

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический  
университет»

Кафедра полупроводниковой электроники  
и нанoeлектроники

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторных работ по дисциплине  
**«Физическая химия материалов  
и процессов электронной техники»**  
для студентов направления подготовки 11.03.04  
«Электроника и нанoeлектроника», профиля  
«Микроэлектроника и твердотельная электроника»  
очной формы обучения



Воронеж 2016

Составители: канд. физ.-мат. наук Е.П. Николаева,  
канд. техн. наук Е.П. Новокрещенова

УДК 541.1

Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине “Физическая химия материалов и процессов электронной техники” для студентов направления подготовки 11.03.04 «Электроника и нанoeлектроника», профиля «Микроэлектроника и твердотельная электроника» очной формы обучения / ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»; сост. Е.П. Николаева, Е.П. Новокрещенова. Воронеж, 2016. 61 с.

Методические указания включают основные методы расчета химических равновесий, определения степени завершенности и направления химической реакции, а также определения зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры. Приведены примеры расчета и библиографический список.

Методические указания предназначены для студентов первого курса направления подготовки 11.03.04 «Электроника и нанoeлектроника», профиля «Микроэлектроника и твердотельная электроника» очной формы обучения.

Методические указания подготовлены в электронном виде в текстовом редакторе MS Word 2003 и содержатся в файле МУ ФХ очн 2016.pdf.

Табл. 5. Библиогр.: 4 назв.

Рецензент канд. техн. наук, доц. Н.Н. Кошелева  
Ответственный за выпуск зав. кафедрой  
д-р физ.-мат. наук, проф. С.И. Рембеза

Издается по решению редакционно-издательского совета Воронежского государственного технического университета

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2016

# **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1**

## **Расчет периода кристаллических решеток**

### **1.1. Цель работы**

Цель работы: определение типа кристаллических структур, формирование понятий координационного числа, координационной сферы, атомных и ионных радиусов, расчет периода решеток, использование теории плотных упаковок для построения кристаллических структур полупроводников.

В работе используются макеты и плакаты кристаллических структур, таблицы электроотрицательностей, ионных и атомных радиусов элементов.

### **1.2. Подготовка к лабораторным занятиям**

Подготовка к лабораторной работе включает:

- изучение основных типов кристаллических структур;
- освоение расчета периода кристаллических решеток различных структур.

### **1.3. Порядок выполнения работы**

1.3.1. Получив задание, изобразить кристаллическую решетку заданного вещества, если она заранее известна.

1.3.2. Для химических соединений оценить долю ионного состояния, определить тип кристаллической решетки и изобразить ее.

1.3.3. Пользуясь таблицами атомных и ионных радиусов, рассчитать период решетки.

### **1.4. Основные типы кристаллических структур**

В теории плотнейших шаровых упаковок считают, что атомы представляют собой жесткие шары одинаковых размеров. В плоскости эти шары могут быть уложены плотно одним

способом: с координационным числом 6. Такая укладка соответствует расположению атомов в плотноупакованной плоскости (111) в ГЦК решетке и (0001) в решетке гексагональной плотной упаковки (ГПУ).

В пространстве плотноупакованная плоскость с координационным числом 6 может быть размещена по-разному. Если обозначить первый слой атомов через  $A$ , то второй слой  $B$  можно уложить в лунки от первого слоя. Следующий, третий слой атомов, может быть размещен в пространстве двояко. Если он займет такое же положение, как слой атомов  $A$ , то чередование атомных слоев будет иметь последовательность  $ABABAB\dots$  и получится ГПУ решетка. Ее координационное число равно 12 (6 атомов в плоскости и по 3 атома сверху и снизу).

Второй способ размещения атомов третьего слоя состоит в укладке атомов над незаполненными лунками первого слоя. В этом случае лишь четвертый слой атомов повторяет расположение атомов первого слоя, т.е. чередование атомных слоев имеет последовательность  $ABCABC$ , что соответствует ГЦК решетке. Ее координационное число также равно 12.

Способы размещения плотноупакованных плоскостей в пространстве наглядно демонстрируются на моделях. Модель ГЦК решетки удобно рассматривать в положении, при котором направление  $[111]$  расположено вертикально.

В плотнейших упаковках существуют два типа пустот (междоузлий): октаэдрические и тетраэдрические. Октаэдрические пустоты находятся между шестью атомами, расположенными в серединах граней ГЦК решетки, эти атомы образуют октаэдр. Октаэдрические пустоты занимают положение в центре элементарной ячейки и в серединах двенадцати ребер. На элементарную ячейку приходится  $1/1 + 12/4 = 4$  междоузлия.

Тетраэдрические пустоты в ГЦК решетке расположены между четырьмя атомами, один из которых находится в узле

решетки, а три – в центрах соединений граней, эти атомы образуют тетраэдр. Тетраэдрические пустоты находятся в направлении  $\langle 111 \rangle$  (диагонали куба) на  $1/4$  и  $3/4$  длины диагонали куба. В элементарной ячейке ГЦК решетки имеется 8 тетраэдрических пустот, соответствующих центрам восьми октантов (кубов с ребром, равным половине периода решетки).

В ГПУ решетке также имеются два типа пустот, расположенных в центрах правильных октаэдров и тетраэдров, т.е. так же, как в ГЦК решетке.

Междоузлия (пустоты) плотных упаковок могут занимать атомы того же или другого элемента, при этом образуются сложные типы кристаллических структур.

Многообразие встречающихся в природе кристаллических структур может быть описано несколькими способами:

– первый способ: элементарной ячейкой кристаллической решетки;

– второй способ: элементарной ячейкой Бравэ и базисом решетки. Базисом решетки называется минимальное число атомов (ионов) или групп атомов (ионов), связанных с узлами решетки Бравэ, транслируя которые можно построить всю кристаллическую решетку. Базис задается координатами атомов;

– третий способ: совокупностью взаимопроникающих решеток. Сложные решетки можно представить себе в виде нескольких подрешеток (решеток Бравэ), вставленных друг в друга и смещенных в каком-либо направлении на некоторое расстояние;

– четвертый способ: в терминах плотнейших упаковок. Сложные структуры могут быть описаны через заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот в плотнейших упаковках.

Выбор метода представления сложных кристаллических решеток определяется представлениями удобства и наглядности.

Одна из важнейших кристаллических решеток – решетка типа алмаза. Ее имеют Ge, Si и серое олово ( $\alpha$ -Sn). Элементарная ячейка содержит 8 атомов. Координационное число алмаза равно 4. Базис решетки алмаза состоит из двух атомов, имеющих координаты  $[[0\ 0\ 0]]$  и  $[[1/4\ 1/4\ 1/4]]$ , решетка Бравэ – ГЦК. Решетку можно представить как две ГЦК решетки (решетки Бравэ), вставленных друг в друга и сдвинутых на четверть пространственной диагонали. Решетку алмаза можно представить как ГЦК решетку, в которой 4 из 8 тетраэдрических междоузлий (в шахматном порядке – через одно) заняты атомами того же сорта.

В соответствии с типами химической связи различают металлические, ионные, ковалентные и ионно-ковалентные кристаллы, поэтому кристаллические решетки могут состоять либо из атомов, либо из ионов. При подсчете числа частиц, приходящихся на элементарную ячейку сложных кристаллических решеток, пользуются термином «число структурных единиц», под которым понимают суммарное число разнородных частиц. В ионных кристаллах это суммарное число катионов и анионов, в ковалентных и ионно-ковалентных кристаллах – суммарное число катионных и анионных элементов. В полупроводниковых соединениях типа  $A^3B^5$ ,  $A^2B^6$  и  $A^1B^7$  принято считать А – катионным элементом, а В – анионным элементом.

Расположение атомов в кристаллической решетке сфалерита (кубической модификации цинковой обманки ZnS) подобно расположению атомов в структуре алмаза, но одна ГЦК решетка образована атомами цинка (катионный элемент), а вторая – атомами серы (анионный элемент). Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, равно 8. Координационное число как для катионного, так и для анионного элементов равно 4. Кристаллическую решетку сфалерита удобно описывать третьим и четвертым способами.

Гексагональной модификацией ZnS является кристаллическая решетка вюрцита, которая может быть легко описана третьим способом как две ГПУ решетки, одна из атомов Zn, другая из атомов S, вставленные друг в друга таким образом, чтобы нулевая точка второй решетки центрировала тетраэдр атомов первой решетки. Строение первой координационной сферы в вюрците и сфалерите одинаково. Решетку сфалерита так же, как и вюрцита, можно построить из двух решеток плотных упаковок – ГЦК, вставленных друг в друга таким образом, чтобы нулевая точка второй решетки центрировала тетраэдр атомов первой. Координационное число в вюрците для катионного и анионного элементов равно 4.

Решетка типа сфалерита характерна для многих полупроводниковых соединений типа  $A^3B^5$  и некоторых соединений типа  $A^2B^6$ , а вюрцита – для соединений типа  $A^2B^6$ . Некоторые из соединений типа  $A^2B^6$ , SiC могут существовать в двух кристаллических модификациях, в этом случае сфалерит является низкотемпературной модификацией, а вюрцит – высокотемпературной.

Кристаллическая решетка каменной (поваренной) соли NaCl: элементарная ячейка содержит 4 иона натрия (катиона) и 4 иона хлора (аниона), т.е. содержит 8 структурных единиц, координационное число равно 6 как для катиона, так и для аниона. Решетку NaCl можно представить как ГЦК решетку Бравэ с базисом из двух разноименных ионов с координатами  $[[0\ 0\ 0]]$  и  $[[1/2\ 0\ 0]]$ . Решетку NaCl можно представить как две ГЦК решетки, одна из ионов Na, другая – из ионов Cl, вставленные друг в друга и сдвинутые на половину ребра куба (или сдвинутые на половину пространственной диагонали куба). Решетку NaCl можно представить как ГЦК решетку из ионов Na, все октаэдрические междуузлия которой заполнены ионами хлора (и наоборот). Решетку типа NaCl имеют многие ионные кристаллы, некоторые окислы (MgO, MnO и др.), полупроводниковые соединения типа  $A^4B^6$  (PbS, PbSe, PbTe).

