

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Кафедра химии

**И.В. БОДНАРЬ, А.П. МОЛОЧКО, А.А. ПОЗНЯК,
Н.П. СОЛОВЕЙ, Л.В. ЯСЮКЕВИЧ**

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л Е К Ц И И

для студентов **БГУИР** специальностей

«Микро- и нанoeлектронные технологии и системы» I-41 01 02

«Квантовые информационные системы» I-41 01 03

«Электроннооптические системы и технологии» I-36 04 01

МИНСК 2007

Примечание

Допускается изменение последовательности изложения отдельных разделов курса лекций и объёма и полноты их изложения в соответствии с рабочими программами специальностей, количеством часов, отведённых на изучение дисциплины и уровнем подготовки слушателей.

И.В. Боднарь, А.П. Молочко,
© А.А. Позняк, Н.П. Соловей, 2007
Л.В. Ясюкевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЭНЕРГЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, НАПРАВЛЕННОСТЬ ИХ ПРОТЕКАНИЯ	6
1.1. Предмет химической термодинамики. Основные определения и понятия	6
1.2. Внутренняя энергия, энтальпия, работа. Первый закон термодинамики	7
1.3. Тепловые эффекты физико-химических процессов. Термохимические законы	11
1.4. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа	12
1.5. Работа идеального газа	14
1.6. Второй закон термодинамики. Энтропия	16
1.7. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца	19
1.8. Третий закон термодинамики. Абсолютное значение энтропии	23
1.9. Характеристические (термодинамические) функции	24
1.9.1. Изохорно-изотермический потенциал или свободная энергия Гельмгольца (F)	24
1.9.2. Внутренняя энергия системы (U)	26
1.9.3. Энтальпия системы (H)	27
1.9.4. Изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса (G)	28
1.9.5. Уравнение Гиббса-Гельмгольца (объединенные первое и второе начала термодинамики)	30
1.10. Химический потенциал	32
1.11. Термодинамика химического равновесия	39
1.11.1. Уравнение изотермы химической реакции	41
1.11.2. Уравнения изобары химической реакции	43
1.11.3. Уравнение изохоры химической реакции	45
2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	47
2.1. Поверхностные явления. Адсорбция	47
2.2. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение	50
2.3. Практическое применение адсорбции	51
3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	53
3.1. Основные понятия и определения. Условия термодинамического равновесия в гетерогенных системах ...	53
3.2. Основной закон фазового равновесия. Правило фаз Гиббса	54
3.3. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для фазовых переходов 1-го рода	55
3.4. Закон распределения Нернста-Шилова	59
3.5. Общие представления о зарождении и росте кристаллической фазы	62
3.6. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния	65
3.7. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Диаграммы состояния бинарных систем	68
3.7.1. Физико-химический и термический анализ	68
3.7.2. Диаграмма состояния системы с простой эвтектикой	72
3.7.3. Диаграммы состояния системы с химическим соединением	75
3.7.3.1. Соединение с конгруэнтной точкой плавления	75
3.7.3.2. Соединение с инконгруэнтной точкой плавления	76

3.7.4. Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твёрдом состояниях	78
3.7.5. Диаграммы состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии	80
3.7.6. Диаграммы состояния систем с дальтонидными и бертоллидными фазами	82
3.7.7. Диаграммы состояния полупроводниковых систем, применяющихся в электронике. Особенности их построения	84
4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ	88
4.1. Кинетика и термодинамика электрохимических процессов	88
4.1.1. Электродные процессы и потенциалы. Классификация электродов	88
4.1.2. Гальванические элементы	94
4.1.3. Кинетика процессов электролиза. Законы электролиза	99
4.1.3.2. Катодные процессы	103
4.1.3.3. Анодные процессы	103
4.1.4. Практическое применение электрохимических систем	105
4.1.4.1. Химические источники тока	105
4.1.4.2. Применение электролиза в технике	113
4.2. Кинетика и термодинамика процессов электрохимической коррозии. Методы защиты от коррозии	123
4.2.1. Понятие коррозии. Виды коррозионных повреждений. Скорость коррозии	123
4.2.2. Классификация процессов коррозии	125
4.2.2.1. Классификация по условиям протекания	125
4.2.2.2. Классификация по механизму их протекания	126
4.2.3. Методы защиты металлов от коррозии	130
4.2.3.1. Легирование	131
4.2.3.2. Защитные покрытия	131
4.2.3.3. Электрохимическая защита	134
4.2.3.4. Другие способы защиты	136
ЛИТЕРАТУРА	137
1. Основная литература	137
2. Дополнительная литература	137
3. Перечень учебно-методических пособий	137

ВВЕДЕНИЕ

Роль физической химии в развитии современной техники

Для современного развития радиоэлектронных средств и вычислительной техники характерна непрерывная смена поколений аппаратуры и оборудования, которая требует совершенствования существующих и создания принципиально новых технологических методов, более совершенных устройств, в основе которых лежат физико-химические процессы и закономерности, трудности выявления которых, наряду с другими, связаны с недостаточным уровнем знаний о степени их влияния на качество выпускаемых приборов. В то же время стабильность характеристик приборов и их качество зависят не только от правильного выбора материалов и определения их термодинамической совместимости, но от характера взаимодействия их с окружающей средой, природы физико-химических явлений и процессов протекающих на их поверхности.

Для решения указанных выше проблем современный инженер должен обладать фундаментальными знаниями в области химии, в том числе и в такой ее отрасли, как физическая химия, позволяющими ему самостоятельно ориентироваться в специальных вопросах, а также, используя новейшие достижения в области смежных наук, грамотно самому решать и ставить перед другими специалистами определенные технические задачи.

Цель преподавания дисциплины состоит в формировании у студентов теоретических знаний и практических навыков в области физической химии в связи с задачами и современными требованиями полупроводникового материаловедения и микроэлектроники. Существенное усложнение многих технических систем привело к необходимости глубокого изучения физико-химических процессов, основных закономерностей, определяющих направленность процессов, скорость их протекания, влияния среды, примесей, условия получения максимального выхода необходимой продукции.

Современный инженер должен обладать фундаментальными знаниями, обеспечивающими ему правильное понимание новых научных фактов, возможность самостоятельно и грамотно разобраться в специальных вопросах, решать комплексно сложные проблемы, используя достижения в области смежных наук. Понимание основных законов химии и физической химии помогает специалисту также и в решении экологических проблем.

Важнейшей составной частью учебного процесса при изучении дисциплины «Физическая химия» является лабораторный практикум и практические занятия. Основная цель их состоит в закреплении теоретического материала, приобретении навыков экспериментирования, обработки экспериментальных данных и их анализа, доведения решения задачи до конечного числового результата, воспитания ответственности за результат расчета.

Предлагаемый курс лекций направлен на самостоятельную подготовку специалистов, которым предстоит работать в отраслях промышленного производства радиотехнического профиля. В него включены теоретические вопросы термодинамических закономерностей протекания физико-химических и электрохимических процессов, кратко рассмотрены химические источники тока, вопросы коррозии металлов и методы защиты.

1. ЭНЕРГЕТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, НАПРАВЛЕННОСТЬ ИХ ПРОТЕКАНИЯ

1.1. Предмет химической термодинамики. Основные определения и понятия

Термодинамика — наука, которая изучает переходы энергии из одной формы в другую, энергетические эффекты, сопровождающие различные физико-химические процессы, возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процессов при заданных условиях. Она отличается рядом особенностей, главные из которых:

- термодинамика имеет дело с макроскопическими величинами, которые могут быть определены опытным путем, либо рассчитаны на основе опытных данных;
- при термодинамических исследованиях любого процесса не рассматривается молекулярная структура вещества, характер сил взаимодействия между частицами, механизм протекания процесса;
- рассматривает процессы вне зависимости от пространства и времени, не касается скорости и пути протекания процесса.

Термодинамика опирается на три закона:

Первый закон термодинамики представляет собой закон эквивалентности энергии. На его основе определяются тепловые эффекты различных процессов.

Второй закон термодинамики устанавливает возможность, направленность и глубину протекания самопроизвольных процессов в заданных условиях.

Третий закон термодинамики позволяет рассчитать абсолютные значения энтропии.

Применение основных законов и положений термодинамики к физико-химическим процессам привело к выделению самостоятельного раздела общей термодинамики, который получил название химической термодинамики.

Прежде чем перейти к изучению основ химической термодинамики необходимо определить основные понятия.

Система — совокупность материальных объектов, находящихся во взаимодействии, мысленно или фактически выделенные из окружающей среды. Гомогенной называется такая система, внутри которой отсутствуют поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы. Системы, внутри которых такие поверхности раздела имеются, называют гетерогенными. Гомогенные системы представляют собой одну фазу, гетерогенные содержат не менее двух фаз.

Фазой называется однородная часть системы, одинаковая по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностями раздела. Примером гомогенной системы может служить водный раствор сульфата меди или хлорида натрия. Но, если раствор насыщен, и на дне сосуда есть кристаллы CuSO_4 или NaCl , то такая система является гетерогенной.

В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают: открытые, закрытые и изолированные системы.

Системы, обменивающиеся с окружающей средой и веществом и энергией называются открытыми. Если системы не обмениваются с окружающей средой веществом, но возможен обмен энергией, то такая система называется закрытой. Системы, совершенно не обменивающиеся с окружающей средой ни веществом, ни энергией называются изолированными.

Состояние системы характеризуются определенными параметрами, которые подразделяются на экстенсивные, зависящие от количества вещества (объем, внутренняя энергия, энтропия и др.) и интенсивные, не зависящие от количества вещества (температура, давление, плотность и т. д.).

Любые изменения хотя бы одного из параметров, характеризующих состояние системы, обуславливают протекание термодинамического процесса. Процессы, протекающие при постоянной температуре ($T = \text{const}$) называются изотермическими; при постоянном объеме ($V = \text{const}$) — изохорическими; при постоянном давлении ($P = \text{const}$) — изобарическими. Адиабатическими называют такие процессы, при протекании которых система не получает и не отдает теплоты ($Q = 0$).

Термодинамические процессы могут быть обратимыми (если при протекании их система возвращается в начальное состояние и во внешней среде не произошло никаких изменений) и необратимыми, которые не удовлетворяют вышеуказанным условиям.

Если состояние системы не изменяется в течение времени, то такая система находится в состоянии равновесия, из которого она самопроизвольно, без вмешательства извне выйти не может. Различают: ложное равновесие, когда ввиду ничтожной скорости процесса не происходит заметного изменения свойств системы; такая система называется метастабильной или квазистабильной и стабильное равновесие, когда система находится в истинном равновесии.

1.2. Внутренняя энергия, энтальпия, работа.

Первый закон термодинамики

Внутренняя энергия (U) характеризует общий запас энергии системы. Сюда входят: энергия колебания атомов, кинетическая и потенциальная энергии молекул, энергия движения электронов, межъядерное

взаимодействие и т.д., т.е. все виды энергии всех частиц, составляющих систему, за исключением потенциальной энергии положения системы в пространстве и кинетической энергии движения системы как целого.

Внутренняя энергия является функцией состояния, т. е. изменение ее не зависит от того, через какие промежутки (стадии) идет процесс, а определяется только исходным и конечным состоянием. Эта величина экстенсивная, измеряется в Дж или кал. (ккал.).

Абсолютная величина внутренней энергии системы не поддается определению, однако можно определить ее изменение $\Delta U = U_2 - U_1$ в различных процессах. Если U возрастает, то ΔU считается положительной величиной, и ΔU отрицательна, если U уменьшается.

Изменение внутренней энергии при переходе от одного состояния к другому может осуществляться как в форме теплоты (Q), так и в форме работы (A).

Теплота (Q) является мерой энергии, переданной от одного тела другому за счет разницы температур этих тел. Эта форма передачи энергии связана с хаотическими столкновением молекул соприкасающихся тел. При этом молекулы более нагретого тела передают энергию молекулам менее нагретого тела. Перенос массы при этом не происходит.

Работа (A) — это мера передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой совершается работа, или, другими словами, мера энергии, переданной от одного тела к другому, за счет перемещения масс под действием каких-либо сил. Сюда относятся: поднятие тел в поле тяготения, переход электричества от большего к меньшему потенциалу, расширение газа и т. п.

Теплота и работа зависят от пути протекания процесса, следовательно они не являются функциями состояния. Теплота и работа характеризуют способ или форму передачи энергии. Теплоту выражают в Дж или кал. (ккал.), работу — в Дж.

I-й закон термодинамики — это частный случай закона сохранения энергии: **в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным.** Отсюда следует **закон эквивалентности различных форм энергии: разные энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах.**

Для любого физико-химического процесса справедливо равенство:

$$Q = \Delta U + A, \quad (1.1)$$

которое означает, что теплота (Q), подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии (ΔU) и на работу (A), совершенную системой. Уравнение (1.1) — математическое выражение первого закона термодинамики.

Для бесконечно малого изменения величины равенство (1.1) имеет вид:

$$\Delta Q = dU + \delta A. \quad (1.2)$$

Следует заметить, что работа A представляет собой сумму

$$A = P \Delta V + A'_{\max}, \quad (1.3)$$

где $P\Delta V$ — работа преодоления внешнего давления P , необходимая для удержания системы в состоянии механического равновесия,

ΔV — изменение объёма от V_1 к V_2 , $V_2 > V_1$,

A'_{\max} — работа против электрических, гравитационных и других сил, т. е. не связанная с изменением термодинамических параметров (так называемая полезная работа).

Учитывая, что для химических взаимодействий наиболее характерна работа расширения ($A'_{\max} = 0$), выражение (1.1) запишем в виде:

$$Q = \Delta U + P \cdot \Delta V. \quad (1.4)$$

Тогда, для изохорических процессов ($V = \text{const}$)

$$P \Delta V = 0, \quad Q_V = \Delta U, \quad (1.5)$$

которое означает, что вся подведенная к системе теплота (Q_V) расходуется на увеличение внутренней энергии.

Для изобарического процесса ($P = \text{const}$) выражение (1.4) можно представить в виде:

$$Q_P = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1 = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1). \quad (1.6)$$

Сумму $U + P \cdot V$ называют энтальпией системы (H). Тогда

$$H = U + P \cdot V. \quad (1.7)$$

Подставив энтальпию H из выражения (1.7) в выражение (1.6), получим:

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (1.8)$$

т. е. теплота, подведенная к системе при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы.

Так же как и для внутренней энергии, абсолютное значение энтальпии определить невозможно, но можно определить ее изменение ΔH при переходе системы из одного состояния в другое. Тогда

$$\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V, \quad (1.9)$$

т. е. **энтальпия (теплосодержание) — это полная энергия расширенной системы**. Энтальпия зависит от природы и массы вещества, его агрегатного состояния, является функцией состояния (не зависит от пути и способа проведения процесса). Это величина экстенсивная, выражается в Дж/моль или кДж/моль.

Если реагенты системы жидкие и твёрдые вещества (конденсированное состояние), то изменение объёма в ходе процесса невелико и разность между ΔH и ΔU можно пренебречь. Тогда

$$\Delta H \approx \Delta U.$$

Для газообразных систем изменение объёма значительно и его необходимо учитывать. Подставляя в соотношение (1.9) вместо $P \cdot \Delta V$ выражение $\Delta n \cdot R \cdot T$ из уравнения Менделеева-Клапейрона,

$$PV = nRT, \quad (1.10)$$

где n — число молей газообразного вещества, получим

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T, \quad (1.11)$$

где Δn — изменение числа молей газообразных веществ, участвующих в реакции.

Δn равно разности между суммарным числом молей газообразных продуктов реакции (n') и суммарным числом молей газообразных исходных веществ (n''):

$$\Delta n = \sum n'_{\text{прод}} - \sum n''_{\text{исх}}.$$

Для изотермического процесса ($T = \text{const}$) $\Delta U = 0$. Тогда уравнение (1.1) примет вид

$$Q_T = A,$$

т. е. вся подводимая теплота расходуется на совершение работы.

В адиабатическом процессе $Q = 0$, тогда уравнение (1.1) имеет вид:

$$\Delta U + A = 0, \quad A = -\Delta U, \quad (1.12)$$

следовательно, работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии.

Первый закон термодинамики имеет большое значение, так как позволяет решать различные практические задачи: определять тепловые эффекты физико-химических процессов, работу расширения или сжатия идеального газа и т. д.

1.3. Тепловые эффекты физико-химических процессов. Термохимические законы

В результате протекания физико-химических процессов может выделяться или поглощаться тепло, что обусловлено перестройкой энергетических уровней атомов или молекул участвующих и образующихся в ходе процесса веществ.

Теплота, выделяемая или поглощаемая при протекании физико-химических процессов при условии, что процесс протекает непрерывно при постоянном объёме или давлении и единственным видом работы является работа против внешнего давления, называется тепловым эффектом. Соотношения (1.5) и (1.8) позволяют определять тепловые эффекты: при постоянном объёме он равен изменению внутренней энергии (ΔU), при постоянном давлении — изменению энтальпии (ΔH).

Процессы, протекающие с выделением теплоты называются экзотермическими ΔH (ΔU) < 0 , а с поглощением теплоты — эндотермическими ΔH (ΔU) > 0 .

Тепловой эффект процесса определяется как экспериментально (калориметрическим способом), так и с помощью термохимических расчетов. Его можно рассчитать, если известны теплоты образования исходных веществ и продуктов, образующихся в результате протекания реакции. Изобарной теплотой образования сложного вещества ($\Delta H_{\text{ОБР}}$) называется количество энергии, выделяемое, реже поглощаемое, при образовании 1 моль сложного вещества из простых. Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$ и $P = 101,3 \text{ кПа}$), то теплота образования 1 моля соединения называется стандартной теплотой образования ($\Delta H_{\text{ОБР}}^0$). Для большинства сложных веществ стандартные теплоты образования приведены в справочных таблицах; для простых веществ (H_2 , O_2 , N_2 и др.) — условно приняты равными нулю.

Расчеты тепловых эффектов основаны на двух законах:

- **Закон Лавуазье-Лапласа** — теплота образования сложного вещества равна по абсолютной величине и обратно по знаку теплоте его разложения.
- **Закон Гесса** — тепловой эффект процесса не зависит от пути его протекания и числа стадий, а зависит от начального и конечного состояния системы или суммарный тепловой эффект многостадийного процесса ($\Delta H_{\text{СУМ}}$) равен алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных стадий (ΔH_i), т. е.

$$\Delta H_{\text{сум}} = \sum \Delta H_1.$$

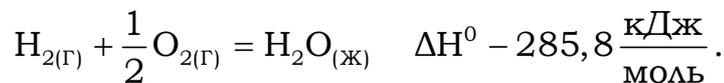
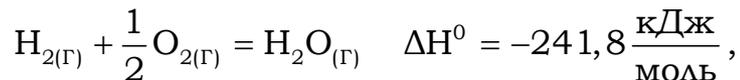
Из закона Гесса следует, что суммарный тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции ($\Delta H_{\text{прод}}^0$) и суммой теплот образования исходных веществ ($\Delta H_{\text{исх}}^0$) с учётом стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнении реакции, т. е.

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum n' \cdot \Delta H_{\text{кон}}^0 - \sum n'' \cdot \Delta H_{\text{исх}}^0,$$

где n' и n'' — стехиометрические коэффициенты, стоящие в уравнении реакции.

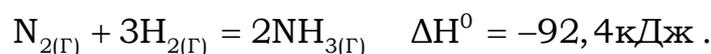
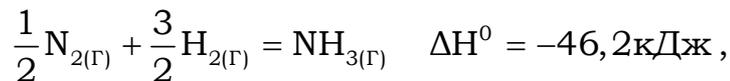
Численное значение теплового эффекта зависит:

- от природы веществ и их агрегатного состояния. Например, процесс образования воды из водорода и кислорода в зависимости от ее агрегатного состояния характеризуется различными величинами.



Буквы в круглых скобках у химических формул указывают на агрегатное состояние веществ: кристаллическое (кр), жидкое (ж), газообразное (г).

- от числа молей участвующих в реакции веществ. Например:



Закон Гесса позволяет рассчитать тепловые эффекты химических реакций, фазовых и модификационных превращений, термического разложения веществ и др. физико-химических процессов.

1.4. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа

Так как внутренняя энергия веществ является функцией объёма, давления и температуры, то, очевидно, и тепловые эффекты реакций зависят от условий, при которых эти реакции протекают. Практически наибольшие

значение имеет влияние температуры на тепловые эффекты процессов.

Термохимические опыты показывают наличие хотя и небольшого, но вполне определенного изменения теплового эффекта реакции с температурой. Чтобы его найти необходимо знать характер зависимости теплового эффекта от температуры. Исследуя эту зависимость Кирхгоф использовал температурный коэффициент теплового эффекта, равный отношению приращения теплового эффекта $d(\Delta H)$ (для $P = \text{const}$) и $d(\Delta U)$ (для $V = \text{const}$) к изменению температуры dT .

Установлено, что температурный коэффициент теплового эффекта определяется изменением мольной теплоемкости продуктов реакции и исходных веществ.

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_P, \quad (P = \text{const}), \quad (1.13)$$

где ΔC_P — изменение изобарной теплоемкости.

$$\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_V, \quad (V = \text{const}), \quad (1.14)$$

где ΔC_V — изменение изохорной теплоемкости.

Уравнения (1.13) и (1.14) выражают **закон Кирхгофа: температурный коэффициент теплового эффекта равен изменению теплоемкости системы, обусловленному протеканием данного процесса.**

Следует отметить, что для газообразных систем справедливо соотношение, называемое уравнением Майера:

$$C_P - C_V = R,$$

где R — газовая постоянная, равная $8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

При этом для одноатомного газа $C_V = \frac{3}{2} \cdot R$ и $\frac{5}{2} \cdot R$ для двухатомного газа.

При исследовании температурной зависимости тепловых эффектов чаще используется уравнение (1.13), так как большинство процессов протекает при $P = \text{const}$. Если $\Delta C_P > 0$, то $\frac{d(\Delta H)}{dT} > 0$, следовательно с повышением температуры тепловой эффект будет увеличиваться. Если же $\Delta C_P < 0$, то $\frac{d(\Delta H)}{dT} < 0$ — с ростом температуры тепловой эффект уменьшается.

Для получения расчетной формулы уравнение Кирхгофа (1.13) необходимо проинтегрировать

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT$$

Для небольшого температурного интервала можно пренебречь изменением теплоемкости и считать C_P постоянной, не зависящей от температуры величиной. Тогда

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P (T_2 - T_1), \quad C_P \neq f(T). \quad (1.15)$$

Если принять $T_1 = 298\text{K}$, то выражение (1.15) имеет вид:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_P (T - 298). \quad (1.16)$$

Изменение теплоемкости ΔC_P определяется разностью суммарных теплоемкостей продуктов реакции ($C_{P_{\text{кон}}}$) и исходных веществ ($C_{P_{\text{исх}}}$), взятых с учётом стехиометрических коэффициентов (n' и n'') в уравнении реакции

$$\Delta C_P = \sum n' C_{P_{\text{кон}}}^0 - \sum n'' C_{P_{\text{исх}}}^0. \quad (1.17)$$

1.5. Работа идеального газа

Для большинства физико-химических процессов единственным видом работы является работа против внешнего давления. Многие газы при достаточно низких давлениях и высоких температурах подчиняются законам идеальных газов. Первый закон термодинамики позволяет вывести математические соотношения для вычисления работы идеального газа в различных термодинамических процессах. Как уже указывали, работа против внешнего давления выражается $A = P \Delta V$ или для конечного изменения объёма от V_1 до V_2

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (1.18)$$

Изохорный процесс отвечает условию постоянства объёма ($V = \text{const}$), работа расширения равна нулю: $A = 0$.

В изобарном процессе ($P = \text{const}$) интегрирование выражения (1.18) приводит к соотношению

$$A = P (V_2 - V_1). \quad (1.19)$$

Пользуясь выражением $P V = R T$ для 1 моля, можно в выраже-

нии (1.19) заменить $P V_1$, на $R T_1$ и $P V_2$ на $R T_2$, тогда

$$A = R (T_2 - T_1),$$

а для n молей

$$A = n R (T_2 - T_1),$$

т. е. работа расширения совершается за счет повышения температуры.

Для вычисления работы газов в изотермическом процессе ($T = \text{const}$) в уравнение (1.18) подставим $P = \frac{RT}{V}$ (из уравнения Менделеева-Клапейрона (1.10) для 1 моля), получим выражение:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV,$$

которое после интегрирования имеет вид:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

а для n молей

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Зная, что при постоянной температуре давление обратно пропорционально объёму ($P V = \text{const}$), то работу можно выразить и через отношение давлений P_1 и P_2 .

$$A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}.$$

В адиабатическом процессе ($Q = 0$) работа совершается за счет убыли внутренней энергии (выражение (1.12)). Но так как $dU = C_V dT$ после интегрирования соотношения (1.12) получим:

$$A = C_V (T_1 - T_2),$$

а для n молей

$$A = n C_V (T_1 - T_2).$$

1.6. Второй закон термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики, являясь законом сохранения энергии, рассматривает уже завершившиеся процессы, но не указывает направление, возможность и полноту протекания процесса, а это является основной задачей при исследовании любого процесса.

Можно представить ряд явлений, не противоречащих первому закону термодинамики, но, тем не менее, совершенно невозможных. Например, два тела с разной температурой касаются друг друга, и теплота может переходить от одного тела к другому, причем согласно первому закону термодинамики, нет никаких препятствий, чтобы горячее тело еще более нагрелось от холодного. Однако, из опытов известно, что таких процессов не бывает — теплота всегда переходит от более горячего тела к менее горячему. Таким принципом, устанавливающим какие процессы возможны и какие невозможны, является второй закон термодинамики, который, как и первый закон, был открыт опытным путем. Он имеет несколько формулировок, в зависимости от той группы явлений, к которым он прилагается.

- **Всякая система стремится к состоянию равновесия, независимо от того быстро или медленно протекают в ней процессы.**
- **Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу.**
- **Невозможно всю теплоту превратить в полную работу, часть ее непременно теряется ($A'_{\max} < Q$).**

Работы австрийского физика Больцмана, направленные на установление взаимосвязи между законами термодинамики и движением молекул, показали, почему тепло не может полностью превратиться в работу. **«Естественные процессы развиваются необратимо в направлении увеличения беспорядка»** (Больцман). Причина, почему тепло не может полностью превращаться в работу, заключается в тенденции природы к увеличению беспорядка.

Та часть теплоты (Q), которая не может быть превращена в работу и характеризует меру беспорядка (S) получила название связанной энергии.

$$Q = T \cdot \Delta S \quad \text{или} \quad \Delta S = \frac{Q}{T} \quad (1.20)$$

Соотношение (1.20) является математическим выражением второго закона термодинамики.

Энтропия S является функцией состояния, т. е. ее изменение не зависит от пути протекания процесса, а зависит от начального и конечного состояния системы, величина экстенсивная, характеризует меру неупо-

рядоченности в системе. Физический смысл энтропии — мера рассеянной энергии, отнесённой к одному градусу, измеряется в Дж/моль · К.

Численное значение энтропии зависит от природы веществ, фазового (агрегатного) состояния, температуры.

В отличие от энтальпии, для любого вещества можно вычислить абсолютное значение энтропии, которое также принято относить к определенным условиям. Так, при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$ и $P = 101,3 \text{ кПа}$) стандартная энтропия обозначается S_{298}^0 , и известна для многих веществ, но для простых веществ не равна 0.

Энтропия носит вероятностную природу и связана с термодинамической вероятностью осуществления данного состояния системы (W) соотношением

$$S = k \ln W, \quad (1.21)$$

где k — константа Больцмана, $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$.

Термодинамическая вероятность W — это число микросостояний, которым может быть реализовано данное макросостояние.

При переходе вещества из кристаллического (W_1) в жидкое (W_2), затем газообразное (W_3) состояния термодинамическая вероятность W увеличивается. Так как $W_1 < W_2 < W_3$, следовательно увеличивается и энтропия $S_1 < S_2 < S_3$. С понижением температуры энтропия уменьшается и при $T = 0 \text{ К}$ состояние системы может быть осуществлено только одним распределением молекул, обмен местами молекул невозможен ($W = 1$) и S стремится к нулю.

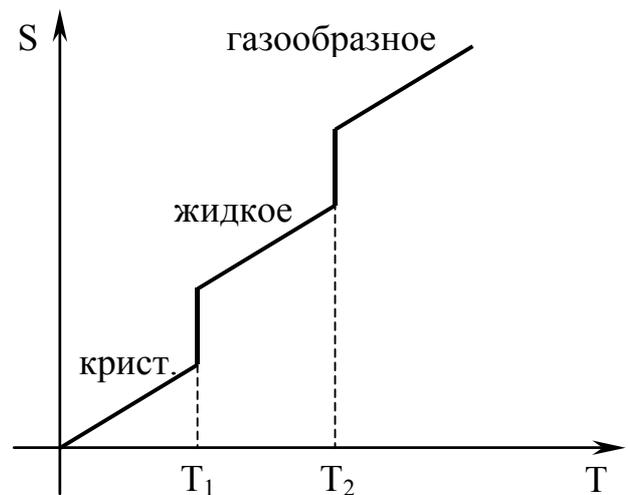


Рис. 1.1. Зависимость энтропии от температуры

При нагревании энтропия постепенно растет; а при фазовых переходах изменяется скачкообразно (рис. 1.1). Численное значение изменения энтропии при фазовых переходах определяется из соотношения:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T_{\text{пер}}},$$

где ΔH — энтальпия фазового перехода;

T — температура фазового перехода.

Из изложенного ясно, что энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое, из жидкого в газообразное, при растворении кристаллов, при расширении газов, при химических взаимодействиях, приводящих к увеличению числа частиц и, прежде всего, числа частиц в газообразном состоянии. Напротив, все процессы, в результате протекания которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, кристаллизация, сжатие и т. д.) сопровождаются уменьшением энтропии.

В химических реакциях с газообразными веществами изменение энтропии можно оценить по изменению объёма: при увеличении объёма увеличивается энтропия и наоборот.

Изменение энтропии физико-химических процессов при стандартных условиях можно рассчитать, исходя из следствия из закона Гесса:

$$\Delta S_{\text{XP}}^0 = \sum n' \cdot S_{\text{кон}}^0 - \sum n'' \cdot S_{\text{исх}}^0$$

где $S_{\text{кон}}^0$, $S_{\text{исх}}^0$ — абсолютные энтропии продуктов реакции и исходных веществ;

n' , n'' — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

При расчёте энтропии в различных термодинамических процессах используют основное уравнение второго закона термодинамики (1.20), которое в дифференциальном виде имеет вид:

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

Интегрируя его от состояния 1 до состояния 2 при различных условиях получим необходимые выражения.

В изобарическом процессе ($P = \text{const}$)

$$\delta Q_p = dH = C_p dT,$$

тогда

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}.$$

Интегрируя это выражение в пределах от T_1 до T_2 и принимая изобарную теплоемкость постоянной величиной ($C_p \neq f(T)$), получим

$$S_{T_2} - S_{T_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.22)$$

Выражение (1.22) позволяет рассчитать изменение энтропии отдельных веществ при повышении температуры от T_1 до T_2 .

Для физико-химических процессов (химических реакций) изменение энтропии при повышении температуры определяется из соотношения

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Принимая $T_1 = 298 \text{ K}$, получим

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}. \quad (1.23)$$

Изменение теплоемкости ΔC_p рассчитывается исходя из соотношения (1.17).

Аналогично, получим выражение для расчета изменения энтропии в изохорных ($V = \text{const}$)

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta C_v \ln \frac{T}{298}$$

и изотермических ($T = \text{const}$) процессах

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + R \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где V_1 и V_2 — объёмы системы, соответствующие состояниям 1 и 2.

1.7. Свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца

Направление, в котором самопроизвольно протекает физико-химический процесс, определяется совместным действием двух противоположных факторов:

- стремлением системы к переходу в состояние, характеризующееся минимальной внутренней энергией или энтальпией;
- стремлением системы к увеличению беспорядка.

Функцией системы, учитывающей действие двух названных факторов является изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) и изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца).

Свободная энергия Гиббса характеризует процессы, протекающие при $P, T = \text{const}$.

Запишем выражение, объединяющие первый и второй законы термодинамики:

$$TdS = dU + PdV + \delta A'_{\max},$$

или (1.24)

$$\delta A'_{\max} = TdS - (dU + PdV).$$

Так как $dU + PdV = dH$ (1.9), выражение (1.24) примет вид:

$$\delta A'_{\max} = TdS - dH. \quad (1.25)$$

Интегрируя выражение (1.25) при $P, V = \text{const}$ получим:

$$A'_{\max} = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2). \quad (1.26)$$

Величину $(H - TS)$ обозначают через G и называют свободной энергией Гиббса

$$H - TS = G. \quad (1.27)$$

Она имеет ту же размерность, что и энтальпия (Дж/моль, кДж/моль), является функцией состояния и экстенсивной величиной.

Тогда выражение (1.26) можно записать в виде:

$$A'_{\max} = G_1 - G_2 = -\Delta G. \quad (1.28)$$

Выражение (1.28) раскрывает смысл изобарно-изотермического потенциала: в обратимом процессе при $P, T = \text{const}$: максимально полезная работа равна убыли свободной энергии Гиббса. Другими словами, в системе находящейся при $P, T = \text{const}$, изобарно-изотермический потенциал есть мера энергии, способной полностью переходить в полезную работу.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.29)$$

где ΔH — энтальпия или в соответствии с (1.9) — полная энергия расширенной системы;

$T\Delta S$ — связанная энергия, которая не переходит в работу, а переходит только в теплоту, которая бесполезно рассеивается в окружающую среду.

Свободная энергия Гельмгольца характеризует процессы, протекающие при $V, T = \text{const}$.

Тогда выражение (1.24) примет вид:

$$\delta A'_{\max} = TdS - dU \quad (1.30)$$

а после интегрирования

$$\delta A'_{\max} = (U_1 - TdS_1) - (U_2 - T \cdot dS_2). \quad (1.31)$$

Величину $U - T \cdot S$ обозначают через F и называют свободной энергией Гельмгольца

$$U - T S = F. \quad (1.32)$$

Она выражается в Дж/моль, кДж/моль, является функцией состояния, величина экстенсивная. Тогда выражение (1.31) запишем в виде:

$$A'_{\max} = F_1 - F_2 = -\Delta F, \quad (1.33)$$

т. е. в обратимом процессе, протекающем при $V, T = \text{const}$, максимально полезная работа равна убыли свободной энергии Гельмгольца или **свободная энергия Гельмгольца — это часть энергии, способной полностью перейти в полезную работу.**

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (1.34)$$

Таким образом, свободная энергия Гиббса и свободная энергия Гельмгольца являются критериями самопроизвольно протекающих процессов. При $P, T = \text{const}$ процессы самопроизвольно протекают в том направлении, в котором $\Delta G < 0$, а при $V, T = \text{const}$ — в направлении, в котором $\Delta F < 0$.

Неравенство ΔG (ΔF) > 0 означает, что реакция может идти самопроизвольно только в обратном направлении.

При стандартных условиях свободная энергия Гиббса (ΔG_{298}^0) и свободная энергия Гельмгольца (ΔF_{298}^0) физико-химических процессов определяются из соотношений:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0, \quad (1.35)$$

$$\Delta F_{298}^0 = \Delta U_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (1.36)$$

Однако стандартные величины ΔG_{298}^0 , ΔF_{298}^0 химической реакции не могут быть критериями направления самопроизвольного протекания химического взаимодействия в условиях, отличающихся от стандартных. Тогда при расчетах необходимо учитывать влияние температур на

изменение энтальпии и энтропии.

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T,$$

$$\Delta F_T = \Delta U_T - T\Delta S_T.$$

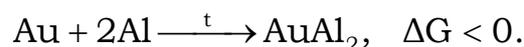
где ΔH_T , ΔS_T , ΔU_T определяются из соотношений (1.16), (1.23), (1.11).

Из уравнения (1.29) следует, что если $\Delta H < 0$ (экзотермическая реакция), а $\Delta S > 0$, то при всех температурах $\Delta G < 0$, это значит, что реакция может протекать самопроизвольно при любых температурах. Если $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$, то реакция возможна ($\Delta G < 0$) при условии, что $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т. е. при достаточно низких температурах. Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$, то реакция возможна ($\Delta G < 0$) при условии, что энтропийный фактор $|T\Delta S|$ больше $|\Delta H|$, т.е. при достаточно высоких температурах. Самопроизвольное протекание реакции невозможно ($\Delta G > 0$) если эндотермическая реакция ($\Delta H > 0$) протекает с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$).

Следует отметить, что в изолированных системах (ΔH (ΔU) = 0) критерием направленности процессов служит энтропия. Это означает, что в таких системах без затраты энергии возможны только процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии ($\Delta S > 0$).

Таким образом, пользуясь численным значением ΔG , можно установить возможность (вероятность) протекания процессов при данных условиях, что позволяет решать многие практические задачи, в частности, совместимость различных материалов.

