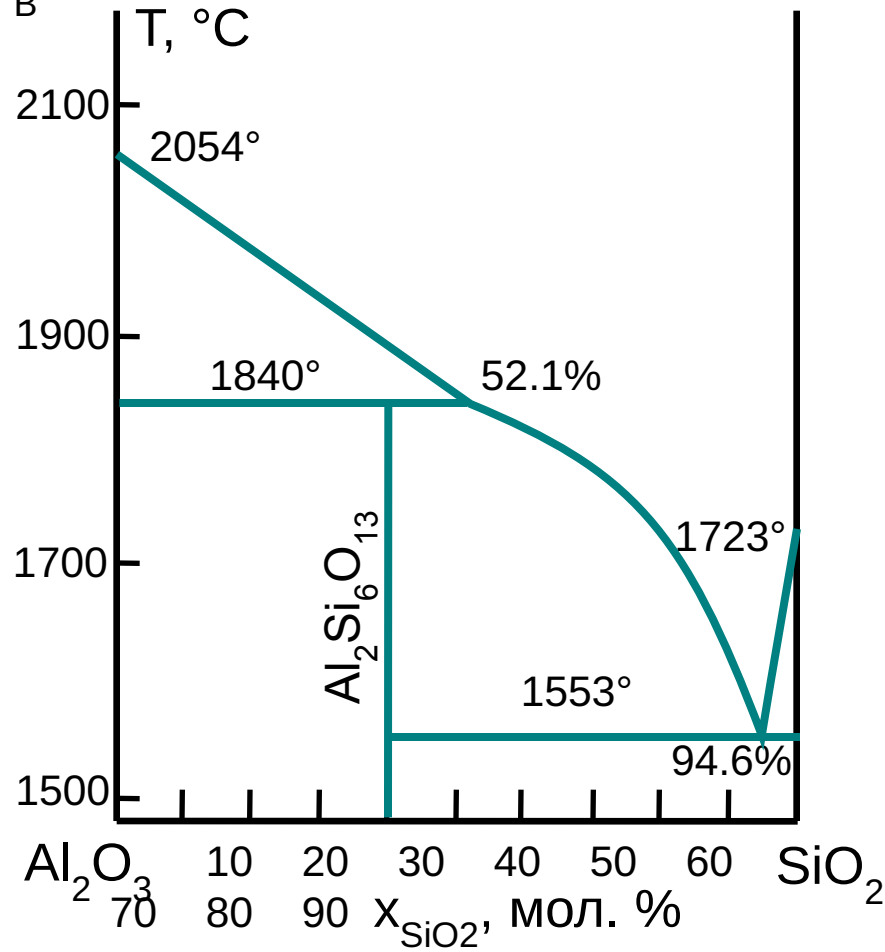


Фазовые диаграммы

Двухкомпонентные системы

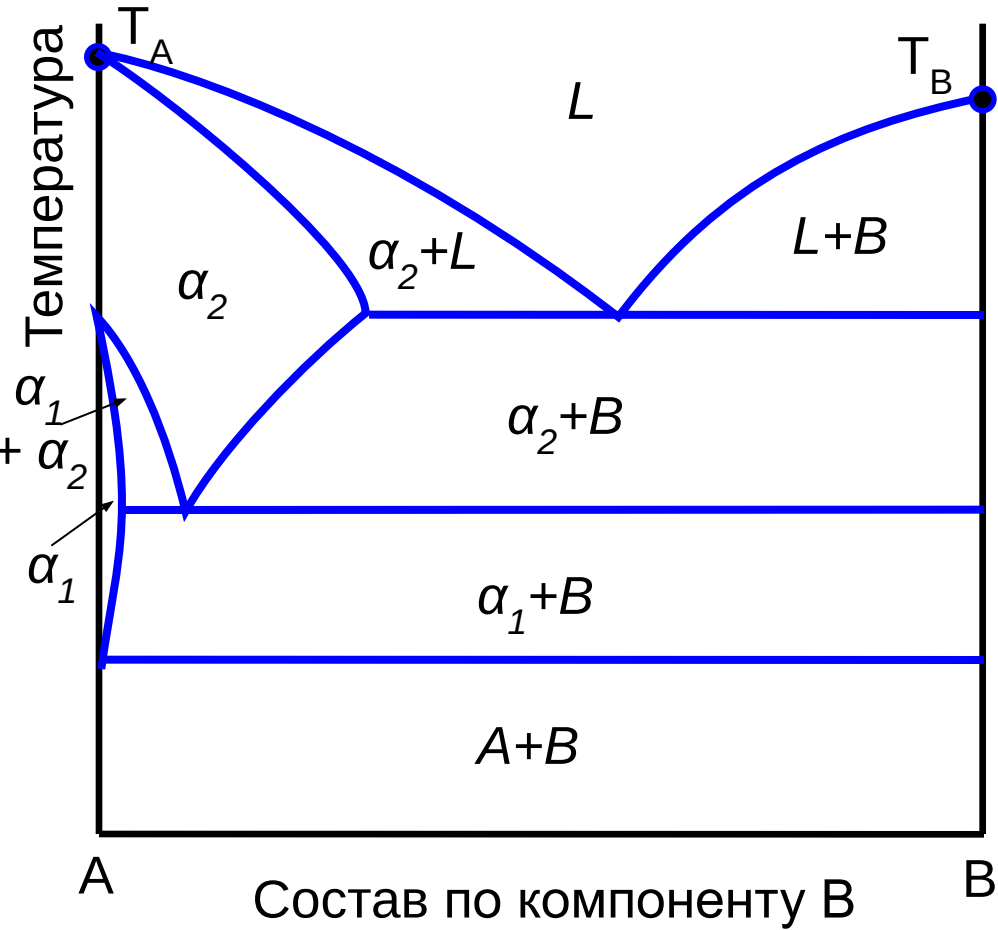