Кристаллическая решетка хлористого цезия CsCl может быть представлена как ОЦК решетка, составленная из разноименных ионов: ионы Cs – в вершинах куба, а ион Cl – в центре (или наоборот). Эту же решетку можно представить как две простые кубические решетки, одна из ионов Cs, другая – из ионов Cl, вставленные друг в друга и смещенные на половину пространственной диагонали. Решетка CsCl легко представляется как простая кубическая решетка (Бравэ) с базисом из двух разноименных ионов с координатами  $[[0\ 0\ 0]]$  и  $[[1/2\ 1/2\ 1/2]]$ . Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, равно 2. Координационное число для катионов и анионов равно 8. Решетка CsCl характерна для многих галогенидов (цезия, аммония, рубидия) и других соединений.

Кристаллическая решетка флюорита CaF<sub>2</sub> удобно описывается в терминах плотнейших упаковок: в ГЦК решетке, образованной ионами кальция, заполнены все восемь тетраэдрических междоузлий ионами фтора. Решетка флюорита может быть представлена как ГЦК решетка с базисом из трех атомов: кальция с координатами  $[[0\ 0\ 0]]$  и фтора с координатами  $[[1/4\ 1/4\ 1/4]]$  и  $[[3/4\ 3/4\ 3/4]]$  (или  $[[3/4\ 1/4\ 1/4]]$ ). Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку, равно 12. Координационное число для ионов кальция 8, для ионов фтора 4. Структуру типа флюорита имеют соединения BaF<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Si, Ma<sub>2</sub>Ge и др.

Кристаллическая решетка перовскита CaTiO<sub>3</sub> (метатитаната кальция) состоит из атомов трех сортов. Атомы кальция и титана образуют две простые кубические подрешетки, сдвинутые относительно друг друга на половину пространственной диагонали. Атомы кальция и кислорода образуют ГЦК решетку. Таким образом, каждый атом титана окружен шестью атомами кислорода, а каждый атом кальция – двенадцатью атомами кислорода. Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку перовскита, равно 5. В

структуру перовскита кристаллизуются сегнетоэлектрики, например,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  и антисегнетоэлектрики –  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{PbHfO}_3$ .

Кристаллическая решетка куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$  может быть представлена как ОЦК решетка из атомов кислорода, в которой 4 атома меди размещены в центрах четырех из восьми октантов (через один – в шахматном порядке), так что каждый атом меди располагается посередине между двумя атомами кислорода в вершине и центре куба. Таким образом, каждый атом кислорода окружен 4 атомами меди, а каждый атом меди – двумя атомами кислорода. Число структурных единиц, приходящихся на элементарную ячейку куприта, равно 6. Структуру куприта имеют соединения  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  и др.

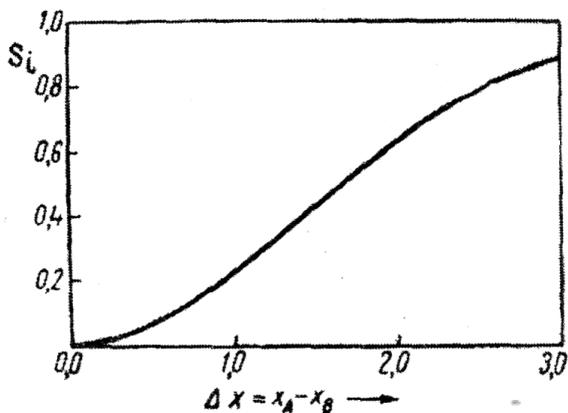
### 1.5. Расчет периода решеток кристаллических структур

Период решетки кристаллических структур может быть рассчитан через значения атомных или ионных радиусов элементов, составляющих кристалл. Если известен тип кристаллической решетки, то следует найти кратчайшее расстояние между атомами (или ионами) в элементарной ячейке и представить его как сумму двух радиусов (атомных или ионных) соответствующих элементов, т.е. считают, что по кратчайшему расстоянию атомы (ионы) касаются друг друга.

Выбор атомных или ионных радиусов для расчета периода решетки зависит от доли ионного состояния в рассматриваемом химическом соединении. Если решается задача для кристалла, состоящего из одинаковых атомов, например, для кристаллов металлов, элементарных полупроводников, то пользуются значениями атомных (ковалентных или металлических) радиусов, причем в этом случае кратчайшее межатомное расстояние равно сумме двух атомных радиусов.

Долю ионного состояния в химическом соединении можно определить по кривой Полинга через разность электроотрицательностей элементов, входящих в соединение, как

показано на рисунке. Далее выбирается модель атомной или ионной решетки: если доля ионного состояния составляет несколько десятков процентов (более 20 %), то можно считать, что кристалл состоит из ионов, если доля ионного состояния составляет единицы процентов (до 10 %), то кристалл состоит из атомов.



Кривая Полинга

Для большинства ионных решеток структура зависит от соотношения ионных радиусов. Кулоновское взаимодействие между ионами является ненаправленным и ненасыщенным. Ненасыщенность проявляется в том, что каждый ион стремится приблизить к себе как можно больше противоположно заряженных ионов, т.е. образовать структуру с возможно более высоким координационным числом. Поэтому координационное число растет с увеличением размера катиона. Пределы изменения отношения радиуса катиона к радиусу аниона  $k = r_k/r_a$ , рассчитанные Магнусом и Гольдшмидтом для структур с различными координационными числами приведены в таблице.

## Связь отношения ионных радиусов с координационными числами ионных решеток

Координационное число	Конфигурация ионов	Отношение радиусов $k = r_{\kappa}/r_a$
3	Треугольник $AX_3$	$0,153 \leq k \leq 0,225$
4	Тетраэдр $AX_4$	$0,225 \leq k \leq 0,414$
6	Октаэдр $AX_6$	$0,414 \leq k \leq 0,732$
8	Куб $AX_8$	$0,732 \leq k \leq 1,0$
12	Плотная кубическая или гексагональная	1,0

Следует отметить, что значения ионных радиусов зависят от заряда иона.

Используя данные таблицы, из соотношения  $r_{\kappa}/r_a$  можно определить координационное число и тип кристаллической решетки ионного кристалла. Расчет периода решетки сводится к его определению через межионное (кратчайшее) расстояние, равное сумме  $(r_{\kappa} + r_a)$ .

Для атомных решеток (структур полупроводников) определяется тип кристаллической решетки, межатомное (кратчайшее) расстояние определяется как сумма атомных радиусов элементов, через него рассчитывается период решетки. Атомные и ионные радиусы зависят от координационного числа, которое указывается как индекс, например,  $r_4, r_6, r_8, r_{12}$ . Если принять  $r_{12}$  за единицу, то при переходе к меньшим координационным числам значения радиусов уменьшаются следующим образом: атомные:  $r_{12} = 1; r_8 = 0,97; r_6 = 0,94; r_4 = 0,9$ ; ионные:  $r_{12} = 1; r_8 = 0,92; r_6 = 0,88; r_4 = 0,82$ .

### 1.6. Задачи

1. Определить конфигурацию первой координационной сферы Ge, Si, PbS (решетка типа NaCl), InP, GaSb и найти ее радиус по значениям периода решетки: Ge – 0,565 нм; Si – 0,542 нм; PbS – 0,594 нм; InP – 0,587 нм; GaSb – 0,610 нм.

2. Рассчитать период решетки Al (ГЦК решетка), W (ОЦК решетка), серого олова  $\alpha$ -Sn (решетка типа алмаза), Cu (ГЦК решетка), Mo (ОЦК решетка) по значениям атомных радиусов.

3. Определить долю ионного состояния, координационное число, тип кристаллической решетки и ее период, используя таблицы ионных и атомных радиусов элементов, следующих химических соединений (кристаллическая решетка которых относится к кубической сингонии): NaI, GaAs, CsI, CuBr, LiF, KI, ZnTe, InSb, CsCl.

### Пример решения задачи

а) решетка NaI.

Оценим долю ионного состояния  $S_i$  через электроотрицательности элементов  $x_{Na} = 0,9$ ;  $x_I = 2,4$ ;  $\Delta x = 1,5$ . Из кривой Полинга  $S_i > 40\%$ , т.е. кристалл ионный.

Определяем радиусы  $r_k, r_a$ :  $r_{Na^+} = 0,098$  нм,  $r_{I^-} = 0,22$  нм.  $k = r_k/r_a = 0,098/0,22 = 0,45$ . Из таблицы определяем координационное число, равное 6. Такое координационное число соответствует простой кубической решетке и решетке типа NaCl. Так как кристалл ионный, выбираем второй тип. Межионное расстояние  $R = r_{Na^+} + r_{I^-} = 0,318$  нм. В решетке типа NaCl кратчайшее межионное расстояние составляет половину ребра куба, поэтому период решетки  $a = 2R = 0,636$  нм (табличное значение  $a = 0,646$  нм).

б) решетка GaAs

Сравним электроотрицательности  $x_{Ga} = 1,6$ ;  $x_{As} = 2,0$ ;  $\Delta x = 0,4$ . Доля ионного состояния  $S_i = 5\%$ . Связи ковалентные. Выбираем модель атомной решетки. GaAs – полупроводник из группы  $A^3B^5$ , кристаллизуется в решетку типа сфалерита. Из таблиц атомных радиусов определяем радиусы для тетраэдрической конфигурации (координационное число рав-

но 4):  $r_{Ga} = 0,126$  нм;  $r_{As} = 0,118$  нм. Межатомное состояние  $R = r_{Ga} + r_{As} = 0,244$  нм.

В решетке сфалерита кратчайшее межатомное расстояние  $R$  равно четверти пространственной диагонали куба:  $R = a\sqrt{3}/4$ , где  $a$  – период решетки. Отсюда,  $a = 0,57$  нм (табличное значение  $a = 0,5653$  нм).

### 1.7. Отчет о работе

Отчет о работе должен содержать:

- значения электроотрицательностей элементов данного химического соединения, расчет доли ионного состояния, выбор модели атомной или ионной решетки;

- значения атомных или ионных радиусов, необходимых для решения задачи, выбор типа кристаллической решетки;

- рисунок элементарной ячейки соответствующей кристаллической структуры;

- расчет периода решетки.