В электронной промышленности широко используются различные металлы и сплавы. При определенных условиях (повышенная температура, влага, кислород) могут протекать процессы окисления, разложения и другие виды химического взаимодействия. Например, в местах соединения золотых выводов с алюминиевыми контактными площадками в интегральных микросхемах при повышенной температуре происходит химическое взаимодействие и в результате в месте контакта образуется ряд хрупких соединений золота с алюминием («пурпурная чума»), что приводит к увеличению контактного сопротивления, имеющего следствием снижение быстродействия логических схем.



Определив заранее величину ΔG , можно предусмотреть такие нежелательные явления и наметить пути их устранения.

Несовместимыми оказываются резистивные пленки на основе диоксида олова SnO_2 с нанесенными на них пленками алюминия для осуще-

ствления электрического контакта. При нагревании такой системы обнаруживается ее термодинамическая неустойчивость ($\Delta G < 0$): SnO_2 начинает восстанавливаться алюминием, образуется изолирующий слой Al_2O_3 , который прерывает проводящую пленку. Для устранения такого нежелательного явления используют промежуточный слой никеля, который не взаимодействует при нагревании со SnO_2 ($\Delta G > 0$) и с алюминием, обеспечивая тем самым надежный контакт.

1.8. Третий закон термодинамики. Абсолютное значение энтропии

Анализируя поведение различных термодинамических систем при низких температурах вблизи абсолютного нуля в 1906 г. В. Нернст пришел к выводу, что изменение энтропии многих химических реакций пренебрежимо мало. При $T = 0$ К из выражений (1.35) и (1.36) следует, что $\Delta G = \Delta H$ и $\Delta F = \Delta U$. Опыт показывает, что не только при абсолютном нуле, но и вообще при очень низких температурах свойства твердых тел мало зависят от температуры. В. Нернст высказал утверждение, что в конденсированных системах вблизи абсолютного нуля кривые ΔG (ΔF) и ΔH (ΔU) имеют общую касательную, параллельную оси температур (тепловая теорема Нернста).

М. Планк (1912 г.) постулировал, что **энтропия при достижении абсолютного нуля обращается в нуль независимо от физико-химической природы, свойств и агрегатного состояния простого вещества**, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Согласно уравнению Больцмана $S = k \ln W$ (1.21) энтропия равна 0, если термодинамическая вероятность состояния W равна 1. Значению $W = 1$ отвечает единственно возможное макросостояние — идеально правильно построенный кристалл.

Отсюда следует, что **теплоёмкость, а следовательно и энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле также равны нулю**.

Важнейшим следствием третьего начала термодинамики является недостижимость абсолютного нуля. Заключение о недостижимости абсолютного нуля привело В. Нернста к окончательной формулировке третьего начала термодинамики: **никаким конечным процессом нельзя охладить тело до абсолютного нуля**.

Третий закон термодинамики позволяет вычислить абсолютные значения энтропии различных веществ при любых температурах, если известны теплоемкости этих веществ при всех температурах, а также тепловые эффекты и температуры всех полиморфных и агрегатных пре-

вращений, происходящих внутри этого интервала температур.

При отсутствии полиморфных и агрегатных превращений энтропия вещества определяется соотношением:

$$S = \int_0^T \frac{C_P dT}{T}$$

С учётом полиморфных и агрегатных превращений энтропия определяется из выражения:

$$S = \int_0^{T_{\text{пер}}} \frac{C_P^{\alpha} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T_{\text{пер}}} + \int_{T_{\text{пер}}}^T \frac{C_P^{\beta} dT}{T}.$$

1.9. Характеристические (термодинамические) функции

Характеристической функцией называется такая функция, посредством которой или ее производной могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы. Под термодинамическими свойствами понимают такие физические свойства, которые зависят только от температуры, давления (или объёма) и состава.

Наиболее часто в термодинамике используют следующие характеристические функции: внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), изохорно-изотермический потенциал (F) и изобарно-изотермический потенциал (G).

1.9.1. Изохорно-изотермический потенциал или свободная энергия Гельмгольца (F)

Свободная энергия Гельмгольца (F) является характеристической функцией при независимых переменных V и T и записывается следующим образом:

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT \quad (1.37)$$

Полный дифференциал такой функции записывается следующим образом:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT. \quad (1.38)$$

Запишем объединённое уравнение первого и второго закона термодинамики:

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

$$\delta Q = T \cdot dS.$$

Тогда объединённое уравнение будет иметь вид:

$$dU + \delta A = T dS, \quad (1.39)$$

где δA — элементарная работа термодинамического процесса.

Интегрируя выражение (1.39) при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ получим работу изохорно-изотермического процесса:

$$A_{V,T} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) \quad \text{или} \quad A_{V,T} = (U_1 - T \cdot S_1) - (U_2 - T \cdot S_1), \quad (1.40)$$

где $F = U - T \cdot S$ (см. уравнение (1.32)).

Тогда:

$$A_{V,T} = F_1 - F_2 = -\Delta F. \quad (1.41)$$

Из выражения (1.41) следует, что работа системы при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ равна убыли функции свободной энергии Гельмгольца в данном процессе.

Из (1.41) также следует, что изохорно-изотермических процессах в работу не может перейти вся внутренняя энергия (U). В работу превращается только часть её, которая остается после вычета связанной энергии. TS — связанная энергия, которая не может быть превращена в работу, и, чем больше энтропия S , тем больше связанная энергия системы.

Продифференцируем выражение (1.32):

$$dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT \quad (1.42)$$

и в (1.42) вместо dU подставим его значение из (1.39), тогда получим:

$$dF = T \cdot dS - P \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT,$$

или

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT. \quad (1.43)$$

Тогда в соответствии с (1.38) и (1.43) находим:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P, \quad (1.44)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (1.45)$$

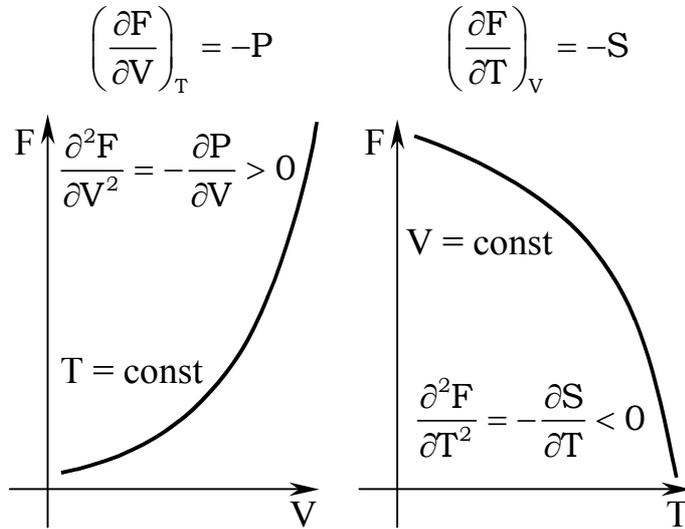


Рис. 1.2. Графическое представление зависимостей (1.44) и (1.45)

Таким образом, давление является мерой убыли свободной энергии Гельмгольца с увеличением объема при $T = \text{const}$ (1.44), а энтропия — мерой убыли свободной энергии Гельмгольца с увеличением температуры при $V = \text{const}$ (1.45). На рис. 1.2 это представлено графически.

1.9.2. Внутренняя энергия системы (U)

Объединённое уравнение первого и второго законов термодинамики (1.39) в другом виде можно записать следующим образом:

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV. \quad (1.46)$$

Из (1.46) следует, что внутренняя энергия является характеристической функцией при независимых переменных S и V и записывается следующим образом:

$$U = f(S, V) \quad (1.47)$$

Запишем полный дифференциал этой функции:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS, \quad (1.48)$$

сравнивая выражения (1.46) и (1.48), видим, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, \quad (1.49)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad (1.50)$$

Из (1.49) и (1.50) следует, что давление является мерой убыли внутренней энергии при $S = \text{const}$, а температура — мерой возрастания внутренней энергии с увеличением энтропии при $V = \text{const}$. Сказанное графически представлено на рис. 1.3.

1.9.3. Энтальпия системы (H)

Выражение для энтальпии термодинамической системы (1.7) после дифференцирования записывается следующим образом:

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP. \quad (1.51)$$

Из объединённого уравнение первого и второго закона термодинамики определим dU :

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV. \quad (1.52)$$

В уравнение (1.51) вместо dU подставим его значение из (1.46), тогда получим:

$$dH = T \cdot dS - P \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP, \quad (1.53)$$

или

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP. \quad (1.54)$$

Из (1.54) следует, что энтальпия есть функция двух переменных S и P , т. е.

$$H = f(S, P). \quad (1.55)$$

Запишем полный дифференциал этой функции

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP; \quad (1.56)$$

сравнивая уравнения (1.54) и (1.56), видим, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad (1.57)$$

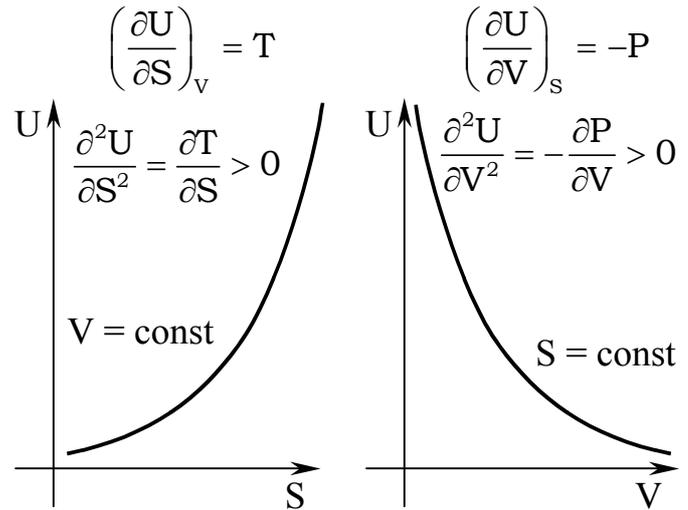


Рис. 1.3. Графическое представление зависимостей (1.50) и (1.49)

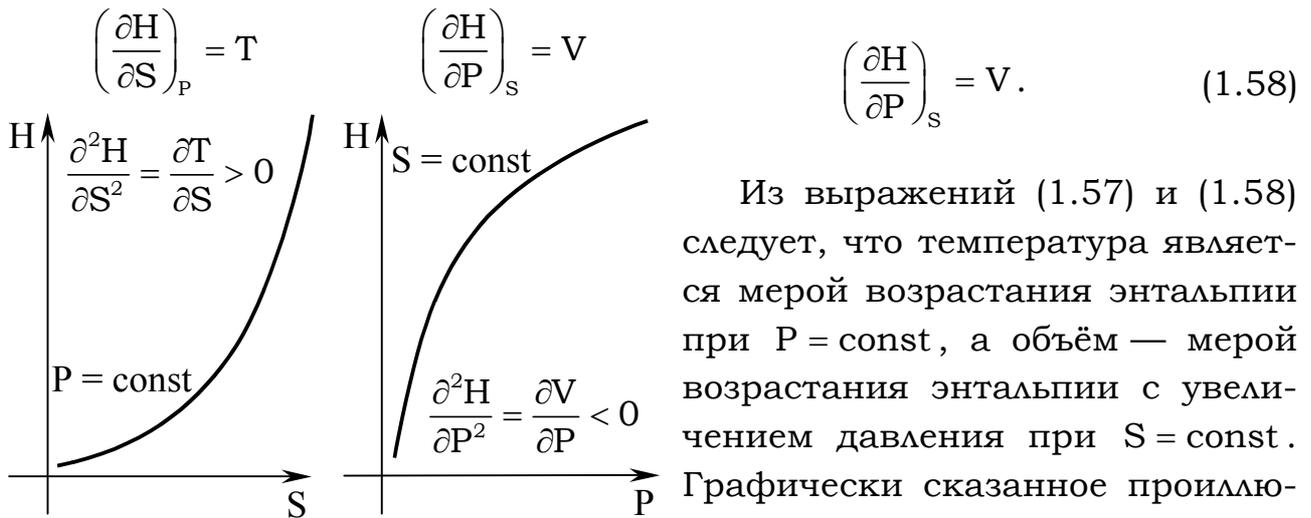


Рис. 1.4. Графическое представление зависимостей (1.57) и (1.58)

Из выражений (1.57) и (1.58) следует, что температура является мерой возрастания энтальпии при $P = \text{const}$, а объём — мерой возрастания энтальпии с увеличением давления при $S = \text{const}$. Графически сказанное проиллюстрировано на рис. 1.4.

1.9.4. Изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса (G)

Изобарно-изотермический потенциал является характеристической функцией при независимых переменных P и T , т. е.

$$G = f(P, T). \quad (1.59)$$

Полный дифференциал функции G (1.59) в частных производных запишется следующим образом:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT. \quad (1.60)$$

Выразим в общем случае элементарную работу, входящую в объединённое уравнение первого и второго законов термодинамики (1.39). Она равна (сравни с (1.3)):

$$\delta A = \delta A'_{\text{max}} + P dV, \quad (1.61)$$

где $\delta A'_{\text{max}}$ — максимальная полезная работа,
 $P dV$ — работа против внешнего давления.

С учётом (1.61), выражение (1.39) запишем:

$$dU + \delta A'_{\text{max}} + P dV = T dS. \quad (1.62)$$

Из (1.63) определим $\delta A'_{\text{max}}$:

$$\delta A'_{\max} = T dS - (dU + P dV), \quad (1.63)$$

Исходя из (1.7) и (1.9), и, учитывая, что

$$dU + P dV = dH, \quad (1.64)$$

выражение (1.63) можно записать:

$$\delta A'_{\max} = T dS - dH. \quad (1.65)$$

Интегрируя выражение (1.65), получим:

$$A'_{\max} = T(S_2 - S_1) - (H_2 - H_1),$$

или

$$A'_{\max} = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_1) = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_1), \quad (1.66)$$

где, по определению (1.27)

$$H - TS = G.$$

Тогда выражение (1.66) с учётом (1.27) можно записать:

$$A'_{\max} = -(G_1 - G_2) = -\Delta G. \quad (1.67)$$

Из (1.67) следует, что работа термодинамической системы при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ равна убыли свободной энергии Гиббса.

Продифференцируем выражение (1.27):

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT, \quad (1.68)$$

так как

$$H = U + PV, \quad (1.7) \quad \text{то} \quad dH = dU + P dV + V dP.$$

Вместо dH в (1.68) введем его значение. Тогда получим:

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT,$$

а

$$dU = T dS - P dV,$$

тогда

$$dG = T dS - P dV + P dV + V dP - T dS - S dT,$$

или

$$dG = V dP - S dT. \quad (1.69)$$

Сравнение уравнений (1.60) и (1.69) показывает, что

Из уравнений (1.70) и (1.71) видно,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad (1.70)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S. \quad (1.71)$$

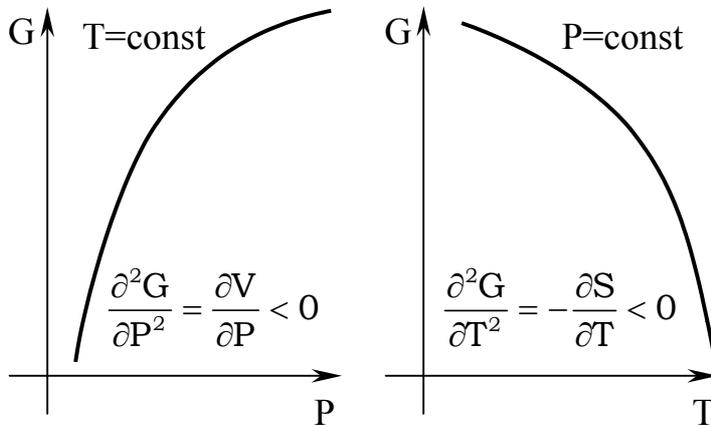


Рис. 1.5. Графическое представление зависимостей (1.70) и (1.71)

что объём системы является мерой возрастания энергии Гиббса с увеличением давления при $T = \text{const}$, а энтропия — мерой убыли энергии Гиббса с увеличением температуры при постоянном давлении ($P = \text{const}$). Графически это представлено на рис. 1.5.

1.9.5. Уравнение Гиббса-Гельмгольца (объединенные первое и второе начала термодинамики)

Связь между свободной энергией Гельмгольца и внутренней энергией выражается уравнением (1.32), однако оно не позволяет судить о взаимосвязи указанных величин, так как, кроме F и U в (1.32) входит энтропия S , которая сама есть функция состояния. С учётом (1.45) и после подстановки этого уравнения в (1.32), получаем

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (1.72)$$

Уравнение (1.72) есть уравнение Гиббса-Гельмгольца для процессов, протекающих при $V = \text{const}$.

Запишем уравнение (1.72) для двух состояний:

$$F_1 = U_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_V,$$

$$F_2 = U_2 + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Вычитая одно уравнение из другого, получим:

$$F_1 - F_2 = (U_1 - U_2) + T \frac{\partial}{\partial T} (F_1 - F_2)_V,$$

или

$$-\Delta F = -\Delta U - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$$

Однако, учитывая, что

$$A_V = -\Delta F, \quad \text{а} \quad Q_V = -\Delta U,$$

будем иметь:

$$A_V = Q_V + T \left(\frac{\partial A_V}{\partial T} \right)_V \quad (1.73)$$

Уравнение (1.73) — это другая запись уравнения Гиббса-Гельмгольца для процессов, протекающих при $V = \text{const}$. Из (1.73) следует, что, зная работу (A_V) и ее зависимость от температуры, можно рассчитать Q_V процесса.

Аналогичным путем можно прийти к соотношению между изобарно-изотермическим потенциалом и энтальпией.

Связь между свободной энергией Гиббса и энтальпией выражается уравнением (1.27), но в этом выражении связь между энергией Гиббса и энтальпией не является явной, поскольку в (1.27) входит энтропия. Однако, учитывая ранее полученное в п. 1.9.4 выражение (1.71), после соответствующей подстановки получаем

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (1.74)$$

Выражение (1.74) — это уравнение Гиббса-Гельмгольца для процессов, протекающих при $P = \text{const}$.

Запишем уравнение (1.74) для двух состояний:

$$G_1 = H_1 + T \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P,$$

$$G_2 = H_2 + T \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P.$$

Вычитая уравнение для второго состояния из уравнения для первого, получим:

$$G_1 - G_2 = H_1 - H_2 + T \frac{\partial}{\partial T} (G_1 - G_2),$$

или

$$-\Delta G = -\Delta H - T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P. \quad (1.75)$$

Учитывая, что

$$A_P = -\Delta G, \quad \text{а} \quad Q_P = -\Delta H, \quad (1.76)$$

и с учётом (1.76), уравнение (1.75) будет иметь вид:

$$A_P = Q_P + T \left(\frac{\partial A_P}{\partial T} \right)_P, \quad (1.77)$$

Выражение (1.77) есть также вариант уравнение Гиббса-Гельмгольца для процессов, протекающих при $P = \text{const}$.

1.10. Химический потенциал

Рассмотренные до настоящего времени первый и второй закон термодинамики, а также характеристические (термодинамические) функции ограничиваются изучением закрытых систем, которые обмениваются с окружающей средой только энергией.

Перейдем к рассмотрению открытых систем, которые с окружающей средой обмениваются не только энергией, но и веществом.

Для описания состояния однородной закрытой системы достаточно было двух параметров, в связи с чем, полученные выражения для характеристических функций, включают только две переменные. В открытой системе число молей веществ n может меняться, поэтому в число основных параметров состояния необходимо включать и состав системы.

При любых превращениях независимых переменных справедливы следующие две теоремы.

Первая теорема. Пусть независимыми переменными являются энтропия (S), объём (V) и числа молей веществ-компонентов (n). Тогда

справедливо следующее уравнение:

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i, \quad (1.78)$$

Для доказательства (1.78) внутреннюю энергию рассмотрим как функцию S , V и n , т. е.

$$U = f(S, V, n)$$

Для U запишем полный дифференциал:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i, \quad (1.79)$$

Индекс n означает постоянство чисел молей веществ всех компонентов, т. е. состав системы, n_j — постоянство всех n , кроме n_i .

Если открытая система подвергается изменению, при котором ее состав остается неизменным, то в этом случае ее состояние будет изменяться точно также, как это происходило бы в случае закрытой системы.

В этом случае остаются справедливыми ранее выведенные в п. 1.9.2 для закрытой системы выражения (1.49) и (1.50):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} = -P,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} = T,$$

После подстановки выражений (1.49) и (1.50) в (1.79) получим выражение

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i,$$

которое и требовалось доказать.

Величина производной $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j}$ получила название химический потенциал μ_i i -го компонента.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j}, \quad (1.80)$$

Химический потенциал есть мера изменения внутренней энергии как характеристической при соответствующих постоянных значениях S , V , n_j . Вместе с тем, физический смысл представленного понятия не совсем очевиден. Связано это с тем, что выражение (1.78) относится к открытой системе, в то время как методами термодинамики можно изучать только закрытые системы. Но в любой сложной закрытой системе в результате протекания различных процессов (химических реакций, фазовых превращений и др.) возможно перераспределение чисел молей составляющих систему веществ-компонентов между ее различными частями.

Аналогичным образом, как и в случае dU , получим выражения для полных дифференциалов остальных функций, т. е. F , H и G .

Полный дифференциал функции $F = f(V, T, n)$ запишем следующим образом:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j} dn_i.$$

Учитывая, как показано ранее в п. 1.9.1 (уравнения (1.44) и (1.45)), что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P,$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S,$$

получим

$$dF = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j} dn_i.$$

Энтальпия H для открытой системы есть функция переменных S , P и n , т. е.

$$H = f(S, P, n).$$

Полный дифференциал этой функции запишется следующим образом:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,n} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j} dn_i, \quad (1.81)$$

или с учётом того, что (п. 1.9.3, уравнения (1.57) и (1.58))

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V,$$

а выражение (1.81) запишется:

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,S,n_j} dn_i.$$

Полный дифференциал для свободной энергии Гиббса G , как функции переменных T , P и n_i запишем следующим образом:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} dn_i,$$

или, принимая во внимание (см. (1.70) и (1.71), п 1.9.4), что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S,$$

будем иметь

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} dn_i,$$

Вторая теорема. Частные производные всех термодинамических функций по концентрации при постоянстве соответствующих характе-

ристических параметров состояния равны между собой.

Следует доказать, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}, \quad (1.82)$$

Продифференцировав выражение (1.32) для характеристической функции F (свободная энергия Гельмгольца), получаем выражение (1.42) (п. 1.9.1), а вместо dU в (1.42) подставим (1.78):

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i; \quad (1.83)$$

$$dF = T \cdot dS - P \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j} dn_i.$$

После преобразования (1.83) будем иметь:

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i. \quad (1.84)$$

Аналогичные преобразования сделаем для энтальпии H (1.7), получим, соответственно (1.51). Вместо dU в (1.51) подставим (1.78):

$$dH = T \cdot dS - P \cdot dV + P \cdot dV + V \cdot dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} dn_i. \quad (1.85)$$

После преобразования (1.85) получим:

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i. \quad (1.86)$$

Продифференцировав выражение для свободной энергии Гиббса G (1.27), получим выражение (1.68):

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT.$$

В (1.68) вместо dH подставим выражение (1.64):

$$dG = dU + P \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT,$$

а, подставив в него (1.78), получим

$$dG = T \cdot dS - P \cdot dV - T \cdot dS - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i. \quad (1.87)$$

После преобразования выражение (1.87) приобретает следующий вид:

$$dG = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} dn_i. \quad (1.88)$$

Сравнивая (1.84), (1.86) и (1.87) приходим к соотношению (1.82).

Учитывая (1.87), можно заключить, что химический потенциал μ_i компонента i связан с характеристическими функциями следующим образом:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}. \quad (1.89)$$

Тогда с учётом (1.89) уравнения (1.79), (1.84), (1.86) и (1.88) можно переписать в следующем виде:

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, S \cdot dT - V \cdot dP + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (1.90)$$

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (1.91)$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (1.92)$$

$$dG = -S \cdot dT - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i. \quad (1.93)$$

Уравнения (1.90) – (1.93) это фундаментальные уравнения термодинамики. Они выражают связь между характеристическими и их переменными и, следовательно, дают полную термодинамическую характеристику смеси, состоящей из k веществ – компонентов.

На практике наибольшее применение получило выражение химического потенциала через свободную энергию Гиббса поскольку процессы, связанные с изменением состава системы, изучаются большей частью

при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} . \quad (1.94)$$

Из (1.94) следует, что химический потенциал i -го компонента является парциальной молярной величиной свободной энергии Гиббса.

Характеристическая функция G является экстенсивной величиной и характеризует только чистое вещество, химический потенциал μ_i , как термодинамическая функция — интенсивная величина и она характеризует вещество, входящее в состав раствора и, следовательно, испытывающее воздействие всех остальных компонент.

Проинтегрируем уравнения (1.90) – (1.93) при условии постоянства всех интенсивных параметров (P , T , μ) и получим следующие выражения:

$$U = T \cdot S - P \cdot V + \sum_i^k \mu_i n_i , \quad (1.95)$$

$$H = T \cdot S + \sum_i^k \mu_i n_i ,$$

$$F = -P \cdot V + \sum_i^k \mu_i n_i ,$$

$$G = \sum_i^k \mu_i n_i .$$

Далее, продифференцируем выражение (1.95):

$$dU = T \cdot dS + S \cdot dT - P \cdot dV - V \cdot dP + \sum_i^k \mu_i dn_i + \sum_i^k n_i d\mu_i , \quad (1.96)$$

и приравняем выражения (1.96) и (1.90)

$$\begin{aligned} T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = \\ = T \cdot dS + S \cdot dT - P \cdot dV - V \cdot dP + \sum_i^k \mu_i dn_i + \sum_i^k n_i d\mu_i . \end{aligned} \quad (1.97)$$

После преобразования (1.97) получим:

$$S \cdot dT - V \cdot dP + \sum_i^k n_i d\mu_i = 0. \quad (1.98)$$

Для процессов, протекающих при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, на основании (1.98) можно записать:

$$\sum_i^k n_i \cdot d\mu_i = 0. \quad (1.99)$$

Выражение (1.99) есть уравнение Гиббса-Дюгема. Оно связывает друг с другом изменение химических потенциалов компонентов в изобарно-изотермическом процессе и широко используется в термодинамике растворов.

1.11. Термодинамика химического равновесия

Равновесие в обратимых химических реакциях описывается законом действия масс, который утверждает, что в состоянии равновесия отношение произведений концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная, называемая константой равновесия. Этот закон можно вывести термодинамическим путем независимо от того, известен или нет кинетический закон, т. е. известна ли связь между скоростью реакции и концентрацией.

Рассмотрим в условиях равновесия реакцию, протекающую в газовой фазе при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$:



Через μ_A , μ_B , μ_C , μ_D обозначим химические потенциалы реагирующих веществ при равновесии. Изменения, отнесенные к молям веществ A, B, C и D, представляют собой химические потенциалы этих веществ:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B, n_C, n_D}, \quad \mu_C = \left(\frac{\partial G}{\partial n_C} \right)_{P, T, n_A, n_B, n_D}.$$

В состоянии равновесия изобарно-изотермический потенциал достигает минимального значения, $\Delta G = 0$, а химические потенциалы реагирующих веществ равны между собой

$$\mu_A = \mu_B = \mu_C = \mu_D.$$

При равновесии

$$\sum \mu_i \cdot n_i = 0. \quad (1.101)$$

Для реакции (1.100) выражение (1.101) запишется следующим образом:

$$\sum \mu_i \cdot n_i = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B. \quad (1.102)$$

Для веществ А и В химический потенциал берется со знаком минус, поскольку эти вещества в результате химической реакции расходуются и их химические потенциалы уменьшаются.

Химический потенциал веществ, участвующих в реакции (1.100) через концентрации реагирующих веществ имеет вид:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln C_A, \quad \mu_D = \mu_D^0 + RT \ln C_D,$$

или для i -го компонента

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i. \quad (1.103)$$

Учитывая (1.103), уравнение (1.102) для состояния равновесия перепишем:

$$(c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT(c \ln C_C + d \ln C_D - a \ln C_A - b \ln C_B) = 0,$$

или

$$\ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = -\frac{1}{RT}(c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0). \quad (1.104)$$

Правая часть уравнения (1.104) зависит только от температуры и при ее постоянстве ($T = \text{const}$) для реакции (1.100) есть величина постоянная и ее можно обозначить через $\ln K_C$. Тогда константа химического равновесия, выраженная через концентрации реагирующих веществ, будет иметь следующий вид:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (1.105)$$

Константу химического равновесия можно выразить через парциальные давления веществ, участвующих в реакции (1.100) следующим образом:

$$K_P = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (1.106)$$

Константу химического равновесия можно записать через мольно-объёмные концентрации реагирующих веществ. Парциальное давление идеальных газов связано с концентрацией уравнением Менделеева-Клапейрона (1.10), откуда

$$p = \frac{n}{V}RT \quad \text{или} \quad p = CRT,$$

где C — мольно-объёмная концентрация.

Тогда

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (RT)^{\sum \Delta n},$$

или

$$K_p = K_C \cdot (RT)^{\sum \Delta n}.$$

где $\sum \Delta n = (c + d) - (a + b)$

Парциальное давление для идеальных газов связано с общим давлением ($P_{\text{общ}}$) и мольной долей вещества (N_i) в смеси равенством

$$p_i = N_i \cdot P_{\text{общ}}. \quad (1.107)$$

Учитывая (1.107), уравнение (1.106) можно записать:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b} \cdot (P_{\text{общ}})^{\sum \Delta n}.$$

1.11.1. Уравнение изотермы химической реакции

Выведем соотношение между изменением изобарно-изотермического потенциала химической реакции и константой равновесия методом термодинамических потенциалов.

Для этого вновь рассмотрим химическую реакцию (1.100), протекающую в газовой фазе при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, но в условиях, отличных от равновесных. Допустим, что в системе имеется настолько большое количество веществ А, В, С и D, что в результате взаимодействия а молей вещества А и b молей вещества В состав и общее давление системы не меняется. Если прореагировали такие количества веществ, то изменение изобарно-изотермического потенциала системы будет определяться равенством:

$$\Delta G = \sum \mu_i n_i = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B; \quad (1.108)$$

причем $\Delta G < 0$ и, следовательно, система совершает работу за счет изменения концентрации и убыли ΔG .

Подставляя химические потенциалы μ_C , μ_D , μ_A , μ_B , выраженные соотношением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i,$$

в выражение (1.108) получим:

$$\Delta G = (c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0) + RT(c \ln p_C + d \ln p_D - a \ln p_A - b \ln p_B). \quad (1.109)$$

При условии, что $\Delta G = 0$, справедливо следующее равенство

$$\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 = -RT \ln K_p.$$

С учётом него, выражение (1.109) перепишем в виде

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT(c \ln p_C + d \ln p_D - a \ln p_A - b \ln p_B),$$

или

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right). \quad (1.110)$$

Соотношение (1.110) можно переписать и в другом виде:

$$\Delta G = RT (N_i \ln p_i - \ln K_p).$$

Для процессов, протекающих при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$, изменение изохорно-изотермического потенциала ΔF определяется уравнением, аналогичным уравнению (1.110). Выражая состав системы через концентрации реагирующих веществ, можно записать:

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} - \ln K_c \right). \quad (1.111)$$

Уравнения (1.110) и (1.111) называются уравнениями изотермы химической реакции или уравнениями Вант-Гоффа.

Если к веществам, участвующим в реакции, законы идеальных газов неприменимы, то вместо парциальных давлений пользуются активностями.

Если парциальные давления всех участников химической реакции в исходной неравновесной смеси равны $p_i = 1$ атм., то из (1.110) следует, что

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p, \quad (1.112)$$

или из (1.112)

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_T^0}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}},$$

где G_T^0 — стандартный изобарно-изотермический потенциал химической реакции при выбранной температуре.

Заменив в (1.110) $-RT \ln K_p$ на G_T^0 получим:

$$\Delta G = G_T^0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b},$$

или

$$\Delta G = \Delta G_T^0 + \Delta G^P. \quad (1.113)$$

Из (1.113) следует, что изменение изобарно-изотермического потенциала химической реакции состоит из двух частей. Первая часть ΔG^0 — изменение для реакции, в которой как реагирующие вещества, так и продукты реакции, взяты в стандартном состоянии. Для реакции (1.100) ΔG^0 есть величина постоянная при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, зависящая только от природы реагирующих веществ. Вторая часть в (1.113) устанавливает зависимость ΔG химической реакции от состава реакционной смеси. Она представляет собой увеличение изобарно-изотермического потенциала, которое получается при переходе реагирующих веществ, взятых при произвольно выбранных парциальных давлениях (или концентрациях), в продукты реакции, также взятых при произвольно выбранных давлениях.

1.11.2. Уравнения изобары химической реакции

Химическое равновесие есть динамический процесс, и оно смещается в ту или другую сторону при изменениях внешних воздействий. На по-

ложение химического равновесия, а, значит, и на константу равновесия значительное влияние оказывает температура.

Зависимость константы химического равновесия от температуры при $P = \text{const}$ получим, исходя из изотермы химической реакции (1.110) и уравнения Гиббса-Гельмгольца (1.74):

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P, \quad (1.114)$$

Продифференцируем уравнение (1.110) по температуре, учитывая, что парциальные давления p_C , p_D , p_A , p_B и, следовательно, от температуры не зависят. Тогда

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = R \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - R \ln K_P - RT \frac{d \ln K_P}{dT}.$$

В (1.114) подставим результат дифференцирования (1.110) и получим:

$$\Delta G = \Delta H + RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - RT \ln K_P - RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT}. \quad (1.115)$$

Далее, приравняем (1.110) и (1.115)

$$RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - RT \ln K_P = \Delta H + RT \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} - RT \ln K_P - RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT}.$$

Из последнего уравнения следует, что:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (1.116)$$

Уравнение (1.116) получило название изобары химической реакции.

Для расчётов равновесия при различных температурах уравнение (1.116) проинтегрируем, но прежде запишем его в более удобной форме:

$$d \ln K_P = \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot dT. \quad (1.117)$$

В узком интервале температур (порядка несколько десятков градусов) тепловой эффект химической реакции (ΔH) не зависит от температуры. Поэтому, после интегрирования (1.117) получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B, \quad (1.118)$$

где B — постоянная интегрирования.

В соответствии с уравнением (1.118) $\ln K_p$ есть линейная функция обратной температуры, т. е. $\ln K_p = f(1/T)$. Тангенс угла наклона прямой $\ln K_p = f(1/T)$ к оси абсцисс равен $-\Delta H/R$, а отрезок на оси ординат соответствует постоянной интегрирования $B = \Delta S^0/R$ (рис. 1.6).

Таким образом, изучение химических равновесий позволяет получить информацию не только для расчета концентраций веществ, но и для определения энтальпий и энтропий химических реакций.

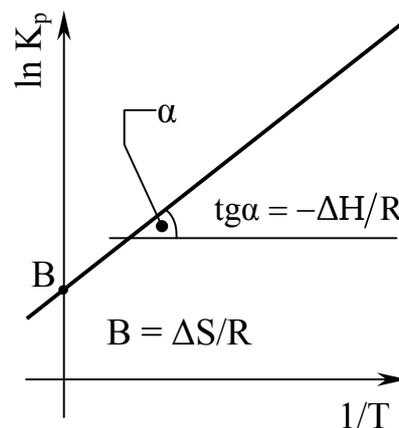


Рис. 1.6. Графическое представление зависимости (1.118)

1.11.3. Уравнение изохоры химической реакции

Для вывода уравнения изохоры химической реакции используем уравнение изотермы химической реакции (1.111) и уравнение Гиббса-Гельмгольца (1.72):

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V. \quad (1.119)$$

Продифференцируем уравнение (1.111) по температуре при $V = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = R \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} - R \ln K_c - RT \frac{d \ln K_c}{dT}. \quad (1.120)$$

В уравнение (1.119) вместо $\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$ подставим (1.120) и получим:

$$\Delta F = \Delta U + RT \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} - RT \ln K_C - RT^2 \frac{d \ln K_C}{dT}. \quad (1.121)$$

Далее приравняем (1.111) и (1.121)

$$RT \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} - RT \ln K_C = \Delta U + RT \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} - RT \ln K_C - RT^2 \frac{d \ln K_C}{dT}.$$

После преобразования этого уравнения получим:

$$\Delta U = RT^2 \frac{d \ln K_C}{dT},$$

или

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (1.122)$$

Уравнение (1.122) есть уравнение изохоры химической реакции.

Из уравнений изобары и изохоры следует, что константа химического равновесия увеличивается с ростом температуры в эндотермических реакциях ($\Delta H > 0$). В случае экзотермической реакции ($\Delta H < 0$) константа увеличивается с понижением температуры.

2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

2.1. Поверхностные явления. Адсорбция

Анализ гетерогенных равновесий показывает, что непременным условием их существования является наличие границы раздела фаз.

