

Лекція №1

Тема: Термодинамічна теорія Гіббса-Фольмера.

Мета лекції: Познайомити студентів з принципами фазоутворення в розчинах.

План лекції

Вступ

1. Термодинаміка та кінетика фазоутворення в розчинах.
2. Термодинамічна теорія Гіббса-Фольмера.

Зміст лекції:

Вступ

Термодинамічна теорія гетерогенного зародкоутворення передбачає флуктуаційний механізм утворення нової фази. Статистична теорія утворення зародків нової фази була вперше запропонована Беккером і Дерінгом. У цій теорії розглядається спрощена стаціонарна картина, згідно з якою середня кількість зародків, що складаються з 2, 3, 4, ... N молекул, в часі не змінюється, хоча і залежить від зовнішніх умов.

Термодинаміка та кінетика фазоутворення в розчинах.

У залежності від концентрації розчини можуть бути:

- ненасиченими
- насиченими
- пересиченими

У перших домінують процеси розчинення; у других ймовірність розчинення і фазоутворення однакова; а в третіх – утворення зародків нової фази.

Абсолютне пересичення ΔC (або Δp) відповідає різниці концентрації (або p) пересиченого і насиченого розчинів (або пари)

$$\Delta C = C_{\text{пер}} - C_{\text{нас}} \quad (1.1)$$

$$\Delta p = p_{\text{пер}} - p_{\text{нас}} \quad (1.2)$$

Відносне пересичення

$$\beta = \frac{\Delta C}{C_{\text{нас}}} * 100\% \quad (1.3),$$

або
$$\gamma = \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{нас}}} \quad (1.4).$$

У стані пересичення тривалий час можуть існувати важкорозчинні речовини. Утворення частинок твердої фази здійснюється внаслідок флуктуації питомої густини розчину.

Термодинамічна теорія Гіббса-Фольмера.

Термодинамічна теорія утворення нової фази в пересичених розчинах розроблена Гіббсом-Фольмером, Утворення нової фази можливе при певній критичній концентрації пересичення. Цей стан залежить як від природи речовини, так і від наявності ядер конденсації. При гомогенній конденсації проходить самочинне утворення зародків критичного розміру.

Енергія Гіббса утворення центрів конденсації ΔG передбачає об'ємну ΔG^V і поверхневу ΔG^S складові. Величина ΔG^V відповідає зміні енергії переходу одного моля речовини із пересиченого стану розчину в конденсований стан. Зрозуміло, що цей перехід супроводжується зменшенням енергії.

Доля об'ємної складової ΔG^V при утворенні зародку визначається різницею хімічних потенціалів речовини у розчині $\Delta\mu_{p-n}$ і в об'ємі зародку $\Delta\mu_{\text{конд}}$

$$\Delta G^V = -n(\mu_{p-n} - \mu_{\text{конд}}) = -\frac{V}{V_m}(\mu_{p-n} - \mu_{\text{конд}}) \quad (1.5).$$

Тут n - кількість молів речовини в зародку; V_m - молярний об'єм речовини в сконденсованому стані; V - об'єм зародку.

Формування зародку, що містить n молів речовини вимагає енергії на утворення поверхні:

$\Delta G^S = \sigma * s$ (5), де σ – поверхневий натяг на межі розділу зародок-середовище; s – площа поверхні зародку

Загальна енергія Гіббса ΔG утворення зародку при конденсації становить

$$\Delta G = \Delta G^S + \Delta G^V = \sigma * s - \frac{V}{V_m}(\mu_{p-n} - \mu_{\text{конд}}) \quad (1.6)$$

або

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_m} (\mu_{p-n} - \mu_{\text{конд}}) \quad (1.7).$$

Поверхнева і об'ємна складові енергії Гіббса утворення зародків мають різний характер залежності від радіуса частинок (Рис. 1).

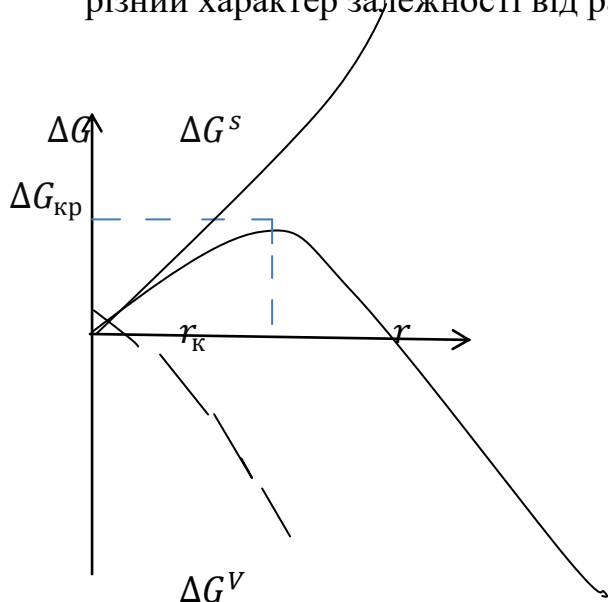


Рис.1. Залежність поверхневої та об'ємної складових енергії Гіббса від радіуса частинок

Величина ΔG^S – величина позитивна і зростає пропорційно r^2 .