Эвтектический тип с инконгруэнтно плавящимся соединением

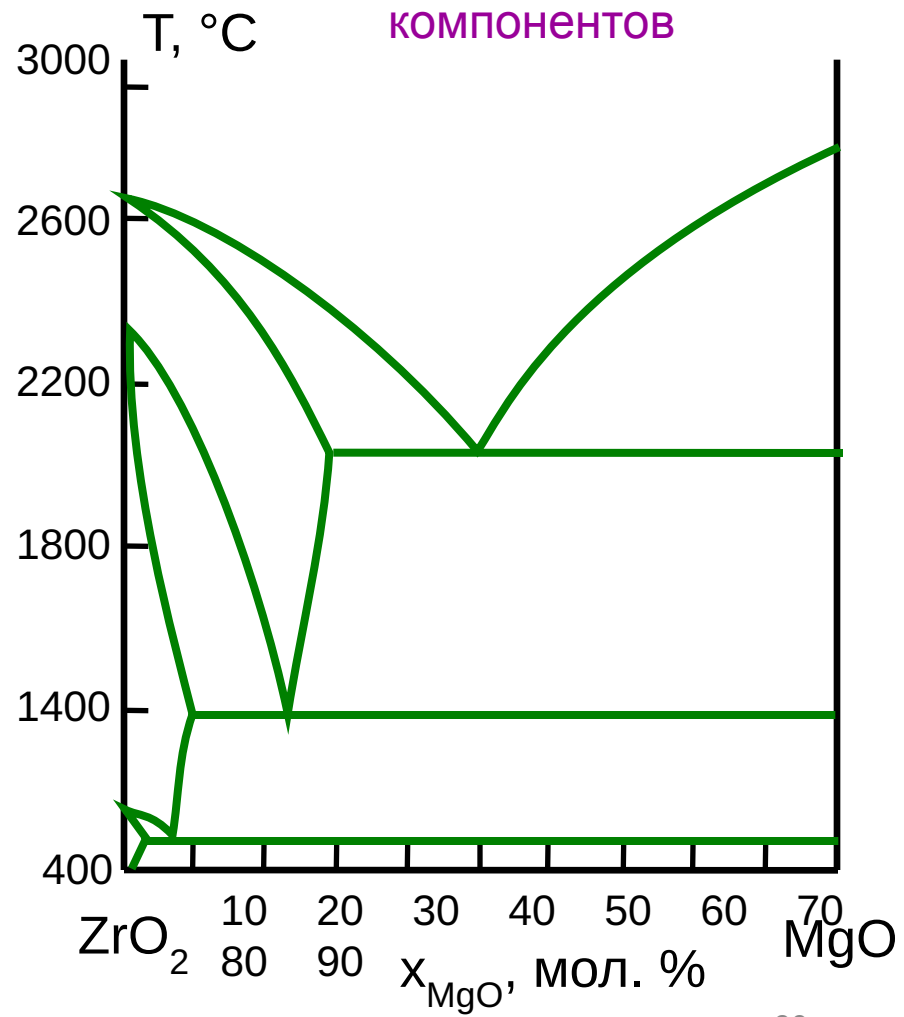


Фазовые диаграммы

Двухкомпонентные системы



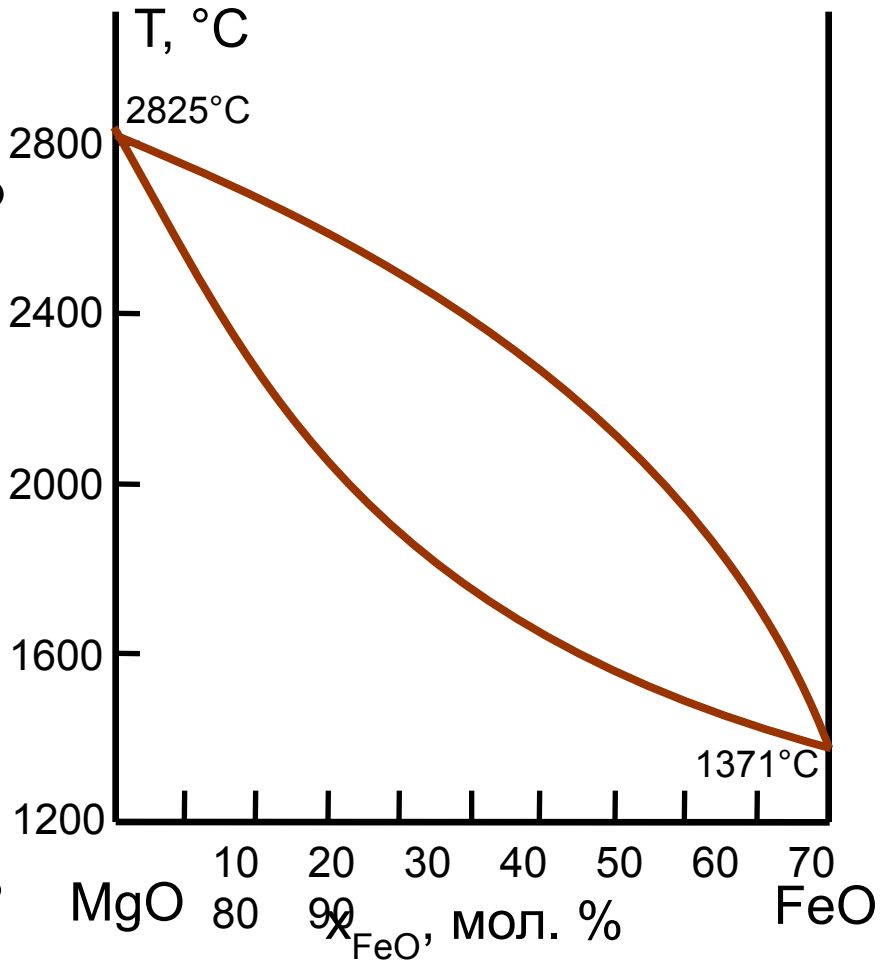