Состояние атомов или молекул на границе раздела фаз отличается от состояния их в объёме фаз вследствие нескомпенсированных атомных полей частиц, выходящих на поверхность. Состояние поверхности и поверхностные силы играют существенную роль, когда поверхность сильно развита, например при высокодисперсном состоянии вещества, либо при получении его в виде тонких плёнок. При этом концентрации компонентов на поверхности отличаются от их концентрации в объёме сосуществующих фаз. Если концентрация газа у поверхности твёрдых или жидких фаз возрастает, то говорят о положительной адсорбции, уменьшается — об отрицательной. Итак, **поглощение вещества жидкостью или твёрдым телом называется сорбцией**: если **поглощение поверхностное — адсорбция, объёмное — абсорбция**. Фаза, определяющая границу адсорбции называется адсорбентом, распределяемая на поверхности вещества — адсорбатом. Адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента.

Адсорбция на твёрдой поверхности возникает вследствие проявления адсорбционных сил, различных по своей природе. Физическая адсорбция вызывается только силами Ван-дер-Ваальса — молекулярная адсорбция. Например, адсорбция на угле газов (Cl_2 , Br_2 , CO_2 и др.). Физическая адсорбция обратима и малоспецифична, характеризуется низкими значениями энергии, экзотермична, но мало зависит от температуры, а определяется в основном диффузией. Молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность.

При хемосорбции адсорбируемая молекула образует с веществом адсорбента химическое соединение (ковалентные, ионные, водородные связи). Она необратима, всегда активирована и существенно зависит от температуры. Хемосорбция, как правило, мономолекулярна, за исключением, когда адсорбат диффундирует в объём и образует с внутренними молекулами (атомами) полимолекулярные слои.

Адсорбционное равновесие является динамическим и характеризуется равенством скоростей адсорбции и десорбции. Это равновесие зависит от концентрации адсорбата и термодинамических условий (P , T).

Величина адсорбции определяется через:

1. **Абсолютную адсорбцию (A)** — количество вещества в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади (S)

$$A = \frac{C_S \cdot V_S}{S} \quad \text{или} \quad A = C_S \cdot h_S,$$

$$h_s = \frac{V_s}{S},$$

где: C_s — концентрация адсорбата в поверхностном слое;

V_s — объём поверхностного слоя;

h_s — высота поверхностного слоя.

2. Гиббсовская адсорбция или Гиббсовский избыток (Γ)

$$\Gamma = \frac{(C_s - C) \cdot V_s}{S} = \frac{C_s \cdot V_s}{S} - \frac{C \cdot V_s}{S} \quad \text{или} \quad \Gamma = A - C \cdot h_s.$$

где: C — равновесная концентрация адсорбата в объёме.

Если $C \ll C_s$, то $A = \Gamma$.

Кроме концентрации адсорбция зависит от внешних условий P , T , т. е. $A = f(C, T)$ или $A = f(P, T)$.

Если:

$T = \text{const}$ $A_T = f(C)$ — изотерма адсорбции;

$P = \text{const}$ $A_P = f(T)$ — изобара адсорбции;

$C = \text{const}$ $A_C = f(T)$ — изопикна адсорбции;

$A = \text{const}$ $C = f(T)$ — изостера адсорбции.

Согласно закону Генри адсорбция линейно зависит от концентрации, т. е.

$$A = K_\Gamma \cdot C \quad \text{или} \quad A = K_\Gamma \cdot P, \quad (2.123)$$

где: K_Γ — константа Генри.

Для аналитического выражения адсорбционной изотермы применяются уравнения Лэнгмюра и БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера).

Уравнение Лэнгмюра применяется для мономолекулярной адсорбции

$$A = A_\infty \frac{KC}{1 + KC}, \quad (2.124)$$

где: A_∞ — емкость монослоя или предельно возможная адсорбция;

K — константа;

C — концентрация.

Если $C \ll 1$ (при малых концентрациях)

$$A = A_\infty KC = K_\Gamma \cdot C,$$

т. е. уравнение Лэнгмюра переходит в уравнение Генри (2.123). При этом константа

$$K = \frac{k_1}{k_2},$$

где: k_1 — константа скорости адсорбции;

k_2 — константа скорости десорбции.

Чем больше значение K , тем круче изотерма адсорбции (рис. 2.1).

Отношение

$$\frac{A}{A_\infty} = \Theta$$

характеризует степень заполнения. Тогда в соответствии с уравнением (2.124)

$$\Theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad \text{или} \quad \Theta = \frac{KP}{1 + KP}.$$

Для многослойной адсорбции используется уравнение БЭТ

$$A = A_\infty \frac{KC_H \cdot C/C_H}{(1 - C/C_H)(1 + KC - C/C_H)},$$

где: C_H — концентрация насыщения.

При $C/C_H \ll 1$ уравнение БЭТ переходит в уравнение Лэнгмюра (рис 2.2).

Кроме внешних условий и концентрации адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбата. Так, например, на одном и том же адсорбенте (активированный уголь) при прочих равных условиях лучше адсорбируются те газы, которые легче конденсируются, т.е. температура кипения которых выше. Поэтому если пропустить через активированный уголь воздух с примесью хлора, то из этой смеси газов адсорбируется хлор. Из растворов легче адсорбируются те вещества, растворимость которых в растворителе меньше.

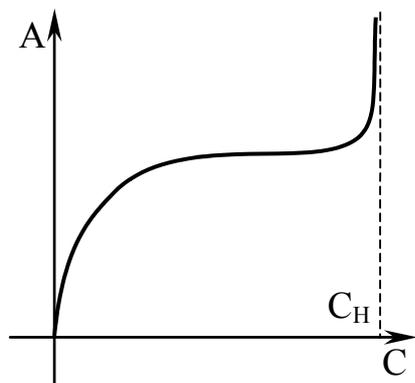


Рис. 2.2. Изотерма многослойной адсорбции

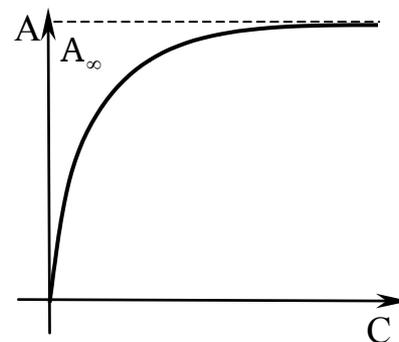


Рис 2.1. Изотерма мономолекулярной адсорбции

2.2. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Степень гетерогенности любой системы характеризуют: поверхностное натяжение (σ) и поверхностная энергия (G_S).

$$G_S = \sigma \cdot S,$$

где S — площадь поверхности.

Силы у поверхностных молекул нескомпенсированы, т. е. они обладают избытком свободной энергии. Для её уменьшения молекулы стремятся перейти в объём, поверхность же стремится удержаться, в результате чего возникает поверхностное натяжение, количественно характеризуемое величиной σ . Поэтому выход молекул из объёма с увеличением поверхности сопровождается затратой работы против поверхностного натяжения. Таким образом, **силы поверхностного натяжения измеряются работой, затрачиваемой при обратимом изотермическом увеличении поверхности на 1 м^2** , которая выражается в $\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м}^2} = \frac{\text{Н}}{\text{м}}$. Отсюда,

поверхностное натяжение есть сила, приходящаяся на единицу контура поверхности, стремящаяся сократить эту поверхность. Чем больше силы межмолекулярного взаимодействия в объёме, тем больше

Таблица 2.1

Значения σ , мДж/м² для некоторых веществ

Вещество	σ , мДж/м ²	Вещество	σ , мДж/м ²
Салмаз	11400	H ₂ O _(ж)	72
W	6814	C ₆ H ₆ _(ж)	28
Al	1900	CCl ₄ _(ж)	25
Лёд	120	N ₂ _(ж)	8
Hg _(ж)	475		

поверхностное натяжение. Значения σ , мДж/м² для некоторых твёрдых и жидких веществ приведены в табл. 2.1.

Поверхностное натяжение тел зависит не только от их собственных свойств, но и от свойств граничащей с ними фазы, например: на грани-

це вода-воздух $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72 \text{ мДж/м}^2$, вода-бензол $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 33,0 \text{ мДж/м}^2$, вода-анилин $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 8,0 \text{ мДж/м}^2$.

Из основного термодинамического соотношения (1.27)

$$H = G + TS$$

для конденсированных систем $P = \text{const}$, $V = \text{const}$, $H = U$, тогда полная поверхностная энергия U_S будет равна

$$U_S = G_S + TS_S, \quad (2.125)$$

где: U_S — полная поверхностная энергия;

S_s — поверхностная энтропия.

Если отнести к единице поверхности (2.125), то

$$G_s = \sigma, \quad \text{а} \quad S_s = \frac{q_s}{T},$$

где: q_s — скрытая теплота образования единицы поверхности.

Тогда

$$U_s = \sigma + q_s. \quad (2.126)$$

Так как $\sigma > 0$ и $q_s > 0$, то $U_s > 0$. С другой стороны известно (1.71), что

$$\frac{dG}{dT} = -S,$$

тогда

$$S_s = -\frac{d\sigma}{dT}, \quad (2.127)$$

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right). \quad (2.128)$$

Уравнение (2.128) представляет собой уравнение Гиббса-Гельмгольца для поверхностных явлений.

Сравнив уравнения (2.126) и (2.127) получим

$$q_s = -T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right).$$

Таким образом, с увеличением температуры поверхностное натяжение уменьшается. Свободная энергия поверхности G_s будет уменьшаться или за счет уменьшения поверхности или за счет уменьшения поверхностного натяжения. Именно уменьшением поверхностного натяжения обусловлено самопроизвольное протекание адсорбции.

2.3. Практическое применение адсорбции

Адсорбция играет большую роль в самых различных областях техники. Она приводит к изменению не только поверхности, но и объёмных свойств материалов, влияет на работу выхода электронов, обуславливает

особенности химического и электрохимического травления материалов и полупроводников, кинетику электрохимических процессов при электролизе и в химических источниках тока.

Особое состояние поверхности атомов твёрдого тела приводит к тому, что вблизи поверхности и электроны распределяются не так, как в объёме, т. е. состояния электронов поверхностных слоёв твёрдых тел отличаются от таковых в объёме, что было доказано квантово-механическими расчетами на чистых поверхностях Ge и Si, полученных путём разлома кристаллов в очень глубоком вакууме. Отсюда следует, **что электрические, химические, каталитические свойства даже очень чистых поверхностей существенно отличаются от объёмных свойств кристаллов.**

Сорбция и десорбция играет большую роль в электровакуумной технике. Азот, кислород, водород и другие газы сорбируются стеклом и металлическими частями вакуумных приборов. Для создания глубокого вакуума газы удаляются из приборов путём длительной откачки. Остатки газов сильно влияют на электронную эмиссию с поверхности катода. Доказано, что у оксидных катодов значительно увеличивается работа выхода электронов и понижается электронная эмиссия при «отравлении» кислородом, углекислым газом и др.

Активированный уголь является прекрасным поглотителем остатков газов и используется в ловушках для газов, охлажденных до температур жидкого азота (минус 193°С). Для удаления остатков газов после вакуумирования и появляющихся во время работы приборов широко используется **сорбенты-геттеры** (поглотители) — Ва, Zr, Nb, Та и др. Для разных условий разные поглотители. Например, в приборах, работающих при высоких температурах, порядка 800°С, для поглощения O₂, N₂, CO₂, СО хорошим геттером является цирконий с развитой поверхностью (в виде порошков или спеченных из порошков штабиков). Цирконий применяется в виде зернистых покрытий на Мо-анодах и сетках генераторных ламп и ВЧ приборов.

Большое значение играет адсорбция при выращивании кристаллов из газообразной или жидкой фаз. Из-за селективного свойства адсорбции скорость роста граней кристаллов различна и приводит к изменению геометрической формы многогранника.

3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

3.1. Основные понятия и определения.

Условия термодинамического равновесия в гетерогенных системах

Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется гетерогенным или фазовым. Такие равновесия наблюдаются при кипении жидкостей, плавлении кристаллов, выделении кристаллов из насыщенного раствора соли, растворении твёрдых веществ в жидкостях и т. д.

Индивидуальные вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать самостоятельно вне ее, называются компонентами или составляющими системы. Наименьшее число составляющих, с помощью которых может быть выражен состав любой фазы, называется независимыми компонентами. Если составляющие систему вещества не взаимодействуют друг с другом, то их число равно числу компонентов. Для систем, в которых происходит химическое взаимодействие, число компонентов равно числу составляющих минус число реакций между ними. Так, в системе, состоящей из смеси газов водорода, аргона и гелия, химическое взаимодействие не происходит, поэтому число компонентов равно общему числу составляющих (трём). В системе, состоящей из газообразных веществ, реагирующих между собой, например, водорода, йода, йодистого водорода, число компонентов равно числу составляющих (3) минус число реакций между ними (1), т.е. $3 - 1 = 2$.

По числу компонентов системы бывают: однокомпонентные, двухкомпонентные и т.д., по числу фаз — однофазные, двухфазные и т. д.

При переходе компонента из одной фазы в другую, количество его в обеих фазах изменяется: в первой уменьшается, во второй — увеличивается. Такой переход сопровождается изменением его химического потенциала.

Рассмотрим переход i -го компонента из α -фазы в β -фазу при P и $T = \text{const}$. По отношению друг к другу α и β -фазы могут считаться открытыми. Вследствие потери вещества и изменения концентраций изобарный потенциал α -фазы уменьшается на величину $dG_\alpha = -\mu_i^\alpha dn_i$, а потенциал β -фазы возрастает на величину $dG_\beta = -\mu_i^\beta dn_i$.

Суммарное изменение потенциала будет равно:

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = (-\mu_i^\alpha + \mu_i^\beta) dn_i$$

Так как общая масса системы не изменилась, то обе фазы можно рассматривать, как части одной закрытой системы. Тогда для протекания самопроизвольного процесса при $P, T = \text{const.}$ $dG < 0$, а следовательно:

$$(-\mu_i^\alpha + \mu_i^\beta) dn_i < 0 \quad \text{или}$$

$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta, \quad (3.129)$$

т. е. при $P, T = \text{const}$ компонент будет самопроизвольно переходить из фазы, где он имеет более высокий потенциал, в фазу, где его химический потенциал меньше. Переход будет осуществляться до тех пор, пока химические потенциалы не сравняются, т. е. наступит состояние равновесия (сравни с (1.101))

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (3.130)$$

Данное выражение (3.130) определяет важный критерий фазового равновесия: **при равновесии химический потенциал каждого компонента во всех фазах одинаков.**

Таким образом, гетерогенная система будет находиться в равновесии при выполнении следующих условий:

а) температура во всех фазах одинакова

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} \quad \text{и т. д.};$$

б) давление во всех фазах одинаково

$$P^{(1)} = P^{(2)} = P^{(3)} \quad \text{и т. д.};$$

в) химический потенциал каждого компонента во всех фазах одинаков

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} \quad \text{и т. д.}$$

3.2. Основной закон фазового равновесия. Правило фаз Гиббса

Равновесие в гетерогенной системе существует при строго определенных внешних параметрах (P, T). Изменение их приводит к нарушению равновесия, т. е. к изменению концентрации веществ, а также количества и природы фаз.

Независимые параметры системы (внешние P, T и внутренние — концентрация), которые можно изменять в определенных пределах, не изменяя числа и природы фаз, называются степенями свободы (C).

Взаимосвязь между числом независимых компонентов (K), числом фаз (Φ) и числом внешних параметров (n), определяющих фазовое со-

стояние в системе, **устанавливается правилом фаз Гиббса:**

$$C = K - \Phi + n, \quad (3.131)$$

где C — число степеней свободы (вариантность системы).

Соотношение (3.131) выражает основной закон фазового равновесия и является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращений в гетерогенных системах, в которых возможны как переходы веществ из одной фазы в другую, так и химические реакции.

Число степеней свободы всегда величина положительная ($C \geq 0$). Максимальное число фаз, находящихся в равновесии при данных условиях, определяется минимальным числом степеней свободы ($C = 0$).

Если из внешних факторов на систему оказывает влияние только температура или давление ($n = 1$), то выражение (3.131) примет вид

$$C = K - \Phi + 1$$

Из этого следует, что в двухкомпонентной системе ($K = 2$) максимальное число фаз, находящихся в равновесии, равно 3, при этом $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Такое состояние называется безвариантным (инвариантным). Если в равновесии находятся две фазы, то система — одновариантна ($C = 2 - 2 + 1 = 1$); одна фаза — двухвариантна ($C = 2 - 1 + 1 = 2$).

Правило фаз Гиббса применяется только к равновесным состояниям.

В зависимости от температуры и давления одна и та же фаза может обладать различной степенью устойчивости. Фаза, обладающая наибольшей устойчивостью и не претерпевающая превращения даже в присутствии других фаз, называется стабильной. Если же фаза в присутствии других фаз является неустойчивой, то она называется метастабильной. Другими словами, имеются все внешние признаки равновесия, но изобарный потенциал не имеет минимального значения и способен далее уменьшаться. Примером метастабильной фазы может служить переохлажденная вода, которую можно охладить ниже 0°C . Но достаточно бросить кусочек льда, как она быстро закристиаллизуется и вся превратится в лед.

3.3. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса для фазовых переходов 1-го рода

Рассмотрим закономерности, связанные с превращением одной фазы чистого компонента в другую. Сюда можно отнести плавление, испарение, кипение, возгонку и переход твердого вещества из одной модификации в другую.

Пусть вещество переходит из одной фазы (α) в другую фазу (β -фазу). Условием равновесия двух фаз (α и β) при $P, T = \text{const}$ является равенство их изобарно–изотермических потенциалов:

$$dG^\alpha = dG^\beta. \quad (3.132)$$

При переходе вещества из одной фазы в другую общая масса не изменяется и систему можно рассматривать как закрытую. Тогда изменение изобарного потенциала для каждой фазы выражается уравнениями:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP,$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dP,$$

где S^α и S^β — молярные энтропии вещества в соответствующих фазах;
 V^α и V^β — молярные объёмы.

Так как при равновесии выполняется условие (3.132), тогда

$$-S^\alpha dT + V^\alpha dP = -S^\beta dT + V^\beta dP,$$

откуда

$$\Delta S dT = \Delta V dP$$

или

$$\frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dP}{dT}, \quad (3.133)$$

где $\Delta S = S^\beta - S^\alpha$ и $\Delta V = V^\beta - V^\alpha$.

Для обратимых изотермических процессов

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T},$$

где $\Delta H_{\text{пер}}$ — теплота фазового перехода (кДж/моль);

T — температура фазового перехода (К).

Подставляя значение ΔS в (3.133), получаем уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T \cdot \Delta V}. \quad (3.134)$$

Соотношение (3.134) применимо к любому двухфазному равновесному переходу и характеризует зависимость температуры фазового перехода от внешнего давления.

Если рассмотреть равновесие двух фаз, одна из которых газообразная (испарение, сублимация), то объёмом жидкой и твёрдой фазы можно пренебречь, поскольку объём данного количества вещества в парообразном состоянии значительно больше его объёма в жидком состоянии, т.е. $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$, поэтому приращение объёма $\Delta V = V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}$ можно считать равным объёму пара и заменить $\Delta V \approx V_{\text{п}}$.

Для моля идеального газа:

$$V_{\text{п}} = \frac{RT}{P}.$$

С учётом сказанного, уравнение (3.134) будет иметь вид

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}, \quad (3.135)$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ — молярная теплота испарения.

Поскольку $\Delta H_{\text{исп}}$, R , T всегда положительны, производная $d \ln P / dT$ также положительна, т.е. с ростом температуры давление насыщенного пара над жидкостью увеличивается.

Для узкого интервала температур величину $\Delta H_{\text{исп}}$ можно считать постоянной. Интегрируя выражение (3.135), получаем:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + C, \quad (3.136)$$

где C — константа интегрирования.

Из (3.136) видно, что зависимость $\ln P$ от $1/T$ имеет линейный характер, и по тангенсу угла наклона прямой на графике в координатах $\ln P - 1/T$ можно рассчитать теплоту испарения (или сублимации).

Интегрируя (3.135) в пределах от P_1 до P_2 и соответственно от T_1 до T_2 (считая $\Delta H_{\text{исп}} = \text{const}$), получаем

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.137)$$

где P_1 и P_2 — давление насыщенного пара при T_1 и T_2 .

Соотношение (3.137) дает возможность определить давление насыщенного пара при температуре T_2 , зная его величину при температуре T_1 .

Влияние давления на температуру плавления незначительно, но в одних случаях при повышении давления температура плавления понижается, а в других — увеличивается. Для процесса плавления выражение (3.134) перепишем в виде:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H_{\text{пл}}},$$

где $\frac{dT}{dP}$ — изменение температуры плавления при изменении давления;

T — температура плавления;

$\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления;

$\Delta V = V_{\text{л}} - V_{\text{ж}}$ — изменение объёма при плавлении.

Если $V_{\text{ж}} > V_{\text{л}}$ и $\Delta V > 0$, то $\frac{dT}{dP} > 0$, т. е., если при плавлении объём жидкой фазы больше твёрдой, то с увеличением давления температура плавления повышается. Если $\Delta V < 0$, то с увеличением давления температура плавления понижается. Таким свойством обладает небольшое количество веществ — вода, висмут, кремний, галлий и некоторые другие.

Для процессов полиморфного превращения вещества из одной модификации в другую (α -модификация \rightleftharpoons β -модификация) уравнение Клапейрона-Клаузиуса имеет вид:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V \cdot T_{\text{превр}}}{\Delta H_{\text{превр}}},$$

где $\Delta V = V_{\beta} - V_{\alpha}$.

Знак ΔV будет зависеть от плотности структур. Если плотность β -модификации больше плотности α -модификации, то $V_{\beta} < V_{\alpha}$. Следовательно увеличение давления приводит к снижению температуры полиморфного превращения. Применение высоких и сверхвысоких давлений позволило в последнее время получить большое количество новых кристаллических модификаций различных веществ.

Рассмотренные выше фазовые превращения характеризуются равенством изобарно-изотермических потенциалов двух сосуществующих в равновесии фаз и скачкообразным изменением энтропии и объёма при переходе вещества из одной фазы в другую ($\Delta G = 0$, $\Delta S \neq 0$, $\Delta V \neq 0$). Такие переходы называются фазовыми переходами I рода. Для них, при температуре фазового превращения, на кривых первых производных изобарно-изотермического потенциала наблюдается разрыв функциональной зависимости.

Кроме фазовых переходов I рода существуют фазовые переходы II рода, которые характеризуются равенством не только изобарно-изотермических потенциалов, но и равенством энтропий и объёмов сосуществующих в равновесии фаз ($\Delta G = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta V = 0$). Для таких переходов вторые производные изобарно-изотермических потенциалов изменяются скачкообразно. При фазовых переходах II рода скрытая теплота фазового превращения отсутствует и уравнение Клапейрона-Клаузиуса теряет смысл. К фазовым переходам II рода относится, например, переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние или переход металлов из обычного в сверхпроводящее состояние.

3.4. Закон распределения Нернста-Шилова

Для получения материалов с определенными и контролируемыми свойствами исходные компоненты подвергают различным методам очистки. Наиболее эффективные методы очистки, осуществляемые при фазовых превращениях исходных веществ из одного агрегатного состояния в другое, основаны на различной растворимости компонентов системы (примесей) в двух равновесных фазах. Это различие количественно характеризуется коэффициентом распределения — отношением активностей (концентраций) данного компонента в сосуществующих равновесных фазах.

Этот пример является частным случаем общей закономерности, которая носит название **закона распределения Нернста-Шилова: отношение активностей (концентраций) вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями или газами, является при каждой данной температуре величиной постоянной**. Как показано в разделе 3.1 в открытых термодинамических системах компонент будет переходить из фазы (1) в фазу (2), если его химический потенциал в первой фазе больше, чем во второй (3.129), т. е.

$$\mu_k^1 > \mu_k^2.$$

При достижении равновесия химические потенциалы данного компонента в обеих фазах при данной температуре равны между собой, т. е.

$$\mu_k^1 = \mu_k^2.$$

При этом его равновесные активности (концентрации) в обеих фазах остаются неизменными.

Зависимость химического потенциала компонента от активности (концентрации) выражается уравнениями

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k$$

или, как уже было показано ранее (1.103),

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln C_k, \quad (3.138)$$

где $a_k = f \cdot C_k$ — активность компонента в данной фазе в моль/л или экв/л;

C_k — концентрация компонента в данной фазе, моль/л или экв/л;
 f — коэффициент активности, принимающий значения меньше или равно 1, т. е. $f \leq 1$. Для разбавленных растворов $f = 1$ и $a_k = C_k$, моль/л;

μ_k^0 — стандартный химический потенциал компонента в данной фазе при 298 К.

Исходя из уравнений (3.130) и (3.138) для двух равновесных фаз, запишем

$$\mu_k^{0(1)} + RT \cdot \ln C_k^{(1)} = \mu_k^{0(2)} + RT \cdot \ln C_k^{(2)};$$

при этом $\mu_k^{0(1)} \neq \mu_k^{0(2)}$ и при $T = \text{const}$ являются величинами постоянными, тогда

$$\frac{\mu_k^{0(2)} - \mu_k^{0(1)}}{RT} = \ln \frac{C_k^{(1)}}{C_k^{(2)}}.$$

Так как все члены, входящие в левую часть уравнения, постоянны, то

$$\ln \frac{C_k^{(1)}}{C_k^{(2)}} = K \quad \text{или} \quad \frac{C_k^{(1)}}{C_k^{(2)}} = K, \quad (3.139)$$

где K — термодинамическая константа (коэффициент) распределения.

Если распределяемый компонент диссоциирует или ассоциирует в данных фазах, то выражение (3.139) принимает вид

$$K = \frac{C_k^{(1)}(1 - \alpha_1)}{C_k^{(2)}(1 - \alpha_2)},$$

где α_1 и α_2 — степени диссоциации или ассоциации компонента в первой и второй фазах соответственно.

Численное значение коэффициента распределения (K) зависит от природы равновесных фаз, природы распределяемого между ними компонента, от температуры и не зависит от относительно-

го количества равновесных фаз и исходной концентрации распределяемого компонента.

Закон распределения Нернста-Шилова находит широкое применение в решении разнообразных практических задач.

Экстракцией называется физический процесс разделения гомогенной смеси (раствора) двух и более веществ на составляющие компоненты с помощью вспомогательного растворителя — экстрагента, добавление которого вызывает расслаивание раствора. Экстрагент выбирается с таким расчетом, чтобы он не смешивался с исходным раствором и хорошо растворял в себе экстрагируемый компонент. При этом экстрагирование будет тем полнее, чем больше коэффициент распределения отличается от единицы. Например, экстрагентом для извлечения йода из воды может служить четыреххлористый углерод (CCl_4), коэффициент распределения при этом равен

$$K = \frac{C_{\text{I}_2}(\text{CCl}_4)}{C_{\text{I}_2}(\text{H}_2\text{O})} = 85,5.$$

Следует заметить, что полноту экстрагирования можно увеличить, если имеющийся запас экстрагента использовать по частям, учитывая, что все процессы идут до установления равновесия.

Извлечение вещества жидкостью из жидкости называется жидкостной экстракцией, газа жидкостью или твёрдой фазой — газовой абсорбцией, твёрдого вещества жидкостью — выщелачиванием.

Различная растворимость примесей в расплаве и соприкасающейся с ним твёрдой фазе количественно характеризуется коэффициентом сегрегации (K_C):

$$K_C = \frac{C_{\text{пр}}^{\text{ТВ}}}{C_{\text{пр}}^{\text{Ж}}},$$

где $C_{\text{пр}}^{\text{ТВ}}$ — концентрация примеси в твёрдой фазе;

$C_{\text{пр}}^{\text{Ж}}$ — концентрация примеси в жидкой фазе (расплаве).

Например, при очистке полупроводниковых материалов от примесей методами направленной кристаллизации расплава или зонной плавки примеси, для которых $K_C < 1$ (Al, Ga в Ge: $K_C = 0,01$; In в Ge: $K_C = 0,001$; Te и Bi в Ge: $K_C = 4 \cdot 10^{-5}$), концентрируются в зоне расплава, а в зоне кристаллизации образуется слой вещества более чистого относительно указанных примесей. При этом, чем сильнее отличается от единицы в меньшую сторону значение коэффициента сегрегации, тем эффективнее очистка от примесей.

Примеси, для которых $K_C > 1$ (B в Ge $K_C = 17,3$), концентрируются в твёрдой фазе, и эти методы очистки малоэффективны.

Очистка от примесей с $K_C = 1$ практически невозможна, например В в Si ($K_C = 1$).

Учитывая исходные концентрации примеси в начальном участке очищаемого вещества и характер распределения ее по слитку, а также значение коэффициента сегрегации, можно получить материал с равномерным распределением примеси по слитку образца. Так, если в расплавленную зону германия ввести легирующую примесь с $K_C > 1$, например Zn, то прохождением зоны расплава вдоль всего слитка можно достигнуть равномерного распределения примеси и получить материал с дырочным механизмом проводимости.

Следует заметить, что по данным зонной плавки или направленной кристаллизации можно определить численное значение коэффициента сегрегации. Для этого слиток после очистки делят на равные части и в каждой аналитически определяют концентрацию исследуемой примеси. Зная первоначальное содержание примеси в материале, вычисляют коэффициент сегрегации.

3.5. Общие представления о зарождении и росте кристаллической фазы

Процессы кристаллизации представляют собой фазовые превращения, которые протекают спонтанно и соответствуют переходу вещества с полностью или частично неупорядоченным состоянием атомов в состояние с упорядоченной конфигурацией кристаллической решетки. Главной движущей силой всех фазовых превращений является стремление системы достичь минимума свободной энергии в данных условиях. С термодинамической точки зрения существует только одна температура, при которой твёрдая фаза может находиться в равновесии с жидкой фазой. При этой температуре свободные энергии двух фаз равны (рис. 3.1). При температурах меньше T_E твёрдая фаза является стабильной, так как обладает меньшей энергией. Наоборот, при температурах, превышающих T_E стабильной является только жидкая фаза. Температура T_E является температурой фазового превращения или температурой кристаллизации (плавления).

В основе всех фазовых превращений лежит процесс образования новой фазы. Кинетика этого процесса характеризуется двумя основными параметрами:

- числом кристаллизационных центров, т.е. кристаллических зародышей;

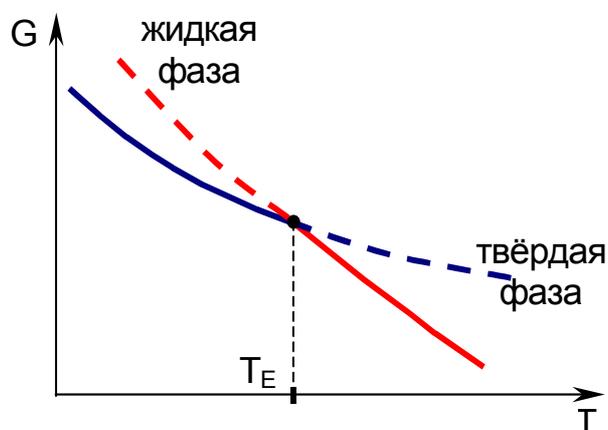


Рис. 3.1. Относительное расположение температурных зависимостей изобарно-изотермического потенциала твёрдой и жидкой фаз

- линейной скоростью роста кристаллов, т.е. скоростью перемещения граней кристалла в направлении, перпендикулярном их граням.

Скорость всего процесса кристаллизации определяется либо скоростью образования центров кристаллизации новой фазы (СОЦ), либо скоростью их роста (СРК).

Образование новой фазы связано с возникновением определенного ее объема и границы раздела между старой и новой фазами. **Минимальное количество новой фазы, способной к самостоятельному существованию и находящейся в равновесии с исходной фазой, называется зародышем.** Он является центром кристаллизации новой фазы. Вопрос о том, какова природа образующихся зародышей и каков механизм их возникновения остается нерешённым до сих пор. Согласно одной точки зрения зародыш представляет собой очень маленький кристалл. Другие исследователи считают, что зародыш может представлять собой либо устойчивый комплекс ионов и молекул, способный к дальнейшему росту, либо аморфную структуру.

Следует отметить, что механизм образования новой фазы в гомогенных и гетерогенных системах существенно отличается. Так, процесс возникновения новой фазы можно представить следующим образом. Когда происходит плавление твёрдого тела, кристаллическая решетка его исчезает, однако взаимное расположение его атомов не носит произвольный характер. Благодаря межмолекулярным связям в небольших участках жидкого расплава атомы объединяются в группы с наиболее выгодным в энергетическом отношении их расположением. Время жизни таких групп невелико и они с одинаковой вероятностью появляются и исчезают. С понижением температуры вероятность образования групп различной плотности, состава и расположения атомов возрастает и в результате между фазами возникают поверхности раздела. Образование поверхностей раздела сопровождается затратой энергии, что вызывает увеличение свободной энергии системы. Другими словами, для образования зародыша необходимо преодоление определенного энергетического барьера. В кинетике кристаллизации свободная энергия играет роль энергетического барьера, подобно энергии активации в химической кинетике. Таким образом, при образовании новой фазы изменение свободной энергии системы (ΔG) обусловлено появлением новой фазы (ΔG_v) как таковой и образованием поверхности раздела фаз (ΔG_s). Тогда $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$. Изменение ΔG_s всегда положительно, а ΔG_v имеет отрицательное значение. Знак ΔG зависит от соотношения ΔG_s и ΔG_v , которое в свою очередь зависит от размеров образующихся зародышей.

Как видно из рис. 3.2, функция $\Delta G = f(r)$ проходит через максимум, который отвечает определенному размеру частиц $r_{\text{крит}}$ Частицы

новой фазы, имеющие $r < r_{\text{крит}}$ растворяются в расплаве, а частицы с $r > r_{\text{крит}}$ становятся способными к дальнейшему существованию. При присоединении еще одного атома к зародышу с $r = r_{\text{крит}}$ он может расти с непрерывным уменьшением свободной энергии.

Изменение свободной энергии в связи с образованием новой фазы (ΔG_v) определяется разностью химических потенциалов исходной (μ_1) и образующихся фаз (μ_2) с учётом числа образовавшихся молей новой фазы (Δn).

$$\Delta G_v = (\mu_1 - \mu_2)\Delta n.$$

Намного легче осуществляется процесс зарождения новой фазы в гетерогенных системах. Ввиду наличия в таких системах поверхностей раздела, которые создаются посторонними частицами, примесями и т.д. процесс образования центров кристаллизации существенно облегчается. Величина изменения свободной энергии в гетерогенных системах значительно меньше, чем в гомогенных.

СОЦ очень чувствительна к изменению температуры (рис. 3.3).

При понижении температуры от точки плавления ($T = T_{\text{пл}}$, СОЦ = 0) СОЦ кристаллизации возрастает, достигая максимума при температуре, равной $T_{\text{д}}$, а при дальнейшем охлаждении снижается до нуля, что связано с кинетическим эффектом (скорость всех процессов замедляется при понижении температуры), а также с возрастанием вязкости расплава при понижении температуры.

После образования стабильных центров кристаллизации, они начинают расти со скоростью, определяемой условиями и степенью охлаждения. О СРК судят по увеличению их линейных размеров. Рост кристаллов, как правило, происходит за счёт отложения атомов или ионов на образовавшемся зародыше. Данный процесс сопровождается, во-первых, перемещением или диффузией частиц в расплаве к зародышу, который осуществляется через слой расплава с различной концентрацией, во-вторых, встраиванием частиц в решётку кристалла. Последний процесс, в свою очередь, может быть представлен как адсорбция частицы поверхностью, миграция

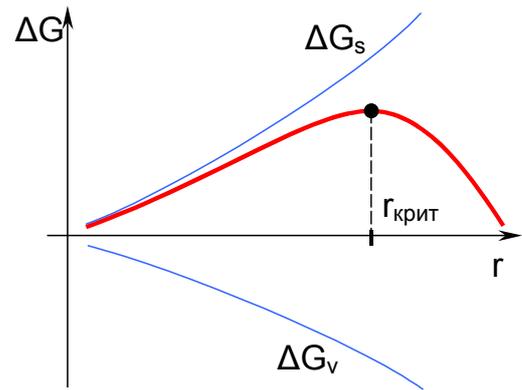


Рис. 3.2. Зависимость изменения свободной энергии образования зародыша от его размеров



Рис. 3.3. Зависимость СОЦ от температуры

её вдоль поверхности и непосредственное внедрение частицы в кристаллическую решётку. Температурная зависимость СРК представлена на рис. 3.4, согласно которому она проходит через максимум, соответствующий температуре T_2 .

При понижении температуры ниже T_2 существенно увеличивается вязкость расплава и, как следствие, резко уменьшается скорость диффузионных процессов. На скорость роста кристаллов оказывает влияние и скорость отвода теплоты от поверхности раздела фаз.

Следует отметить, что кристаллизация — комплексный процесс, его разделение на стадии образования центров кристаллизации и роста кристаллов условно; практически эти процессы накладываются друг на друга. В целом этот процесс чрезвычайно сложен и поэтому чаще всего исследуется по отдельным стадиям.