Друга складова ΔG^V від'ємна і на абсолютній величині зростає пропорційно r^3 (об'єму частинок).

Розміщення максимуму відповідає критичним умовам фазоутворення. У критичній точці рівно ймовірні процеси утворення зародків і їх руйнування. У випадку утворення зародків при конденсації пересиченої пари величина $\Delta\mu$ може бути виражена через відхилення тиску вихідної пересиченої пари ($p_{кр}$) від рівноважного тиску насиченої пари (p_s)

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{p_{кр}}{p_s} \quad (1.8).$$

Дану формулу можна записати для процесу фазоутворення в пересиченому розчині

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{C_r}{C_s} \quad (1.9).$$

Критична ступінь пересичення відповідає рівноважним умовам рівняння Кельвіна (рівняння Гіббса-Фрейдліха-Оствальда)

$$RT \ln \frac{C_r}{C_s} = \frac{2\sigma n V_m}{r} \quad (1.10),$$

де C_r і C_s – розчинність речовини із малими частинками радіусом r і розчинність малих частинок при рівновазі з частинками великого радіусу.

Враховуючи рівняння Кельвіна, об'ємна складова енергії Гіббса утворення критичного зародку рівна:

$$\Delta G^V = -RT \ln \frac{G_r}{G_s} = -\frac{2\sigma n V_m}{r} \quad (1.11),$$

а рівняння повної енергії Гіббса утворення зародку критичного розміру записується у вигляді:

$$\frac{V}{V_m} = n; \quad (1.12),$$

$$V_{кр} = n V_m \quad (1.13),$$

$$G_{кр} = \Delta G_{кр}^S + \Delta G_{кр}^V = \sigma S_{кр} - n \frac{2\sigma V_m}{r_{кр}} = 4\pi r_{кр}^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r_{кр}^3 * \frac{2\sigma}{r_{кр}} = 4\pi r_{кр}^2 \left(\sigma - \frac{2}{3} \sigma r_{кр} \right) \quad (1.14).$$

Якщо n - кількість молів у зародку, тоді об'єм зародку становитиме $V_{кр} = n V_m$, а його площа поверхні - $S_{кр} = 4\pi r_{кр}^2$.

Таким чином критична енергія Гіббса утворення зародку

$$\Delta G_{кр} = \frac{1}{3} \sigma S_{кр} = \frac{1}{3} \sigma 4\pi r_{кр}^2 = \frac{4}{3} \sigma \pi r_{кр}^2 \quad (1.15).$$

Із врахуванням коефіцієнту пересичення γ рівняння (1.10) можна записати:

$$\ln \gamma_{кр} = \frac{2\sigma V_m}{r_{кр} RT} \quad (1.16),$$

Тоді

$$r_{кр} = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \gamma_{кр}} \quad (1.17).$$

Звідси вираз (1.15) трансформується до наступного рівняння

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi\sigma^3 v_m^2}{3R^2 T^2 (\ln \gamma_{\text{к}})^2} \quad (1.18).$$

Таким чином, енергія утворення зародків при гомогенній конденсації рівна 1/3 їх поверхневої енергії, а решту 2/3 енергії компенсуються енергією фазового переходу.

Швидкість утворення нової фази рівна кількості зародків, що утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу при постійній температурі і може бути записана у вигляді рівняння Арреніуса:

$$v = A_{\text{exp}} \left(- \frac{\Delta G_{\text{кр}}}{RT} \right) \quad (1.19).$$

Висновки

1. Критична ступінь пересичення відповідає рівноважним умовам рівняння Кельвіна (рівняння Гіббса-Фрейдліха-Оствальда).
2. Енергія утворення зародків при гомогенній конденсації рівна 1/3 їх поверхневої енергії, а решту 2/3 енергії компенсуються енергією фазового переходу.

Література

1. Постников В. С. Физика и химия твердого состояния. М: Металлургия, 1978. – 544 с.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М: Мир, 1979.
3. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М: Химия, 1988. – 464 с.
4. Поплавко Ю. М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка: навч. посіб. /Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов, Ю. І. Якименко. – К: НТУУ «КП», 2012. – 300 с.

Питання

1. У чому полягає термодинамічна теорія утворення нової фази в пересичених розчинах Гіббса-Фольмера?
2. Яка залежність поверхневої і об'ємної складової енергії Гіббса утворення зародків від радіуса частинок?

3. Яким рівнянням описується швидкість утворення нової фази, яка рівна кількості зародків, що утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу при постійній температурі?