Оформление отчета должно соответствовать требованиям стандарта предприятия СТП 006.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2**

### **Расчет энергетической прочности кристаллических структур**

#### **2.1. Цель работы**

Цель работы: определение энергетической прочности ионных решеток по уравнению Борна, через круговой процесс Борна – Габера, по уравнению Капустинского; определение энергетической прочности атомных решеток через энергию атомизации.

В работе используются таблицы электроотрицательностей, потенциалов ионизации, сродства к электрону элементов, энтальпии образования кристаллов из простых веществ, энергии сублимации, энергии диссоциации молекул, ионных и атомных радиусов элементов.

#### **2.2. Подготовка к лабораторным занятиям**

Подготовка к лабораторной работе включает изучение методик расчета энергетической прочности атомных и ионных решеток.

#### **2.3. Порядок выполнения работы**

2.3.1. Выбрать модель кристаллической решетки (атомной или ионной), определив долю ионного состояния соединения.

2.3.2. Для ионных решеток энергетическая прочность может быть оценена по уравнению Борна, для чего необходимо определить тип структуры кристалла и найти соответствующее значение постоянной Маделунга; если структуру кристалла невозможно определить, можно воспользоваться уравнением Капустинского; если известны термодинамические

постоянные, то энергетическую прочность можно оценить из кругового процесса Борна – Габера.

2.3.3. Для атомной решетки энергетическую прочность рассчитать через энергию атомизации.

## 2.4. Расчет энергетической прочности ионных кристаллов

Если известны структура кристалла и межионное расстояние  $R$  ( $R = r_k + r_a$ , где  $r_k$  и  $r_a$  – ионные радиусы катиона и аниона), то энергию ионного кристалла  $U$  можно вычислить по уравнению Борна (в системе СИ):

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{N_A e^2 Z_k Z_a A}{R} \cdot \frac{n-1}{n}, \quad (2.1)$$

где  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $1/(4\pi\epsilon_0) = 9 \cdot 10^9$  м/Ф;  $N_A$  – число Авогадро;  $e$  – заряд электрона;  $Z_k$  и  $Z_a$  – заряды ионов;  $A$  – постоянная Маделунга, зависящая от структуры кристалла;  $n$  – показатель степени в потенциале сил отталкивания ( $E_{от} = b/r^n$ , где  $b$  – константа,  $r$  – расстояние между ионами).

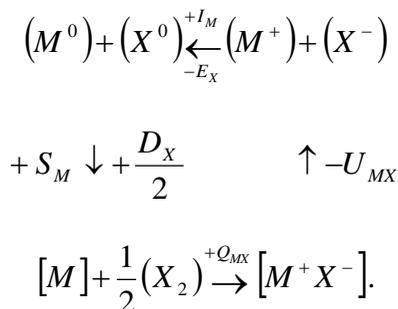
Для галогенидов лития  $n = 6$ , для галогенидов серебра  $n = 13$ , для LiF  $n = 4$ . Для не очень малых ионов щелочных металлов (NaCl, KCl)  $n = 9$ .

Если структура кристалла неизвестна, то энергию решетки можно определить по эмпирическому уравнению Капустинского

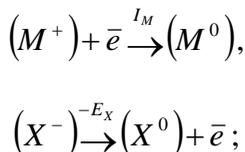
$$U = 1070,9 \frac{m Z_k Z_a}{r_k + r_a} \left[ \frac{\kappa \text{Дж}}{\text{моль}} \right], \quad (2.2)$$

где  $m$  – число ионов в химической формуле кристалла;  $Z_k$  и  $Z_a$  – заряды ионов;  $r_k$  и  $r_a$  – ионные радиусы по Гольдшмидту в ангстремах.

Еще один способ определения энергетической прочности ионного кристалла – использование для расчета кругового процесса Борна – Габера. Запишем цикл Борна – Габера для ионного кристалла  $MX$ , где  $M$  – атом металла,  $X$  – атом галогена. В квадратных скобках обозначены вещества в кристаллическом состоянии, в круглых скобках – вещества в газообразном состоянии. Рядом со стрелками, показывающими переход из одного состояния в другое, записаны энергетические изменения: энергия, выделяемая системой, считается со знаком (+).



Для того чтобы кристалл  $[M^+ X^-]$  разложить на ионы  $(M^+)$  и  $(X^-)$ , требуется затратить энергию решетки  $U_{MX}$ ; при превращении ионов в нейтральные атомы выделяется энергия ионизации катиона  $I_M$ , энергия  $E_X$ , равная средству галогена к электрону, затрачивается:



при конденсации атомов металла освобождается энергия сублимации  $S_M$ , а при образовании молекулы  $(X_2)$  из двух атомов галогена – выделяется энергия диссоциации молекулы на ато-

мы  $D_X$ . (Круговой процесс записывается для одного атома галогена в соответствии с химической формулой кристалла.) Наконец, из кристалла металла  $[M]$  и газообразного галогена ( $X_2$ ) снова возникает исходный кристалл  $[M^+X^-]$  с освобождением теплоты образования кристалла из простых веществ  $Q_{MX}$ . Так как в круговом процессе нет потерь энергии, составим баланс энергии:

$$-U_{MX} + I_M - E_X + S_M + \frac{D_X}{2} + Q_{MX} = 0,$$

откуда

$$U_{MX} = Q_{MX} + \frac{D_X}{2} + S_M - E_X + I_M.$$

Все величины, стоящие в правой части равенства, могут быть определены экспериментально (из таблиц физико-химических величин). Энергия образования кристалла из простых веществ  $Q_{MX}$  с точностью до знака совпадает с энтальпией  $\Delta H_{298}^0$ :  $Q_{MX} = -\Delta H_{298}^0$ .

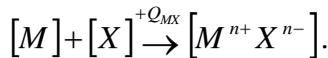
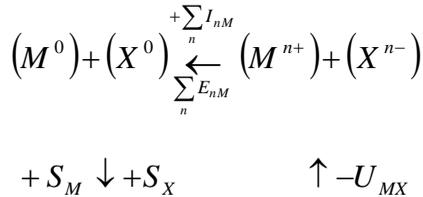
Для всех энергетических величин расчет ведется на 1 моль вещества, поэтому энергию сродства к электрону и энергию ионизации из электроновольт переводят в джоули на моль.  $1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ . Умножив на число Авогадро  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ , получим 96,48 кДж/моль.

Если заряд аниона отличен от единицы, то вместо  $E_X$  надо записать энергию присоединения  $n$  электронов  $\sum_n E_{nX}$ , при этом знак перед  $\sum_n E_{nX}$  изменится на противоположный, так как энергия выделяется лишь при присоединении одного электрона, а при присоединении двух и более электронов энергия затрачивается. Например, для кислорода  $E_1 = 1,46 \text{ эВ}$  (сродство к электрону);  $\sum(E_1 + E_2) = -6,7 \text{ эВ}$ . Если заряд ка-

тиона отличен от единицы, то вместо  $I_M$  нужно взять сумму энергий ионизации  $\sum_n E_{nX}$ .

Круговой процесс записывается для всех ионов, которые входят в химическую формулу кристалла, например, для кристалла  $[M^{2+} X_2^{1-}]$  в круговом процессе будут участвовать один атом металла и два атома галогена.

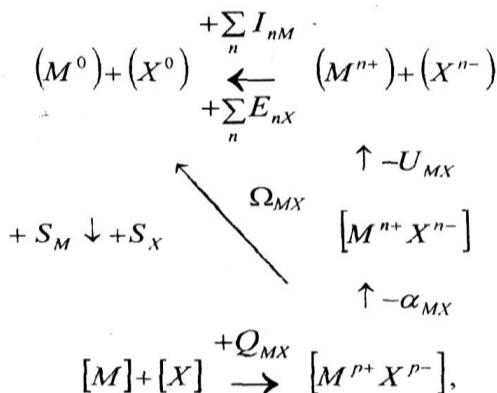
Если второй компонент не образует молекулы, а находится в твердом состоянии, например, сера, то вместо  $D_X$  следует брать  $S_X$ :



$$U_{MX} = Q_{MX} + S_M + S_X + \sum_n I_{nM} + \sum_n E_{nX}.$$

## 2.5. Расчет энергетической прочности атомных решеток

Энергетическую прочность кристаллических решеток с неионным характером связи можно оценить через энергию атомизации  $\Omega$  – энергию удаления в бесконечность (сублимации) атомов кристаллической решетки химического соединения или простого вещества с образованием одноатомного пара в основном состоянии, взятую с обратным знаком. Энергия атомизации может быть определена из кругового процесса:



где  $\alpha_{MX}$  – энергия перехода из идеального ионного состояния с целочисленными зарядами ( $n$  – целое число) на ионах к реальному, например, ковалентному с небольшими дробными зарядами  $p^+$  и  $p^-$ .

$$\Omega_{MX} = Q_{MX} + S_M + S_X$$

или

$$\Omega_{MX} = Q_{MX} + S_M + \frac{D_X}{2},$$

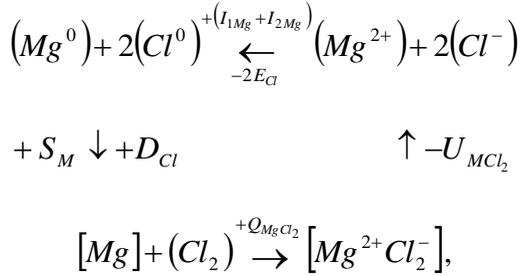
если второе вещество образует молекулу.

## 2.6. Задачи

2.6.1. Рассчитать энергию ионного кристалла хлорида магния по термодинамическому циклу и по уравнению Капустинского. Сравнить полученную величину со справочной.

### Пример решения задачи

Запишем круговой процесс Борна – Габера в соответствии с химической формулой кристалла  $MgCl_2$ :



откуда

$$U_{MgCl_2} = Q_{MgCl_2} + S_{Mg} + D_{Cl} - 2E_{Cl} + (I_{1Mg} + I_{2Mg}),$$

где  $Q_{MgCl_2} = -\Delta H_{298}^0$ ;  $I_{1Mg}$  – энергия первого потенциала ионизации Mg;  $I_{2Mg}$  – энергия второго потенциала ионизации Mg.