На процессы образования новой фазы и её морфологию большое влияние оказывает скорость охлаждения расплава. Она должна быть подобрана таким образом, чтобы возникшие центры кристаллизации имели возможность расти. В то же время, скорость охлаждения играет существенную роль и в процессах зарождения центров кристаллизации, т.к. их образование происходит не сразу во всём расплаве, и не все центры образуются при одной и той же температуре. Если скорость охлаждения мала, то кристаллы вырастут большими и при своём росте могут захватить некоторое количество частиц, которое в других условиях могли бы стать центрами кристаллизации. И наоборот, при большой скорости охлаждения значительное число имеющихся в расплаве частиц не могут стать центрами кристаллизации. Для формирования новой фазы с определёнными размерами кристаллов требуется подбор оптимальных режимов охлаждения. В последние годы используется вибрация, которая приводит к образованию большого количества центров кристаллизации и к разрушению быстро растущих кристаллов.

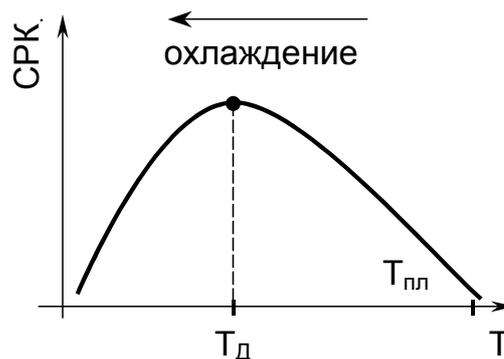


Рис. 3.4. Зависимость СРК от температуры

3.6. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Диаграммы состояния

Равновесное состояние однокомпонентных систем определяется температурой, давлением и объёмом. Эти величины и будут координатными осями для пространственного изображения диаграмм. При исследовании однокомпонентных систем изучают соответствующие проекции диаграмм ($P - T$, $V - T$, $P - V$).

Примером однокомпонентной системы может служить не только любое простое вещество, но и химическое соединение, обладающее строго определенным составом во всех агрегатных состояниях. На рис. 3.5 представлена диаграмма состояния воды в области невысоких давлений.

Правило фаз Гиббса для однокомпонентной системы имеет вид $C = 3 - \Phi$ (поскольку $K = 1$). Максимальное количество фаз, которые находятся в равновесии для однокомпонентной системы равно 3. Состояние системы определяется точкой, а положение ее определяется абсциссой и ординатой P и T (рис. 3.5). Такая точка называется фигуративной точкой системы. Тройная точка O вместе с линиями одновариантных равновесий (OQ , ON , OM) делит диаграмму состояния на три поля. Эти поля представляют собой совокупность точек, каждая из которых обозначает определенное агрегатное состояние. Поле S соответствует кристаллическому, поле L — жидкому, а поле G — газообразному состоянию. На линиях одновариантных равновесий сосуществуют две фазы (линия OQ — твёрдая и парообразная, ON — парообразная и жидкая, OM — твёрдая и жидкая).

Линия OO' соответствует метастабильному состоянию, равновесие устанавливается между переохлажденной водой и паром.

Так как на указанных линиях в равновесии находятся две фазы, то в соответствии с правилом фаз ($C = 3 - \Phi = 3 - 2 = 1$) система обладает одной степенью свободы. Фигуративная точка O соответствует безвариантному состоянию ($C = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0$) и в этой точке в равновесии находятся все три фазы ($P = 6,09 \cdot 10^2$ Па, $t = 0,01^\circ\text{C}$)

Наклон линии одновариантных равновесий описываются уравнением Клаузиуса-Клапейрона.

С увеличением температуры давление насыщенных паров резко возрастает и кривая давления насыщенного пара ON (рис. 3.5) заканчивается в критической точке (точка N), которая характеризует такое состояние вещества, в котором исчезает различие между жидкостью и паром.

Кривая сублимации OQ снизу ограничена абсолютным нулем, сверху — точкой плавления, так как твёрдое вещество нельзя перегреть выше точки ее плавления. Если давление пара твёрдого тела превышает давление внешней среды, то вещество возгоняется.

Рассмотренная выше диаграмма состояния воды является простейшей. Большинство же диаграмм отличаются значительной сложностью. Это связано с явлением полиморфизма, которое свойственно очень многим веществам. **Полиморфизм — способность веществ существовать в различных кристаллических модификациях**, которые различаются по своим физическим и химическим свойствам, несмотря на тождественность частиц, их составляющих, вследствие различного пространственного расположения частиц и характера связей между ними.

Наличие полиморфизма в веществе P усложняет диаграмму состояния, поскольку каждой модификации на диаграмме будет соответствовать свои линии одновариантного равновесия и поля существования фаз.

Рассмотрим диаграмму состояния серы (рис. 3.6), которая в твёрдом состоянии имеет две кристаллические модификации — ромбическую и моноклинную.

Области существования твёрдой ромбической серы соответствует площадь, которая примыкает к линиям двухфазных равновесий DA, AB и BE.

Кривая DA характеризует изменение давления пара над ромбической серой в зависимости от температуры, кривая AB — влияние давления на температуру перехода

Область существования моноклинной серы ограничена линиями двухфазных равновесий: AB, AC и BC. Кривая AC характеризует изменение давления над моноклинной серой в зависимости от температуры, а кривая BC — изменение температуры плавления моноклинной серы в зависимости от давления. При 392 К моноклинная сера плавится, а кривая CF соответствует равновесию жидкой серы и её паров.

Ромбическую серу можно перегреть и тогда она, не переходя в моноклинную, плавится при 385 К. Если расплав перегретой моноклин-

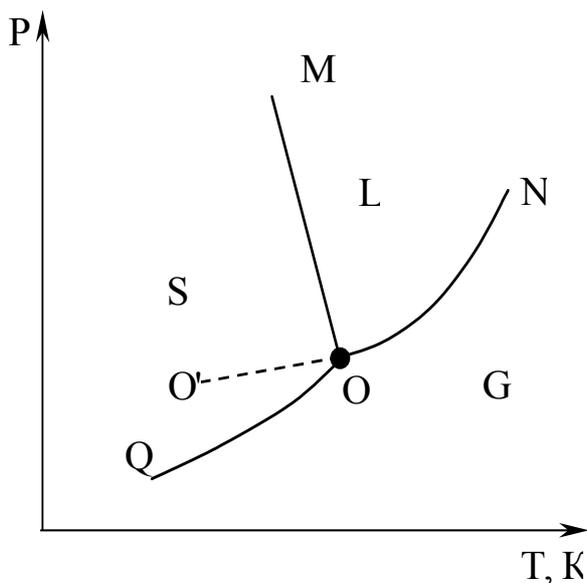


Рис. 3.5. Диаграмма состояния воды в $P - T$ координатах

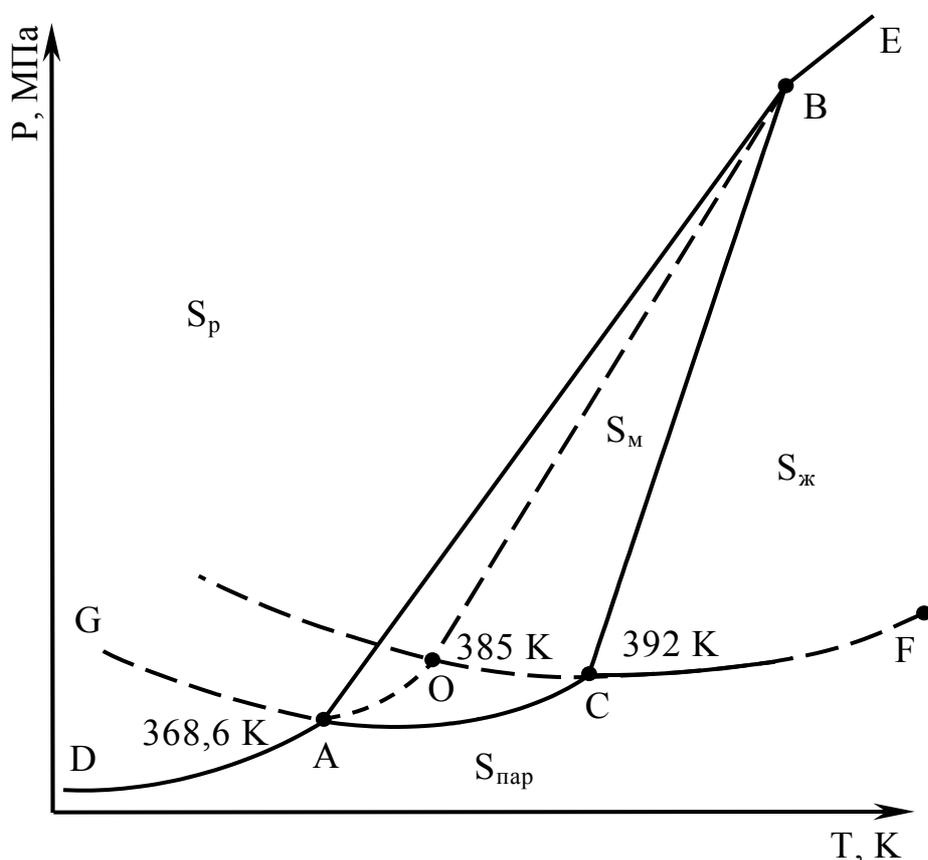


Рис. 3.6. $P - T$ диаграмма состояния серы

ной серы быстро охладить, то при 392 К затвердевание серы может не произойти и переохлажденный расплав затвердеет при 385 К в виде ромбической серы (точка О, рис. 3.6). Линия ОВ — кривая плавления перегретой ромбической серы. Это метастабильное состояние серы и линии, соответствующие этому состоянию, являются линиями метастабильных одновариантных равновесий (на рис. 3.6 они обозначены пунктирными линиями). Кривая ОС характеризует давление пара над переохлажденной жидкой серой, ОА — кривая давления пара над перегретой ромбической серой.

На этой же диаграмме имеются три тройные точки, отвечающие одновариантным равновесиям для стабильных фаз (А, В, С) и одна для метастабильных фаз (точка О):

- точка А — твёрдая ромбическая сера \rightleftharpoons твёрдая моноклинная сера \rightleftharpoons пар;
- точка В — твёрдая ромбическая сера \rightleftharpoons твёрдая моноклинная сера \rightleftharpoons жидкая сера;
- точка С — твёрдая моноклинная сера \rightleftharpoons жидкая сера \rightleftharpoons пар;
- точка О — перегретая ромбическая сера \rightleftharpoons переохлажденная жидкая сера \rightleftharpoons пар.

3.7. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах. Диаграммы состояния бинарных систем

3.7.1. Физико-химический и термический анализ

Конденсированное состояние — состояние, которое характеризуется отсутствием газообразной фазы. По дутому говоря, к конденсированному состоянию относят жидкое и твёрдое (кристаллическое и аморфное) агрегатные состояния. Равновесие в таких системах наблюдается при растворении жидкости в жидкости, твёрдых веществ в жидкостях и т. д. Следует отметить, что растворимость веществ в кристаллическом состоянии значительно меньше, чем в жидком, но вызывает интерес при изучении различных металлических сплавов, силикатных систем, различных систем из органических и других соединений. В настоящем разделе рассмотрены процессы кристаллизации твёрдой фазы из расплава.

Главной движущей силой всех фазовых превращений является различие свободных энергий системы в ее начальном и конечном состояниях. С термодинамической точки зрения существует только одна температура, при которой твёрдая фаза находится в равновесии с жидкой. При этой температуре T_E (рис. 3.1) свободные энергии двух фаз равны. При $T < T_E$ твёрдая фаза является стабильной при $T > T_E$ стабильной является только жидкая фаза. T_E является температурой кристаллизации.

Как уже было сказано [выше](#), кинетика процесса кристаллизации определяется двумя основными факторами:

- СОЦ;
- линейной СРК до размеров, соответствующих количеству новой фазы по условиям равновесия.

Образование центров кристаллизации в гомогенных системах обусловлено наличием областей различной плотности и состава; в гетерогенных системах — наличием примесей и частиц посторонней фазы, приводящей к формированию в обеих системах поверхностей раздела. После образования стабильных центров кристаллизации, они продолжают расти со скоростью, определяемой условиями и степенью охлаждения. Это деление на стадии условно, а практически обе стадии накладываются друг на друга. Для образования мелкокристаллической структуры необходима высокая скорость образования центров кристаллизации и значительная скорость роста кристаллов. При этом температурные максимумы указанных процессов не должны совпадать.

Для исследования бинарных и более сложных систем используется комплексный физико-химический анализ Н.С. Курнакова. Сущность его заключается в установлении функциональной зависимости свойств вещества от его химического и фазового состава. Как правило такие зависимости изображают графически в виде диаграмм состояния. В основе анализа диаграмм состояния лежат два принципа: принцип непрерывности и принцип соответствия. Согласно принципу непрерывности при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз изменяются непрерывно; свойства же всей системы в целом изменяются также непрерывно, но лишь до тех пор, пока не изменится число или природа ее фаз.

Согласно принципу соответствия на диаграмме состояния при равновесии каждой фазе или комплексу фаз соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка. При исследовании конденсированных систем давление можно считать постоянным. Тогда для геометрического изображения такой системы можно ограничиться построением диаграммы в координатах температура – концентрация ($T - X$).

Частным случаем комплексного физико-химического анализа является термографический анализ, в основе которого лежит установление температур фазовых превращений при медленном охлаждении изучаемых составов. Графическую зависимость температуры системы от времени при ее медленном охлаждении называют кривой охлаждения. Каждому фазовому превращению на кривой охлаждения соответствует определенный геометрический образ: точка перегиба, температурная площадка (рис. 3.7).

При охлаждении однокомпонентной системы находящейся в рас-

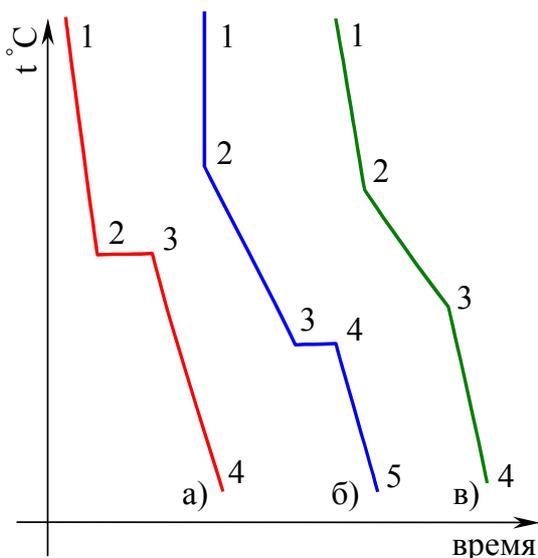


Рисунок 3.7. Кривые охлаждения однокомпонентной системы (а) и двухкомпонентной (б, в)

стало одно из компонентов. Выделяющаяся теплота замедляет процесс охлаждения и на кривой охлаждения наблюдаем перегиб в точке 2. На участке 2 – 3 система двухфазная ($\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$), однако по мере охлаждения расплав обогащается вторым компонентом. При некоторой температуре (точка 3) состав жидкой фазы становится насыщенным относительно обоих компонентов и происходит их одновременная кристаллизация.

Состав, соответствующий одновременной кристаллизации обоих компонентов называется эвтектическим, а температура, при которой кристаллизуется этот состав называется эвтектической. В этом случае в равновесии находятся три фазы: расплав и кристаллы обоих компонентов, что соответствует инвариантному состоянию ($\Phi = 3$, $C = 2 - 3 + 1 = 0$). Значение $C = 0$ указывает на то, что три фазы могут находиться в равновесии при вполне определенных условиях: температура равна эвтектической, а состав расплава соответствует эвтектическому. При охлаждении расплава эвтектического состава кристаллизация обоих компонентов происходит одновременно и на кривой охлаждения образуется температурная площадка (участок 3 – 4). После завершения кристаллизации (участок 4 – 5) система состоит из двух твердых фаз (смесь кристаллов двух компонентов) и является одновариантной ($\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$), что соответствует плавному изменению хода кривой охлаждения.

Если в системе образуются твердые растворы одного компонента в другом, то на кривой охлаждения (рис. 3.7 в) наблюдаются два перегиба, соответствующие температурам начала (точка 2) и конца кристаллизации (точка 3). Отсутствие горизонтального участка на кривой охлаждения обусловлено тем, что состав жидкой фазы системы при охлаждении не совпадает с составом твердого раствора.

плавленном состоянии, ($\Phi = 1$, $C = 1 - 1 + 1 = 1$), плавное изменение кривой охлаждения в точке 2 (рис. 3.7 а) прерывается и образуется температурная площадка, обусловленная процессом кристаллизации, который сопровождается выделением скрытой теплоты. В результате температура в течение некоторого времени остается постоянной ($\Phi = 2$, $C = 1 - 2 + 1 = 0$). Когда весь расплав закристаллизуется (затвердеет), опять наблюдается плавное снижение температуры ($\Phi = 1$, $C = 1 - 1 + 1 = 1$).

При охлаждении двухкомпонентной системы (рис. 3.7 б) точка 2 также соответствует началу выделения из расплава кристаллов одного из компонентов.

По кривым охлаждения, каждая из которых соответствует определенной концентрации компонентов, строят диаграмму состояния. Для этого на оси абсцисс откладывают отрезок АВ (рис. 3.8), длину которого принимают за 100%.

Концы этого отрезка будут соответствовать чистым компонентам, т. е. 100% А и 100% В. Любая точка, помещенная на отрезке, делит его на части, которые количественно характеризуют химический состав сплава. Например, точка x_1 показывает, что в сплаве содержится 60% компонента В (отрезок x_1A) и 40% компонента А (отрезок x_1B). На практике на ось концентраций наносят только количество одного из компонентов, поскольку количество другого находят по разности.

Ось концентраций может быть отградуирована различным образом: % мас), % ат., или % мол., доли (по массе), атомные или мольные доли и т. д. По оси ординат откладывают температуру кристаллизации (плавления) чистых компонентов А и В.

На координатную сетку «состав – температура» наносят все температурные остановки и перегибы, имеющиеся на кривых охлаждения.

Способ построения диаграммы состояния по кривым охлаждения представлен на рис. 3.9.

Соединив точки начала кристаллизации, получим линию **ликвидус** ($T_A E T_B$), выше которой система находится в расплавленном состоянии. Соединив точки конца кристаллизации и продлив отрезок до ординат чистых веществ, получим линию **солидус** (FG), ниже которой система находится в твёрдом состоянии. Между линиями ликвидус и солидус находятся двухфазные области, в которых сосуществуют в равновесии жидкая и твёрдая фазы.

По характеру взаимодействия компонентов различают три основных вида диаграмм состояния:

1. **Диаграмма состояния с простой эвтектикой** — компоненты различаются по структуре и свойствам, в твёрдом состоянии образуют механическую смесь, состоящую из кристаллов обоих компонентов (Cu – Ag, Au – Si).

2. **Диаграмма состояния с образованием твёрдых растворов неог-**

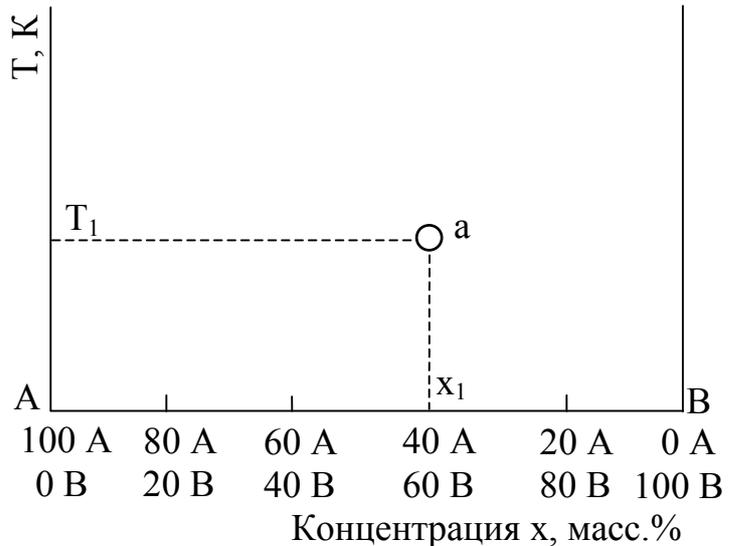


Рис. 3.8. Оси координат, применяемые при изображении диаграмм состояния двухкомпонентных систем

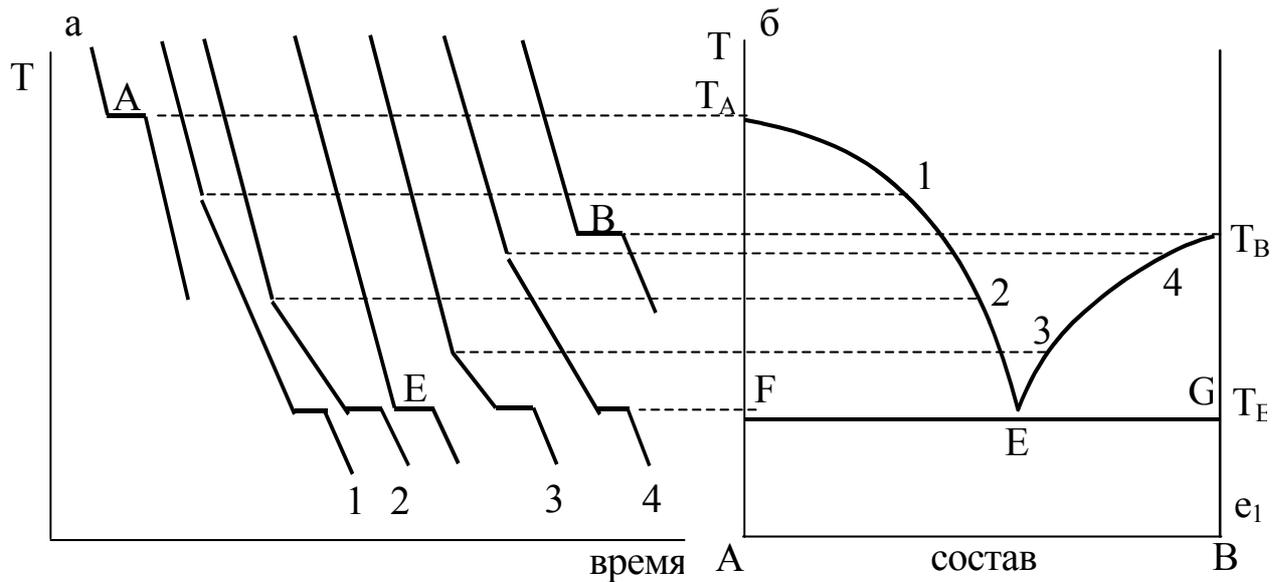


Рис. 3.9. Построение по кривым охлаждения простейшей диаграммы состояния двухкомпонентной системы

раниченной и ограниченной растворимости компонентов друг в друге. Если компоненты близки по свойствам, величине атомных радиусов, имеют одинаковый тип кристаллической решетки и при охлаждении образуют твёрдые растворы замещения, — диаграмма состояния с неограниченной растворимостью (Au – Ag, Ge – Si и др.). Если хотя бы одно из вышеуказанных условий не выполняется, тогда образуются твёрдые растворы с ограниченной растворимостью одного компонента в другом — диаграмма состояния с ограниченной растворимостью (Pb – Sn, Co – Ni и др.).

3. Диаграмма состояния с образованием химических соединений — компоненты резко отличаются по свойствам, при охлаждении вступают в химическое взаимодействие и образуют химические соединения, кристаллическая решетка которых отличается от кристаллических решеток исходных компонентов (Pb – Mg, Pb – Sb). Химические соединения, образующиеся в таких системах, обладают различной степенью устойчивости. Если химическое соединение устойчиво при всех температурах, вплоть до температуры плавления, и при плавлении составы жидкой фазы и химического соединения тождественны, тогда соединение имеет конгруэнтную точку плавления (т. е. плавится без разложения). Если же химическое соединение устойчиво лишь до определенной температуры и при плавлении составы исходной твёрдой фазы и полученной жидкой фазы не совпадают, тогда соединение имеет инконгруэнтную точку плавления (т. е. плавится с разложением).

3.7.2. Диаграмма состояния системы с простой эвтектикой

Одним из простейших типов диаграмм состояния двухкомпонентных систем является диаграмма состояния с простой эвтектикой (рис. 3.10).

Такую диаграмму образуют два компонента А и В, в жидком состоянии полностью растворимые друг в друге, а в твёрдом состоянии совершенно не растворимые. При затвердевании сплав распадается на смесь кристаллов чистых компонентов.

Отметим следующие элементы диаграммы. Точки T_A и T_B — температуры плавления чистых компонентов А и В. Кривая T_{AE} соответствует составу расплава, т. е. показывает растворимость вещества А в расплаве при данной температуре. Кривая T_{BE} указывает состав расплава, находящийся в равновесии с кристаллами вещества В. Кривые T_{AE} и T_{BE} называются линиями ликвидуса.

Точка Е пересечения кривых T_{AE} и T_{BE} называется эвтектической точкой. Точка Е всегда смещена к более легкоплавкому компоненту, в пределе сливаясь с температурой его плавления (диаграмма состояния с вырожденной эвтектикой). Расплав, соответствующий этой точке, называется эвтектическим расплавом, а температура T_E — эвтектической температурой. Смесь кристаллов вещества А и В, одновременно выпадающая при температуре T_E , называется твёрдой эвтектикой. Она состоит из кристаллов А и В.

Каждая точка на прямой FG показывает состав системы, состоящий из расплава (точка Е) и двух твёрдых фаз, кристаллов А и В. Линия FG называется эвтектической прямой или линией солидус. Ниже линии солидуса жидкая фаза отсутствует. Линиями солидуса FG и ликвидуса T_{AE} и T_{BE} диаграмма делится на четыре области (рис. 3.10, а). Выше линии ликвидуса $T_{AE}T_B$ все сплавы находятся в жидком состоянии. Остальные три области: T_AFE — расплав + кристаллы компонента А; T_BGE — расплав + кристаллы компонента В; $AFGB$ — смесь кристаллов А и В.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой М (рис. 3.10, а). **Фигуративной точкой называется любая точка на диа-**

грамме, характеризующая температуру и состав системы в целом.

В точке М система однофазная (жидкость) двухвариантная ($\Phi = 1$ и $C = 3 - 1 = 2$), т. е. произвольно можно менять температуру и состав (в опреде-

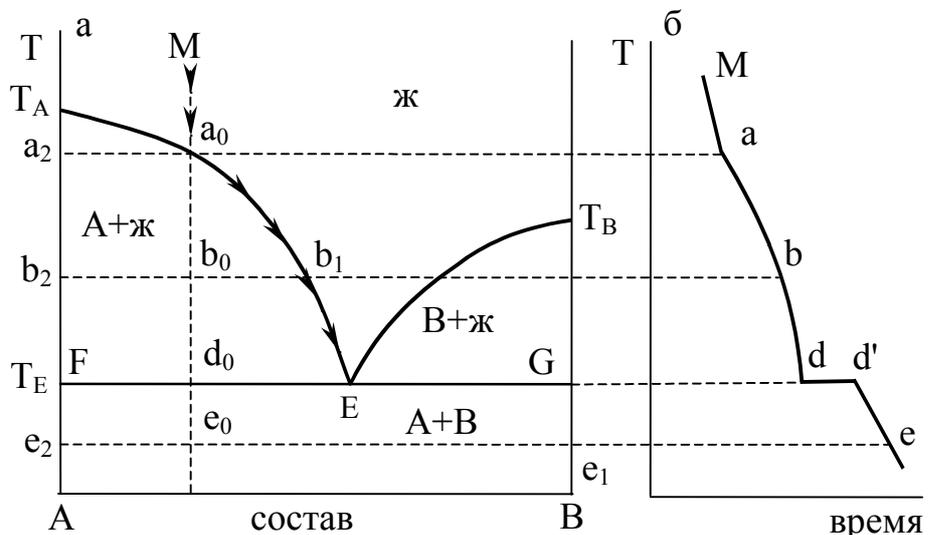


Рис. 3.10. Диаграмма состояния системы с эвтектикой

ленных пределах), не меняя числа фаз.

При понижении температуры до точки a_0 (точнее, до температуры немного ниже точки a_0) начинается выпадение первых кристаллов компонента А. При этом число фаз $\Phi = 2$ и $C = 3 - 2 = 1$, т. е. имеем одновариантную систему. Это указывает на то, что можно менять произвольно только температуру, а состав расплава при каждой температуре определяется кривой T_{AE} .

Дальнейшее понижение температуры приводит к выпадению все большего количества кристаллов А, а расплав обогащается легкоплавким компонентом В. В точке b_0 система продолжает оставаться двухфазной одновариантной. Для определения состава расплава проводят через точку b_0 горизонтальную линию b_2b_1 , которая называется коннодой. По точкам b_2 и b_1 определяют температуру и состав равновесных фаз. Точка b_2 определяет состав твёрдой фазы (кристаллы компонента А), а точка b_1 — состав расплава.

Кривая охлаждения (рис. 3.10, б) в интервале температур между точками a и d опускается более полого, чем на участке Ma . Объясняется это тем, что при кристаллизации компонента А выделяется теплота, которая замедляет падение температуры. При дальнейшем охлаждении температура понижается до эвтектической температуры T_E (рис. 3.10, а) и система достигает точки d_0 . В этой точке состав расплава становится эвтектическим и начинается выпадение твёрдой эвтектики, состоящей из смеси кристаллов компонентов А и В.

В точке d_0 в равновесии находятся три фазы — одна жидкая и две твёрдые ($\Phi = 3$) и число степеней свободы равно $C = 3 - 3 = 0$, т. е. система трехфазная безвариантная. Значение $C = 0$ указывает на то, что три фазы могут находиться в равновесии только при вполне определенных условиях: температура равна эвтектической температуре T_E , а расплав соответствует эвтектическому составу (точка Е). В точке d_0 нельзя менять произвольно ни температуру, ни состав, не меняя числа фаз. При температуре T_E процесс кристаллизации заканчивается полным затвердеванием расплава и остается две твёрдые фазы (кристаллы А и В, $\Phi = 2$). Число степеней свободы равно $C = 3 - 2 = 1$. Это означает, что температуру можно менять произвольно, поскольку состав фаз перестал быть переменным. В точке e_0 продолжается охлаждение двух твёрдых фаз ($\Phi = 2$) и $C = 1$.

Линия, показывающая изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до ее полного исчезновения, называется путем кристаллизации. Путь кристаллизации при охлаждении расплава М изображен кривой Ma_0b_1E .

3.7.3. Диаграммы состояния системы с химическим соединением

Допустим, что компоненты А и В в жидком состоянии полностью растворимы друг в друге, а в твёрдом состоянии нерастворимы и образуют химическое соединение, устойчивое вплоть до точки плавления.

Два компонента А и В, взаимодействуя между собой образуют химическое соединение ($x\text{A} + y\text{B} = \text{A}_x\text{B}_y$), свойства которого будут отличаться от свойств образующих его чистых компонентов.

3.7.3.1. Соединение с конгруэнтной точкой плавления

Если химическое соединение A_xB_y устойчиво при всех температурах вплоть до температуры плавления, то в этом случае говорят, что соединение имеет конгруэнтную точку плавления, т. е. плавится без разложения. Типичная диаграмма состояния системы с таким соединением приведена на рис. 3.11, а. Она представляет собой сочетание двух диаграмм состояния с простой эвтектикой. А – A_xB_y и A_xB_y – В. В точке С на кривой ликвидуса имеется максимум, характер которого зависит от устойчивости химического соединения. Для малоустойчивого соединения этот максимум широкий и плоский. Если соединение устойчивое, то кривые ликвидуса в точке C_1 сходятся под острым углом, образуя сингулярную (особую) точку. По обе стороны от точки С находятся эвтектики E_1 и E_2 , которые соединение A_xB_y образует с компонентами А и В. Ликвидусом на этой диаграмме является линия $\text{T}_\text{A}\text{E}_1\text{C}\text{E}_2\text{T}_\text{B}$, солидусом — эвтектические горизонталы $\text{F}_1\text{E}_1\text{G}_1$ и $\text{F}_2\text{E}_2\text{G}_2$. В точке С система ведет себя как однокомпонентная и на кривой охлаждения имеется горизонтальная температурная остановка, как и в случае чистого компонента (рис. 3.11, б). Этот участок кривой будет соответствовать температуре плавления соединения A_xB_y .

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного фигуративной точкой М и отвечающего составу конгруэнтно плавящегося соединения A_xB_y . Для этого состава число независимых компонентов равно единице,

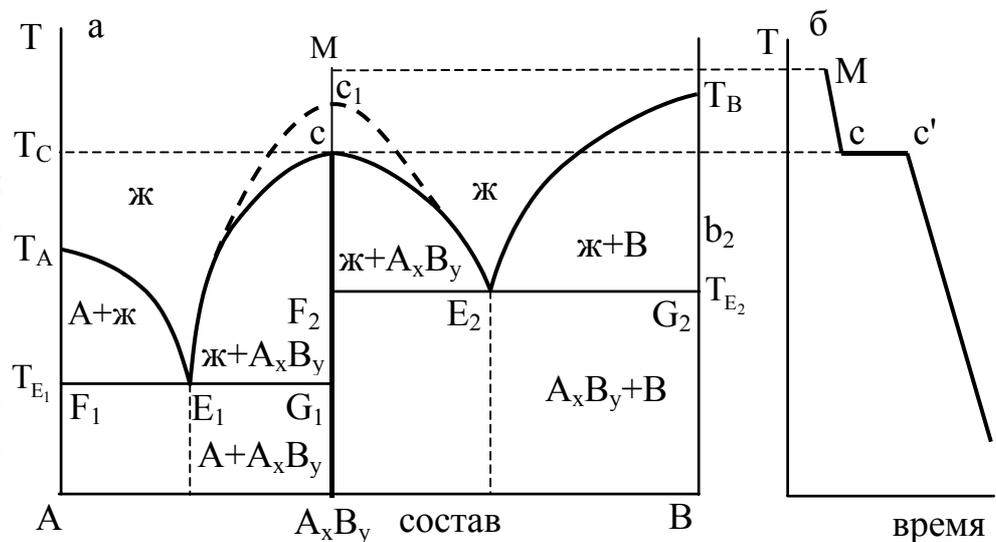


Рис. 3.11. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

поскольку система может быть образована из одного соединения A_xB_y . При температуре T_C из расплава выпадают кристаллы A_xB_y ($\Phi = 2$) и число степеней свободы $C = 1 - 2 + 1 = 0$, т. е. система безвариантна и кристаллизуется при постоянной температуре.

Химическое соединение постоянного состава — это одна фаза, одна кристаллическая решетка, в которой частицы компонентов правильно чередуется, и соотношение между компонентами в кристаллической решетке везде одно и то же.

3.7.3.2. Соединение с инконгруэнтной точкой плавления

Рассмотрим систему, в которой компоненты А и В в жидком состоянии полностью растворимы в друг в друге, а в твёрдом состоянии нерастворимы и образуют соединение, которое не может быть расплавлено без разложения. В этом случае на кривой ликвидуса максимум отсутствует и **диаграмму этого типа называют диаграммой состояния со скрытым максимумом или с перитектикой**. Такая диаграмма состояния представлена на рис. 3.12, а.

Линия $T_A E C T_B$ — ликвидус, горизонтальные линии $F E G$ и $C D T_C$ — солидус системы. **Прямая $F E G$ является также эвтектической горизонталью** и соответствует кристаллизации эвтектики, состав которой соответствует точке Е. Соединение A_xB_y устойчиво лишь до температуры T_C . Поэтому незначительное повышение температуры приводит к распаду этого соединения на кристаллы более тугоплавкого компонента В и расплав состава Y (точка С), который обогащен легкоплавким компонентом А. При охлаждении расплава состава М в точке a_0 , находящейся на линии ликвидуса, начинается выпадение кристаллов компонента В.

В интервале температур между a_0 и b_0 система двухфазная ($\Phi = 2$), одновариантная: $C = 3 - 2 = 1$.

В точке b_0 при температуре T_C выделяются первые кристаллы химического соединения A_xB_y , состав которых соответствует Y_2 (точка D). В равновесии при этом находятся три фазы: расплав, кристаллы химического соединения A_xB_y и кристаллы компонента В, а число степеней свободы равно нулю: $C = 3 - 3 = 0$. Это указывает на постоянство температуры T_C , состав расплава Y (точка С) и состава химического соединения Y_2 (точка D).

Чтобы состав расплава оставался постоянным, одновременно с кристаллизацией химического соединения A_xB_y выпавшие ранее кристаллы компонента В должны растворяться, поддерживая содержание компонента В в расплаве неизменным. **Точка С называется перитектической или переходной точкой, температура T_C — перитектической температурой, а расплав — перитектическим расплавом.** В пери-

тектической точке в равновесии находятся: расплав, кристаллы химического соединения A_xB_y и кристаллы компонента В. На кривой охлаждения при температуре T_c имеется горизонтальный участок $b b'$ (рис. 3.12, б).