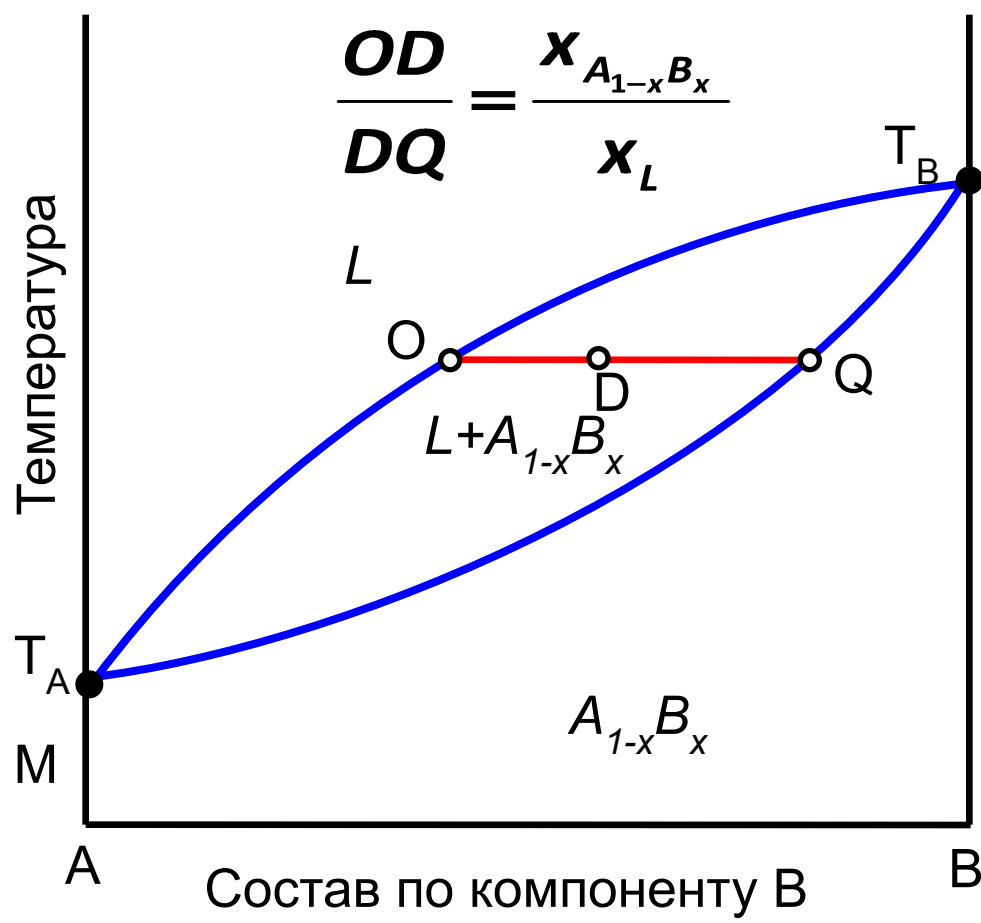
Эвтектический тип с полиморфными переходами и ограниченной растворимостью компонентов