Определяем по таблицам физико-химических величин:

$$\Delta H_{298}^0 = -642 \text{ кДж/моль};$$

$$S_{Mg} = 150,5 \text{ кДж/моль};$$

$$D_{Cl} = 243 \text{ кДж/моль};$$

$$I_{1Mg} = 7,64 \text{ эВ};$$

$$I_{2Mg} = 15,03 \text{ эВ};$$

$$\sum I_{Mg} = 22,67 \text{ эВ}; \text{ в перерасчете на 1 моль}$$

$$\sum I_{Mg} = 2195 \text{ кДж/моль};$$

$$E_{Cl} = 3,82 \text{ эВ}; \text{ в перерасчете на 1 моль}$$

$$E_{Cl} = 370 \text{ кДж/моль}.$$

$$U_{MgCl_2} = 642 + 150,5 + 243 - 740 + 2195 = 2490,5 \text{ (кДж/моль)}.$$

Рассчитаем энергию по уравнению Капустинского (2.2), учитывая, что число ионов в химической формуле кристалла  $m = 3$ ; заряды ионов  $Z_{\kappa} = 2$  и  $Z_a = 1$ ; радиусы ионов  $r_{\kappa} = 0,78 \cdot 10^{-10}$  м и  $r_a = 1,81 \cdot 10^{-10}$  м:

$$U = 1070,9 \frac{3 \cdot 2 \cdot 1}{0,78 + 1,81} = 2470 \left[ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right].$$

Справочное значение энергии кристаллической решетки  $\text{MgCl}_2$  2493 кДж/моль.

2.6.2. Рассчитать энергетическую прочность кристаллической решетки NaI.

### Пример решения задачи

Для выбора модели кристаллической решетки – атомной или ионной – определим долю ионного состояния (см. решение задачи 3, а в разделе 1.6), так как доля ионного состояния больше 40 %, то энергию можно рассчитать тремя способами: используя уравнение Борна (2.1), круговой процесс Борна – Гарерса и уравнение Капустинского (2.2).

По уравнению Капустинского (2.2):

$$U = 1070,9 \frac{2 \cdot 1 \cdot 1}{0,98 + 2,2} = 669 \left[ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right],$$

где  $m = 2$ ;  $Z_k = 1$  и  $Z_a = 1$ ;  $r_k = 0,98 \cdot 10^{-10}$  м и  $r_a = 2,2 \cdot 10^{-10}$  м.

Для расчета по уравнению Борна (2.1) необходимо определить структуру кристалла по отношению ионных радиусов (см. решение задачи 3 в разделе 1.6). Структуре с координационным числом 6 соответствует решетка типа NaCl. Постоянная Маделунга для структуры типа NaCl  $A = 1,75$ . Коэффициент, характеризующий показатель степени в потенциале сил отталкивания,  $n = 9$ ;  $R = r_k + r_a = 3,18 \cdot 10^{-10}$  м.

$$U = 9 \cdot 10^9 \frac{6,02 \cdot 10^{23} (1,6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1,75}{3,18 \cdot 10^{-10}} \cdot \frac{9-1}{9} = 678 \left[ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right].$$

Определим энергию через круговой процесс Борна – Гарера:

$$Q_{\text{NaI}} = 288 \text{ кДж/моль};$$

$S_{\text{Na}} = 109$  кДж/моль;  
 $D_1 = 218$  кДж/моль;  
 $I_{\text{Na}} = 5,14$  эВ; в пересчете на 1 моль  $I_{\text{Na}} = 494$  кДж/моль;  
 $E_1 = 3,29$  эВ; в пересчете на 1 моль  $E_{\text{Cl}} = 305$  кДж/моль.

$$U_{\text{NaI}} = Q_{\text{NaI}} + \frac{D_1}{2} + I_{\text{Na}} - E_1 =$$

$$= 288 + 109 + 109 + 494 - 305 = 695 \text{ (кДж/моль)}.$$

2.6.3. Определить энергетическую прочность кристаллической решетки GaAs.

### Пример решения задачи

Для выбора модели кристаллической решетки определим долю ионного состояния (см. решение задачи 3, б в разделе 1.6), так как доля ионного состояния менее 10 %, то кристалл состоит из атомов, а не из ионов. Поэтому определяем энергию атомизации:

$S_{\text{Ga}} = 276,1$  кДж/моль;  
 $S_{\text{As}} = 253,5$  кДж/моль;  
 $Q_{\text{GaAs}} = 80,3$  кДж/моль.

$$\Omega_{MX} = Q_{MX} + S_M + S_X =$$

$$= 276,1 + 253,5 + 80,3 = 610 \text{ (кДж/моль)}.$$

Покажем, что уравнение Капустинского (2,2) для расчета энергии в данном случае неприменимо. Если считать  $\text{Ga}^{3+}\text{As}^{3-}$  ионным кристаллом, то заряды ионов  $Z_{\text{Ga}} = 3$  и  $Z_{\text{As}} = 3$ ; ионные радиусы  $r_{\text{Ga}} = 0,62 \cdot 10^{-10}$  м и  $r_{\text{As}} = 2,22 \cdot 10^{-10}$  м

$$U = 1070,9 \frac{2 \cdot 3 \cdot 3}{0,62 + 2,22} \cong 6788 \left[ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right].$$

Полученная величина более, чем на порядок превышает результат, определенный через круговой процесс. Это свидетельствует о том, что в кристалле GaAs преобладает ковалентная составляющая связи, а ионы  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{As}^{3-}$  не могут образовываться.

## 2.7. Отчет о работе

Отчет о работе должен содержать:

- значения электроотрицательности элементов данного химического соединения, расчет доли ионного состояния, обоснование выбора модели кристаллической решетки;
- круговой процесс, соответствующий химической формуле соединения;
- расчетную формулу для определения энергетической прочности;
- результаты расчета с указанием размерности.

Оформление отчета должно соответствовать требованиям стандарта предприятия СТП 006.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

### Энтропия. Энтропийный критерий самопроизвольного процесса и равновесия

#### 3.1. Теоретические сведения

Энтропия – функция состояния системы, изменение которой равно приведенной теплоте, сообщенной системе обратимым процессом.

$$dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T}. \quad (3.1)$$

Для обратимых процессов  $\delta Q_{обр} = 0$ ,  $dS = 0$  и  $\Delta S = 0$ . При конечном изменении состояния системы

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{обр}}{T}. \quad (3.2)$$

Если процесс изотермический, то

$$\Delta S = \frac{Q_{обр}}{T}, \quad T_{dS} = Q_{обр} \quad (3.3)$$

В любых круговых процессах

$$\oint dS = 0, \quad \oint \frac{\delta Q_{обр}}{T} = 0. \quad (3.4)$$

Для необратимого процесса

$$\delta Q_{необр} < \delta Q_{обр}, \quad (3.5)$$

следовательно,

$$dS > \frac{\delta Q_{необр}}{T}, \quad \Delta S > \frac{Q_{необр}}{T}. \quad (3.6)$$

Таким образом, второй закон термодинамики для обратимых и необратимых процессов

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (3.7)$$

Для изолированных систем  $\delta Q = 0$ , следовательно,  $dS \geq 0$  и  $\Delta S \geq 0$ .

### Изменение энтропии в разных процессах

- 1) При нагревании вещества при  $P = \text{const}$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}, \quad (3.8)$$

где  $n$  – число молей.

- 2) При нагревании вещества при  $V = \text{const}$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T}. \quad (3.9)$$

- 3) При изотермическом процессе

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обп}}}{T}, \quad \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}}, \quad (3.10)$$

где  $\Delta H_{\text{ф.н.}}$ ,  $T_{\text{ф.н.}}$  – теплота и абсолютная температура фазового перехода.

- 4) Для различных процессов с идеальным газом

$$\delta Q_{\text{обп}} = C_v dT + \frac{RT}{V} dV, \quad (3.11)$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.12)$$

Если  $C_V = \text{const}$ ,

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.13)$$

Если  $T = \text{const}$ ,

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (3.14)$$

Если  $V = \text{const}$ ,

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nC_p \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (3.15)$$

Если  $P = \text{const}$ ,

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.16)$$

### 3.2. Изменение энтропии – критерий самопроизвольного процесса и равновесия

Для изолированной системы второй закон термодинамики определяется

$$dS \geq 0, \quad \Delta S \geq 0, \quad (3.17)$$

где знак равенства соответствует обратимым процессам, знак неравенства – необратимым (самопроизвольным процессам). Т. о. изменение энтропии есть критерий возможности и направления самопроизвольных процессов. Чтобы вычислить изменение энтропии при необратимом процессе мысленно

провести этот процесс обратимо с тем же начальным и конечным состоянием системы

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (\Delta S)_{обр} = (\Delta S)_{необр}. \quad (3.18)$$

Для расчета изменения энтропии как критерия направления процесса необходимо общее изменение энтропии сложной изолированной системы  $\Delta S_{сист}$ .

1) Общее изменение энтропии  $\Delta S_{сист}$  изолированной системы складывается из двух величин: изменения энтропии в результате происходящих процессов (нагревание, плавление, испарение и т.д.)  $\sum \Delta S_{np}$  и изменения энтропии окружающей среды, т.е. теплового источника и приемника теплоты  $\Delta S_{cp}$

Таким образом

$$\Delta S_{сист} = \Delta S_{np} + \Delta S_{cp}. \quad (3.19)$$

2) При обратимых процессах

$$\Delta S_{np} = \Delta S_{cp}, \quad \Delta S_{сист} = 0. \quad (3.20)$$

3) При необратимых (самопроизвольных) процессах

$$\Delta S_{np} > \Delta S_{cp}, \quad \Delta S_{сист} > 0. \quad (3.21)$$

Судить о направлении процесса по величине  $\Delta S_{np}$  невозможно. О направлении процесса можно судить только по величине  $\Delta S_{сист}$ , определяемой по уравнению (3.19).

### 3.3. Задание

3.3.1. Рассчитать изменение энтропии вещества при нагревании от  $T_1$  до  $T_2$ .