В точке b_0 процесс охлаждения заканчивается полным растворением кристаллов В. Ниже точки b_0 система

двухфазная ($\Phi = 2$), состоящая из расплава и кристаллов соединения A_xB_y , число степеней свободы $C = 3 - 2 = 1$. Дальнейшее понижение температуры приводит к выпадению кристаллов соединения A_xB_y и каждой температуре соответствует определённый состав расплава (кривая СЕ).

В точке d_0 в равновесии находятся три фазы: кристаллы компонента А, кристаллы соединения A_xB_y и расплав, состав которого соответствуют точке Е. Число степеней свободы $C = 3 - 3 = 0$. На кривой охлаждения при температуре T_e имеется горизонтальный участок dd' (рис. 3.12, б). При дальнейшем охлаждении система полностью закристаллизована и состоит из двух фаз: кристаллов А и кристаллов A_xB_y ($C = 3 - 2 = 1$).

Диаграмма состояния позволяет определить не только составы равновесных фаз, но и их количество при помощи так называемого правила рычага: **фигуративная точка, отвечающая суммарному составу системы, делит конноду, соединяющую фигуративные точки равновесных фаз, на части, обратно пропорциональные количеству этих фаз.** Фигуративной точке f_0 соответствует система, содержащая Y_0 % (мас.) компонента В. Эта система состоит из кристаллов соединения A_xB_y (точка f_2) и расплава (точка f_1), в которых содержание компонента составляет соответственно Y_2 и Y_1 % (мас.). Общий материальный баланс равен

$$m_0 = m_1 + m_2 \quad (3.140)$$

где m_0 — масса всей системы;

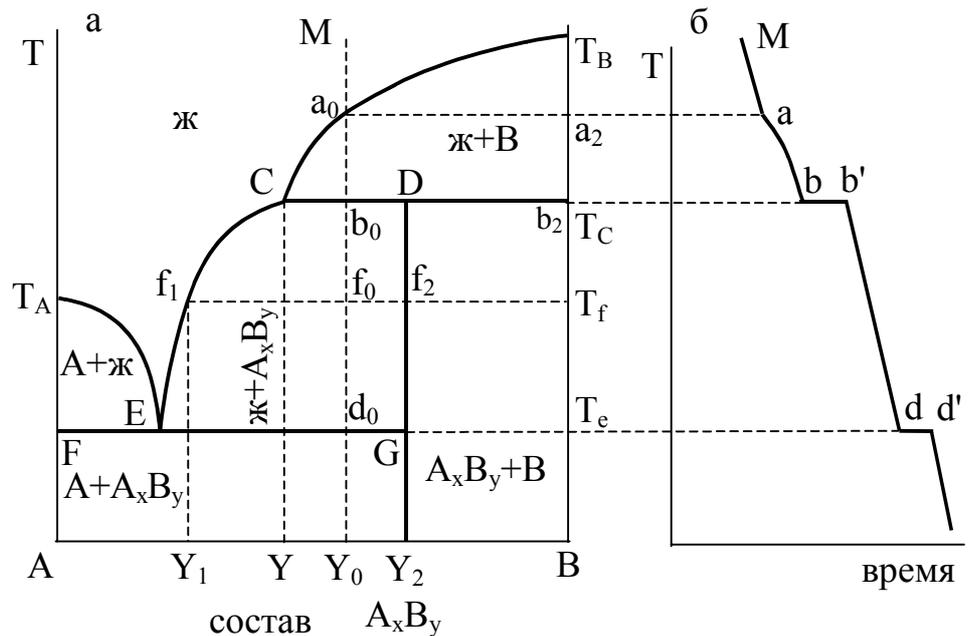


Рис. 3.12. Диаграмма состояния системы с неустойчивым химическим соединением

m_1 и m_2 — массы кристаллов соединения A_xB_y и расплава соответственно.

Тогда правило рычага можно записать в виде

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{f_0 f_1}{f_0 f_2} \quad (3.141)$$

Длина отрезков $f_0 f_1$ и $f_0 f_2$ определяются разностью $Y_0 - Y_1$ и $Y_2 - Y_0$.

Решая совместно уравнения (3.140) и (3.141), находим величины m_1 и m_2 , если заданы m_0 , Y_1 и Y_2 .

3.7.4. Диаграммы состояния с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твёрдом состояниях

Твёрдыми растворами называются однородные (гомогенные) системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов, относительное количество которых могут изменяться в широких пределах. Различают твёрдые растворы внедрения и замещения. Если частицы (атомы, молекулы или ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента, то их называют твёрдыми растворами внедрения. Такие растворы получаются при растворении в металлах неметаллов — бора, водорода, углерода, азота. В твёрдых растворах замещения частицы (атомы или ионы) одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента. В таких растворах тип решетки и число атомов сохраняются, но изменяются ее плотность и объём. Для образования твёрдых растворов замещения необходимо выполнение ряда условий: оба компонента А и В должны иметь одинаковый тип химической связи, близость ионных или ковалентных радиусов, одинаковый тип кристаллической решетки, сходство симметрий и размеров кристаллических ячеек. Эти условия имеют чисто качественный характер и не всегда выполняются.

Твёрдые растворы могут образовывать как химические соединения (например $NaCl - KCl$; $K_2SO_4 - Rb_2SO_4$), так и простые вещества ($Cu - Au$; $Ag - Pt$). К твёрдым растворам относятся и бертоллиды, кристаллические структуры которых отличаются от кристаллических структур исходных компонентов.

Бертоллидами называют твёрдые фазы переменного состава, которые характеризуются максимумом (или минимумом) на линиях ликвидуса и солидуса, не отвечающим определенному химическому соединению со стехиометрическим соотношением компонентов.

Типы диаграмм состояния твёрдых растворов.

Рассматривая изотермы изобарного потенциала жидких и твёрдых растворов, Розебом теоретически вывел пять возможных типов диаграмм состояния (рис. 3.13).

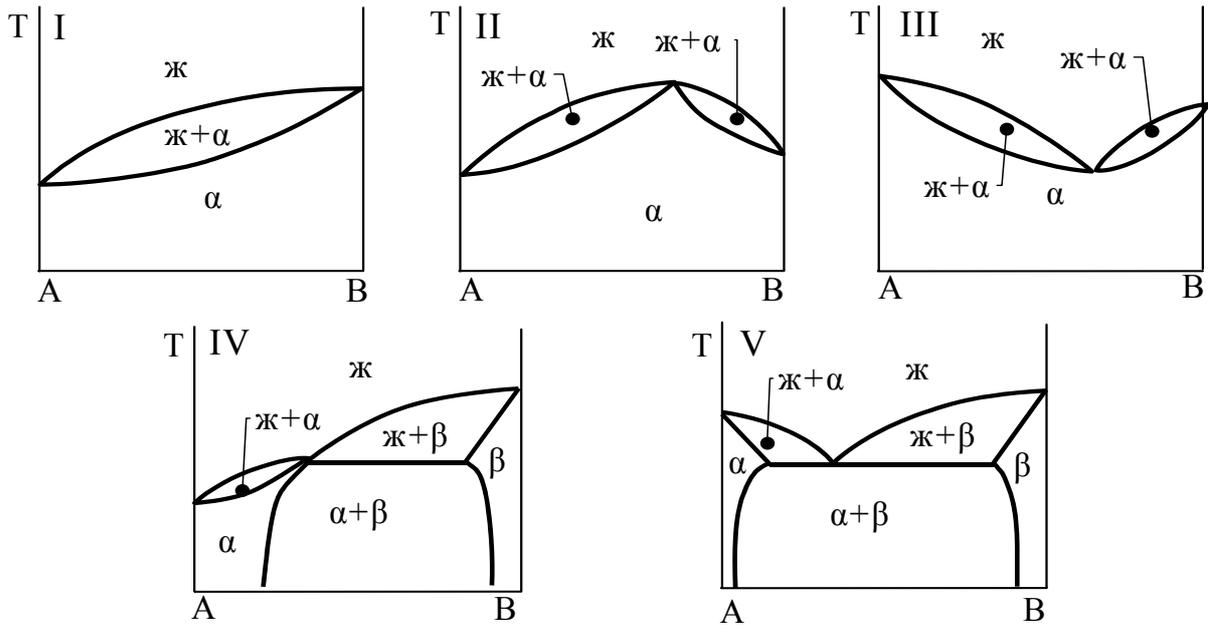


Рис. 3.13. Типы диаграмм состояния твёрдых растворов по Розебому: тип

I – III — непрерывные твёрдые растворы;
IV, V — ограниченные твёрдые растворы

На рис. 3.14 представлена диаграмма I-го типа по Розебому (рис. 3.13, I). **Нижняя кривая $T_A C_0 T_B$ — линия солидус.** Она показывает конец кристаллизации α -твёрдых растворов. При температурах ниже этой кривой все сплавы однофазны и находятся в твёрдом состоянии. **Верхнюю кривую $T_{A_0} T_B$ называют линией ликвидуса.** Она показывает, как изменяется температура начала кристаллизации сплавов в зависимости от их состава. Выше этой линии находится область жидких растворов.

Между кривыми солидуса и ликвидуса все сплавы двухфазные (в равновесии находятся жидкость и α -твёрдый раствор). Интервал температур между линиями солидуса и ликвидуса называется интервалом кристаллизации. Рассмотрим охлаждение расплава обозначенного фигуративной точкой М. При температуре T_A в точке a_0 начинается кристаллизация твёрдого раствора и образуется двухфазная система, состоящая из расплава, состав которого соответствует Y_0 , а состав твёрдого раствора определяется точкой a_2 (Y_3). В интервале температур от T_A до T_C система остаётся двухфазной ($\Phi = 2$) одновариантной: $C = 3 - 2 = 1$. При этом каждой температуре соответствуют определённые составы жидкого и твёрдого растворов. Так, система состава Y_0 в точке b_0 состоит из двух фаз: жидкого раствора состава Y_1 (точка b_1) и твёрдого раствора α состава Y_2 (точка b_2).

В соответствии с правилом рычага (3.141) для точки b_0 имеем:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{Y_2 - Y_0}{Y_0 - Y_1}$$

где m_1 и m_2 — массы расплава и α -твёрдого раствора.

Полная кристаллизация расплава произойдет при температуре ниже T_C . Поскольку на диаграмме состояния

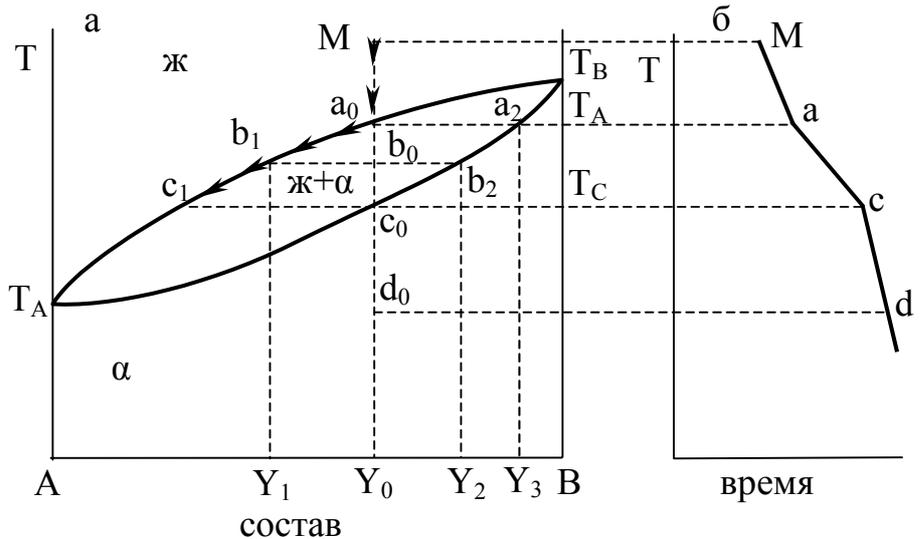


Рис. 3.14. Диаграмма состояния системы неограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии

нет точек, в которых в равновесии находились бы три фазы и число степеней свободы было бы равно нулю, поэтому на кривой охлаждения (рис. 3.14, б) нет горизонтальных участков. Путь кристаллизации описывается кривой $Ma_0b_1c_1$.

На рис. 3.13, II, III изображены диаграммы состояния с неограниченной растворимостью другого типа. В экстремальных точках состав жидкого и твёрдого растворов совпадают ($\Phi = 2$; $C = 0$)

3.7.5. Диаграммы состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии

Различают диаграммы состояния с ограниченной растворимостью в твёрдом состоянии **эвтектического** и **перитектического типов**. Системы с ограниченными твёрдыми растворами, устойчивыми при всех температурах, можно описать диа-

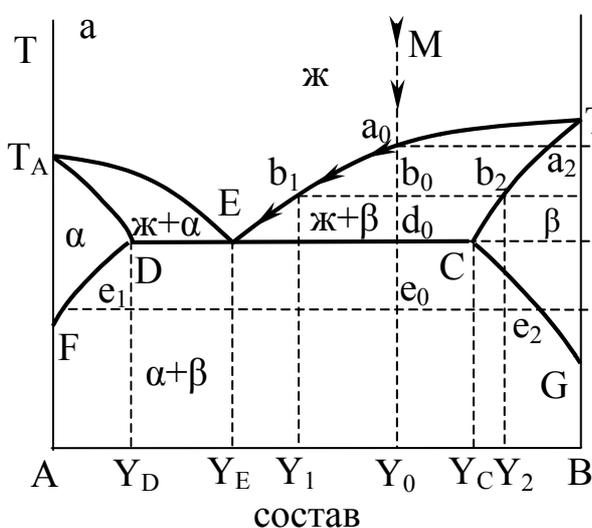


Рис. 3.15. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью в твёрдом состоянии (эвтектического типа)

граммами эвтектического типа (рис. 3.15, а).

Как видно из рис. 3.15, она состоит из шести фазовых полей (Ж, $\alpha+Ж$, $Ж+\beta$, α , β , $\alpha+\beta$). Линии ликвидуса T_AE и T_BE изображают состав расплавов, находящихся в равнове-

с твёрдыми растворами на основе компонента А (твёрдый раствор α) и компонента В (твёрдый раствор β). Линии T_{AD} и T_{BC} (линии солидуса) указывают составы твёрдых растворов, которые находятся в равновесии с расплавом. Область, ограниченная кривой T_{ADF} , соответствует твёрдому раствору α , а кривая T_{BCG} — твёрдому раствору β . Кривые DF и CG указывают составы двух равновесных твёрдых растворов. Прямая DC есть эвтектическая горизонталь.

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, который характеризуется фигуративной точкой M (рис. 3.15, а). В интервале температур от T_{a_0} до T_C система двухфазная (Ж + кристаллы твёрдого раствора β) одновариантная ($C = 3 - 2 = 1$). В точке b_0 в равновесии находятся расплав состава Y_1 (точка b_1) и твёрдый раствор β состава Y_2 (точка b_2). При температуре T_E в точке d_0 в равновесии находятся твёрдый раствор β состава Y_C (точка C) и расплава состава Y_E (точка E), из которого начинается и при охлаждении продолжается кристаллизация эвтектической смеси, состоящей из двух твёрдых растворов α и β , состава $Y_D Y_C$ (точки D и C). Число степеней свободы в точке d_0 равно нулю ($C = 3 - 3 = 0$). Характерным для эвтектической горизонтали является равновесие на ней трех фаз. После кристаллизации всего расплава в равновесии будут находиться два твёрдых раствора α и β ($C = 3 - 2 = 1$). При температуре T_{e_0} точке e_0 соответствует равновесие твёрдого раствора α (точка e_1) и твёрдого раствора β (точка e_2). Путь кристаллизации изображается кривой Ma_0b_1E .

Если один из твёрдых растворов устойчив только до определенной температуры, тогда диаграмма состояния является перитектической и представлена на рис. 3.16, а.

Процесс, при котором ранее выпавшие кристаллы твёрдого раствора взаимодействуют с расплавом с образованием нового твёрдого раствора, называется перитектическим. Рассмотрим процессы, протекающие в твёрдых растворах этого типа.

При охлаждении расплава, обозначенного фигуративной точкой M до температуры T_a (точка a_0) начинают выпадать кристаллы твёрдого раствора β (точка a_2). Дальнейшее понижение температуры системы приводит к изменению состава твёрдого раствора по кривой a_2F , а состав расплава — по кривой a_0C . При температуре T_C (и ниже) твёрдый раствор α состава Y_H становится устойчивым (точка H) и из расплава начинают выпадать кристаллы этого твёрдого раствора. На перитектической прямой CF в равновесии находятся три фазы и число степеней свободы равно нулю ($\Phi = 3, C = 0$). Температура T_C и состав трех фаз Y_C, Y_H, Y_E должны оставаться постоянными (точки C, H, F). **Температура T_C называется перитектической.** Для поддержания постоянного состава Y_C расплава в процессе кристаллизации твёрдого раствора α (состав Y_H) ра-

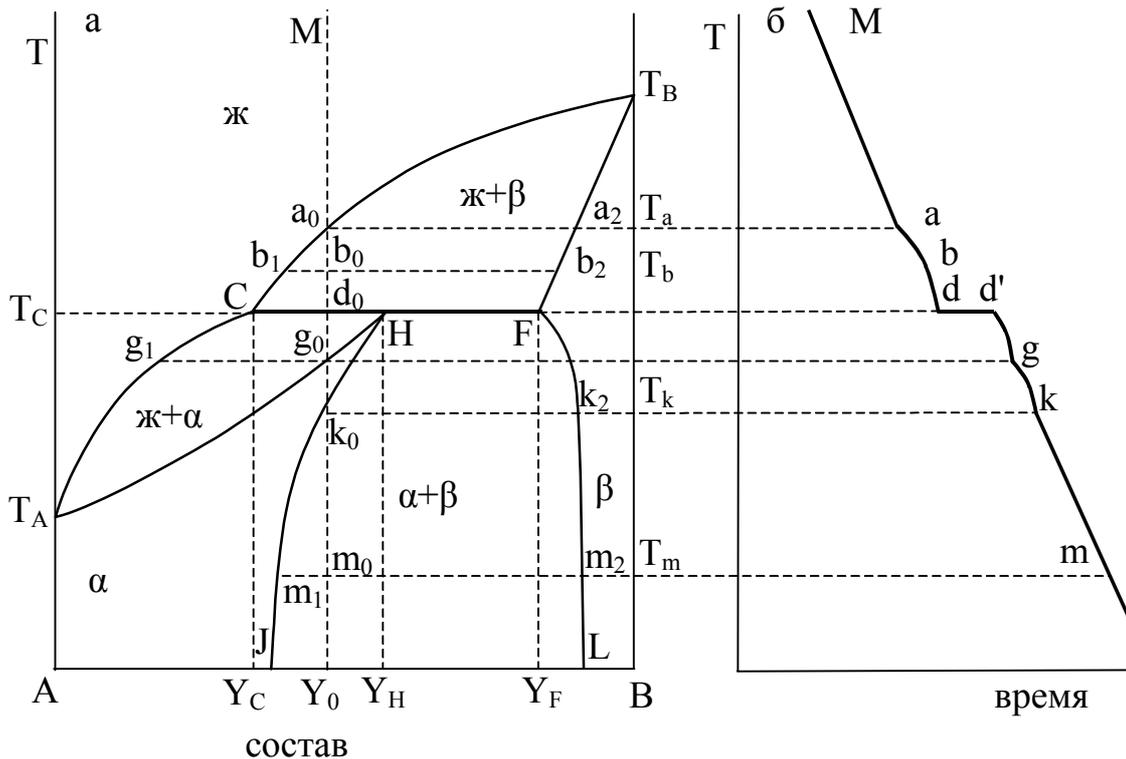


Рис. 3.16. Диаграмма состояния с ограниченной растворимостью в твёрдом состоянии (перитектического типа)

нее выпавшие кристаллы твёрдого раствора β (состав Y_F) должны растворяться. Процесс заканчивается полным исчезновением кристаллов твёрдого раствора β . При дальнейшем охлаждении двухфазной системы (расплав и твёрдый раствор α) продолжается кристаллизация твёрдого раствора α . Состав расплава меняется по кривой Cg_1 , состав твёрдого раствора α — по кривой Hg_0 . В точке g_0 расплав полностью затвердевает. От точки g_0 до точки k_0 происходит охлаждение твёрдого раствора α ($\Phi = 1$, $C = 2$). В области $JHFL$ любая фигуративная точка характеризует сосуществование двух твёрдых растворов. Так, точка m_0 при температуре T_m отвечает системе, состоящей из твёрдого раствора α (точка m_1) и твёрдого раствора β (точка m_2). С понижением температуры состав двух равновесных твёрдых растворов меняется по кривым HJ и EL .

3.7.6. Диаграммы состояния систем с дальтонидными и бертоллидными фазами

В металлических системах твёрдые фазы переменного состава образуются не на основе чистых компонентов A и B , а на основе химических соединений, плавящихся конгруэнтно или инконгруэнтно. Существуют твёрдые растворы с неограниченной и ограниченной растворимостью химического соединения и компонентов системы в твёрдом состоянии. На практике наиболее часто встречаются твёрдые растворы, образованные из химических соединений с ограниченной растворимостью. В таких системах твёрдые растворы образуются на

основе химических соединений, называемых **дальтонидами**. Состав дальтонидов соответствует строго стехиометрическим соотношением компонентов, подчиняющихся закону Дальтона.

На рис. 3.17 приведена диаграмма состояния для случая, когда химическое соединение A_mB_n имеет значительную область гомогенности и ограниченные области твёрдых растворов на основе компонентов А и В.

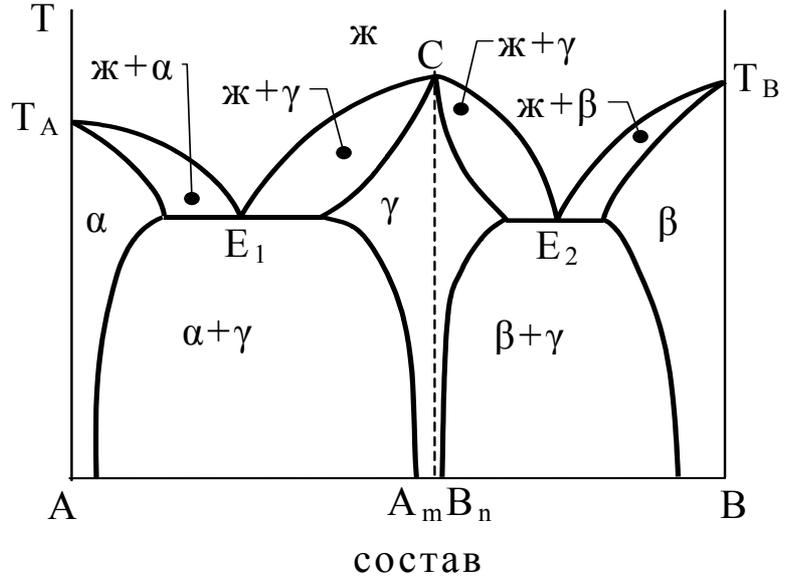


Рис. 3.17. Диаграмма состояния с образованием дальтонида

Пунктиром в области гомогенности γ -фазы показана ордината химического соединения A_mB_n , которая соответствует стехиометрическому составу. Сплавы левее ординаты в γ -области представляют собой твёрдые растворы γ с избытком компонента А, а расположенные правее ординаты твёрдые растворы γ с избытком компонента В. Дальтонида на диаграмме состояния соответствует рациональный максимум и сингулярная точка как на линии ликвидус, так и на линии солидус (фигуративная точка С). Для дальтонида характерно также наличие сингулярных точек, соответствующих соединению A_mB_n и на изотермах состав-свойство (электропроводность, твёрдость и др.).

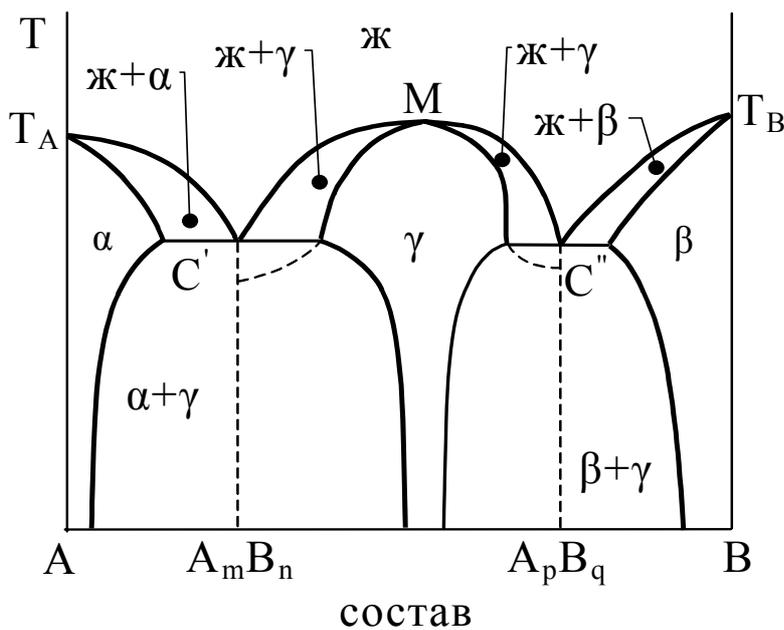


Рис. 3.18. Диаграмма состояния с образованием бертоллида

Образование твёрдых фаз переменного состава возможно и в том случае, когда на диаграмме состояния имеется явный максимум (точка М), но он иррациональный, поскольку не отвечает никакому стехиометрическому соотношению компонентов системы (рис. 3.18). При этом сингулярная точка отсутствует на линии ликвидуса и на линии солидуса. В таких системах сингулярные точки отсутствуют и на изо-

термах состав–свойство. Фазы переменного состава γ , образующиеся в этих системах, называются бертоллидами. Представление о бертоллидах как о твёрдых растворах рассматриваются на основе мнимых химических соединений, т. е. соединений, состав которых находится за пределами границ однородной γ -фазы (соединение A_mB_n и A_pB_q) или образованных на основе мнимых, т. е. не существующих в действительности, полиморфных модификаций. Примерами систем с образованием бертоллидов служат системы Pb – Te, Al – Fe, Pb – Na и др.

3.7.7 Диаграммы состояния полупроводниковых систем, применяющихся в электронике. Особенности их построения

Фазовые диаграммы особенно важны в микроэлектронике, поскольку здесь используется большой набор различных материалов. В непосредственном контакте с ними находятся кремний, германий и другие полупроводники.

Известно, что свойства полупроводниковых соединений чрезвычайно чувствительны к наличию примесей. Эта чувствительность достигает 10^{-6} – 10^{-8} ат%. Поэтому при построении диаграмм состояния используются не массовые, а атомные проценты (атомная доля, выраженная в процентах).

Кроме того, при построении диаграммы приходится иметь дело не только с обычными макроучастками, дающими представление о фазовых равновесиях в системе, но и с микроучастками фазовых превращений в очень узкой области концентрации (до 10^{-6} – 10^{-8} ат.%). На практике часто пытаются совместить макродиаграммы с ее микроучастками. С этой целью масштаб для таких участков диаграммы сильно увеличивается по оси абсцисс (в 10^5 – 10^6 раз) и уменьшается по оси ординат. Это позволяет определить участки твёрдых растворов в очень узкой области концентраций, судить о их протяженности, углубить представление о термодинамических характеристиках фаз.

Наиболее типичными для полупроводниковых систем являются диаграммы с образованием твёрдых растворов с ограниченной и неограниченной растворимостью компонентов друг в друге.

Система Si – Ge.

Классическим примером диаграммы состояния с неограниченными твёрдыми растворами является диаграмма Si – Ge, изученная впервые Штером и Клеммом в 1939 г. Равновесные твёрдые растворы в этой системе образуются с большим трудом. Для получения гомогенных твёрдых растворов образцы отжигались при температурах близких к температуре ликвидуса в течение 5 – 7 мес. Диаграмма состояния системы Si – Ge представлена на рис. 3.19.

Существование твёрдых растворов в данной системе доказано методом рентгенофазового анализа, а также другими экспериментами, в частности, исследованиями электрофизических свойств. Постоянная решетки образованных твёрдых растворов с составом меня

ется линейно, что также доказывает образование в системе неограниченных твёрдых растворов.

Известно, что в системах с неограниченной растворимостью зависимость различных свойств твёрдых растворов от состава изменяется нелинейно. Так, например ширина запрещённой зоны (E_g) твёрдых растворов круто растёт при добавлении к германию до 15 ат.% Si, достигая значения 0,95 эВ (рис. 3.20), а затем изменяется более плавно с ростом концентрации кремния в твёрдом растворе. Таким образом, небольшие добавки Si

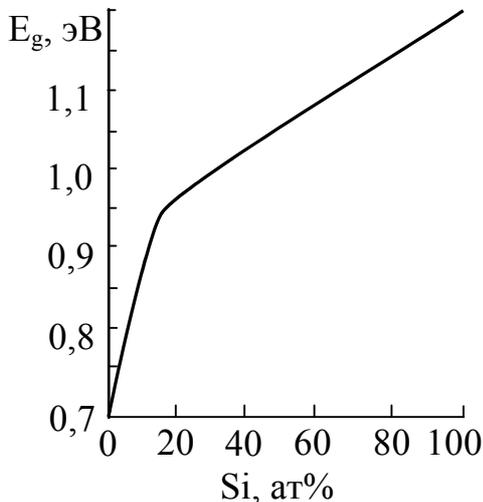


Рис. 3.20. Кривая зависимости E_g системы Ge - Si от её состава

к германию существенно увеличивают E_g при относительно малом росте температуры плавления сплава. Увеличение E_g позволяет увеличить рабочую температуру полупроводниковых приборов. Подобного рода диаграммы образуются в системах: Se - Te, GaAs - InAs, AlSb - GaSb, InAs - InP, Ag - Au и т.д.

Для систем, состоящих из Ge и Si и других элементов (III, V гр.) обычно характерны эвтектические диаграммы с ограниченной растворимостью в узких областях сплавов.

Система Ge - Sb.

Из обычной диаграммы (рис. 3.21, а) видно, что растворимость Sb в Ge равна нулю. Изучение электропроводности состава с очень незначительным содержанием Sb (доли ат. %) указывают на образование твёрдых растворов Sb в Ge (β -твёрдый раствор). Это можно представить крупномасштабно, увеличив масштаб по оси абсцисс и уменьшив его по оси ординат (рис. 3.21, б).

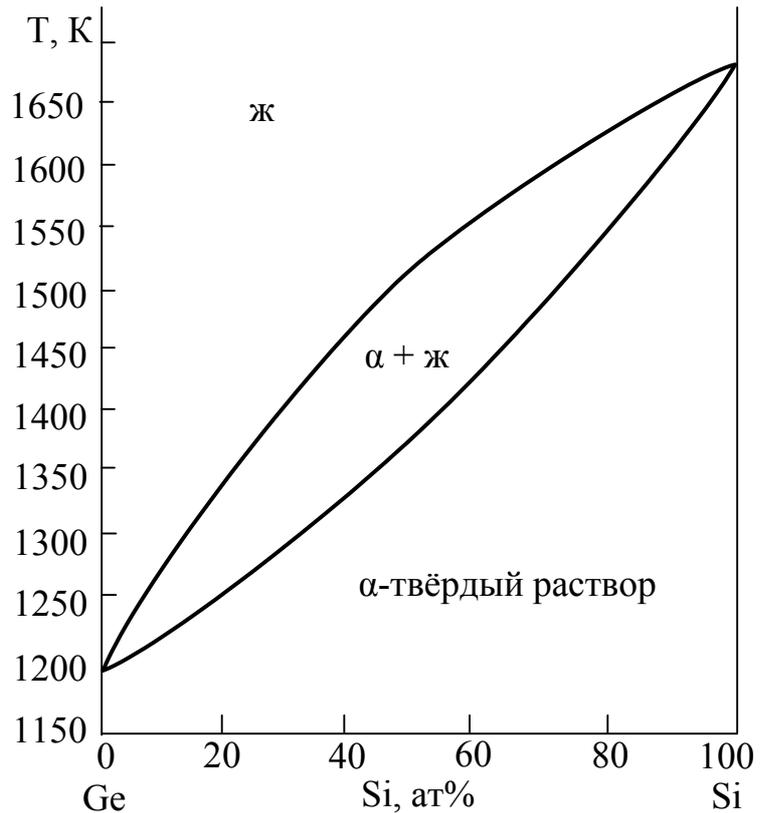


Рис. 3.19. Диаграмма состояния системы Ge - Si

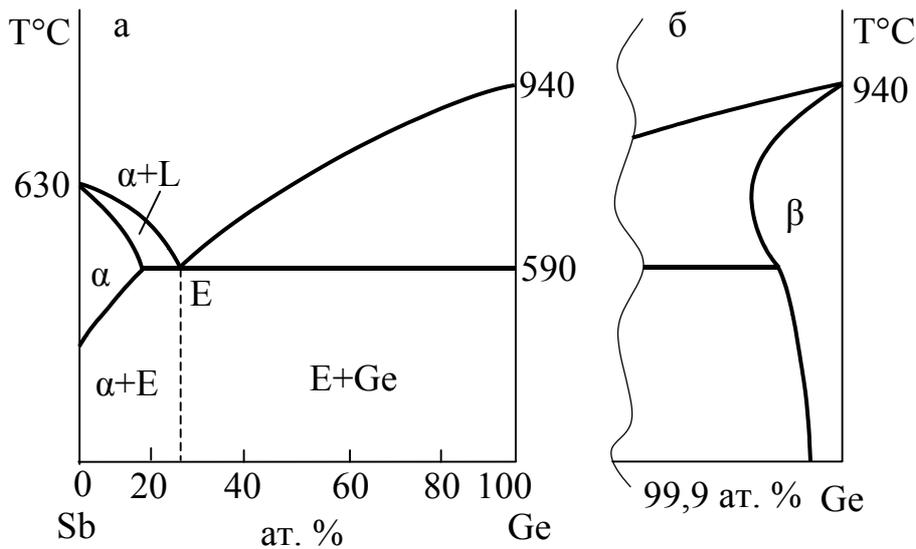


Рис. 3.21. Диаграмма состояния системы Ge - Sb

Система Al - Si.
Указанная система имеет аналогичную диаграмму. Эта система важна для микроэлектроники, т. к. металлизация кремниевых интегральных микросхем часто осуществляется алюмином.

Растворимость алюминия в кристаллической решётке Al невелика ($< 0,1$ ат.%), а Si в решётке Al составляет 1,59 ат.%. Эвтектика соответствует 11,3 ат. % Si.

Система In - Ge.

Система In - Ge имеет важное значение при производстве транзисторов. На диаграмме, построенной в обычном масштабе, отсутствуют участки твёрдых растворов In в Ge и Ge в решетке In. Однако исследование свойств показывает наличие твёрдых растворов с эвтектикой при температуре 156°C, близкой к температуре плавления чистого индия (156,6°C).

Система Au - Si.

Система Au - Si важна для производства микросхем, поскольку образующаяся эвтектика характеризуется очень низкой температурой плавления (370°C) по сравнению с температурами плавления золота (1063°C) и кремния (1412°C). В данной системе имеет место диаграмма состояния с простой эвтектикой. Из-за низкой температуры эвтектики оказывается выгодно устанавливать кристаллы микросхем на контактные площадки, покрытые золотом.

Система Pb - Sn.

Система Pb - Sn важна в электронике благодаря широкому применению

оловянно–свинцовых припоев. Диаграмма состояния такой системы эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твёрдом состоянии. Растворимость Sn в решетке Pb составляет (19 мас.%) а Pb в решетке Sn 2.5 мас.%. Эвтектика соответствует 36 мас.% Pb и 64 мас.% Sn, температура ее — 183°C.

Полупроводниковые соединения.

Диаграммы с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися соединениями образуются при получении полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, A^IVB^V и т. д.

Соединения $A^{III}B^V$ широко используются в полупроводниковой технике. Они образуются в результате взаимодействия элементов III и V групп. Для этих соединений характерно то, что температура их плавления значительно выше температуры плавления исходных компонентов (исключение составляет система In–Sb: $t_{пл} \text{InSb} = 536^\circ\text{C}$). Отсутствие на диаграмме сингулярных точек свидетельствует об их термической диссоциации в жидком состоянии. На рис. 3.22 в качестве примера приведена диаграмма состояния системы As – Ga.

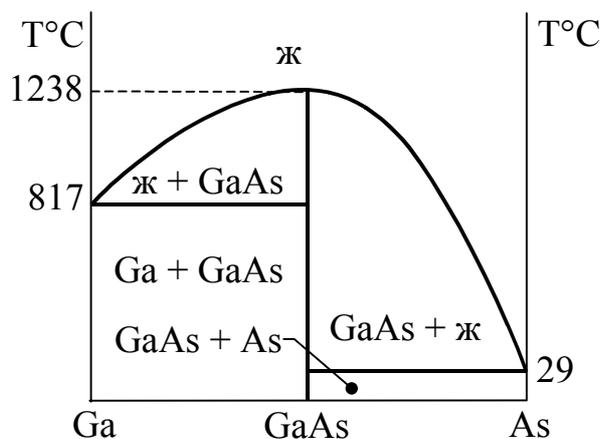


Рис. 3.22. Диаграмма состояния системы As – Ga

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ

4.1. Кинетика и термодинамика электрохимических процессов

Процессы прямого превращения химической энергии в электрическую или электрической в химическую называются электрохимическими процессами. Электрохимические системы, в которых химическая энергия превращается в электрическую, называются гальваническими элементами; системы, в которых электрическая энергия превращается в химическую, называются электролизными.