Фазовые диаграммы

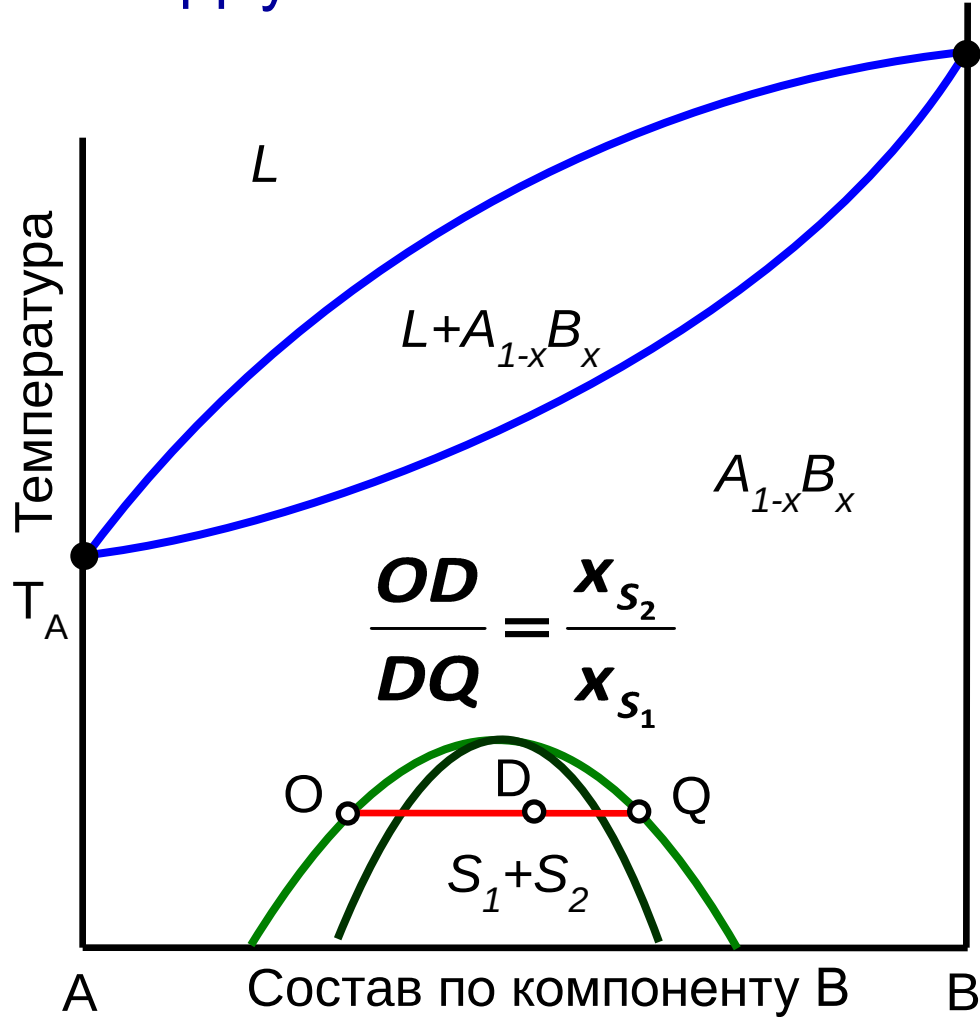
Двухкомпонентные системы

Типа «рыбка» с неограниченной растворимостью компонентов