3.3.2. Рассчитать изменение энтропии вещества  $\Delta S$  в интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  при наличии фазовых переходов.

3.3.3. Определить, пойдет ли самопроизвольный процесс кристаллизации вещества при  $T_1, T_2 \dots T_n < T_{пл}$  на основании изменения энтропии. Процесс необратим, и для расчета  $\Delta S_{сист}$  необходимо заменить данный обратимый процесс совокупностью обратимых стадий.

### Примеры расчета

Общее выражение для расчета изменения энтропии при  $P = \text{const}$  с температурами плавления и кипения  $T_{пл}$  и  $T_{кип}$  можно записать в виде:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{пл}} \frac{C_{p(тв)}^0}{T} dT + \Delta S_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(ж)}^0}{T} dT + \Delta S_{кип} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_{p(газ)}^0}{T} dT \quad (3.22)$$

где  $C_{p(тв)}$ ,  $C_{p(ж)}$ ,  $C_{p(газ)}$  - теплоемкости твердого, жидкого, газообразного состояния вещества;  $\Delta H_{пл}$  и  $\Delta H_{кип}$  - теплота плавления и кипения при нормальном давлении;

$$\Delta S_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} \quad \text{и} \quad \Delta S_{кип} = \frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} \quad (3.23)$$

$\Delta S$  - изменение энтропии при фазовом переходе плавления и кипения.

**Задача 1.** Найти изменение энтропии 1 моля  $H_2O$  (ж) при нагревании от  $0^\circ C$  до  $100^\circ C$ , если  $C_{p(ж)}^0 = 75,44$  Дж/моль.

**Решение.**

$$\Delta S = \int_{273}^{373} \frac{C_p^0}{T} dT = C_p^0 \ln \frac{T_2}{T_1} = 75,44 \ln \frac{373}{273} = 23,3 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{K)]}$$

Нужно обратить внимание на то, что в расчетную формулу подставляют температуру в градусах Кельвина.

**Задача 2.** Найти изменение энтропии при превращении 1 моля льда при 0 °С в пар при 100 °С.

**Решение.** По справочнику находим теплоту плавления и кипения -  $\Delta H_{пл}^0 = 6025$  Дж/моль и  $\Delta H_{кип}^0 = 40590$  Дж/моль, теплоемкость жидкого состояния —  $C_{p(ж)}^0 = 75,44$  Дж/(моль · К).

Очевидно, что при данных условиях нужно учесть два фазовых перехода - изменение энтропии при плавлении и кипении.

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{пл} + \Delta S_{нагр} + \Delta S_{кип} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_0^{373} \frac{C_{p(ж)}^0}{T} dT + \frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} = \\ &= \frac{6025}{273} + \int_{273}^{373} \frac{75,44}{T} dT + \frac{40590}{373} = 22,07 + 75,44 \ln \frac{373}{273} + 108,8 = \\ &= 22,07 + 23,53 + 108,8 = 154,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \end{aligned}$$

**Задача 3.** Найти изменение энтропии 1 моля  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  при нормальном давлении в интервале температур 298 – 1800 К.

**Решение.** По справочнику находим:  $T_{пл} = 1360$  К,  $\Delta H_{пл} = 52390$  Дж/моль,  $C_{p(ж)}^0 = 179,1$  Дж/(моль · К), т.е. в заданном интервале температур нужно учесть фазовый переход плавления.

$$C_{p(мс)}^0 = a + bT + \frac{c'}{T} = 130,3 + 40,17 \cdot 10^{-3} T - \frac{27,03}{T^2} \text{ [Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$$

С учетом наличия фазового перехода плавления

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \int_{298}^{T_{нл}} C_p^0(T) \frac{dT}{T} + \Delta S_{нл} + \int_{T_{нл}}^{1800} C_{p(\text{жс})}^0 \frac{dT}{T} = \\
&= \int_{298}^{1360} \left( a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{нл}}{T_{нл}} + \int_{1360}^{1800} C_{p(\text{жс})}^0 \frac{dT}{T} = \\
&= \left( a \ln T + bT - \frac{1}{2} \frac{c'}{T^2} \right) \Big|_{298}^{1360} + \frac{\Delta H_{нл}}{T_{нл}} + C_{p(\text{жс})}^0 \ln T \Big|_{1360}^{1800} = \\
&= \left( 130,3 \ln T + 40,17 \cdot 10^{-3} T - \frac{27,02}{T^2} \right) \Big|_{298}^{1360} + 179,1 \ln T \Big|_{1360}^{1800} = \\
&= 130,3 \ln \frac{1360}{298} + 40,17 \cdot 10^{-3} (1360 - 298) + \\
&+ \frac{27,03 \cdot 10^{-5}}{2} \frac{(1360^2 - 298^2)}{1360^2 \cdot 298^2} + \frac{52300}{1360} + 179,1 \ln \frac{1800}{1360} = \\
&= 196,81 + 42,66 + 14,46 + 38,45 + 50,20 = 343,58 [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]
\end{aligned}$$

**Примечание.** Уравнения (3.20) и (3.21) приведены для 1 моля вещества. Если по условию задачи нужно найти  $\Delta S$  для  $n$  молей вещества, то

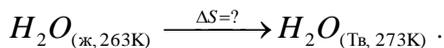
$$\Delta S = n \int \frac{C_p^0}{T} dT + n \cdot \Delta H_{ф.н.}$$

Если по условию задачи нужно найти изменение энтропии для  $m$  г вещества, то необходимо вес пересчитать на число молей:

$$n = \frac{m}{M},$$

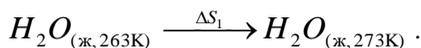
где  $m$  - вес вещества в граммах;  $M$  - молекулярная масса.

**Задача 4.** Определить, пойдет ли самопроизвольно процесс кристаллизации воды при  $T = 263$  К и давлении  $P = 1$  атм.

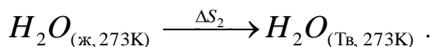


Процесс явно необратим, т.к. при 363 К вода и лед не находятся в равновесии, т. е. для расчета общей энтропии  $\Delta S_{сист}$  необходимо заменить данный необратимый процесс совокупностью обратимых стадий.

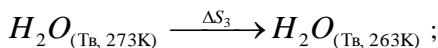
**Решение.** 1. Нагреем воду до  $T = 273$  К при  $P = \text{const}$



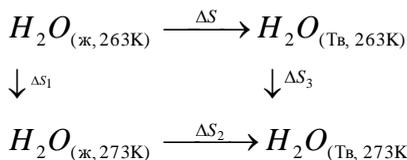
2. Заморозим воду при 273 К, при этом  $H_2O_{(ж)}$  и  $H_2O_{(ТВ)}$  будут в равновесии



3. Охладим лед до  $T = 263$  К



или



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_{263}^{273} \frac{C_P(ж)}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{273}^{263} \frac{C_P(ТВ)}{T} dT .$$

**Справочные данные:**

$$C_p(\text{ж}) = 75,312 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]},$$

$$C_p(\text{тв}) = 37,656 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]},$$

$$\Delta H_{\text{пл}} = -6024,76 \text{ Дж/моль},$$

тогда

$$\Delta S = 75,312 \ln \frac{273}{263} - \frac{6024,76}{273} + 37,656 \ln \frac{263}{273} = -20,6 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]}$$

Чтобы установить направление процесса, используя энтропийный критерий самопроизвольности процесса, необходимо найти изменение энтропии системы, т.е. включить окружающую среду

$$\Delta S = \Delta S + \Delta S_{\text{сп}} = -20,6 + \frac{\Delta H_{\text{крист}}}{263},$$

$$\Delta H_{\text{крист}}(263\text{K}) = 5619,1 \text{ Дж/моль}.$$

тогда

$$\Delta S = -20,6 + \frac{5619,1}{263} = 0,81 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]}.$$

$$\text{Т. о. } \Delta S_{\text{сист}} = 0,81 \text{ [Дж/(моль} \cdot \text{К)]} > 0.$$

Следовательно, данный процесс является самопроизвольным.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4**

### **Определение зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры**

#### **4.1. Цель работы**

4.1.1. Изучить основные законы термохимии: закон Гесса, следствия закона Гесса, закон Кирхгофа.

4.1.2. Изучить основные методы определения теплового эффекта химической реакции.

4.1.3. Определить температурную зависимость теплового эффекта заданной химической реакции в заданном интервале температур.

#### **4.2. Подготовка к лабораторной работе**

Подготовка к лабораторной работе включает:

- изучение основных теоретических вопросов: закона Гесса, следствий закона Гесса, закона Кирхгофа;
- методики расчета теплового эффекта химической реакции в зависимости от температуры [1, С. 64 – 71, 72 – 81].

#### **4.3. Порядок выполнения работы**

4.3.1. Кратко описать физико-химические свойства каждого компонента реакции. Указать температуру фазовых переходов.

4.3.2. Используя справочные данные термодинамических величин реагентов, рассчитать температурную зависимость теплового эффекта химической реакции в заданном интервале температур.

4.3.3. Построить график зависимости  $\Delta_r H_T - f(T)$ . На основании полученных результатов сделать вывод.

4.3.4. Оформление отчета лабораторной работы должно соответствовать требованиям стандарта.

#### 4.4. Теоретическая часть

Для реакции



температурную зависимость теплового эффекта химической реакции  $\Delta_r H_T$  определяем по закону Кирхгофа

$$\left( \frac{\partial \Delta_r H_T}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P \quad (4.2)$$

или

$\Omega_{MX}$

$$\left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V, \quad (4.3)$$

где  $\Delta C_P$ ,  $\Delta C_V$  – изменения молярной теплоемкости в результате протекания процесса при  $P = \text{const}$  или  $V = \text{const}$ .