В основе электрохимических процессов лежат гетерогенные окислительно-восстановительные реакции, протекающие на границе раздела фаз: электрод — раствор (расплав) электролита.

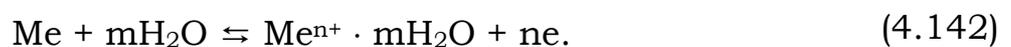
Скорость электрохимических процессов зависит как от природы электролита, его концентрации, величины рН (для водных растворов электролитов), внешних условий (Т, Р), наличия катализатора, так и от природы электродов, которая численно характеризуется величиной электродного потенциала.

4.1.1. Электродные процессы и потенциалы.

Классификация электродов

Электроды делятся на инертные, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе, например, графитовые или платиновые, и **активные**, выполненные из любого металла, кроме благородного, способные сами окисляться. Наряду с металлическими к активным электродам относятся и газовые, в частности, водородный и кислородный.

Рассмотрим систему активный металлический электрод — водный раствор. Под действием полярных молекул воды ионы металла поверхностного слоя в гидратированном состоянии переходят в раствор. В результате на поверхности металла остается нескомпенсированный отрицательный заряд, в растворе создается избыточный положительный заряд с максимальной плотностью в слое, прилегающем к электроду. По мере перехода ионов металла в раствор увеличивается как отрицательный заряд электрода, так и положительный заряд раствора, при этом ввиду обратимости процесса ионы металла из раствора все чаще притягиваются на металлический электрод. Наконец, скорости прямого и обратного процессов сравняются, т.е. установится химическое равновесие, которое можно выразить уравнением



Состояние равновесия зависит как от активности металла, так и от концентрации его ионов в растворе и численно ха-

рактируется константой равновесия, которая для данной гетерогенной системы при $P = \text{const}$ равна

$$K_p = K_c = C_{\text{Me}^{n+}}.$$

В случае активных металлов (Zn, Fe, Cr и др.) равновесие (4.142) смещено вправо ($K_p \gg 1$). При погружении электрода из указанных металлов в водный раствор его соли для достижения равновесной концентрации ионы металла будут переходить в раствор и поверхность электрода зарядится отрицательно, а раствор электролита — положительно.

В случае малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg и др.) равновесие (4.142) смещается влево ($K_p \ll 1$). Если электрод из такого металла погрузить в водный раствор его соли, то ионы металла из раствора будут переходить на поверхность металла и поверхность электрода зарядится положительно, а раствор электролита — отрицательно.

Таким образом, на границе электрод — раствор электролита возникает двойной электрический слой, т.е. разность потенциалов между электродом и раствором электролита.

Потенциал, возникающий на металлическом электроде, находящемся в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется равновесным электродным потенциалом (φ^P , В). Для активных металлов он отрицателен, для малоактивных положителен.

Схематически электроды записываются в молекулярной или ионной формах, например:



Газовые (водородный и кислородный) электроды записываются в виде



Вертикальная черта характеризует поверхность раздела между двумя фазами и показывает обратимость между восстановленными (Zn, Cu, H₂, OH⁻) и окисленными (Zn²⁺, Cu²⁺, 2H⁺, O₂) формами электродов, что можно выразить уравнениями соответствующих электродных реакций:



Для газовых электродов:

$\text{H}_2 - 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^+$ — реакция окисления;

$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$ — реакция восстановления.

Электроды, обратимые относительно собственных ионов в растворе электролита, называются электродами 1-го рода.

Численные значения равновесных электродных потенциалов (φ^p) рассчитываются по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{эл-да}}^p = \varphi_{\text{эл-да}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{\text{ок}}^a}{C_{\text{вос}}^b}, \quad (4.143)$$

где $\varphi_{\text{эл-да}}^0$ — стандартный электродный потенциал, В;

R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

T — температура, К;

F — постоянная Фарадея, равная 96500 Кл;

n — число электронов — участников данной электродной реакции (для металлических электродов совпадает с зарядом иона металла);

$C_{\text{ок}}^a$ и $C_{\text{вос}}^b$ — концентрации окисленных и восстановленных форм электродов в степени стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнениях соответствующих электродных реакций.

Переходя от натурального логарифма к десятичному (коэффициент перевода 2,3) и подставляя численные значения постоянных R и F при $T=298$ К из (4.143) получим:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^p = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}; \quad (4.144)$$

$$C_{\text{Me}} = \text{const} = 1$$

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^p = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}; \quad (4.145)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^p = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^2}. \quad (4.146)$$

Принимая P_{H_2} и P_{O_2} за нормальные и равные 1 атм (101 кПа), получим:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg C_{\text{H}^+}. \quad (4.147)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{P}} = \varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 - 0,059 \lg C_{\text{OH}^-}. \quad (4.148)$$

Из уравнений (4.144), (4.147) и (4.148) следует, что при $C_{\text{Me}^{n+}}$, C_{H^+} , C_{OH^-} , равных 1 моль/л, $\varphi^{\text{P}} = \varphi^0$. Отсюда **стандартный потенциал электрода (φ^0) — это потенциал, возникающий на электроде при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$; $P = 1 \text{ атм}$; $C_{\text{ионов}} = 1 \text{ моль/л}$)**. Для водородного электрода он условно принят за нуль, т. е. $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$. Для всех остальных электродов φ^0 определены относительно стандартного водородного электрода и сведены в электрохимические ряды активностей (для металлических электродов — ряд напряжений металлов).

С учётом вышесказанного, используя табличное значение $\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 = 0,4 \text{ В}$ и принимая во внимание, что $-\lg C_{\text{H}^+} = \text{pH}$, $-\lg C_{\text{OH}^-} = \text{pOH}$ и $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, получим

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -0,059 \text{pH}; \quad (4.149)$$

$$\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 - 0,059 \text{pH}. \quad (4.150)$$

Значения φ^0 или φ^{P} указывают на меру восстановительной способности атомов металлов и H_2 и окислительной способности их ионов и O_2 . **Чем меньше значение φ , тем ярче выражены восстановительные свойства (способность окисляться). Чем больше значение φ , тем ярче выражены окислительные свойства (способность восстанавливаться)**. Условием протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов является неравенство

$$\varphi_{\text{ок}} > \varphi_{\text{вос}}.$$

Из уравнений (4.145), (4.147) и (4.149) следует, что с увеличением значений pH $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}}$ уменьшается, т. е. увеличивается восстановительная способность водородного электрода, достигая максимума в щелочных средах. Например, в растворах электролитов с $\text{pH} = 14$ $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^{\text{P}} = -14 \cdot 0,059 = -0,82 \text{ В}$.

Соответственно, исходя из уравнений (4.146), (4.148) и (4.150) окис-

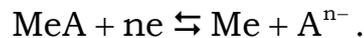
лительная способность кислородного электрода увеличивается с уменьшением значения рН (при рН = 0 $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{P}} = 1,23 \text{ В}$).

Наряду с электродами 1-го рода в электрохимических измерениях используются электроды 2-го и 3-го рода.

Электроды 2-го рода, или электроды сравнения состоят из малоактивного металла (Ag, Hg) покрытого слоем его малорастворимой соли и погруженного в электролит, содержащий тот же анион, что и малорастворимая соль. Схематически он записывается в виде



Уравнение электродной реакции имеет вид



В соответствии с уравнением Нернста (4.143) потенциал электрода 2-го рода можно представить выражением

$$\varphi_{\text{MeA}/\text{A}^{n-}}^{\text{P}} = \varphi_{\text{MeA}/\text{A}^{n-}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{MeA}}}{C_{\text{A}^{n-}}}, \quad (4.151)$$

где: C_{MeA} — концентрация малорастворимой соли;

$C_{\text{A}^{n-}}$ — концентрация анионов в растворе электролита.

Для малорастворимой соли C_{MeA} является константой и принимается за единицу. В этом случае уравнение (4.151) примет вид

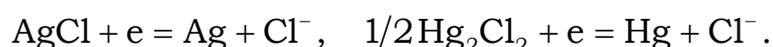
$$\varphi_{\text{MeA}/\text{A}^{n-}}^{\text{P}} = \varphi_{\text{MeA}/\text{A}^{n-}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{A}^{n-}}.$$

Электроды 2-го рода широко применяются в электрохимических измерениях в качестве электродов сравнения ввиду высокой стабильности и хорошей воспроизводимости их потенциалов.

Примерами электродов 2-го рода служат хлорсеребряный и каломельный электроды, которые схематически записываются в виде



Соответствующие им электродные реакции



и уравнения для расчета величин их потенциалов

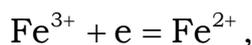
$$\varphi_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-}^{\text{P}} = \varphi_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-}^0 + 0,0591 \lg C_{\text{Cl}^-} = 0,2224 - 0,0591 \lg C_{\text{Cl}^-},$$

$$\varphi_{\text{Hg,Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\text{P}} = \varphi_{\text{Hg,Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + 0,0591 \lg C_{\text{Cl}^-} = 0,2678 - 0,0591 \lg C_{\text{Cl}^-}.$$

Окислительно-восстановительные электроды или электроды 3-го рода состоят из инертного металла (Pt) или графитового электрода, погруженных в электролит, содержащий окисленную и восстановленную формы вещества. Имеют место простые и сложные окислительно-восстановительные системы, например:



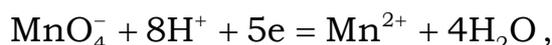
В простой окислительно-восстановительной системе электродная реакция состоит в изменении заряда иона



а электродный потенциал рассчитывается по уравнению

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\text{P}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,0591 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

В сложной окислительно-восстановительной системе электродная реакция протекает с участием ионов H^+ (OH^-)



а электродный потенциал зависит не только от соотношения концентраций окислительной и восстановительной форм вещества, но и от pH раствора и рассчитывается по уравнению

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^{\text{P}} &= \varphi_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{\text{H}^+}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}}} = \\ &= 1,52 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-}}{C_{\text{Mn}^{2+}}} + \frac{8 \cdot 0,059}{5} \lg C_{\text{H}^+} = 1,52 + 0,012 \lg \frac{C_{\text{MnO}_4^-}}{C_{\text{Mn}^{2+}}} - 0,094 \text{pH}. \end{aligned}$$

Таким образом потенциал электрода сложной окислительно-восстановительной системы незначительно зависит от соотношения $C_{\text{MnO}_4^-}/C_{\text{Mn}^{2+}}$ и существенно зависит от pH раствора. При этом с увеличением pH потенциал электрода уменьшается, а, следовательно,

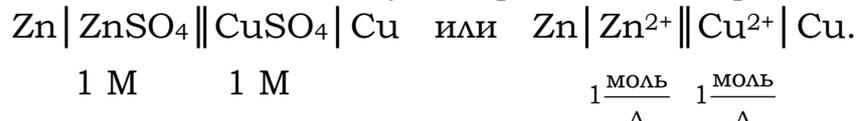
уменьшается окислительная способность иона MnO_4^- . В кислых средах $\text{pH} < 7$ MnO_4^- восстанавливается максимально до Mn^{2+} , в нейтральных $\text{pH} = 7$ MnO_4^- восстанавливается до MnO_2 и в щелочных средах $\text{pH} > 7$ MnO_4^- восстанавливается минимально до MnO_4^{2-} .

4.1.2. Гальванические элементы

Замкнутая электрохимическая система, состоящая из двух электродов, различных по химической природе, называется химическим гальваническим элементом.

Электрод с меньшим значением φ^0 или φ^P называется анодом, на нём идут процессы окисления. Электрод с большим значением φ^0 или φ^P называется катодом, на нём идут процессы восстановления.

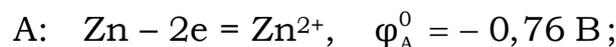
Классическим примером химического гальванического элемента служит элемент Даниэля-Якоби, схему которого можно представить в виде



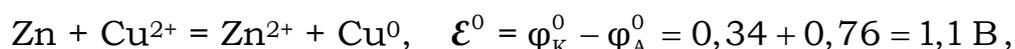
Двойная черта в схеме показывает, что два электролита пространственно разделены. Они соединяются посредством проводника второго рода (электролитического мостика). Во внешней цепи электроды соединены металлическим проводником первого рода.

Так как $C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \text{ моль}/\Lambda$, то $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^P = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$ и $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^P = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$.

При соединении электродов равновесие нарушается вследствие перехода электронов по внешней цепи от цинкового электрода (анода) к медному (катоду), а анионов SO_4^{2-} по внутренней цепи в обратном направлении. Возникает самопроизвольный анодно-катодный процесс по схеме



Суммируя электродные реакции, получим



где \mathcal{E}^0 — стандартная электродвижущая сила (ЭДС) элемента, В.

При условиях, отличных от стандартных, значения φ^P рассчитываются по уравнению Нернста (4.144).

В результате самопроизвольных процессов система (гальванический элемент) совершает максимально полезную электрическую работу A'_{\max} , равную

$$A'_{\max} = nF\mathcal{E}^0, \quad (4.152)$$

где nF — количество прошедшего электричества, Кл;

n — число электронов — участников данной электрохимической реакции.

С другой стороны, при обратимом процессе ($T = \text{const}$; $P = \text{const}$), совершаемая системой работа равна убыли свободной энергии Гиббса ((1.28), (1.112)), ΔG^0 :

$$A'_{\max} = -\Delta G^0 = RT \cdot \ln K_p, \quad (6.13)$$

где $K_p = K_c$ — константа равновесия, равная в данном случае отношению $C_{\text{Zn}^{2+}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$.

Сопоставляя уравнения (4.152) и (6.13), имеем:

$$\Delta G^0 = -nF \cdot \mathcal{E}^0, \quad (4.153)$$

$$nF \cdot \mathcal{E}^0 = RT \cdot \ln K_p = 2,3RT \cdot \lg K_p, \quad (6.15)$$

$$\lg K_p = \frac{n \cdot F \cdot \mathcal{E}^0}{2,3RT} = \frac{n \cdot \mathcal{E}^0}{0,059}, \quad (6.16)$$

Для рассматриваемой электрохимической реакции $\mathcal{E}^0 = 1,1$ В и $\lg K_p = 2 \cdot 1,1/0,059 = 37$, а $K_p = 10^{37}$.

Связь между ЭДС гальванического элемента и изменением энтальпии ΔH и энтропии ΔS протекающей в нем электрохимической реакцией устанавливается на основании уравнения Гиббса-Гельмгольца (1.75).

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT}.$$

Подставляя значение ΔG из уравнения (4.153) получим

$$-nF\mathcal{E} = \Delta H - nFT \frac{d\mathcal{E}}{dT},$$

откуда

$$\Delta H_{\text{э/х.р.}} = nF \left(T \frac{d\mathcal{E}}{dT} - \mathcal{E} \right)$$

Исходя из характеристических термодинамических функций, а именно (1.71)

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\Delta S,$$

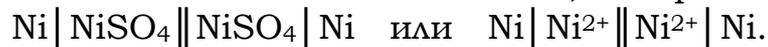
получаем

$$\Delta S_{\text{э/х.р.}} = nF \frac{d\mathcal{E}}{dT},$$

где $\frac{d\mathcal{E}}{dT}$ — температурный коэффициент ЭДС, В/К.

Таким образом, имея равновесные значения ЭДС гальванического элемента при различных температурах можно рассчитать термодинамические характеристики (ΔG , ΔH , ΔS), протекающей в нем реакции. Следует заметить, что электрическая работа гальванического элемента в общем случае не соответствует тепловому эффекту реакции, которая в нем протекает. Если $\frac{d\mathcal{E}}{dT} < 0$, то электрическая работа $A'_M = nF\mathcal{E}$ меньше теплового эффекта реакции. Гальванический элемент отдает теплоту в окружающую среду или нагревается в условиях тепловой изоляции, когда обмен теплотой с окружающей средой исключен. Если $\frac{d\mathcal{E}}{dT} > 0$, то электрическая работа больше теплового эффекта реакции и система поглощает энергию из окружающей среды или охлаждается, если обмен энергией с окружающей средой отсутствует.

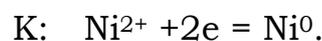
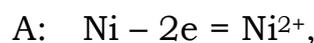
Зависимость величины электродного потенциала от концентрации потенциалопределяющих ионов обуславливает существование концентрационных гальванических элементов, например,



$$C_1 < C_2$$

$$C_1 < C_2$$

Электрод в растворе электролита с меньшей концентрацией — анод (меньшее значение φ^P), с большей — катод (большее значение φ^P). Анодно-катодный процесс протекает по схеме



Возникающая при этом ЭДС зависит от соотношения концентраций и определяется по уравнению

$$\mathcal{E} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1},$$

где $C_2 > C_1$.

Таким образом, главным критерием возможности протекания электрохимических процессов в гальваническом элементе является положительный знак ЭДС, т. е. выполняется неравенство

$$\mathcal{E} > 0 \quad \text{или} \quad \varphi_K > \varphi_A,$$

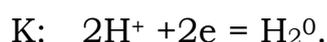
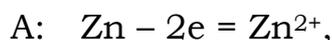
поэтому

$$\mathcal{E} = \varphi_K - \varphi_A.$$

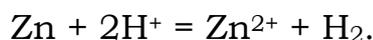
Электрохимическая система из двух электродов в одном и том же электролите называется химическим гальваническим элементом типа Вольта. Элемент Вольта состоит из медного и цинкового электродов в растворе серной кислоты. Схема его записывается в виде



Так как $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$, анодом будет цинковый электрод, катодом — медный электрод. Уравнения анодно-катодных процессов имеют вид



Суммируя электродные реакции, получим



Первоначальное значение ЭДС равно контактной разности стандартных потенциалов цинкового и медного электродов, т. е.

$$\mathcal{E} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

С течением времени ЭДС элемента падает, что вызвано изменением величин электродных потенциалов катода и анода. **Явление смещения величин электродных потенциалов от их равновесных значений при прохождении тока называется поляризацией электродов.** В зависимости от природы возникновения **поляризация делится на химическую и концентрационную.** Химическая поляризация обусловлена изменением химической природы электродов при выделении на них

продуктов электрохимической реакции. Например, в элементе Вольта потенциал катода (медного электрода) уменьшается за счет выделения на нем молекулярного водорода (H_2) и фактического изменения химической природы электрода. При этом потенциал катода в пределе становится равным потенциалу водородного электрода, т. е.

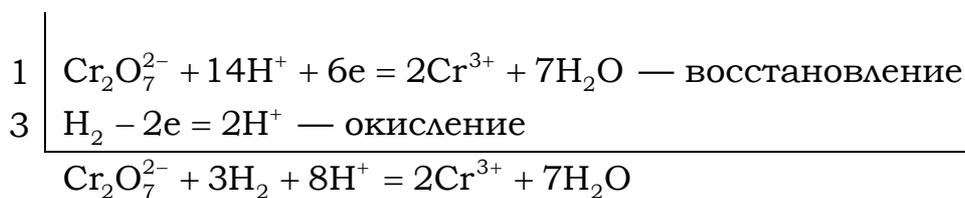
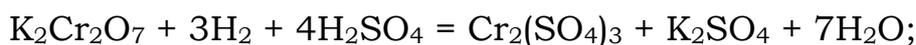
$$\varphi_K = \varphi_{2H^+/H_2}^P = -0,059pH.$$

Концентрационная поляризация обусловлена изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях при прохождении тока. При этом потенциал анода увеличивается за счет возрастания концентрации положительных ионов при окислении анода (например, ионов Zn^{2+} в элементе Вольта). Таким образом, в указанном элементе анод поляризуется концентрационно, а катод — химически.

В химических элементах типа Даниэля-Якоби имеет место концентрационная поляризация. При этом потенциал анода растет за счет увеличения концентрации положительных ионов при окислении анода, а потенциал катода уменьшается за счет снижения концентрации положительных ионов при их восстановлении на катоде.

Поляризация электродов при работе гальванических элементов тормозит электрохимические процессы и, как следствие, обуславливает уменьшение ЭДС элементов.

Явление уменьшения поляризации называется деполяризацией. Механическое удаление пузырьков газа с поверхности электрода или перемешивание электролита, снижающее концентрацию потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях — физическая деполяризация, введение химических соединений — сильных окислителей ($K_2Cr_2O_7$, MnO_2 , O_2 и др.) и веществ, связывающих избыточные ионы в труднорастворимые или малодиссоциируемые соединения или комплексы — химическая деполяризация. Например, для уменьшения химической поляризации катода в элементе Вольта в катодное пространство добавляется несколько капель бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. При этом протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к окислению восстановленного на катоде водорода H_2 :



4.1.3. Кинетика процессов электролиза. Законы электролиза

Простейшая электролизная система состоит из электролизера (электролитическая ванна), электродов (инертных или активных), электролита (раствора или расплава), источника постоянного тока. Электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока, называется катодом, к положительному — анодом.

Законы электролиза

Зависимость между количеством электричества (Q), прошедшего через электролизер и массой (объемом) веществ, претерпевших превращение на электродах и в электролите, выражается двумя законами Фарадея, которые можно записать уравнениями, приведенными ниже

1-й закон Фарадея:

$$m = kQ = kIt, \quad \text{или} \quad V = kQ = kIt, .$$

где k — коэффициент пропорциональности, при этом $k = m$ ($k = V$), если $Q = 1$ Кл;

m (V) — массы (объемы) веществ, претерпевших превращения, г (л);

I — сила тока, А;

τ — время прохождения тока, с.

2-й закон Фарадея ($Q = \text{const}$):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}, \quad \text{или} \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}^0}{V_{\mathcal{E}_2}^0},$$

где $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ и $V_{\mathcal{E}_1}^0, V_{\mathcal{E}_2}^0$ — эквивалентные массы и эквивалентные объемы (н.у.) веществ, претерпевающих превращения.

Из [2-го](#) закона Фарадея следует, что при $Q = F = 96500$ Кл, $m = \mathcal{E}$ или $V^0 = V_{\mathcal{E}}^0$, тогда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F}, \quad \text{или} \quad k = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F},$$

где k — электрохимический эквивалент вещества, г/Кл или л/Кл.

Отсюда можно записать уравнение, объединяющее [1-й](#) и [2-й](#) законы Фарадея:

$$m = It \frac{\mathcal{E}}{F}, \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F},$$

Следует заметить, что количества веществ, полученных практически, всегда меньше рассчитанных, что численно характеризуется величиной выхода по току (V_t), при этом $V_t < 1$.

$$V_t = \frac{m_{\text{пр}}}{m_p}, \quad \text{или} \quad V_t = \frac{Q_p}{Q_{\text{пр}}},$$

где $m_{\text{пр}}$, m_p — масса практически выделившегося на электродах вещества и расчётная;

$Q_{\text{пр}}$, Q_p — заряд (количество электричества), практически затраченный на осуществление электрохимического процесса и его расчётное значение.

Уравнение, объединяющее [1-й](#) и [2-й](#) законы Фарадея, с учётом [выхода по току](#) будет иметь вид

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} I_t \cdot V_t \quad \text{или} \quad V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} I_t \cdot V_t.$$

Снижение выхода по току обусловлено различными причинами, важнейшими из которых являются поляризация и перенапряжение при прохождении тока.

Поляризация и перенапряжение при электролизе водных растворов электролитов.

Природа возникновения поляризации при электролизе обусловлена отклонением величин электродных потенциалов от их равновесных значений при прохождении через электролит тока. Величина поляризации зависит от природы выделяемых на электродах веществ, природы электродов и состояния их поверхности, плотности тока j , A/m^2 , которая равна по определению

$$j = I/S,$$

где I — ток через электрохимическую ячейку (электролизную ванну), A ,
 S — площадь электрода, m^2 ;

и других факторов. Чем больше плотность тока j , тем в большей степени поляризуются электроды. Вследствие катодной поляризации потенциал катода становится более отрицательным, при анодной поляризации потенциал анода становится более положительным (рис. 4.1).

Поляризация может связана с замедленностью электрохимических процессов разряда частиц. Кроме того, накопление продуктов электролиза на электродах изменяет их природу и величину электродных потен-

циалов (химическая поляризация). При этом в электролизере возникает внутренний гальванический элемент, ЭДС которого направлена встречно внешней ЭДС и называется ЭДС поляризации ($\mathcal{E}_{\text{поляр}}$). Величина перенапряжения зависит от природы выделяющихся на электродах веществ, природы электродов и величины их поверхности, природы электролита и, в частности,

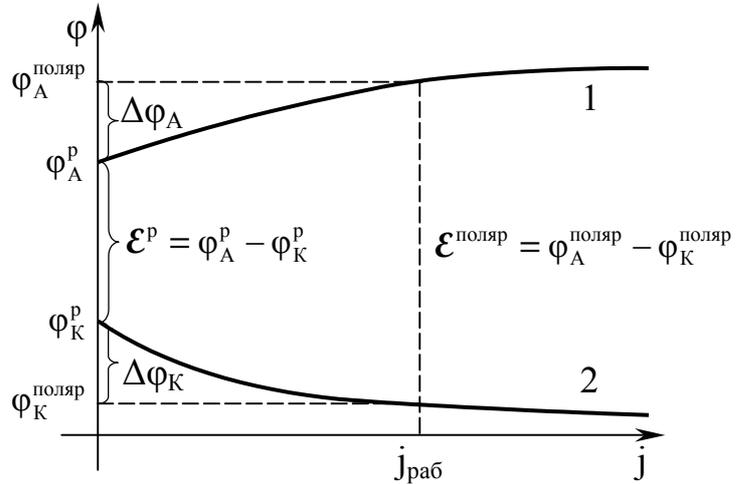


Рис. 4.1. Поляризация электродов при электролизе: 1 – поляризация анода; 2 – поляризация катода

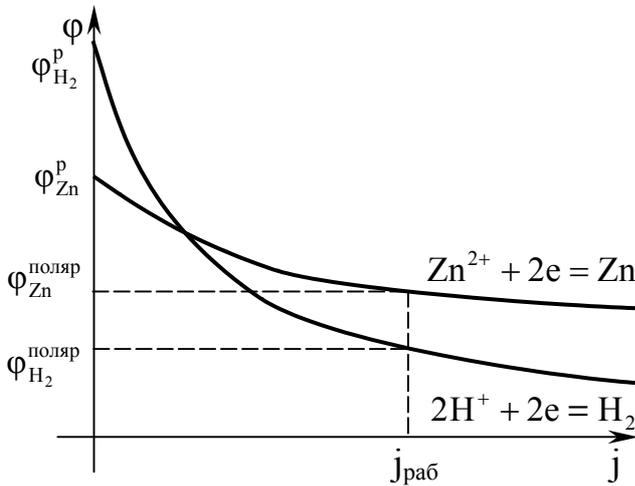


Рис. 4.2. Поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка

разом $\eta_{\text{H}_2} \gg \eta_{\text{Me}}$ (рис. 4.2). Как следует из рисунка $\Delta\phi_{\text{Zn}}^{\text{поляр}} \ll \Delta\phi_{\text{H}_2}^{\text{поляр}}$ и при рабочей плотности тока $j_{\text{раб}}$ $\phi_{\text{Zn}}^{\text{поляр}} > \phi_{\text{H}_2}^{\text{поляр}}$, что и обуславливает выделение Zn с большей скоростью.

Исследование кинетики анодных процессов показало, что выделение кислорода на аноде при электролизе водных растворов протекает с более высокой поляризацией, чем выделение хлора (рис. 4.3). Как видно из рисунка, $\Delta\phi_{\text{Cl}_2}^{\text{поляр}} \ll \Delta\phi_{\text{O}_2}^{\text{поляр}}$ при рабочей плотности тока $j_{\text{раб}}$ $\phi_{\text{Cl}_2}^{\text{поляр}} < \phi_{\text{O}_2}^{\text{поляр}}$, что обуславливает выделение Cl_2 при электролизе водных растворов хлоридов.

величины рН, температуры, наличия катализатора. Для преодоления поляризации извне на электроды подается избыточное напряжение, называемое перенапряжением ($\eta_{\text{к}}$ и $\eta_{\text{а}}$). При этом перенапряжение, связанное с выделением газов значительно превышает таковое при выделении металлов. При электролизе водных растворов электролитов поляризация катода обусловлена выделением H_2 , поляризация анода – выделением O_2 . Таким об-

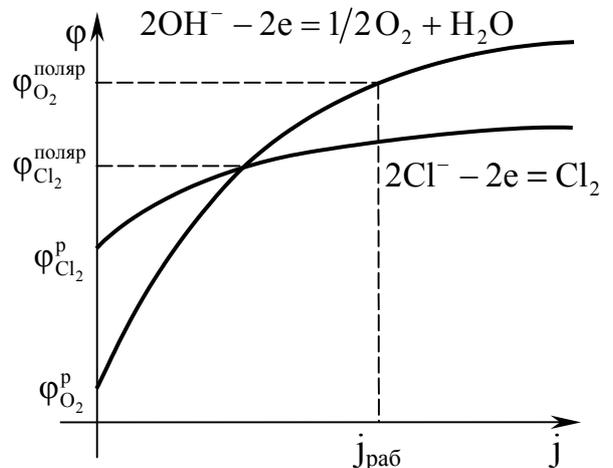


Рис. 4.3. Поляризационные кривые анодного выделения кислорода и хлора

Факторы, влияющие на скорость разряда частиц при электролизе.

Таким образом, характер и скорость электродных реакций при электролизе (восстановления на катоде и окисления на аноде) зависят:

- от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной φ^0 или φ^p . Чем больше значение φ , тем вероятнее идет процесс восстановления на катоде; чем меньше φ , тем вероятнее идет процесс окисления на аноде;
- от концентрации частиц в электролите;
- от величины перенапряжения η , В.

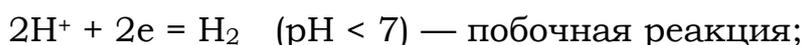
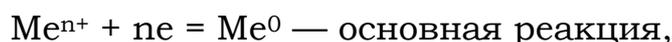
4.1.3.2. Катодные процессы

С учётом названных факторов при сопоставимой концентрации частиц, ряд напряжений металлов по восстановительной способности их ионов, условно разбивается на три группы:

1. **ионы металлов повышенной химической активности** от Li до Al включительно из водных растворов не восстанавливаются, а восстанавливается водород по уравнениям



2. **ионы металлов средней активности** от Mn до H восстанавливаются наряду с водородом, так как $\eta_{\text{H}_2} \gg \eta_{\text{Me}}$. Электродные реакции имеют вид



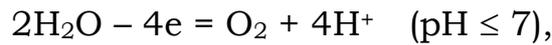
3. **ионы металлов малоактивных**, стоящих в ряду напряжений после H, восстанавливаются без участия водорода по уравнению



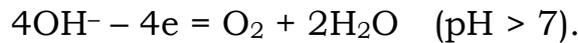
4.1.3.3. Анодные процессы

Характер и вид анодных процессов зависят также от природы анода. В случае инертного (нерастворимого) анода на нем идут процессы окисления частиц электролита в такой последовательности:

1. **Сложные кислородсодержащие анионы** (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- и др.) и фторид-ион F^- из водных растворов не окисляются, а окисляется кислород по уравнениям



или



2. **Простые анионы** (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- и др.) окисляются без участия кислорода тем вероятнее, чем меньше значение φ^0 (φ^P). При этом следует учесть, что окисление хлора ($\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36 \text{ В}$) происходит за счет большего перенапряжения кислорода ($\varphi_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = 1,23 - 0,059\text{pH}$). Анодные реакции имеют вид, например,



В случае активного (растворимого) анода окисляется сам анод по уравнению

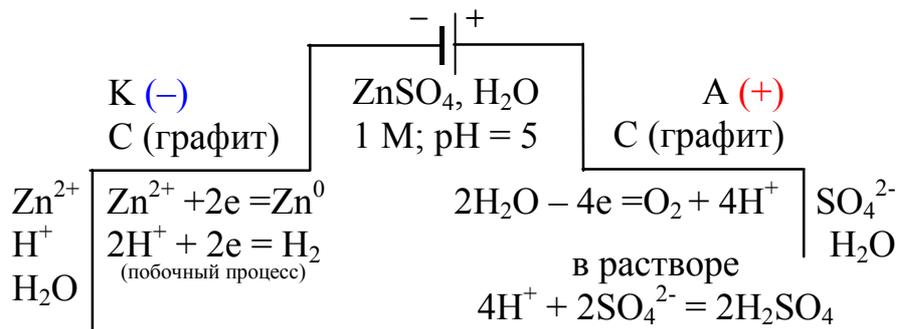


В случае электролиза расплавов электролитов реакции, связанные с разложением воды, исключаются. Последовательность разряда ионов зависит от их активности и концентрации.

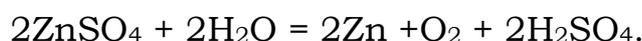
Пример схемы электролиза 1 М раствора ZnSO_4 ($\text{pH} = 5$):

- а) на графитовых электродах;
- б) на цинковых.

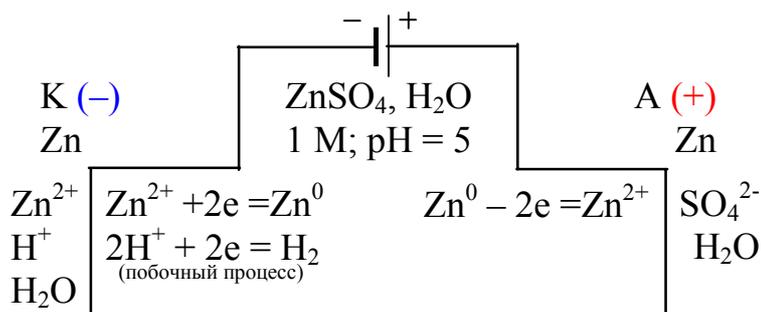
Для случая а) составим схему электролизной системы:



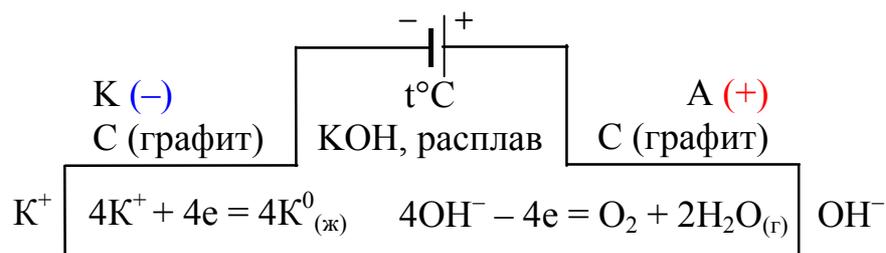
Суммарное уравнение электролиза:



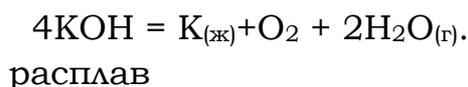
Вариант б). Схема электролизной системы и уравнения электродных процессов:



Пример электролиза расплава KOH на графитовых электродах:



Суммарное уравнение процесса электролиза



4.1.4. Практическое применение электрохимических систем

4.1.4.1. Химические источники тока

Химические источники тока (ХИТ) предназначены для преобразования химической энергии в электрическую. Любой гальванический элемент может быть источником постоянного тока. Но лишь немногие удовлетворяют требованиям, делающим возможным их техническое использование. К современным электрохимическим источникам тока предъявляются следующие требования:

1. Возможно большая величина ЭДС.

Необходимо учитывать, что по достижении определенной разности потенциалов на электродах источника тока становится возможным протекание реакций с участием молекул растворителя. Так, в водных растворах, когда разность потенциалов между электродами превышает $\sim 1,23$ В, на одном из электродов может выделяться водород, а на другом — кислород. На самом деле созданы источники тока с водными растворами электролитов и с ЭДС $> 1,23$ В, т.к. из-за большого перенапряжения токи обмена реакции выделения водорода и кислорода на ряде электродов очень малы. В результате перенапряжения верхняя граница ЭДС источников тока с водными растворами отодвигается до $2,0 - 2,2$ В.

2. Возможно меньшее отклонение разности потенциалов меж-

ду электродами от ЭДС при работе источника тока.

Это отклонение вызвано поляризацией электродов источника тока и падением напряжения на его внутреннем сопротивлении. Увеличение напряжения на клеммах источника тока, находящегося под нагрузкой достигается двумя путями: снижением поляризации анода и катода за счет создания условий, при которых электрохимические процессы протекают максимально быстро; максимальным уменьшением внутреннего сопротивления источника тока, что достигается особенностями конструкции источника (например, уменьшением межэлектродного расстояния), применением электролитов с высокой электропроводимостью и т.д.

3. Большая удельная емкость источника, т.е. большой запас электричества в расчете на единицу массы и объема.
4. Максимально высокая удельная мощность, т.е. максимально большое количество энергии, отдаваемой в единицу времени единицей массы или объема источника тока.