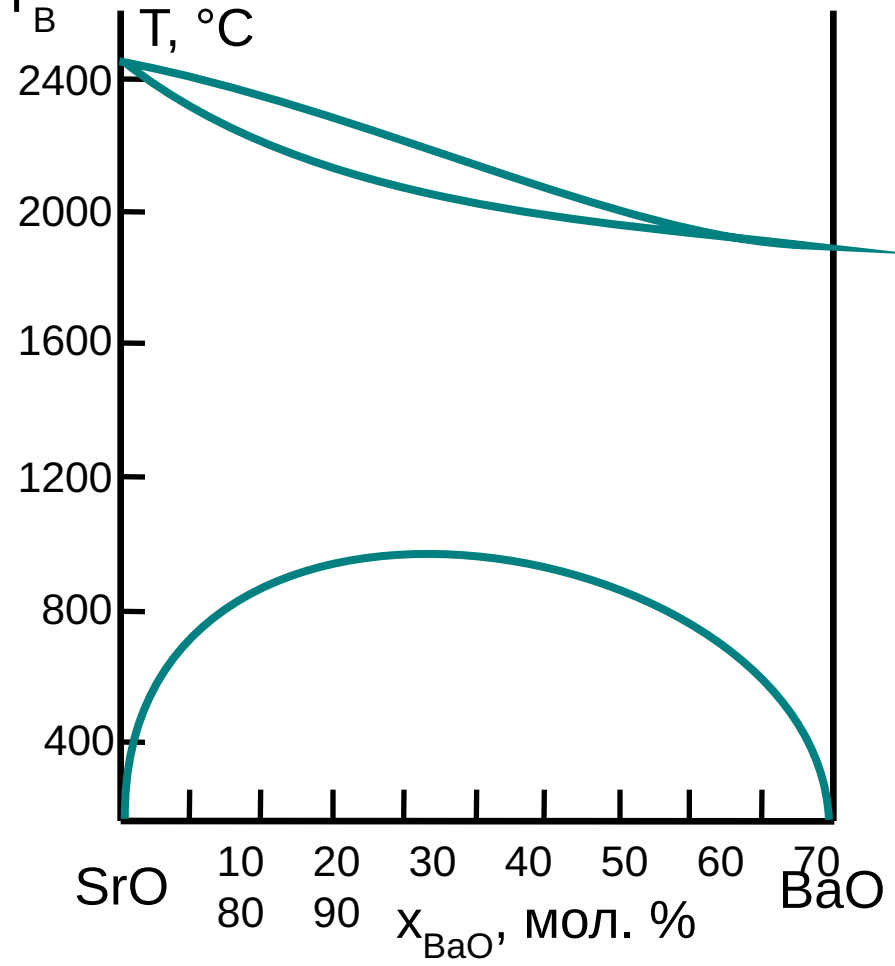


Фазовые диаграммы

Двухкомпонентные системы

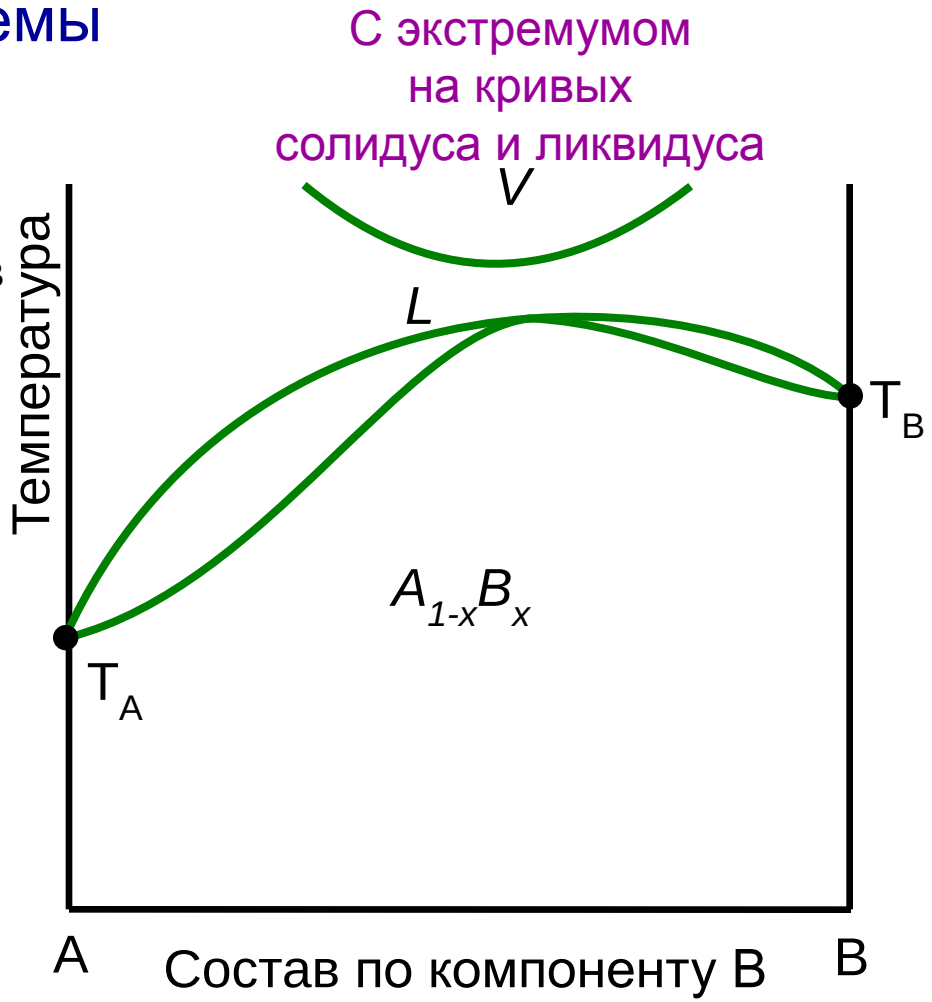
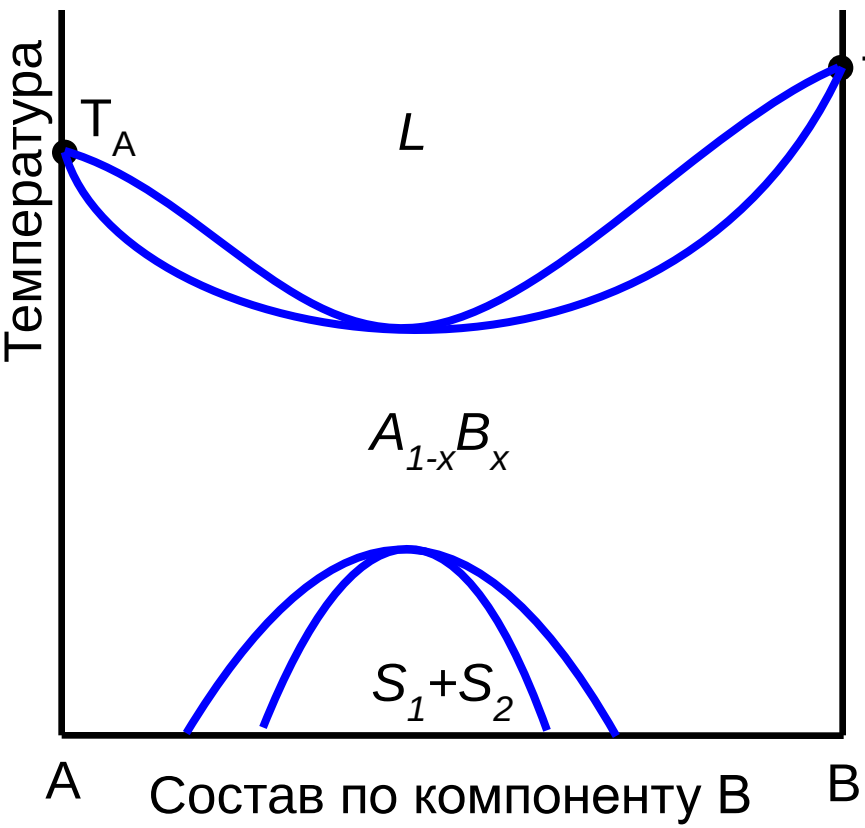