Для реакции (4.1)

$$\Delta C_P = cC_{P,C} + dC_{P,D} - aC_{P,A} - bC_{P,B} \quad (4.4)$$

или

$$\Delta C_P = \left( \sum n_i C_{P,i} \right)_{\text{прод}} - \left( \sum n_i C_{P,i} \right)_{\text{исх}}, \quad (4.5)$$

где  $C_{P,C}$ ,  $C_{P,D}$ ,  $C_{P,A}$ ,  $C_{P,B}$  – молярные теплоемкости реагентов при  $P = \text{const}$ ;  $\left( \sum n_i C_{P,i} \right)_{\text{прод}}$  и  $\left( \sum n_i C_{P,i} \right)_{\text{исх}}$  – суммы теплоемкостей соответственно продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов  $n_i$ .

Из (4.1) следует, что при

$$\Delta C_p > 0 \quad \frac{\partial \Delta H}{\partial T} > 0, \quad \Delta H > 0; \quad (4.6)$$

$$\Delta C_p < 0 \quad \frac{\partial \Delta H}{\partial T} < 0, \quad \Delta H < 0; \quad (4.7)$$

$$\Delta C_p = 0 \quad \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = 0, \quad \Delta H = const, \quad (4.8)$$

т. е. тепловой эффект не зависит от температуры.

При интегрировании уравнения (4.2), если известен тепловой эффект при  $T_1$ , получим

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (4.9)$$

где  $\Delta_r H_1$  – тепловой эффект данной химической реакции при  $T = T_1$  (обычно 298 К) при условии, что в заданном интервале температур нет фазовых переходов веществ, участвующих в реакции.

Если для реагентов

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}, \quad (4.10)$$

то

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2}, \quad (4.11)$$

где

$$\Delta a = \left( \sum n_i a_i \right)_{\text{прод}} - \left( \sum n_i a_i \right)_{\text{исх}}. \quad (4.12)$$

Например, для реакции (4.1)

$$\Delta a = cC_{P,C}^0 + dC_{P,D}^0 - aC_{P,A}^0 - bC_{P,B}^0. \quad (4.13)$$

Аналогичным образом определяются  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta c'$ ,  $\Delta d$ .

Подставив  $\Delta C_P$  из (4.11) в (4.9), после интегрирования получим

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_1^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT = \\ &= \Delta_r H_1^0 + \Delta a(T_1 - T_2) + \frac{1}{2} \Delta b(T_2^2 - T_1^2) - \Delta c' \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Если вычислить  $\Delta_r H_T^0$  через неопределенный интеграл, получим

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (4.15)$$

где  $\Delta H_0$  – постоянная интегрирования, которая определяется обычно из значения теплового эффекта при стандартных условиях.

#### 4.5. Пример расчета

Найти температурную зависимость теплового эффекта реакции



если известно, что при  $T = 1173$  К тепловой эффект данной реакции  $\Delta_r H_{1173}^0 = 178,074$  кДж/моль. Термодинамические характеристики веществ приведены в таблице.

## Термодинамические характеристики веществ

Вещество	$C_p = a + bT + c'T^{-2}$ , Дж/моль·К			$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль
	$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
CaCO <sub>3</sub>	104,52	21,92	-25,04	-1206,88
CaO	49,63	4,52	-6,95	-635,55
CO <sub>2</sub>	44,14	9,04	-8,53	-393,51

Так как  $C_p = a + bT + c'T^{-2}$ , то

$$\Delta C_p = \Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta c'T^{-2}.$$

Согласно уравнению Кирхгофа (4.15), определяем  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  и  $\Delta c'$ .

$$\Delta a = a_{CaO} + a_{CO_2} - a_{CaCO_2} =$$

$$= 49,64 + 44,14 - 104,5 = -10,73,$$

$$\Delta b = b_{CO_2} + b_{CaO} - b_{CaCO_2} =$$

$$= 4,52 \cdot 10^{-3} + 9,04 \cdot 10^{-3} - 21,92 \cdot 10^{-3} = -8,36 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta c' = c'_{CO_2} + c'_{CaO} - c'_{CaCO_2} =$$

$$= 6,95 \cdot 10^5 + 8,53 \cdot 10^5 - 25,94 \cdot 10^5 = -10,46 \cdot 10^5.$$

Таким образом, для данной реакции

$$\Delta C_p = -10,73 - \frac{8,36}{2} \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{10,46 \cdot 10^5}{T}.$$

Отсюда

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta H_0 - 10,73T - \frac{8,36 \cdot 10^{-3}}{2} T^2 + \frac{10,46 \cdot 10^5}{T}.$$

На основании определенного теплового эффекта при  $T = 1173$  К находим  $\Delta H_0$ , подставив значения  $\Delta_r H_{1173}^0$  и  $T = 1173$  в (1.15):

$$\Delta_r H_{1173}^0 = \Delta H_0 - 10,73 \cdot 1173 - \frac{8,36 \cdot 10^{-3}}{2} (1173)^2 + \frac{10,46 \cdot 10^5}{1173}.$$

Отсюда  $\Delta H_0 = 191141,4$ .

Тогда уравнение (4.15) для рассматриваемой реакции имеет вид:

$$\Delta_r H_T^0 = 191141,4 - 10,73T - 4,18 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{10,46 \cdot 10^5}{T}.$$

На основании этого уравнения можно рассчитать тепловой эффект реакции при любой температуре.

Для определения теплового эффекта, например, при 1300 К подставим значение температуры в полученное уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{1300}^0 &= 191141,4 - 10,73 \cdot 1300 - 4,18 \cdot 10^{-3} 1300^2 + \frac{10,46 \cdot 10^5}{1300} = \\ &= 163869 \text{ [Дж/моль]}. \end{aligned}$$

Для определения расхода теплоты, например, на разложение 1 кг  $\text{CaCO}_3$  при 1300 К нужно определить число молей  $n$  в 1 кг  $\text{CaCO}_3$ , тогда

$$\Delta H^0 = \Delta_r H_{1300}^0 \cdot n,$$

$$\Delta H^0 = 163,869 \cdot \frac{1000}{100} = 1638 \text{ [кДж/кг]}.$$

Если значение теплового эффекта не задано в условии, то для определения  $\Delta H_0$  нужно найти тепловой эффект реакции при  $T = 298 \text{ К}$ , используя справочные значения стандартных теплот образования компонентов реакции  $\Delta_f H_{298}^0$ .

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298, CaO}^0 + \Delta_f H_{298, CO_2}^0 - \Delta_f H_{298, CfCO_3}^0 = \\ &= -635,55 - 393,51 + 1206,88 = 77,82 \text{ [кДж/моль]}. \end{aligned}$$

На основании определенного теплового эффекта  $\Delta_r H_{298}^0$  находим  $\Delta H_0$ :

$$77820 = \Delta H_0 - 10,73 \cdot 298 - 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 + \frac{10,46 \cdot 10^5}{298},$$

$$\Delta H_0 = 191149,4.$$

#### 4.6. Отчет о работе

Отчет о работе должен содержать:

- краткое описание физико-химических свойств каждого компонента реакции с указанием фазовых переходов;
- термодинамические характеристики веществ;
- методику расчета теплового эффекта химической реакции  $\Delta_r H_T$ ;
- результаты расчета температурной зависимости теплового эффекта  $\Delta_r H_T$  с шагом 100 К, представленные в виде таблицы и графика;
- выводы.

Оформление отчета должно соответствовать требованиям стандарта предприятия СТП006.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

### Определение направления и степени завершенности химической реакции в равновесных условиях

#### 5.1. Цель работы

5.1.1. Определить направление и степень завершенности химической реакции в равновесных условиях.

5.1.2. Определить оптимальные условия реакции в заданном интервале температур.

5.1.3. Рассчитать температурную зависимость стандартного изменения энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^0$  и константы равновесия химической реакции  $K_p^0$  с помощью стандартных термодинамических величин.

#### 5.2. Задание

5.2.1. Рассчитать температурную зависимость стандартного изменения энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции в заданном интервале температур с помощью стандартных термодинамических величин.

5.2.2. Построить графики зависимостей  $\lg K_p^0 = f(1/T)$  и  $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ .

5.2.3. Определить направление и предел протекания химической реакции.

#### 2.3. Подготовка к лабораторной работе

Подготовка к лабораторной работе включает:

– изучение основных теоретических вопросов – закона действующих масс, константы равновесия, уравнений изотермы [1, С. 108 – 143; 2, С. 74 – 87, 3, С. 45 – 59];

– изучение методов расчета химических равновесий, приведенных в данных методических указаниях [1, С. 113 – 121].

## 5.4. Порядок выполнения работы

5.4.1. Кратко описать физико-химические свойства каждого компонента реакции. Указать температуру фазовых переходов в исследуемом интервале температур.

5.4.2. Используя справочные данные термодинамических величин, рассчитать температурную зависимость стандартного изменения энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^0$  и константы равновесия  $K_p^0$  реакции в заданном интервале температур с шагом 100 К.

5.4.3. Построить графики зависимостей  $\lg K_p^0 = f(1/T)$  и  $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ .

4. На основании полученных результатов сделать выводы о направлении реакции и влиянии температуры на выход продукта, выбрать оптимальные условия проведения реакции.

5. Определить степень завершенности реакции в состоянии равновесия.

## 5.5. Методика расчета константы равновесия с помощью стандартных термодинамических величин

### 5.5.1. Условия химического равновесия и направления химической реакции

Энергия Гиббса  $G$  определяется соотношением

$$G = H - TS, \quad (5.1)$$

где  $H$  и  $S$  – соответственно энтальпия и энтропия системы;  $T$  – температура.

При любом процессе, протекающем самопроизвольно при постоянных давлении и температуре, энергия Гиббса уменьшается, следовательно, условием протекания химической реакции является неравенство

$$\Delta_r G_{p,T} < 0, \quad (5.2)$$

условием химического равновесия:

$$\Delta_r G_{P,T} = 0. \quad (5.3)$$

Отсюда следует, что не может самопроизвольно протекать химическая реакция, для которой  $\Delta_r G_{P,T} > 0$ .

Другой важнейшей величиной в определении химического равновесия является константа равновесия, выражающая связь между концентрацией или парциальным давлением компонентов реакции в условиях равновесия – закон действующих масс.

