

## Термодинамические основы неорганического синтеза

Лектор: доцент, к.х.н. Морозов Игорь Викторович

### План лекций

1. Термодинамические и кинетические задачи оптимизации синтеза. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем.  
Термодинамические и кинетические задачи оптимизации проведения синтеза  
Возможности термодинамического и кинетического описания химических реакций в однофазных средах (газовой, жидкой или твердой).  
Правило фаз Гиббса  
Фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Примеры (C, He, H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>).  
Математическое описание двухфазных равновесий, критическая точка, тройная точка.  
Уравнения состояния реальных газов.  
P-V – и T-V проекции однокомпонентной системы  
Изменение термодинамических параметров при фазовых переходах I и II рода.
2. P-T-х фазовые диаграммы двухкомпонентных систем. Построение проекций и сечений  
P-T-х диаграммы двухкомпонентных систем. Построение проекций и сечений.  
а) бинарная система с простой эвтектикой, б) бинарная система с соединением, которое плавится и сублимирует без разложения, в) более сложные случаи.
3. P-сечения фазовых диаграмм двухкомпонентных систем.  
Двухфазные равновесия на диаграммах: V/L, L1/L2, L/S, S1/S2. Расплавление.  
Трехфазные равновесия на диаграммах (инвариантные равновесия):  
эвтектика, эвтектоид, монотектика,  
перитектика, перитектоид, синтектика  
Примеры p-сечений фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Наличие полиморфных модификаций у одного или обоих компонентов, образование твердых растворов с неограниченной или ограниченно смешиваемостью.
4. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем. Изотермические сечения, политермические разрезы  
Свойства треугольника составов Гиббса-Розебома  
Примеры диаграмм различной сложности.  
Изотермические сечения.  
Политермические разрезы  
Построение политермических сечений диаграммы состояния конденсированной тройной системы (P=const). Случай полной нерастворимости в твердой фазе.  
Примеры
5. Применение фазовых диаграмм для оптимизации синтеза из растворов  
Методы синтеза из жидкой фазы. Классификация. Синтез из растворов.  
Кривые растворимости – линии ликвидуса на (T-x) p – сечениях фазовых диаграмм соль - H<sub>2</sub>O. Тройные водно-солевые системы. Определение состава твердой фазы методом Скрейнемакера. Использование 3-х компонентных диаграмм для выбора условий проведения кристаллизации. Изотермы растворимости в тройных водно-солевых системах: область твердых растворов. Практические приемы выращивания монокристаллов из раствора. Гидротермальный рост.
6. Применение фазовых диаграмм для оптимизации синтеза из расплавов.  
Влияние термодинамических и кинетических факторов на форму растущих кристаллов  
Особенности синтеза из расплава (раствора в расплаве).

Рост кристалла из расплава в однокомпонентной системе. Метод Бриджмена-Стокбаргера

Метод Чохральского и аналогичные методы. Факторы, влияющие на кристаллизацию. Зонная плавка. Бесконтактный нагрев Бестигельные методы. Выращивание кристаллов из растворов в расплавах. Подбор расплава-растворителя (флюса). Примеры роста кристаллов из растворов в расплаве. ИЖГ, титанат бария, FeAs – содержащие сверхпроводники. Рост дендритов и образование ячеистых структур.

## 7. Синтез из газовой фазы. Твердофазный синтез. Триангуляция.

Основные способы синтеза кристаллов и пленок через газовую фазу

Синтез в замкнутом объеме (сублимация-конденсация).

Выбор условий синтеза по термодинамическим данным Использование фазовых диаграмм. Расчет скорости процесса 1. Лимитирование переносом через пар. 2.

Лимитирование кристаллизацией. Условие реализации той или иной лимитирующей стадии.

Химический транспорт. Термодинамические основы осуществления химической транспортной реакции. Направление транспорта при ХТР. Кинетика роста кристаллов из газовой фазы при лимитировании переносом.

Особенности термодинамического описания твердофазных реакций. Критерии достижения равновесия. Стратегия поиска новых фаз в субсолидусной области двух- и трехкомпонентных систем. Триангуляция.

Кинетика и механизм твердофазных процессов синтеза. Последовательные стадии.

Методы исследования механизма твердофазных реакций. Общие кинетические особенности процессов  $S_1 + S_2 \rightarrow S_3$ .

Типичные схемы массопереноса в реакции  $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$

Твердофазные реакции типа  $AX + BY = AY + BX$ . Схема короткозамкнутых локальных элементов (по Вагнеру). Основы макрокинетики. Лимитирующая стадия.