Типа «рыбка» с расслаиванием в твердой фазе



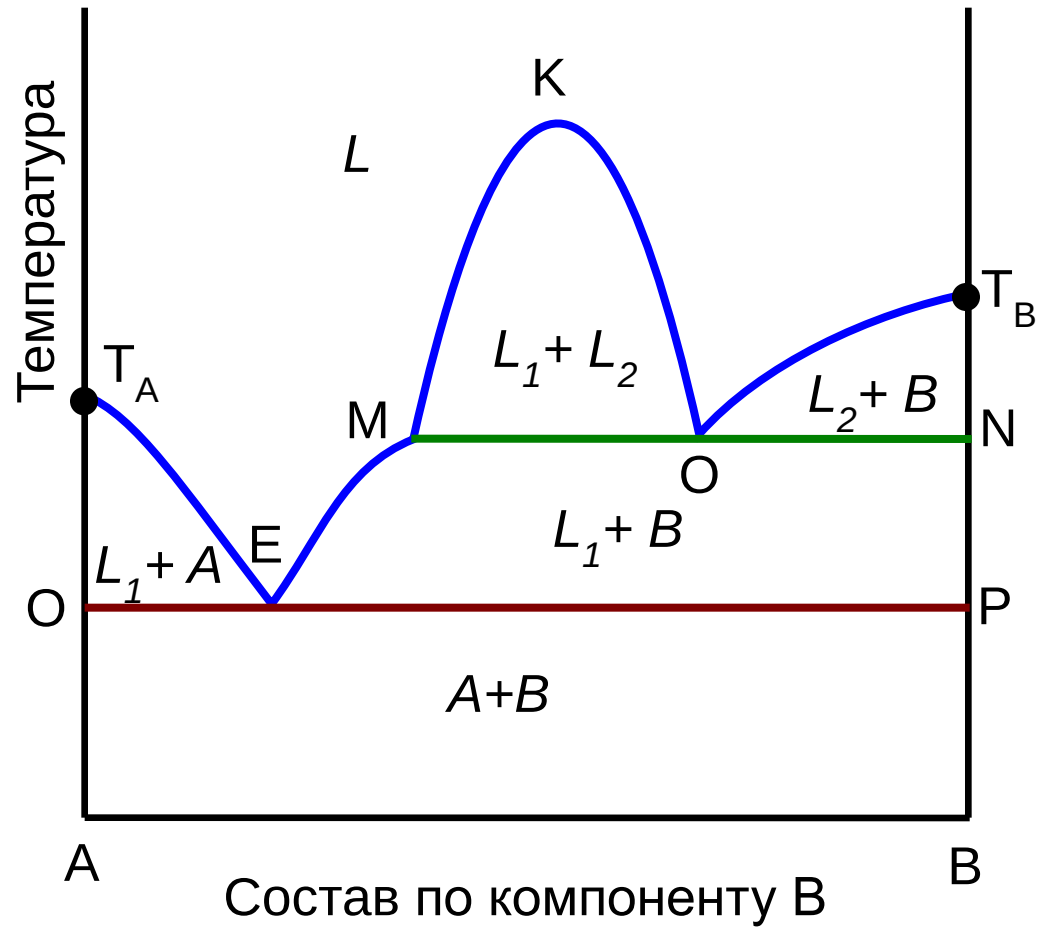
Фазовые диаграммы

Двухкомпонентные системы



Фазовые диаграммы

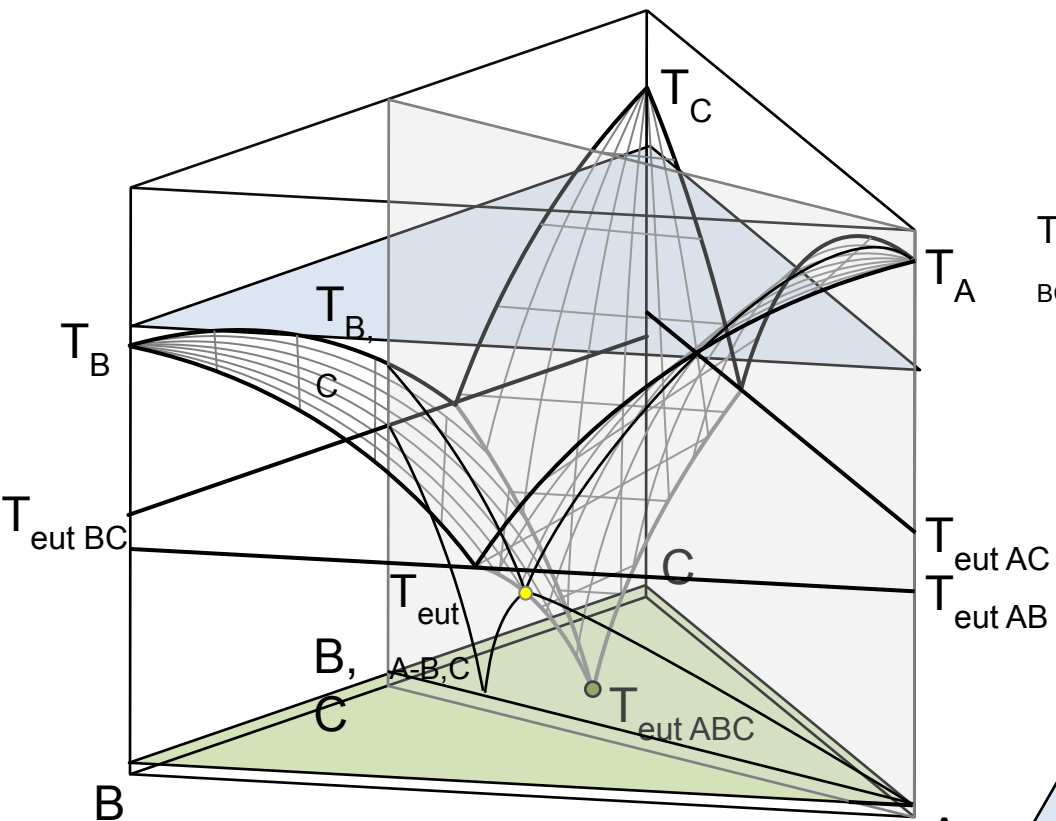
Двухкомпонентные системы С ограниченной растворимостью в жидкой фазе



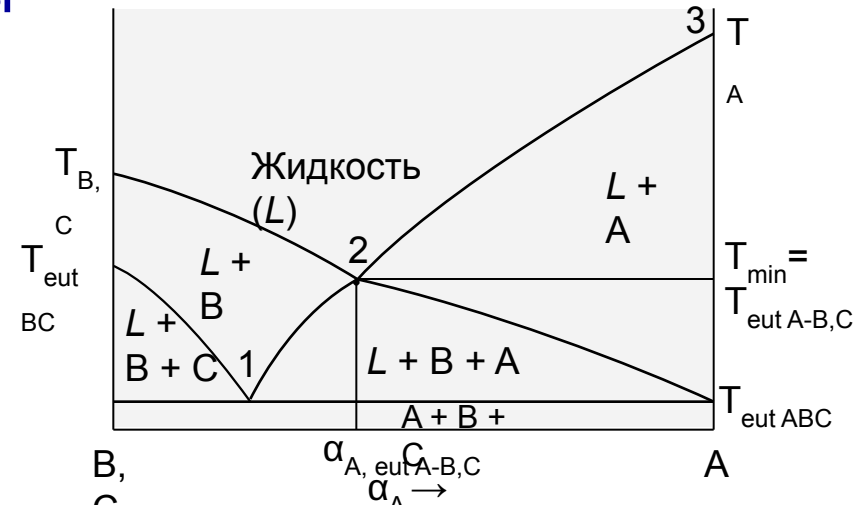
- $T_A E M O T_B$ - ликвидус
- O E P - солидус
- MON – монотектика
- M K O – купол расслаивания
- K – критическая точка