Важный фактор, влияющий на значение данной характеристики — поверхность соприкосновения материала электрода с электролитом. Поэтому часто применяют губчатые или пористые электроды с большими поверхностями.

5. Максимально низкий саморазряд.

Саморазрядом называют потерю емкости источником тока при разомкнутой цепи. Одной из причин саморазряда служит образование на электродах локальных элементов (вследствие наличия примесей в электролите или в материалах электродов), работа которых приводит к бесполезному расходованию электрохимически активных веществ и к разрушению электродов.

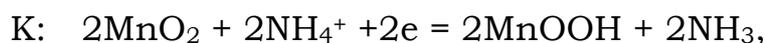
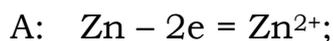
Электрохимические источники тока делят на три группы: **первичные (необратимые)** источники тока, **вторичные** источники тока — ак-кумуляторы (многократного обратимого действия) и **топливные элементы** (непрерывного действия) или **электрохимические генераторы тока (ЭХГТ)**.

В первичных (необратимых) гальванических элементах окислитель и восстановитель заложены непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. Основной их недостаток — одноразовость и необратимость действия.

Восстановителями (анодами) в таких элементах обычно являются цинк и магний, в последние годы — литий. Окислителями (катодами) служат оксиды металлов (марганца, меди, ртути, серебра), хлориды (меди и свинца), а также кислород воздуха и др.

Для питания радиоаппаратуры, аппаратуры связи, магнитофонов и т. д. чаще всего используются **сухие элементы (Ле Кланше)**, в которых

анодом служит Zn, катодом — диоксид марганца MnO_2 с графитом, тоководом — графит. В качестве электролита используется паста, состоящая из раствора хлорида аммония NH_4Cl с добавкой загустителей (крахмала или муки). Схема элемента, уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электрохимической реакции имеют вид



или суммарно

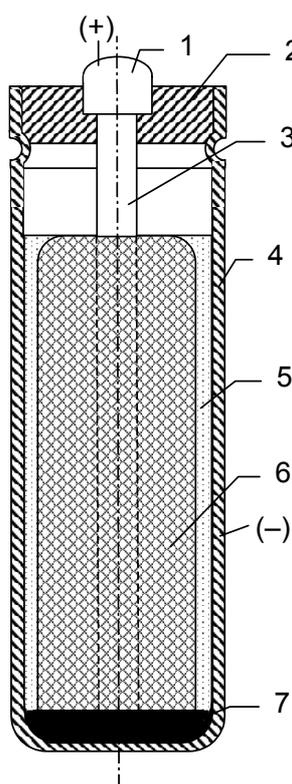
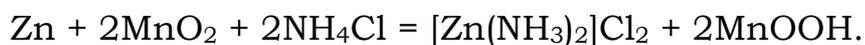
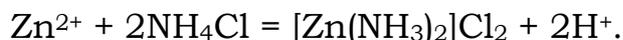
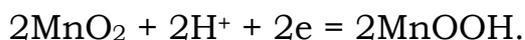


Рис. 4.4. Марганцево-цинковый стаканчиковый элемент:
1 — колпачок (контакт);
2 — изоляционная масса;
3 — угольный стержень;
4 — цинковый стаканчик;
5 — паста NH_4Cl ;
6 — пакет MnO_2 ;
7 — изоляция

Конструктивное оформление этой электрохимической реакции не должно допускать выделения каких-либо газов, т.к. элемент загерметизирован и предусматривает монтаж батарей на любое напряжение, занимающих минимальный объём и имеющих минимальную массу. Угольный стержень, окруженный $MnO_2 + C$, выполняет роль второго электрода, являясь коллектором электронов. Работа марганцево-цинкового элемента (рис. 4.4) протекает следующим образом, цинковый стаканчик — анод — растворяется, электролит — паста из NH_4Cl — взаимодействует с ионами Zn^{2+} :



Электроны от цинка во внешней цепи идут к катоду, изготовленному из пакета $MnO_2 + C$ и сюда же приходят ионы H^+ по внутренней цепи. Водород не выделяется, т.к. MnO_2 очень хороший деполяризатор:



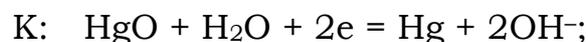
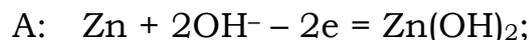
Отсутствие угольного электрода позволяет монтировать батареи значительно компактнее (рис. 4.5 и рис. 4.6). В этих конструкциях элемента электро-

химический процесс тот же самый.

Элементы относительно недороги, однако напряжение (1,5 – 1,8 В) заметно падает во времени с увеличением нагрузки и особенно резко при низких (отрицательных) температурах. Удельная мощность элемента составляет 45 – 60 Вт·ч/кг, срок службы от 0,5 до 2 лет.

В оксидно-ртутных элементах анодом служит цинковый электрод, **катодом** — оксид ртути HgO , смешанный с графитом, токоотводящий электрод — графит, **электролит** — раствор щелочи.

Схема элемента и уравнения процессов



или суммарно

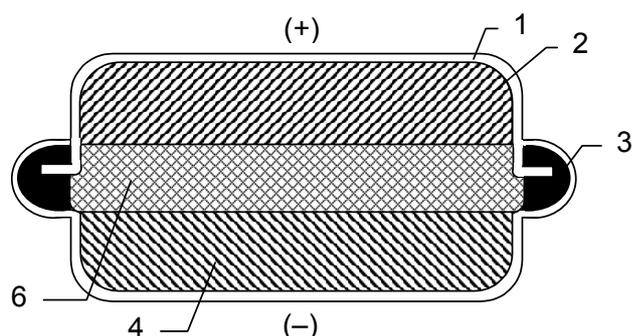
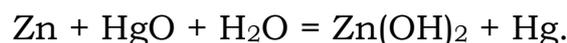


Рис. 4.6. Марганцево-цинковый элемент пуговичного типа:

- 1 — оболочка из металла;
- 2 — положительный электрод (MnO_2);
- 3 — изолятор; 4 — цинковый электрод;
- 5 — сепаратор с щелочным электролитом

используются аноды из активных металлов, например магния. Ввиду их вы-

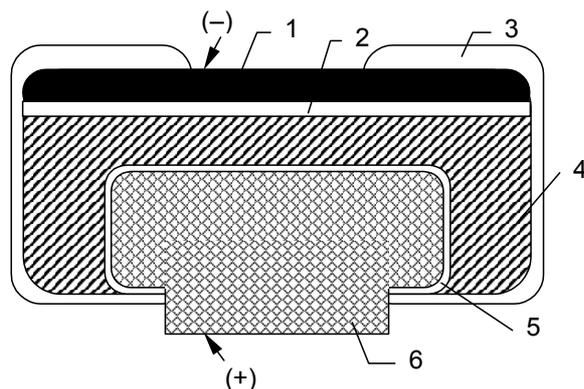


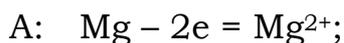
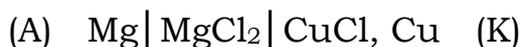
Рис. 4.5. Марганцево-цинковый элемент галетного типа:
1 — биполярный проводящий слой;
2 — цинковый электрод;
3 — хлорвиниловый корпус;
4 — паста-электролит;
5 — бумажная прокладка;
6 — положительный электрод (MnO_2)

Оксидно-ртутные элементы имеют более низкую ЭДС (1,0 – 1,3 В), чем элементы Ле Кланше, но обладают большей удельной мощностью (50 – 130 Вт·ч/кг), низким саморазрядом, меньшей поляризуемостью. Рабочая температура до 130°C , срок службы — несколько лет. Недостаток — относительно высокая стоимость и токсичность компонентов. Применяются в портативных радиоприемниках, передатчиках, кардиостимуляторах и др.

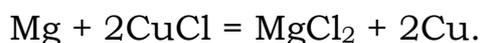
Для увеличения напряжения ис-

сокой активности взаимодействия с водой с выделением H_2 , что способствует их саморазряду, разработаны резервные элементы, которые приводят в рабочее состояние непосредственно перед началом их использования. Анодом служит Mg, катодом — хлорид меди (I) $CuCl$, электролит — сухой хлорид магния $MgCl_2$. Перед использованием в элемент заливают воду.

Схема элемента и уравнения процессов



или суммарно



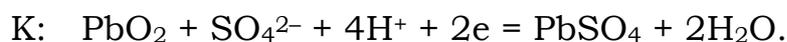
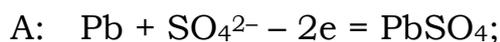
Напряжение 1,3 В, удельная мощность 30 – 60 Вт·ч/кг, емкость элемента сохраняется до 10 лет.

Аккумуляторы — химические источники тока обратимого многократного действия, в которых химическая энергия превращается в электрическую (разряд) и электрическая (под действием внешнего поля) — в химическую (заряд). При разряде аккумулятор работает как гальванический элемент, при заряде — как электролизер.

В простейшем виде аккумулятор имеет два электрода (катод и анод) и ионный проводник между ними. На аноде как при заряде, так и при разряде идут процессы окисления, на катоде — восстановления.

В свинцовых (кислотных) аккумуляторах анодом является система перфорированных (с множеством отверстий) свинцовых пластин, заполненных губчатым свинцом (для увеличения поверхности), катодом служит диоксид свинца PbO_2 , впрессованный в свинцовые решетки. Электролит — раствор H_2SO_4 (32 – 39%; $\rho = 1,24 - 1,3$ г/см³).

Схема свинцового аккумулятора и уравнения процессов разряда



Суммарное уравнение разряда



При падении напряжения на электродах до 1,8 В аккумулятор считается разряженным. При заряде аккумулятора полярность электродов остается той же, а реакции протекают в обратном направлении. Выделение водорода на свинце при заряде практически не происходит до полного восстановления двухвалентного свинца из-за высокого перенапряжения водорода на свинце. При дальнейшем электролизе на электродах наблюдается бурное выделение водорода и кислорода. Напряжение на клеммах резко повышается до 2,6 В, что указывает на окончание процесса заряда аккумулятора и начало электролиза воды.

Схема аккумулятора и уравнения процессов при заряде



Суммарное уравнение заряда

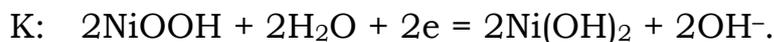
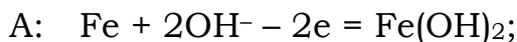


Среднее напряжение аккумулятора 1,8 – 2,0 В, удельная мощность 10 – 35 Вт·ч/кг, КПД — 80%, стоимость невысокая, устойчивость в работе, большое количество циклов (разряд – заряд). Недостаток — большой вес (низкая удельная емкость), небольшой (2 – 5 лет) срок службы главным образом из-за постепенной сульфатации электродов (неполного превращения PbSO_4 в Pb и PbO_2 при заряде аккумулятора), способность к саморазряду, негерметичность при наличии концентрированного раствора H_2SO_4 .

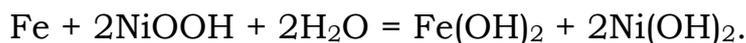
Используются в автомобилях и других транспортных средствах, на электростанциях, телефонных станциях и других объектах.

К **щелочным** относят железоникелевые, никель-кадмиевые, цинк-серебряные аккумуляторы. Анодом в них служат Fe, Cd, Zn, катодом — гидроксид никеля NiOOH , оксид серебра Ag_2O . Электролит — 20 – 23%-й раствор гидроксида калия KOH.

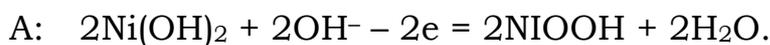
Схема железоникелевого аккумулятора (электроды изготавливают в виде пакетов из стальной ленты с большим числом отверстий для прохода электролита к действующей массе, закладываемой в пакеты — порошкообразные железо и гидрат окиси никеля) и уравнения процессов разряда



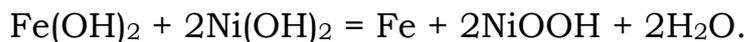
Суммарное уравнение разряда



При заряде аккумулятора



Суммарное уравнение заряда

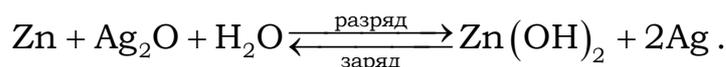


К преимуществам железо(кадмий)никелевых аккумуляторов относятся большой срок службы (до 10 лет), устойчивость к механическим нагрузкам, простота ухода за ними, а также то обстоятельство, что случайные короткие замыкания не приносят такого вреда, как свинцовым аккумуляторам. Недостатки — невысокое среднее напряжение (1,2 – 1,3 В) и КПД (50 – 55 %). Применяются для питания электрокаров, аппаратуры средств связи и различной электронной аппаратуры.

Для питания различных приборов используются малогабаритные и с высоким КПД **цинк-серебряные аккумуляторы**



Суммарное уравнение процессов разряда и заряда



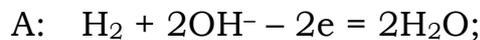
Цинк-серебряные аккумуляторы обладают высокими электрическими характеристиками, которые превосходят характеристики щелочных и кислотных аккумуляторов в 4 – 5 раз. Имеют постоянное напряжение до конца разряда, медленно саморазряжаются. Их можно разряжать током большой силы (аккумулятор весом 4,5 кг может дать разрядный ток до 1500 А). Недостатки — высокая стоимость, ограниченное число циклов разряд – заряд (~ 100).

Топливные элементы — химические источники тока непрерывного действия, в которых окислитель и восстановитель не заложены заранее в рабочую зону, как в первичных элементах и аккумуляторах, а подаются непрерывно к электродам, которые во время работы топливного элемента не расходуются.

Окислитель — чистый кислород, или кислород воздуха, иногда Cl_2 , HNO_3 и др. Восстановитель — водород, полученный химической конверсией различных водородсодержащих веществ: аммиака, метанола, гидридов металлов и др. Электролит — чаще всего 30%-й раствор KOH . Electroды — графитовые или пористые никелевые с добавками других металлов, катализирующих процессы.

Наибольшее практическое применение находит водородно-кислородный топливный элемент (рис. 4.7).

Схема водородно-кислородного топливного элемента с графитовыми электродами и уравнения электродных реакций



Суммарное уравнение электрохимической (токообразующей) реакции



В результате этой реакции в цепи генерируется постоянный ток и химическая энергия непосредственно превращается в электрическую. Значение стандартной энергии Гиббса (ΔG_{298}^0) данной реакции равно минус 237 кДж/моль. Используя соотношение $\Delta G_{298}^0 = -nF\varepsilon^0$, можно рассчитать значение ЭДС элемента:

$$\varepsilon^0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{n \cdot F} = -\frac{-237 \text{ кДж / моль}}{2 \cdot 96,5 \text{ кДж / В} \cdot \text{моль}} = 1,23 \text{ В},$$

Напряжение элемента меньше ЭДС, что обусловлено в большей степени поляризацией электродов и снижением скорости электрохимических процессов. Снижение поляризации достигается применением ката-

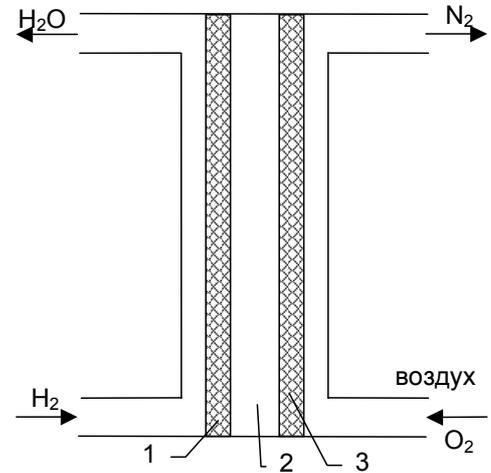


Рис. 4.7. Схема кислородно-водородного топливного элемента: 1 — анод; 2 — ионный проводник; 3 — катод

лизаторов, увеличением поверхности электродов (пористые), повышением температуры (500 – 800°С) и давления (20 – 30 атм). В высокотемпературных элементах используются твёрдые электролиты или расплавы солей. Для увеличения напряжения и тока элементы соединяют в батареи. Установки, состоящие из батарей топливных элементов, систем хранения, переработки, очистки и подвода топлива (H_2) и окислителя (O_2), отвода продуктов реакции, называют **электрохимическими генераторами тока (ЭХГТ)**. Удельная мощность их составляет 400 – 800 Вт·ч/кг, а КПД — 60 – 70%. Используются на космических кораблях, в электромобилях и других установках специального назначения.

4.1.4.2. Применение электролиза в технике

Электрохимическое производство химических продуктов

Получение Cl_2 и NaOH. Среди крупнотоннажных электрохимических производств на первом месте стоит электролитическое получение хлора и щелочи, которое основано на электролизе водного раствора поваренной соли NaCl. Мировое электролитическое производство хлора составляет ~ 30 млн. т. в год.

Получение H_2 и O_2 электролизом воды. Большие количества водорода потребляются при синтезе аммиака, в основном для этих целей водород получают электролитическим разложением воды. Для снижения омических потерь электролизу подвергают не чистую воду, а раствор такого электролита, ионы которого, отличные от H^+ и OH^- , разряжаются много труднее, чем ионы H^+ и OH^- . В результате электролит (NaOH, H_2SO_4) практически полностью сохраняется, а вода разлагается на водород и кислород.

Электролиз воды приобретает интерес в связи с проблемой «водородной энергетики» — использования водорода в качестве источника энергии и сырья, не приводящего к загрязнению окружающей среды.

Получение фтора. Электролиз — единственно возможный способ получения фтора. Получают фтор электролизом расплава смеси HF и NaF.

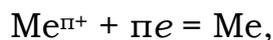
Важное значение имеет электрохимическое производство гипохлоритов, хлорной кислоты, пероксида водорода, надсерной кислоты и персульфатов, перманганата, диоксида марганца и других веществ.

Электрометаллургия: электроэкстракция; получение щелочных металлов и Al электролизом расплавов; электрорафинирование

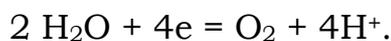
Металлы, восстанавливающиеся сравнительно легко, получают в металлургии с помощью наиболее дешевого восстановителя — угля, применяемого в виде кокса. Для металлов, наиболее трудно восстанавливаемых, уголь не пригоден; в этом случае прибегают к катодному

восстановлению, т.е. выделению путем электролиза.

Электроэкстракция. Электролиз водных растворов — важная отрасль металлургии тяжелых цветных металлов: меди, олова, свинца, никеля, кобальта, кадмия, цинка, висмута, сурьмы. Он применяется также для получения благородных и рассеянных металлов, марганца и хрома. Электролиз используют непосредственно для катодного выделения металла после того, как он был переведен из руды в раствор, а раствор подвергнут очистке. Такой процесс называют **электроэкстракцией**. При этом на катоде происходит разряд ионов получаемого металла:



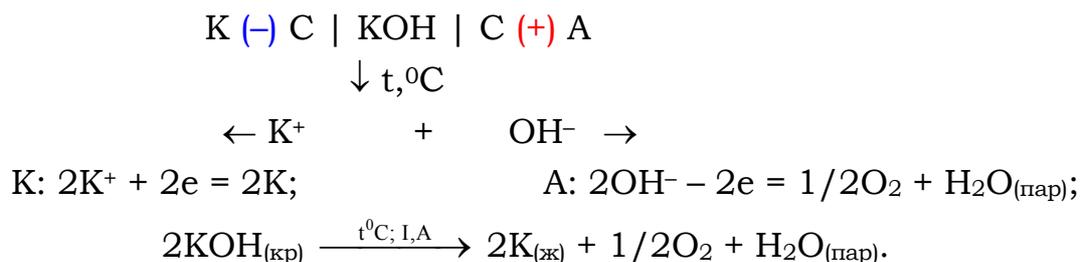
на аноде (используют нерастворимые аноды) выделяется кислород:



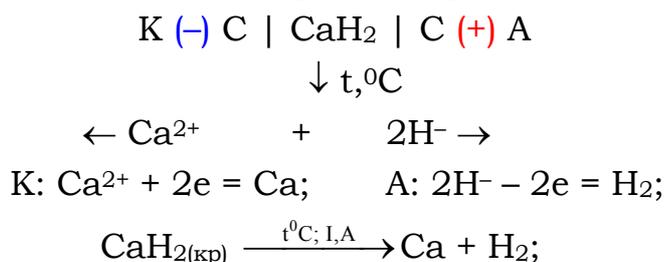
Получение щелочных металлов и Al электролизом расплавов.

Щелочные металлы могут окисляться водой, поэтому их соединения подвергают электролизу не в водных растворах, а в расплавленном состоянии. При электролизе расплавов исключаются побочные реакции, связанные с разложением воды. При высоких температурах расплавы солей и щелочей хорошо диссоциируют на ионы. Ионы их более подвижны, чем гидратированные ионы в водных растворах, поэтому сопротивление расплавов мало. Перенапряжение при высоких температурах также невелико. Но процесс электролиза расплавов осложняется высокой химической активностью продуктов электролиза, возможностью их взаимодействия с газами воздуха, с электролитом и с материалами, из которых изготовлена ванна. Продукты электролиза должны быть полностью разделены, а вещества, применяемые в качестве электролитов, не должны содержать посторонних примесей. Температура плавления многих оксидов и солей бывает очень высокой, поэтому в электролит добавляют вещества, которые снижали бы её. Продукты анодной реакции могут достигать катода и восстанавливаться на нем, что снижает выход по току.

Электролизом расплавов соединений получают алюминий, магний, натрий, калий, кальций, литий, а также сплавы некоторых металлов. Так, металлический магний получают электролизом расплава соли MgCl_2 ; металлический алюминий — электролизом расплавленной смеси криолита Na_3AlF_6 и глинозема Al_2O_3 ; металлический калий — электролизом расплавленной щелочи KOH :



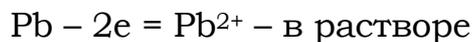
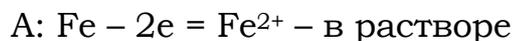
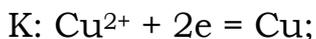
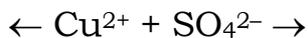
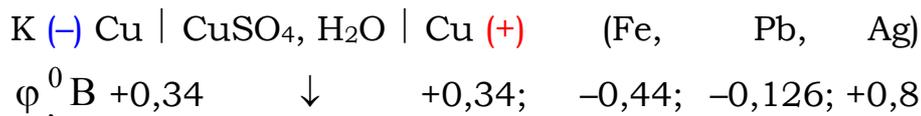
Металлический кальций — электролизом расплава гидрида кальция:



Электрорафинирование. Другое направление применения электролиза в металлургии — рафинирование металлов (получение их в чистом виде). Современная техника предъявляет большие требования к чистоте материалов, в частности металлов. В цветной металлургии для очистки металлов от примесей широко применяют электролиз с растворимым анодом. Электролитическому рафинированию подвергают железо, медь, серебро, золото, свинец, олово, никель и др.

Например, медь рафинируют следующим образом. В электролизёр, заполненный раствором сульфата меди, подкисленной серной кислотой, помещаются аноды из черновой меди (предварительно подвергнутой горячему рафинированию, при котором окисляется большая часть примесей). Между ними подвешивают катоды из тонких листов очищенной меди. Напряжение на ванне поддерживают в пределах 0,2 – 0,4 В, так чтобы при прохождении тока медь, а также примеси с более низким потенциалом, чем у меди (Fe, Pb, Ni, Zn и др.), окислялись на аноде и переходили в раствор. Окисление идет тем быстрее, чем меньше потенциал металла. И наоборот, чем больше потенциал металла и концентрация его ионов в растворе, тем быстрее они восстанавливаются на катоде. Отсюда, ионы металлов более активных, чем медь, т.е. Fe²⁺ и Pb²⁺, остаются в растворе, на катоде восстанавливаются только Cu²⁺. Примеси менее активных металлов (Ag) не окисляются и составляют электролизный шлам (в осадке). Он идет на переработку для извлечения золота, серебра, селена, теллура, что в значительной степени оправдывает большие затраты электроэнергии на рафинирование меди.

Уравнения анодно-катодных процессов можно представить следующим образом:



Гальванотехника

Важнейшая область прикладной электрохимии — **гальванотехника**, которая объединяет два направления. **Гальваностегия** — нанесение металлических покрытий. **Гальванопластика** — получение изделий путём электролиза.

Гальваностегия. Металлические покрытия, наносимые на поверхность какого-либо изделия методом электролиза, называются гальваническими. Таким способом можно получить покрытия всеми металлами и сплавами, которые могут выделяться на катоде. Толщина покрытий в зависимости от их назначения составляет 1 — 100 мкм. Гальванические покрытия имеют различные назначения:

- защита от коррозии: цинкование, кадмирование, лужение и др.;
- защита от коррозии и придание красивого внешнего вида (защитно-декоративные): никелирование, хромирование, серебрение и золочение;
- повышение электрической проводимости: меднение, серебрение, золочение;
- повышение твёрдости и износостойкости: хромирование, родирование, палладирование;
- получение магнитных пленок: осаждение сплавов никель – кобальт и железо – никель;
- улучшение отражательной способности поверхности: серебрение, родирование, палладирование, хромирование;
- улучшение способности к пайке: лужение, осаждение сплава олово – свинец;
- уменьшение коэффициента трения: хромирование, свинцевание, осаждение сплава олово – свинец, индий – свинец.

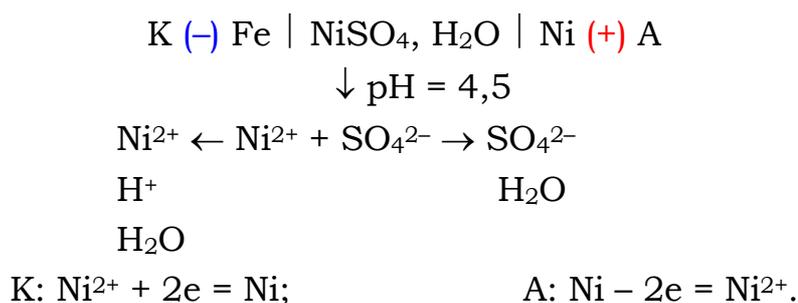
Покрытие осуществляют электролизом растворов как с растворимым анодом (никелирование, цинкование, меднение, лужение, кадмирование, серебрение и т.д.), так и с нерастворимым (хромирование, золочение). Покрываемое изделие всегда является катодом. Электролиз с растворимым анодом имеет большие достоинства, т.к.

равновесные потенциалы анода и катода одинаковы и напряжение электролизера является лишь суммой поляризации и омических потерь, содержание ионов металла в растворе остается постоянным, т.к. расход ионов на катоде компенсируется поступлением их с анода.

При хромировании, т.к. металлический хром быстро растворяется химически, электролиз ведут с нерастворимыми анодами, на аноде выделяется кислород. Хромовые покрытия отличаются высокой твердостью, износостойкостью и красивым внешним видом, поэтому, несмотря на сложность процесса хромирования, он широко применяется в различных областях техники.

Пример. Составить электрохимическую систему для получения никелевого покрытия на стальной подложке.

Решение. Условию задачи отвечает схема электролиза раствора NiSO_4 на никелевом (растворимом) аноде. В качестве катода — стальная (Fe) подложка. Отсюда, схема электролиза и уравнения анодно-катодных процессов имеют вид



Железный катод в результате электролиза покрывается никелем.

Гальванопластика. Методом гальванопластики изготавливают очень тонкостенные изделия сложной формы (волноводы, сильфоны), требуемые в радиотехнике и приборостроении. На алюминиевую форму наносят электролизом медный слой нужной толщины, затем алюминий растворяют в соляной кислоте или щелочи, с которыми медь не реагирует. Получается изделие с толщиной стенок, исчисляемой микрометрами. Гальванопластика находит применение для нанесения металлических рисунков на полупроводники и непроводящие материалы (например, в производстве печатных плат).

Электрохимическая обработка металлов и сплавов

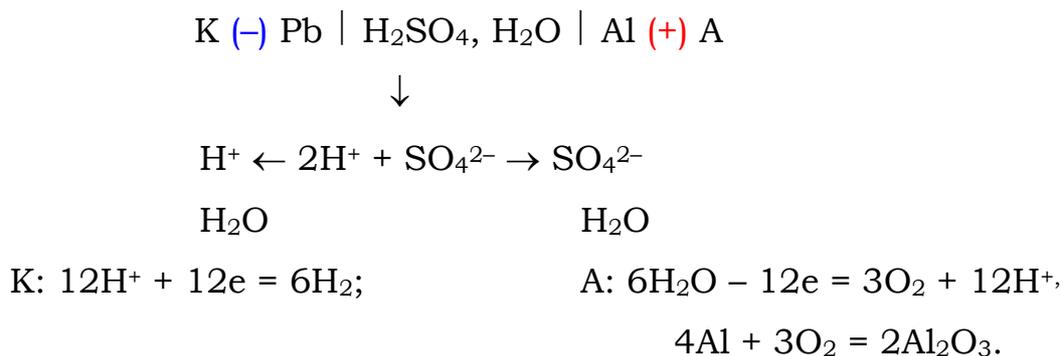
Для изменения размеров и формы, а также состояния поверхности металлических изделий используют электрохимические способы обработки: электрохимическая размерная обработка, электролитическое травление, электролитическое полирование, анодирование:

Анодное окисление (анодирование) широко используется для повышения коррозионной стойкости таких металлов, как Al, Ti, Nb, Ta и

др. Кроме того, такие защитные пленки имеют высокие твёрдость, эластичность, электросопротивление (10^{14} Ом×см). Анодирование используется для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в электрических конденсаторах и других устройствах.

При анодировании алюминия электролитом служат растворы хромовой, серной, щавелевой или лимонной кислот. Катодом выбирают металл, не взаимодействующий с электролитом, чаще всего свинец или сталь, анодом — изделие из алюминия.

Схему для получения анодированного алюминия можно представить в виде



Полученная пленка Al_2O_3 имеет ценные свойства. Она весьма пориста, причем размеры пор очень малы. Вследствие этого пленка может быть пропитана различными составами, повышающими коррозионную стойкость поверхности. Красители могут придать поверхности разнообразную окраску, что используется при декоративной обработке алюминия и сплавов. Оксидная пленка на алюминии имеет высокую твёрдость, поэтому после анодирования и пропитки оксидного слоя смазкой значительно повышается износостойкость деталей. Кроме алюминия производят электрохимическое оксидирование магния, меди, титана, некоторых сплавов этих металлов и др.

Электрохимическая обработка металлов (ЭХОМ) — анодная обработка изделий для придания им требуемой формы. Этот способ обработки металлов имеет важные достоинства, так как позволяет обрабатывать детали сложной конфигурации и металлы, которые механически или вообще не могут быть обработаны, или обрабатываются с большим трудом. Особенностью ЭХОМ по сравнению с другими методами электролиза является высокая скорость растворения металлов. Плотность тока при электрохимической обработке металлов в сотни и тысячи раз выше плотности тока других электрохимических процессов. Для обеспечения высоких плотностей тока омическое падение напряжения уменьшается снижением зазора между электродами (до 0,1 мм) и использованием раствора электролита с высокой электрической проводимостью.

Обрабатываемое изделие служит анодом (рис. 4.8) и растворяется при прохождении тока. К отрицательному полюсу источника тока подключают-

ся катод (инструмент), обычно изготавливаемый из стали. На катоде выделяется водород. Между электродами сохраняется небольшой зазор, по мере растворения анода передвигают катод, чтобы сохранить малое расстояние между анодом и катодом. В зазор между электродами подается под давлением раствор электролита, в данной установке через полость в центре катода. Раствор электролита выносит из межэлектродного пространства продукты анодного растворения и газообразные продукты катодной реакции.

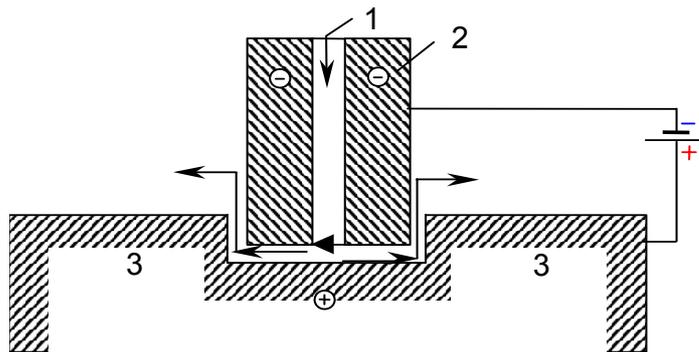


Рис. 4.8. Схема электрохимической обработки металла:

- 1 - раствор электролита;
- 2 - катод (инструмент);
- 3 - анод (изделие)

В качестве растворов электролитов для обработки сталей и многих цветных металлов (никель, медь, кобальт, титан) и их сплавов применяется раствор NaCl ; алюминия, цинка, олова и их сплавов — раствор NaNO_3 , молибдена и вольфрама — раствор NaOH .

К недостаткам ЭХОМ относится большой расход энергии, поэтому этот метод не применяется для обработки обычных металлов, сплавов и изделий простой конфигурации. В настоящее время ЭХОМ используется для обработки лопаток турбин, штампов и пресс-форм, твёрдых и тугоплавких металлов и сплавов, получения и обработки отверстий и полостей для фрезерования, точения и шлифования различных изделий, заточки инструмента.

Электролитическое травление и полирование широко применяются для исследования свойств и обработки полупроводниковых материалов и в технологии изготовления полупроводниковых приборов. В частности, электрохимическое травление проводят для:

- выявления р – n-переходов;
- резки монокристаллов;
- получения тонких образцов;
- вытравливания углублений и отверстий (нанесение рисунка на поверхность полупроводника).

Электролитическое травление применяют для удаления с поверхности металла оксидов. Чаще электрохимическое травление производят постоянным током в растворах кислот и щелочей. Обрабатываемая деталь может быть как катодом, так и анодом. При катодном травлении удаление оксидов происходит за счет их восстановления водородом и механического отрыва от металла пузырьками газа. При анодном травлении происходит отделение оксидов от поверхности выделяющимся газом, чему одновременно способствует и растворение металла. Электрохимический

способ травления имеет ряд преимуществ перед химическим: процесс становится контролируемым, скорость травления увеличивается.

Электрохимическое полирование представляет собой анодную обработку металла для создания ровной и блестящей поверхности. Изделие, имеющее микро- и макронеровности, является анодом электролизера. Катодом служит металл, химически не растворимый в растворе электролита. В процессе электрополировки происходит анодное растворение металла на макро- и микровыступах, в результате чего поверхность становится гладкой и блестящей. Эффект электрополирования обычно связывается с действием вязкой пленки, образующейся в прианодном слое, затрудняющем растворение металла в углублениях по сравнению с растворением на выступах, а также поочередным пассивированием и активированием металла. По сравнению с механической полировкой электрополировка менее трудоемка, лучше поддается автоматизации, позволяет обрабатывать металлы, которые трудно полировать механически, при этом не происходит искажения структуры металла. Используется в металлографии для приготовления шлифов, для полировки гальванических покрытий, для декоративной отделки готовых изделий, конечной отделки деталей машин, инструментов и приборов, для изготовления тонкой проволоки и т.д.

Электрохимические преобразователи информации

Точность выполнения электрохимических законов и удобство измерения и преобразования электрических величин позволяют использовать электрохимические явления для создания ряда точных приборов: преобразователей тока, интегрирующих устройств, регистрирующих устройств и датчиков различного типа. Работа этих приборов чаще всего основана на процессах пропускания тока через систему электролит – металл, сопровождающихся поляризацией, изменением массы или объёма веществ; используются также электрокапиллярные явления, связанные с изменением поверхностного натяжения на границе металл – электролит, зависящим от наложенного потенциала.

На этих эффектах основана область применения электрохимических явлений — хемотроника. **Хемотроника** — раздел электрохимии, занимающийся разработкой принципов построения и способов применения электрохимических преобразователей информации, или хемотронов. Электрохимические преобразователи информации позволяют осуществить восприятие, хранение, переработку, воспроизведение и передачу информации и могут функционировать в качестве элементов или блоков вычислительных и управляющих устройств. Специфической особенностью используемых хемотронных устройств является их высокая чувствительность по напряжению (10^{-3} В) и по току (10^{-6} А), малое потребление мощности (10^{-3} –

10^{-8} Вт), более низкие уровни собственных шумов и высокая надежность.

Электрохимический диод — выпрямитель тока, представляет собой систему, состоящую из двух инертных электродов (Pt) и электролита, содержащего совместный раствор восстановленных и окисленных форм веществ, участвующих в окислительно-восстановительной реакции. Например, раствор иодида калия и иода ($KI + I_2$), причем концентрация иодида калия значительно больше, чем концентрация иода ($C_{KI}/C_{I_2} = 50$ и выше). В стеклянной ампуле (рис. 4.9) имеются два платиновых электрода: один — точечный с площадью поверхности S_1 , второй — с площадью поверхности S_2 , причем S_2 в $10^3 - 10^4$ раз больше S_1 . Так как площади электродов очень сильно отличаются, то все поляризационные явления, зависящие от диффузии и подачи ионов, сосредоточиваются на малом электроде. Такая ячейка вводится в цепь переменного тока под напряжением 0,3 В и ниже.