Для реакции



константа равновесия через парциальные давления  $K_p$  или концентрацию  $K_c$  компонентов соответственно выражается

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}; \quad K_c = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}. \quad (5.5)$$

Константа равновесия обратимой реакции для данного состава реакционной смеси позволяет определить, в каком направлении и до какого предела протекает реакция в условиях, отличных от равновесия, с использованием уравнения изотермы

$$\Delta_r G_T = RT \left[ \ln \frac{(P'_C)^c (P'_D)^d}{(P'_A)^a (P'_B)^b} - \ln K_p \right]. \quad (5.6)$$

При рассмотрении равновесий имеет значение особый случай, когда исходные вещества реагируют в своих стандартных условиях при парциальных давлениях, равных атмо-

сферному, т.е.  $P'_A = P'_B = P'_C = P'_D = 1$  атм. Из уравнения (5.6) следует, что при этом

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (5.7)$$

Величина  $\Delta G^0$  называется стандартным или нормальным изменением энергии Гиббса. Из уравнения (5.7) следует, что условия равновесия и протекания реакции в прямом и обратном направлениях –  $K_p = 1$ ,  $K_p > 1$  и  $K_p < 1$  соответственно.

Следует отметить, что положительная величина  $\Delta G^0$  (или  $K_p < 1$ ) означает полную невозможность протекания данной реакции в прямом направлении лишь в случае, когда все участники реакции имеют одинаковые парциальные давления, равные атмосферному. Если изменить эти давления, то, согласно уравнению (5.6), можно изменить направление реакции. Кроме того,  $K_p$  зависит от температуры, что тоже надо использовать при выборе оптимальных условий реакции.

### **5.5.2. Расчет стандартного изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ и константы равновесия $K_p^0$ с помощью стандартных термодинамических величин**

Исходными данными для расчета являются температурные зависимости теплоемкостей компонентов  $C_p^0$ , стандартная теплота образования  $\Delta_f H_{298}^0$ , энтропия  $S_{298}^0$  или стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta_f G_{298}^0$ .

В этом методе расчета используются два исходных уравнения:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0; \quad (5.8)$$

$$\ln K_p^0 = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}. \quad (5.9)$$

Тепловой эффект химической реакции  $\Delta_r H_T$  (см. лабораторную работу № 4) определяется уравнением

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (5.10)$$

где  $\Delta C_p$  – изменение теплоемкости системы, обусловленное протеканием данной реакции.

Для реакции (5.4), если

$$C_p^0 = a + bT + c'T^{-2}; \quad (5.11)$$

$$\Delta C_p^0 = cC_{p,C}^0 + dC_{p,D}^0 - aC_{p,A}^0 - bC_{p,B}^0; \quad (5.12)$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}, \quad (5.13)$$

где  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c'$  – алгебраические суммы коэффициентов при одинаковой температуре в выражении (5.12), например,

$$\Delta a = \left( \sum_i n_i a_i \right)_{\text{прод}} - \left( \sum_i n_i a_i \right)_{\text{исх}}, \quad (5.14)$$

где  $n_i$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Аналогично определяются  $\Delta b$ ,  $\Delta c'$ .

После интегрирования уравнения (5.10) получаем

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (5.15)$$

где  $\Delta H_0$  – константа интегрирования.

Для определения  $\Delta H_0$  вычисляем при  $T = 298$  °С тепловой эффект реакции  $\Delta_r H_{298}$ , используя табличные значения величин стандартных теплот образования компонентов реакции  $\Delta_f H_{298}^0$ :

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left( \sum n_i \Delta_f H_{298}^0 \right)_{\text{прод}} - \left( \sum n_i \Delta_f H_{298}^0 \right)_{\text{исх}}. \quad (5.16)$$

Подставив значения  $\Delta_r H_{298}^0$  из уравнения (5.16) в уравнение (5.15), определяем  $\Delta H_0$ :

$$\Delta H_0 = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \Delta b \cdot 298^2 + \frac{\Delta c'}{298}. \quad (5.17)$$

Далее рассчитаем  $\Delta_r S_T^0$ :

$$\Delta_r S_T^0 = \int \frac{\Delta C_p^0}{T} dT + const. \quad (5.18)$$

Подставив  $\Delta C_p$  из выражения (5.11) в уравнение (5.18) и проинтегрировав, получаем

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta a \ln T + \Delta b T - \frac{1}{2} \Delta c' T^{-2} + const. \quad (5.19)$$

Подставив  $\Delta_r H_T^0$  и  $\Delta_r S_T^0$  в уравнение (5.8), получим

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta H_0 - T \Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{2} T^{-1} + IT, \quad (5.20)$$

где  $I$  – константа интегрирования.

Из уравнений (5.16) – (5.18) очевидно, что  $I = a - const$ .

Константу интегрирования  $I$  находим по известному значению  $\Delta_r G_{298}^0$ :

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0,$$

тогда

$$\begin{aligned} IT = \Delta_r G_{298}^0 - \Delta H_0 + \Delta a 298 \cdot \ln 298 + \\ + \frac{\Delta b}{2} (298)^2 + \frac{\Delta c'}{2} (298)^{-1}. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Температурную зависимость константы равновесия химической реакции определяем по уравнению (5.9).

### 5.5.3. Пример расчета

Рассчитать температурную зависимость  $\Delta_r G_T^0$  и  $K_p^0$  для химической реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ .

Термодинамические характеристики компонентов реакции приведены в таблице.

Стандартные термодинамические величины веществ

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$C_p = a + bT + c'T^{-2}$ , Дж/моль·К		
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	-393,51	213,6	44,14	9,04	-8,53
O <sub>2</sub>	0	205,03	31,46	3,39	-3,77
CO	-110,50	197,40	28,41	4,10	-0,46

Вычислим  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c'$  реакции:

$$\Delta a = 2a_{\text{CO}_2} - 2a_{\text{CO}} - c_{\text{O}_2} = 2 \cdot 44,14 - 2 \cdot 28,41 - 31,46 = 0.$$

Аналогично:

$$\Delta b = (2 \cdot 9,04 - 2 \cdot 4,1 - 3,39) \cdot 10^{-3} = 6,49 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = [2(-8,53) + 2 \cdot 0,46 + 3,77] \cdot 10^5 = -12,37 \cdot 10^5.$$

Следовательно для реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

$$\Delta C_p^0 = 6,49 \cdot 10^3 \cdot T - 12,37 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \text{ [Дж/моль} \cdot \text{К]}.$$

Согласно уравнению (5.15), для данной реакции

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta H_0 + \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (5.22)$$

так как  $\Delta a = 0$ .

Для определения  $\Delta H_0$  вычислим  $\Delta_r H_{298}^0$ , используя значения  $\Delta_f H_{298}^0$  по уравнению (5.16):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= 2\Delta_f H_{298, \text{CO}_2}^0 - 2\Delta_f H_{298, \text{CO}}^0 - \Delta_f H_{298, \text{O}_2}^0; \quad (2.23) \\ \Delta_r H_{298}^0 &= 2(-393,51) - 2(-110,5) = -566,02 \text{ [кДж/моль]}, \end{aligned}$$

затем из уравнения (5.22) находим  $\Delta H_0$ :

$$\Delta H_0 = -556020 - \frac{6,49 \cdot 10^{-3}}{2} 298^2 - \frac{12,37 \cdot 10^5}{298} = -570459,2.$$

Для данной реакции, согласно уравнению (5.20), определим  $\Delta_r G_T^0$ :

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta H_0 - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{2} T^{-1} + IT; \quad (5.24)$$

и вычислим  $\Delta_r G_{298}^0$ , чтобы найти константу интегрирования  $I$ .

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - TS_{298}^0. \quad (5.25)$$

$\Delta_r H_{298}^0 = -566,02$  кДж/моль, согласно уравнению (5.25).

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2S_{298CO_2}^0 - 2S_{298CO}^0 - S_{298O_2}^0; \quad (5.26)$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2 \cdot 213,6 - 2 \cdot 197,4 - 205,03 = -172,63 \text{ [Дж/К]}.$$

Следовательно,

$$\Delta_r G_{298}^0 = -566020 + 298 \cdot 172,63 = -514576,3 \text{ [Дж]}.$$

Затем по уравнению (5.21) находим  $I$ :

$$I \cdot 298 = -514576,3 + 570459,2 + \frac{6,49 \cdot 10^{-3}}{2} (298)^2 - \\ - \frac{12,49 \cdot 10^5}{2} (298)^{-1} = 54067,1;$$

$$I = 181,43.$$

Таким образом, для заданной реакции

$$\Delta_r G_T^0 = -570452,2 - \frac{6,49 \cdot 10^{-3}}{2} T^2 + \\ + \frac{12,37 \cdot 10^5}{2T} + 181,43 \cdot T \text{ [Дж/моль]}. \quad (5.27)$$

Подставив значения  $T$  в уравнение (5.27), можно найти  $\Delta_r G_T^0$  для любой температуры в заданном интервале температур. Нужно только помнить, что выражение  $\Delta_r G_T^0$  получено

при условии, что каждый компонент реакции не имеет фазового перехода в заданном интервале температур.

Вычислим, например,  $\Delta_r G_{1000}^0$ :

$$\Delta_r G_{1000}^0 = -570452,2 - \frac{6,49 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot 1000^2 + \\ + \frac{12,37 \cdot 10^5}{2 \cdot 1000} + 181,43 \cdot 1000 = -391648,7 \text{ [Дж/моль]}.$$

$$\ln K_{p,1000}^0 = -\frac{\Delta_r G_{1000}^0}{RT} = \frac{391648,7}{8,314 \cdot 1000} = 47,11.$$

## 5.6. Определение степени завершенности реакции в состоянии равновесия

Степень завершенности реакции в состоянии равновесия можно характеризовать через долю прореагировавшего исходного вещества.

### 5.6.1. Первый пример расчета

Вычислим выход NO ( $x$ ) при окислении азота при 4000 К  
 $1/2 \text{ N}_{2\text{газ}} + 1/2 \text{ O}_{2\text{газ}} = \text{NO}_{\text{газ}}$ .

Исходное число молей  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  равно 1/2.