Фазовые диаграммы

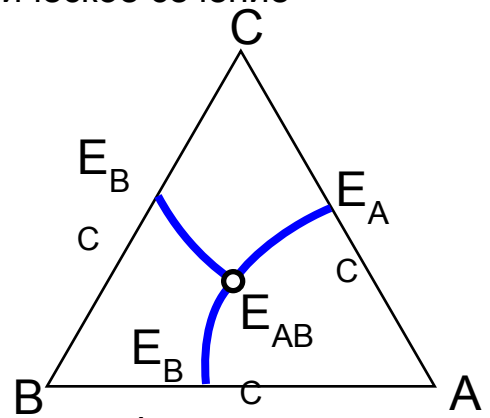
Трехкомпонентные системы



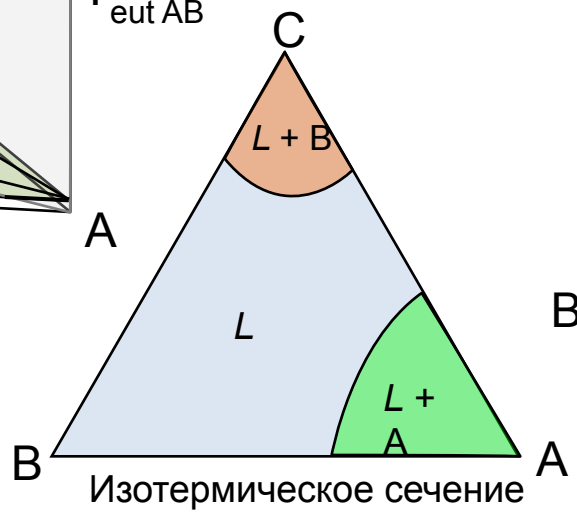
Эвтектического типа



Политермическое сечение



Проекция поверхности ликвидуса



Изотермическое сечение

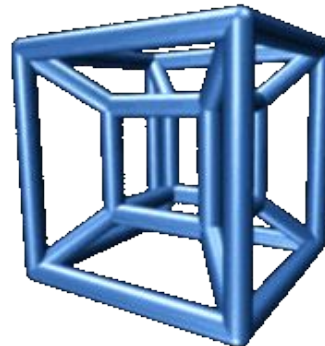
Фазовые диаграммы

Системы высшего порядка



Ура! Я, наконец-то
понял, как выглядит
диаграмма состояния
четырёхкомпонентной
системы в семимерном
пространстве!!!

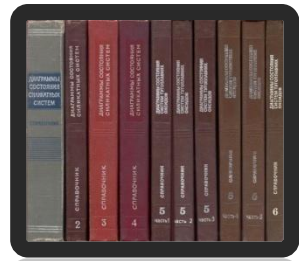
Не плоди
лишних
сущностей
...



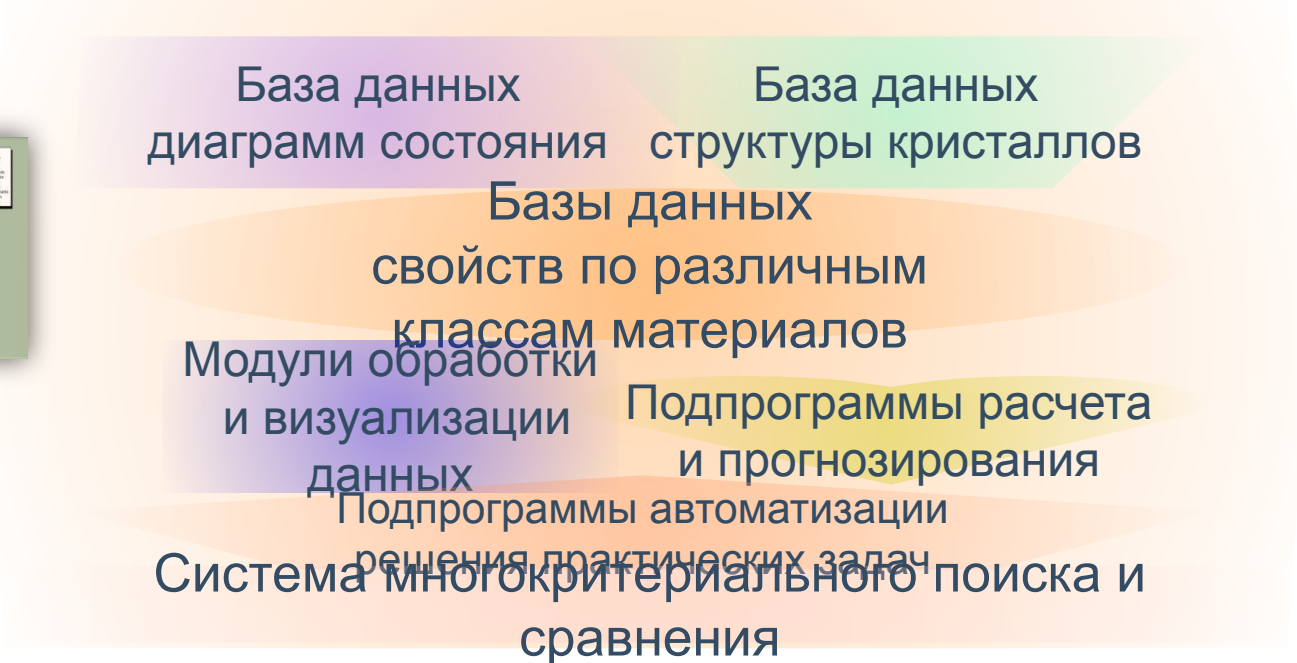
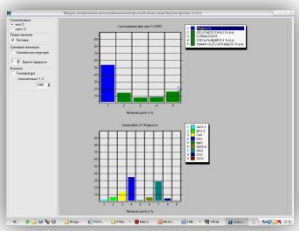
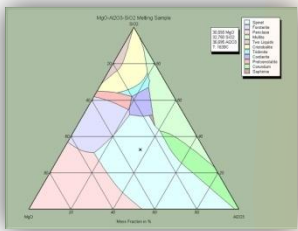
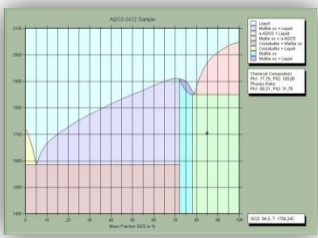
Фазовые диаграммы