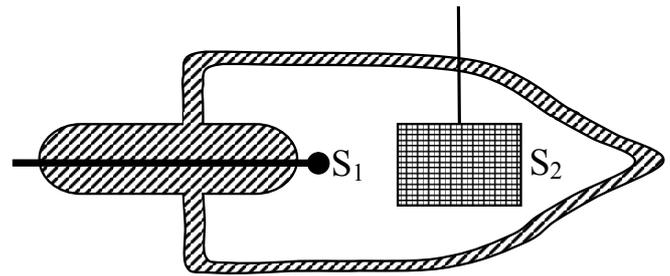
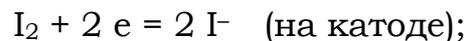


Рис. 4.9. Схема хемотронного диода

Происходит электролиз:



Сила тока определяется скоростью электродных реакций, поэтому лимитировать ее может только катодный процесс вследствие малой концентрации свободного иода в растворе. На большом катоде иод восстанавливается быстро: прибор пропускает значительный ток. При смене полюсов площадь катода резко уменьшается и в цепи протекает очень слабый ток. Таким образом, ток проходит в основном в прямом направлении и ячейка работает как диод. Уменьшая концентрацию I_2 , можно снизить обратный ток до необходимых пределов. Электрохимические диоды используются как выпрямители слабых электрических сигналов (10 – 200 мВ), когда обычные полупроводниковые приборы малоэффективны.

Электрохимический интегратор работает по принципу электролиза, суммируя все импульсы тока, возбуждаемые по любому закону, в виде изменившихся концентраций электролита в анодном и катодном пространствах. Изменение концентраций измеряется колориметрическим или потенциометрическим путем.

В качестве интегратора может служить электролизная ячейка, в которой на аноде происходит окисление меди: $Cu - 2e = Cu^{2+}$, а на катоде — восстановление ионов меди: $Cu^{2+} + 2e = Cu$. Ионным проводником

служит раствор CuSO_4 . Для повышения электрической проводимости раствора к нему добавляют H_2SO_4 . Катодное пространство отделяется от анодного пористой диафрагмой, затрудняющей перемешивание растворов. Количество прошедшего электричества можно определить по изменению массы медного катода. Такие электрохимические ячейки называются кулонометрами. Применяются для определения количества прошедшего электричества. Методом кулонометрии определяют толщину гальванических покрытий, оксидных пленок.

Электрохимические ячейки, в которых происходит анодное растворение меди и катодное восстановление ионов Cu^{2+} , используются в качестве управляемых сопротивлений. Собственно управляемым сопротивлением служит слой меди, являющийся катодом или анодом в электро-

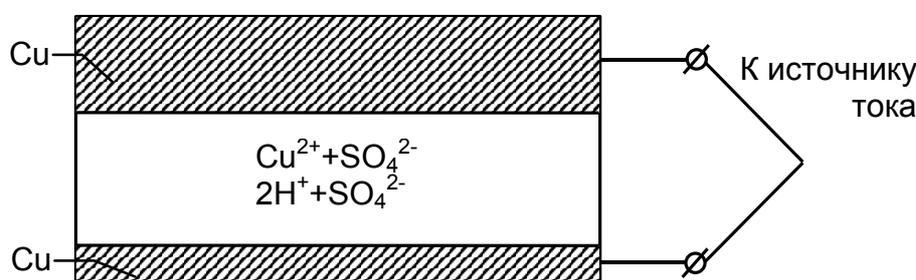


Рис. 4.10. Схема хемотронного управляемого сопротивления

тической ячейке (рис. 4.10), содержащей раствор CuSO_4 и H_2SO_4 . Если управляемое сопротивление служит анодом, происходит окисление меди и толщина

слоя меди уменьшается, сопротивление слоя меди соответственно растёт. Если управляемое сопротивление подключается к отрицательному полюсу внешнего источника, происходит разряд ионов меди: $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$. Толщина слоя меди растёт, сопротивление слоя меди падает. Таким образом, слой меди (управляемое сопротивление) выполняет две функции. Как управляемое сопротивление, слой меди включается в электрическую схему, чаще всего в цепь переменного тока. Изменение сопротивления осуществляется пропусканием постоянного тока от другого источника через пленку меди. Одновременно слой меди является электродом электролизной ячейки. Управляемое сопротивление может быть также ячейкой памяти, в которой хранится информация (количество прошедшего электричества).

Интеграторы могут использоваться также в качестве счетчиков времени. На рис. 4.11 представлен счетчик времени, который состоит из двух ртутных электродов и раствора электролита между ними. При протекании тока один электрод (3) растворяется, на другом электроде (1) выделяется металлическая ртуть, поэтому происходит перемещение границы электродов и пузырька раствора электролита (2) между ними. Последний и указывает время, прошедшее после начала включения интегратора.

Электрохимические модуляторы светового потока основаны на изменении степени прозрачности электрода за счет осаждения на нем металла, скорость осаждения которого регулируется другим электродом (рис. 4.12). Электролитом является AgI в растворе KI , а серебро отлагается на электроде, делая его менее прозрачным.

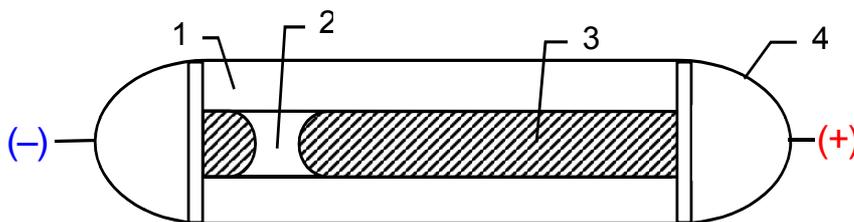


Рис. 4.11. Схема счетчика времени:

- 1 — катод; 2 — раствор электролита;
3 — анод; 4 — корпус

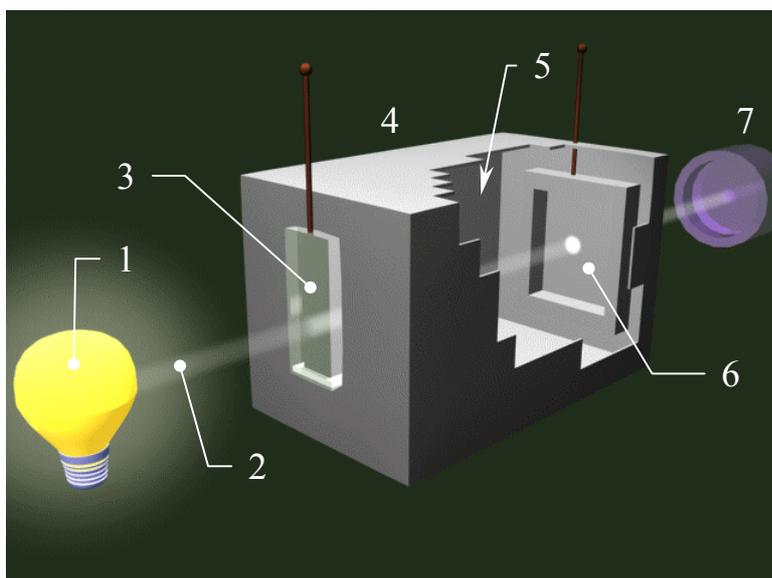


Рис. 4.12. Схема электрохимического модулятора светового потока:

- 1 — источник света; 2 — модулируемый луч света;
3 — анод; 4 — корпус электрохимической ячейки;
5 — раствор электролита; 6 — катод;
7 — фотоприёмник

Кроме рассмотренных, созданы другие электрохимические преобразователи: мемисторы, датчики давления и вибрации и др. Достоинством хемотронных устройств является их простота, высокая чувствительность, малое потребление энергии, малые цена и размеры. К недостаткам хемотронов относятся невозможность работы с ними на токах высокой частоты, при напряжениях выше 1 В, а также их инерционность.

4.2. Кинетика и термодинамика процессов электрохимической коррозии. Методы защиты от коррозии

4.2.1. Понятие коррозии. Виды коррозионных повреждений.

Скорость коррозии

Коррозия — самопроизвольное разрушение металлов под воздействием окружающей среды. Иными словами, **коррозия — самопроизвольный гетерогенный окислительно-восстановительный процесс, происходящий на поверхности раздела фаз.** Критерием самопроизвольности процессов коррозии является термодинамическая нестабильность ме-

таллов и уменьшение свободной энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) при переходе их в окисленное состояние. Для всех металлов, за исключением благородных (Au, Pt, Pd и др.), переход их в окисленное состояние как раз и сопровождается убылью свободной энергии Гиббса, т.е. $\Delta G < 0$. Степень термодинамической нестабильности металлов зависит от их природы, характера коррозионной среды и условий взаимодействия с ней. По степени нестабильности металлы можно условно разделить на 5 групп:

1. Повышенной термодинамической нестабильности — корродируют в нейтральных средах в отсутствие кислорода. В ряду напряжений эти металлы расположены от Li до Fe включительно.
2. Термодинамически нестабильные — устойчивы в нейтральных средах при отсутствии кислорода (Cd, In, Co, Ni, Pb, Mo, W).
3. Промежуточной термодинамической стабильности — устойчивы в нейтральных и кислых средах при отсутствии кислорода (Bi, Cu, Tc, Ag).
4. Металлы высокой стабильности — благородные металлы (Pd, Ir, Pt).
5. Металл полной стабильности (Au).

Однако, термодинамика позволяет лишь принципиально оценить возможность протекания коррозионных процессов, не учитывая кинетику этих процессов и факторов, изменяющих их скорость. Иначе, скорость коррозии определяется соотношением двух противоборствующих факторов: движущих и тормозящих сил процессы.

Численное определение скорости коррозии зависит от характера коррозионных повреждений, которые делятся на два вида:

- равномерная или сплошная коррозия, охватывающая всю поверхность и ответственная за прямые, безвозвратные потери металла. Менее опасна, так как практически не влияет на свойства металлов. Скорость коррозии в этом случае определяется потерей массы с единицы поверхности в единицу времени:

$$\delta = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{час или мг/см}^2 \cdot \text{сутки}$$

- локальная (местная), неравномерная коррозия, которая подразделяется на избирательную, язвенную, межкристаллитную, питтинговую и др. В этом случае прямые потери сравнительно невелики, но прочность изделий резко падает. Локальная коррозия наиболее опасна, т.к. ответственна за косвенные потери: завышенный расход металла на изделие, простой оборудования, потеря производительности агрегатов, нарушение работы целых технологических линий и т.д. Для оценки ее скорости применяется глубинный метод определения:

$$П = \frac{\delta}{\tau}, \text{ мм/год,}$$

где δ — глубина проникновения коррозионных повреждений.

По величине $П$ все металлы делятся на 10 классов: каждый класс — 1 балл. Если $П < 0,01$ мм/год — 1 балл (коррозионно стойкие), $П > 10$ мм/год — 10 баллов (нестойкие).

В отдельных случаях используется токовый показатель скорости коррозии, определяемый по силе тока, приходящейся на единицу площади (по плотности тока):

$$j = \frac{I}{S}, \text{ А/м}^2 \text{ или мА/см}^2$$

4.2.2. Классификация процессов коррозии

4.2.2.1. Классификация по условиям протекания

В зависимости от характера коррозионной среды коррозия делится на следующие основные виды:

1. Атмосферная коррозия — коррозия во влажном воздухе, в котором, помимо паров воды и кислорода, содержатся различные оксиды (NO_2 , CO_2 , SO_2 и др.), хорошо растворимые в воде и изменяющие нейтральность среды, обладая кислотным характером, т.е. рН среды становится меньше 7, что усиливает ее агрессивность. Особенно агрессивной оказывается среда крупных промышленных центров, где скорость коррозии металлов в несколько десятков раз выше, чем в сельской местности. Большую опасность представляет и климат прибрежных морских зон, где в воздухе содержится большое количество морской соли.

Атмосферной коррозии в значительной степени подвержены линии электропередач, теле- и радиомачты, радиозонды, радиоаппаратура, работающие на открытом воздухе.

2. Почвенная коррозия — коррозия во влажной почве, содержащей растворы солей, представляющей собой электролит — весьма агрессивную среду, особенно при рН < 7 (кислые почвы), а также при избытке ионов Cl^- (соленые почвы), являющихся активаторами коррозии. Почвенной коррозии подвержены трубопроводы, кабели, газопроводы, опоры линий связи, электропередач и др.
3. Коррозия в электролитах (промышленная коррозия), которой подвержены оборудование и аппаратура химических, теплотехнических, радиотехнических и других производств.
4. Коррозия под действием блуждающих токов, которой в большей степени подвержены подземные сооружения вблизи электрофициро-

ванных дорог. Блуждающие токи способны за год пробить стальную стенку толщиной 6 – 8 мм.

4.2.2.2. Классификация по механизму их протекания

С учётом природы возникновения и протекания гетерогенных процессов взаимодействия металлов с окружающей средой коррозия делится на два основных вида: химическую и электрохимическую.

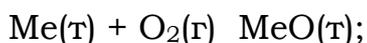
По механизму протекания коррозионных процессов **различают химическую и электрохимическую коррозию.**

Химическая коррозия

Химическая коррозия протекает без возникновения электрического тока: газовая — в газах или парах без конденсата влаги на поверхности металла (окисление O_2 , Cl_2 и т.д. при высоких температурах); жидкостная — в растворах неэлектролитов (органические жидкости).

1. **Химическая коррозия**, протекающая под действие газов (O_2 , Cl_2 и др.) при повышенных температурах, обуславливающих отсутствие конденсата влаги на поверхности. Такая коррозия **называется высокотемпературной газовой коррозией**. Имеет место также **химическая жидкостная коррозия**, протекающая в жидкостях — неэлектролитах (различные неорганические растворители). Химической коррозии подвержены детали и узлы машин, оборудования и приборов, работающих при повышенных температурах: двигатели внутреннего сгорания поршневого и турбинного типа, ракетные двигатели и др.

Основной вид газовой коррозии — это окисление кислородом. При повышенных температурах химическое сродство металлов к O_2 практически неограниченно, так как оксиды всех технически важных металлов способны растворяться в металлах и уходить из равновесной системы



Однако, наряду с растворением оксида металла в объёме металла, оксидный слой может оставаться на его поверхности и тормозить процессы коррозии. Скорость образования оксидной пленки зависит от скорости собственно химической реакции и скорости диффузии ионизированного кислорода O^{2-} от газовой фазы по направлению к металлу или ионов Me^{n+} в противоположном направлении. Если идет диффузия ионов O^{2-} , то это приводит к утолщению пленки за счет уменьшения толщины металла, т.е. толщина корродируемого металла не изменяется. Если же перемещаются ионы Me^{n+} , то пленка растет в

направлении газовой фазы и размер образца увеличивается.

Одновременная диффузия O^{2-} и Me^{n+} вызывает рост пленки в двух направлениях.

Сплошность, толщина и плотность оксидных пленок определяют степень пассивации поверхности и зависят, в первую очередь, от природы металла, а также от температуры и времени окисления. При низких температурах лимитирующим фактором является сама химическая реакция окисления, а не диффузия. При высоких температурах процесс идет с диффузионным контролем, т.е. имеет место затухание диффузии с ростом толщины слоя. Защитные свойства пленки оцениваются количественно фактором Бэдвордса-Пиллинга (α):

$$\alpha = \frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{ме}}} = \frac{M_{\text{окс}} \cdot \rho_{\text{ме}}}{M_{\text{ме}} \cdot x_{\text{ме}} \cdot \rho_{\text{окс}}},$$

где $V_{\text{окс}}$ — объём образовавшегося оксида;

$V_{\text{ме}}$ — объём металла, израсходованного на образование оксида;

$\rho_{\text{ме}}$ и $\rho_{\text{окс}}$ — плотность металла и оксида;

$M_{\text{окс}}$ и $M_{\text{ме}}$ — молярные массы оксида и металла;

x — число атомов Me в оксиде.

Металлы, у которых $\alpha < 1$, не могут создавать сплошные оксидные слои и через микротрещины O_2 свободно проникает к поверхности металла.

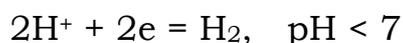
Сплошные и устойчивые оксидные слои (полная пассивация поверхности металла) образуются при значениях $\alpha = 1,2 - 1,6$ (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NbO , ZnO и др.), а при больших значениях α пленки несплошные, легко отделяющиеся от поверхности металла в результате возникающих внутренних напряжений (Fe_2O_3) — частичная пассивация.

Практически не пассивируются при высоких температурах d – металлы, обладающие высокими степенями окисления и, следовательно, летучими оксидами (W_2O_5 , Mo_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и др.). Температуры кипения оксидов ниже температур плавления металлов и поэтому образующиеся оксиды улетучиваются в газовую фазу (перепассивация).

Электрохимическая коррозия

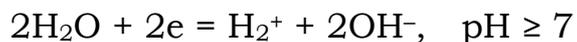
Электрохимическая коррозия — это окисление металлов в среде электролита с возникновением электрического тока. Причиной электрохимической коррозии является контакт металлов, различных по химической природе, неоднородность металлов по химическому и фазовому составу, наличие нарушенных оксидных или других пленок, примесей и др. В результате в присутствии электролита возникают короткозамкнутые макро- или микрогальванические элементы, в которых протекают сопряженные анодно-катодные процессы. Следует заметить, что анодом все-

гда является металл с меньшим значением φ ; катодные участки — это металл или примесные центры с большим значением φ . Таким образом, электрохимическая коррозия — это анодное окисление металла с катодным восстановлением окислителя окружающей среды. В результате окисления анода электроны перемещаются к катодным участкам и поляризуют их, т.е. уменьшают их потенциалы. Окислитель среды, связывающий эти электроны, называется деполяризатором. Если окислителем являются ионы H^+ , то коррозия протекает с водородной деполяризацией. В наиболее простом виде она может быть выражена уравнениями



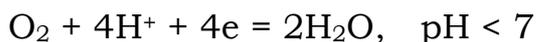
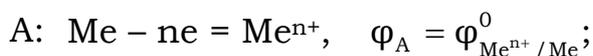
K:

$$\varphi_K = \varphi_{2H^+/H_2}^p = -0,059pH.$$



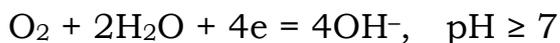
Как правило, с водородной деполяризацией корродируют металлы высокой химической активности, так как условием протекания электрохимической коррозии является положительный знак ЭДС ($\mathcal{E} > 0$) или $\varphi_K > \varphi_A$.

Если окислителем является O_2 , то коррозия протекает с кислородной деполяризацией и выражается уравнениями



K:

$$\varphi_K = \varphi_{O_2/OH^-}^p = 1,23 - 0,059pH.$$



Катодное восстановление O_2 обычно лимитируется скоростью диффузии O_2 и зависит от его парциального давления (P_{O_2}) и коэффициента диффузии D_{O_2} . Следует заметить, что растворимость O_2 при стандартных условиях мала и составляет $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л. С увеличением температуры коэффициент диффузии кислорода D_{O_2} растёт, однако при температуре более $70^\circ C$ растворимость O_2 в электролите резко снижается, так как этот процесс экзотермический ($\Delta H < 0$).

Таким образом, коррозия с кислородной деполяризацией идет с концентрационной поляризацией и на ее скорость весьма существенное влияние оказывает перемешивание. Атмосферная коррозия при осаждении тонких пленок влаги на поверхности металлов незначительна, т.к. эти пленки малоподвижны и растворимость O_2 мала.

Природа катодных участков мало влияет на скорость коррозии с кислородной деполяризацией, т.е. степень чистоты металла не влияет на скорость коррозии с поглощением O_2 , в отличие от коррозии с водородной деполяризацией.

С кислородной деполяризацией корродируют все металлы, за исключением благородных или пассивирующихся.

Скорость электрохимической коррозии зависит от активности металла, величины рН электролита, присутствия активаторов коррозии (O_2 , Cl^- и др.), температуры, природы катодных участков и др. Так, например, скорость коррозии с водородной деполяризацией может быть замедлена снижением температуры, увеличением рН, очисткой металлов от примесей, катализирующих выделение H_2 (Co, Ni, Pt и др.). При кислородной деполяризации скорость коррозии замедляется при уменьшении концентрации O_2 (деаэрация), снижении его парциального давления, введении в электролит восстановителя.

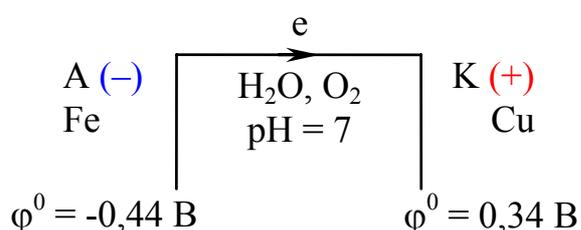
Активирующее действие ионов Cl^- (соленые почвы, морская вода и др.) объясняется их высокой адсорбируемостью на поверхности металлов, разрушением пассивирующих оксидных пленок или предотвращением их образования. Особенно большое влияние оказывают ионы Cl^- на коррозию Al, Cr, Fe, Ni и некоторых других.

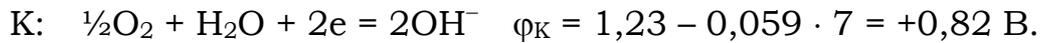
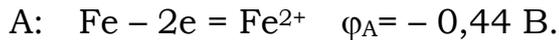
Кроме того, все металлы, за исключением Ag, образуют хорошо растворимые хлориды, что также способствует коррозии.

И наоборот, вторичные реакции, приводящие к образованию, например, основных гидроксидов $Fe(OH)_2$ или $Fe(OH)_3$, труднорастворимых в нейтральной или щелочной средах, тормозят коррозионные процессы. Гидроксиды же амфотерных металлов (Zn, Cr, Sn, Al и др.) нерастворимы только в нейтральных средах, поэтому для таких металлов опасна не только кислая, но и щелочная среда. Однако, с другой стороны, гидроксид железа пористый, рыхлый, является проницаемым для агрессивных сред и обладает недостаточной прочностью сцепления с металлом, а потому от коррозии защищает плохо; в то время как оксиды алюминия, никеля, хрома, олова, цинка представляют собой сплошные, прочно сцепленные с поверхностью металла пленки, эффективно препятствующие контакту металла с внешней средой.

Рассмотрим термодинамическую возможность коррозии стальной детали с медными заклепками в условиях влажной атмосферы (H_2O , O_2), рН = 7.

В результате контакта Fe с Cu возникает короткозамкнутый гальванический элемент по схеме

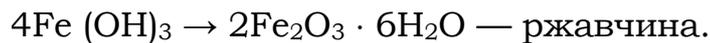




Возникающая при этом ЭДС равна

$$\mathcal{E}^0 = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}} = 0,82 - (-0,44) = 1,26 \text{ В.}$$

а так как $\Delta G = -nF\mathcal{E} < 0$, то коррозия стальных изделий в таких условиях термодинамически возможна. Однако скорость коррозионных процессов несколько снижается со временем вследствие вторичных реакций образования малорастворимых в нейтральной и щелочной средах основных гидроксидов железа и образования ржавчины:



Разновидностью электрохимической коррозии является электрокоррозия, возникающая под воздействием внешнего электрического потенциала, возникающего в почвах за счет нарушения изоляции, утечки тока из электрического рельсового транспорта. В этом случае при хорошо проводящей влажной почве (H_2O , Cl^- , Na^+ , K^+ , H^+ и др.) возникает электролизная система, в которой, к примеру, трамвайный рельс является катодом («+» на проводе), а металлическое подземное сооружение (кабель, труба и др.) относительно рельса будет являться анодом и будет корродировать. В месте выхода электронов из рельса (катада) будут разряжаться (восстанавливаться) ионы H^+ или молекулы H_2O , а при наличии растворённого O_2 будет восстанавливаться O_2 . Ионы же Cl^- будут перемещаться к стальной трубе (аноду), образуя с ионами Fe^{2+} (продукт окисления) растворимые хлориды металла. В местах выхода электронов из трубы за счет окисления возникает катодный участок, а рельс будет относительно трубы анодом.

Таким образом, происходит коррозия и рельса и металлического сооружения.

4.2.3. Методы защиты металлов от коррозии

Для борьбы с коррозией разрабатываются разнообразные способы защиты, выбор которых зависит от природы защищаемого металла, вида и габаритов изделий или оборудования, условий их эксплуатации, природы коррозионной среды и т. д. Защита металлов от коррозионного

разрушения состоит из целого комплекса мероприятий по увеличению работоспособности и надежности приборов и оборудования. Частично эти меры используются еще в процессе проектирования и производства, остальные в процессе эксплуатации.

Все методы защиты условно делятся на следующие группы:

- легирование металлов;
- защитные покрытия (неметаллические и металлические);
- электрохимическая защита (протекторная и электрозащита);
- изменение свойств коррозионной среды.

Остановимся подробнее на отдельных из перечисленных методов защиты.

4.2.3.1. Легирование

Для повышения коррозионной устойчивости конструкционных материалов (стали, сплавы) осуществляется легирование, которое бывает поверхностным или объёмным.

Поверхностное легирование представляет собой насыщение данного металла или сплава металлами, образующими прочные оксидные слои — алитирование (Al_2O_3), хромирование (Cr_2O_3), силицирование (SiO_2) и т.д. Кроме того возможно образование прочных, жаростойких интерметаллидов, например, силицированный молибден. При нанесении на поверхность молибдена диффузионным путем слоя кремния образуется соединение MoSi_2 , в результате окисления которого образуется весьма устойчивая пленка оксидов сложного состава ($\text{MoO}_x(\text{SiO}_2)_y$).

При объёмном легировании, например, Cr и Ni в нержавеющей сталях, легирующие металлы, обладая высокой диффузионной способностью, выходят на поверхность и образуют жаростойкие и коррозионно-стойкие сложные оксиды типа шпинелей: NiCr_2O_4 и FeCr_2O_4 .

4.2.3.2. Защитные покрытия

Органические защитные покрытия

К **органическим защитным слоям** относятся покрытия лаками — высокомолекулярными соединениями (фенолформальдегидными, силиконовыми и другими смолами), образующими на поверхности металла полимерные слои, обладающие одновременно и изоляционными свойствами.

Образование устойчивых полимерных слоев осуществляется и при окраске металлических изделий, например, масляной краской, состоящей из частично окисленного оливкового или льняного масла (олифы) и пигмента. Олифа в тонком слое быстро окисляется кислородом воздуха и твердеет, давая тонкую пленку на металле.

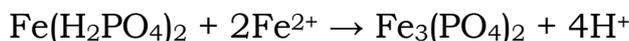
Неорганические покрытия

Неорганические покрытия могут представлять собой слои металла или неметаллические слои.

Неметаллические неорганические покрытия. К процессам, позволяющим создавать неорганические неметаллические защитные покрытия относятся, в частности, **эмалирование, фосфатирование, оксидирование (химическое и электрохимическое).**

Разработаны специальные составы **эмалей** (грунтовых и покровных), устойчивых к кислотам, щелочам и другим агрессивным средам, а также технология их нанесения, позволяющая получать качественные защитные покрытия.

Фосфатирование поверхности металлических изделий представляет собой процесс осаждения нерастворимых фосфатов этого металла. Сущность этого процесса сводится к усреднению дигидрофосфатов $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ до фосфатов $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, нерастворимых в воде:



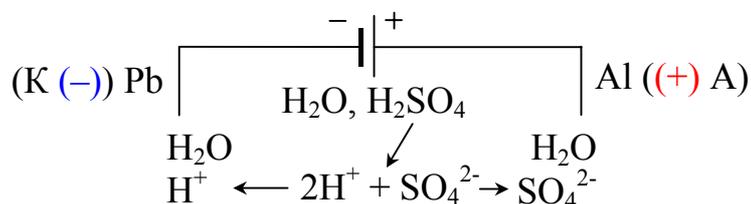
Нерастворимые фосфаты в виде мелкокристаллических сплошных слоёв прочно связаны с поверхностью металла и обладают, кроме того, высокими электроизоляционными свойствами. Широко используются как в машиностроении, так и в приборостроении.

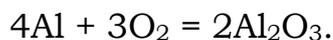
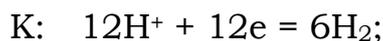
Оксидирование химическое сводится к получению оксидных пленок на металле с помощью сильных окислителей: нитритов (NaNO_2) и нитратов (NaNO_3) натрия. Химическому оксидированию подвергаются железо и стали («воронение» стали). Оксидная пленка, толщиной порядка нескольких микрометров, неустойчива к ударам и механическим воздействиям.

Анодное электрохимическое оксидирование (анодирование) широко используется для повышения коррозионной стойкости таких металлов, как Al, Ti, Nb, Ta и др. Кроме того, такие защитные пленки имеют высокие твердость, эластичность, электросопротивление (10^{14} Ом·см). Анодирование используется для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в оксидных (электролитических) электрических конденсаторах и других устройствах.

При анодировании алюминия электролитом служат растворы хромовой, серной, щавелевой или лимонной кислот, а также смеси кислот. Катодом выбирают металл, не взаимодействующий с электролитом, чаще всего свинец или сталь, анодом — защищаемое изделие из алюминия.

Схему для получения анодированного алюминия можно представить в виде





Для придания плёнке цвета в процессе анодирования в электролит добавляют пигмент или краситель. Дополнительно пленку Al_2O_3 упрочняют в 10%-ном растворе бихромата калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) при $t = 92 - 98^\circ\text{C}$, что впоследствии препятствует гидратации плёнки, следовательно, позволяет надёжно защищать металл.

Металлические защитные покрытия

При выборе металлов для создания **защитных металлических покрытий** учитывают условия эксплуатации изделия и экономические факторы. Толщина покрытий до 100 мкм. При этом следует выбирать металлы, оксидный слой на поверхности которых делает их пассивными (Al, Cr, Zn, Ni, Sn, Pb) или металлы, пассивные по своей природе (Cu, Ag, Au).

По механизму процессов, возникающих в случае нарушения целостности покрытий, металлические покрытия делятся на две группы: **анодные и катодные: анодные** — металл покрытия более активный, чем защищаемый, **катодные** — менее активный. Более надёжным является анодное, так как в случае нарушения его целостности возникает гальванический элемент, в котором анодом служит покрытие и оно корродирует, защищая изделие. В случае повреждения катодного покрытия коррозия основного металла, служащего анодом в образующемся гальваническом элементе, усиливается.

Методы нанесения металлических покрытий на изделия условно подразделяются на «горячие» или **высокотемпературные** и **электрохимические**.

К высокотемпературным методам относится **метод окунания детали** в расплав металлов покрытия. Применим для нанесения покрытий из более легкоплавких металлов на более тугоплавкие.

Метод **распыления** расплавленного металла — капли расплавленного металла направляются струей сжатого воздуха на поверхность изделия и кристаллизуются на ней, образуя прочное сцепление напыленного слоя с поверхностью изделия.

Плакирование — нанесение защитных пленок металла путем совместного проката. Применим для листовых изделий и изделий несложного профиля.

Термодиффузионный способ, при котором изделие помещают в смесь, содержащую порошок металла покрытия. При высоких темпера-

турах происходит поверхностная или объёмная диффузия металла в изделие: алитирование (Al, Zn), хромирование (Cr), силицирование (Si) и др.

Электрохимический способ, основанный на процессах электролиза (гальванопокрытия), качество покрытий зависит от состава электролита, величины pH, плотности тока и других факторов. Например, в состав электролита вводятся добавки, увеличивающие его электропроводность (H_2SO_4 , Na_2SO_4), активирующие процесс ($NaCl$), обуславливающие постоянные значения pH (буферные растворы), блескообразователи, а также добавки, улучшающие адгезию (сцепление) покрытия с поверхностью изделия.

Для получения тонкослойных покрытий из Cu и Ag на изделиях сложной конфигурации с множеством отверстий используются цианистые соединения этих металлов ($K[Cu(CN)_2]$, $K[Ag(CN)_2]$), обладающие высокой рассеивающей способностью. Процесс идет с большой поляризацией и обуславливает равномерность осаждения покрытия.

Для создания антикоррозионных покрытий, устойчивых к истиранию, а также обладающих жаропрочностью и химической устойчивостью используется электролитическое хромирование с толщиной покрытия $\delta = 0,1$ мкм. Электролит для хромирования: H_2CrO_4 и H_2SO_4 в соотношении 100:1. Анод — листовой Pb, устойчивый в растворе электролита. Катод — покрываемая подложка.

При хромировании из кислых электролитов процесс лимитирует катодная реакция, которая протекает в несколько стадий. В растворах с $pH < 7$ $Cr^{+6}(CrO_4^{2-})$ неустойчив и восстанавливается до Cr^{+3} по уравнению



Следующая стадия связана с процессами разряда ионов Cr^{3+} на катоде. На аноде идет процесс окисления O_2 из воды.

4.2.3.3. Электрохимическая защита

Электрохимическая защита подразделяется на две разновидности: протекторную и электрозащиту (катодную).

Протекторная защита — это присоединение к защищаемой конструкции вспомогательного электрода — протектора, значительно активнее защищаемого металла конструкции. Вследствие образования макрогальванического элемента протектор, служащий анодом, разрушается, а на защищаемой конструкции — катоде — идут процессы восстановления окислителя среды. Используется для защиты крупногабаритных изделий в условиях хорошо проводящей среды.

Эффективность протекторной защиты и радиус ее действия зависит от электропроводности среды и значения $\Delta\phi$ металла изделия и протектора. Например, радиус действия цинкового протектора в H_2O дистиллиро-

Этот вид защиты используется для подземных сооружений: нефтехранилищ, труб, газопроводов, нефтепроводов и т.д.

4.2.3.4. Другие способы защиты

Наряду с перечисленными способами защиты от коррозии используется возможность уменьшения скорости ее протекания путем изменения состава коррозионной среды.

Аэрация растворенного кислорода (сильнейшего активатора коррозии) из жидкой среды кипячением или пропусканием раствора через фильтры из стальной стружки.

Введение в коррозионную среду специальных веществ — **ингибиторов**, замедляющих процесс коррозии. Адсорбируясь на анодных и катодных участках, они нарушают работу гальванопар, иногда вступают с поверхностью металла во взаимодействие с образованием пассивных соединений. Обычно в качестве ингибиторов используются азотсодержащие органические соединения, альдегиды, алкалоиды и др. в количествах от 0,01 до 1%. Кислотный ингибитор — катапин, продукт конденсации парадодецилбензохлорида с пиридином, тормозит растворение стали в HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, причем с возрастанием температуры его активность увеличивается. Его добавляют к кислотам при транспортировке их в стальных емкостях.

Эффективно действие **летучих** ингибиторов, которыми пропитывают упаковочный материал, используемый при хранении и транспортировке приборов, радиоаппаратуры и др.

Часто внутрь упаковки помещают пакетики с **силикагелем**, активно поглощающим влагу из воздуха, предупреждая тем самым её конденсацию на изделиях при хранении и транспортировке при низких температурах и в условиях повышенной влажности.

В каждом отдельном случае выбор того или иного способа защиты от коррозии диктуется технической и экономической целесообразностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основная литература

1. Краткий курс физической химии / Под ред. С.Н. Кондратьева. — М. В.Ш, 1978.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия / Под ред. А.Г. Стромберга. — М.: В.Ш, 1988.
3. Угай Я.А. Неорганическая химия. — М.:В.Ш; 1989.
4. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. — М.: В.Ш, 1975, 1989.
5. Коровин Н.В. Общая химия — М.:В.Ш, 2000.
6. Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина Л.Т. Курс химии. — М.: В.Ш, 1975, 1983.
7. Фролов В.В. Химия. — М.: В.Ш, 1975, 1979, 1986.
8. Карапетьянц М.Х., Дракин С. Общая и неорганическая химия. — М.: В.Ш, 1992.

2. Дополнительная литература

1. Физическая химия. Строение вещества. Термодинамика, ч.1. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ, ч. 2. / Под ред. К.С. Краснова. — М.: В.Ш, 1995.
2. Глазов В.М. Основы физической химии. — М, ВШ. 1981
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. — Л.: Химия, 1983.

3. Перечень учебно-методических пособий

1. Лабораторный практикум по курсу «Химия» для студентов специальностей «Микроэлектроника», «Электронно-оптическое аппаратостроение» в 2-х частях, ч. 2 — БГУИР, 1998.
2. Методические указания и индивидуальные задания для самостоятельной работы студентов по курсу «Общая и физическая химия». Раздел «Фазовые равновесия. Диаграммы плавкости». — МРТИ, 1989.
3. Методическое пособие по курсу «Общая и физическая химия». Раздел «Физико-химический анализ. Диаграммы состояния бинарных систем». — МРТИ, 1992.
4. Методические указания и индивидуальные задания для практических занятий по курсу «Физическая химия». Раздел «Растворы электролитов. Электрохимические процессы и явления». — БГУИР, 1995.
5. Боднарь И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. Химия. Учебно-методическое пособие для студентов ФЗВиДО всех спец. БГУИР, в 2-х частях. Часть 1. 2004.
6. Химия. Учебно-методическое пособие для студентов ФЗВиДО всех спец. БГУИР, в 2-х частях. Часть 2. — БГУИР, 2005.