Обобщение, экспертиза и выпуск справочников

Справочник «Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов»

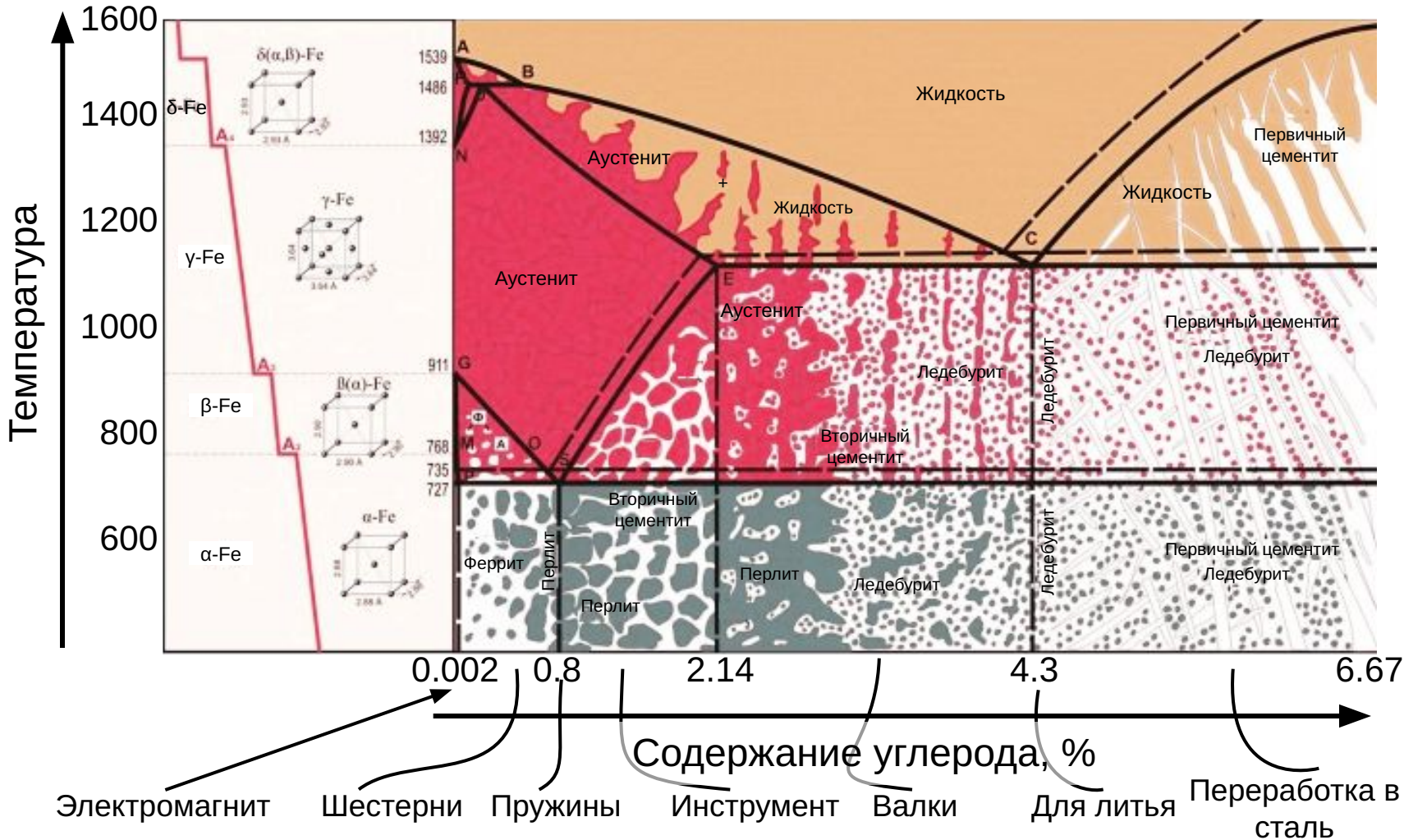


Создание информационно-аналитических систем и баз данных



Фазовые диаграммы












Диаграмма плавкости железо-углерод







Фазовые диаграммы

Микроструктура материалов на основе системы Fe-C

До травления После травления

Грубые включения пластинчатого графита			Ферритный серый чугун
Пластинчатые включения графита			Ферритно- перлитный серый чугун
Пластинчатые включения графита			Перлитный серый чугун
Точечные включения графита			Половинчатый чугун
Шаровидные включения графита			Высокопрочный чугун
Хлопьевидные включения графита			Перлитный ковкий чугун

-  Электромагнит
-  Шестерни
-  Пружины
-  Инструмент
-  Валки
-  Для литья
-  Переработка в сталь