Для данной реакции

$$K_p^0 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}. \quad (5.28)$$

При равновесии парциальное давление  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  составляет  $1/2(1 - x)$  атм, парциальное давление NO -  $x$  атм. Тогда значение  $K_p^0$  можно выразить через значение  $x$ :

$$K_p^0 = \frac{x}{\left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2} \left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2}}. \quad (5.29)$$

Значение  $K_p$  можно рассчитать любым из приведенных выше способов.

Например, при  $T = 4000$  К  $K_p = 0,3$ , следовательно, из выражения

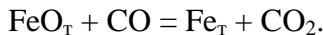
$$0,3 = \frac{x}{\left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2} \left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2}}$$

получаем  $x = 0,13$ , т.е. выход NO при этой температуре составляет лишь 13 %.

Аналогично можно рассчитать выход в гетерогенных системах.

### 5.6.2. Второй пример расчета

Рассчитать выход реакции восстановления при  $T = 873$  К



Любым из приведенных выше способов рассчитаем  $K_p$ . Например, при  $T = 873$  К  $K_p = 2,6$ .

Если исходное давление CO составляет единицу, то выход  $x$  можно найти из значения  $K_p$ :

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{x}{1-x}. \quad (5.30)$$

Выход составляет 72 %.

## 5.7. Отчет о работе

Отчет о работе должен содержать:

- краткое описание физико-химических свойств каждого компонента реакции с указанием температуры фазовых переходов в заданном интервале температур;

- термодинамические характеристики компонентов реакции;

- методику расчета константы равновесия;

- результаты расчета  $K_p = f(T)$ , представленные в виде таблиц и графиков зависимостей  $\lg K_p^0 = f(1/T)$  и  $\Delta_r G_T^0 = f(T)$ ;

- выводы о направлении реакции и влиянии температуры на выход продукта с определением оптимальных условий выхода продукта в заданном интервале температур.

Оформление отчета должно соответствовать требованиям стандарта предприятия СТП006.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

### Определение направления химической реакции в неравновесных условиях

#### 6.1. Цель работы

6.1.1. Определить направление химической реакции в условиях, отличных от равновесных.

6.1.2. Рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^0$  и константу равновесия при заданной температуре одним из рассмотренных способов при заданной температуре.

6.1.3. Определить направление химической реакции для данной температуры и заданных начальных неравновесных парциальных давлений  $P'_A, P'_B, P'_C, P'_D$ .

#### 6.2. Задание

6.2.1. Рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса и константу равновесия  $K_p^0$  для заданной температуры  $T_1$  одним из рассматриваемых в данной работе способов.

6.2.2. Вычислить изменение энергии Гиббса для заданных начальных неравновесных парциальных давлений  $P'_A, P'_B, P'_C, P'_D$ , используя рассчитанное значение  $K_p^0$  для заданной температуры  $T_1$  в уравнении изотермы реакции.

6.2.3. Определить направление химической реакции.

#### 3.3. Подготовка к лабораторной работе

Подготовка к лабораторной работе включает:

– изучение основных теоретических вопросов – химическое равновесие; уравнения изотермы и изобары химической реакции; гетерогенные химические равновесия [1, С. 101 – 113, 119 – 124; 2, С. 87 – 94, 3, С. 58 – 64];

– изучение методов расчета химических равновесий, приведенных в данных методических указаниях [1, С. 113 – 121].

#### **6.4. Порядок выполнения работы**

6.4.1. Кратко описать физико-химические свойства каждого компонента реакции. Указать температуру фазовых переходов в исследуемом интервале температур.

6.4.2. Рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^0$  и константу равновесия  $K_p^0$  реакции для заданной температуры, используя один из рассмотренных способов.

6.4.3. Используя уравнение изотермы реакции, рассчитать изменение энергии Гиббса реакции для заданных неравновесных концентраций  $P'_A$ ,  $P'_B$ ,  $P'_C$ ,  $P'_D$  и температуры.

6.4.4. Определить направление химической реакции.

#### **6.5. Методика расчета изменения энергии Гиббса химической реакции в неравновесных условиях**

##### **6.5.1. Уравнение изотермы химической реакции**

Константа равновесия определяет условия, когда парциальные давления (концентрации) являются равновесными.

Для определения направления химической реакции, когда парциальные давления (концентрации) исходных продуктов и исходных веществ отличаются от равновесных, используется уравнения изотермы химической реакции для изобарно-изотермического процесса

$$\Delta_r G_T = RT \left[ \ln \frac{(P'_C)^c (P'_D)^d}{(P'_A)^a (P'_B)^b} - \ln K_p^0 \right] \quad (6.1)$$

и для изохорно-изотермического процесса

$$\Delta_r G_T = RT \left[ \ln \frac{(C'_C)^c (C'_D)^d}{(C'_A)^a (C'_B)^b} - \ln K_C^0 \right]. \quad (6.2)$$

где  $P'_A, P'_B, P'_C, P'_D$  или  $C'_A, C'_B, C'_C, C'_D$  – неравновесные парциальные давления или концентрации;  $K_p^0$  – константа равновесия химической реакции для данной температуры.

Уравнение изотермы химической реакции  $\Delta_r G_T$  по своему абсолютному значению характеризует степень удаленности системы от равновесия, а по знаку – направление реакции. Если  $\Delta_r G_T < 0$ , значит, реакция идет в прямом направлении. Если  $\Delta_r G_T > 0$ , реакция идет в обратном направлении. Если  $\Delta_r G_T = 0$ , следовательно, выбранные парциальные давления (концентрации) являются равновесными.

Таким образом, для определения направления химической реакции в неравновесных условиях нужно рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^0$  или константу равновесия  $K_p^0$  химической реакции при заданной температуре и вычислить по уравнению изотермы химической реакции изменение энергии Гиббса этой реакции  $\Delta_r G_T$  при данной температуре и заданных неравновесных парциальных давлениях  $P'_A, P'_B, P'_C, P'_D$ .

### 6.5.2. Основные методы расчета константы равновесия

Кроме метода стандартных термодинамических величин, рассмотренного в лабораторной работе № 2, для расчета константы равновесия используются методы:

– высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии компонентов;

– значений приведенных энергий Гиббса  $\Phi_T = \frac{G_T^0 - H_{T_1}}{T}$

компонентов;

– косвенного расчета комбинированием реакций.

Эти методы позволяют более оперативно определить  $\Delta_r G_T^0$  и  $K_p^0$  химической реакции для заданной температуры.

### 6.5.3. Расчет $\Delta_r G_T$ и $K_p$ с использованием высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии компонентов

Рассчитаем  $\Delta_r G_T^0$  и  $K_p^0$  для химической реакции с использованием табличных значений высокотемпературных составляющих ( $H_T^0 - H_{298}^0$ ) и ( $S_T^0 - S_{298}^0$ ) или ( $H_T^0 - H_0^0$ ) и  $S_T^0$  компонентов реакции.

Высокотемпературные составляющие известны для большинства неорганических соединений, что позволяет определить  $\Delta_r G_T^0$  или  $K_p$ , используя табличные значения высокотемпературных составляющих.

Эта методика является более простой для определения  $\Delta_r G_T^0$  или  $K_p$  при определенной температуре. Кроме того, в таблицах этих термодинамических величин учтены фазовые превращения, и при определении  $\Delta_r G_T^0$  или  $K_p$  данная методика свободна от осложнений влияния фазовых превращений.

В этом случае для определения  $\Delta_r G_T^0$ , согласно выражению (2.8), находим  $\Delta_r H_T^0$  и  $\Delta_r S_T^0$ :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r (H_T^0 - H_{298}^0) = \\ &= \sum_i n_i (\Delta_f H_{298}^0)_i + \sum_i n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i ;\end{aligned}\quad (6.3)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^0 &= \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r (S_T^0 - S_{298}^0) = \\ &= \sum_i n_i (S_{298}^0)_i + \sum_i (S_T^0 - S_{298}^0)_i ; \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \\ &+ \sum_i n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i - T \sum_i n_i (S_T^0 - S_{298}^0)_i . \end{aligned} \quad (6.5)$$

Аналогично можно определить  $\Delta_r G_T^0$  через  $(H_T^0 - H_{298}^0)$  и  $S_T^0$  компонентов реакции.

#### 6.5.4. Пример расчета $\Delta_r G_T$ и $K_p$ с использованием высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии компонентов

Рассчитать равновесие для реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  при  $T = 1000^\circ\text{C}$ , пользуясь табличными значениями высокотемпературных составляющих.

Термодинамические характеристики веществ приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Термодинамические характеристики веществ

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$(H_T^0 - H_{298}^0)$ , кДж/моль	$(S_T^0 - S_{298}^0)$ , Дж/моль·К
$\text{O}_2$	0	205,63	22,706	38,434
$\text{CO}$	-110,50	197,40	21,686	36,882
$\text{CO}_2$	-393,51	213,60	33,393	55,488

Сначала находим

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= 2\Delta_f H_{298,CO_2}^0 - 2\Delta_f H_{298,CO}^0 - \Delta_f H_{298,O_2}^0 = \\ &= 2(-393,51) - 2(-110,5) - 0 = -566,02 \text{ [кДж]};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^0 &= 2S_{298,CO_2}^0 - 2S_{298,CO}^0 - S_{298,O_2}^0 = \\ 2 \cdot 213,6 - 2 \cdot 197,4 - 205,03 &= -172,63 \text{ [Дж/моль]},\end{aligned}$$

затем

$$\begin{aligned}\Delta_r (H_T^0 - H_{298}^0) &= 2(H_T^0 - H_{298}^0)_{CO_2} - 2(H_T^0 - H_{298}^0)_{CO} - (H_T^0 - H_{298}^0)_{O_2} = \\ &= 2 \cdot 33,393 - 2 \cdot 21,686 - 22,706 = 0,707 \text{ [кДж]};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r (S_T^0 - S_{298}^0) &= 2 \cdot 55,488 - 2 \cdot 36,882 - 38,434 = \\ &= -1,222 \text{ [Дж/(моль·К)]}.\end{aligned}$$

После подстановки этих значений в уравнение получаем

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r (H_T^0 - H_{298}^0) - T\Delta_r (S_T^0 - S_{298}^0),$$

тогда при  $T = 1000 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{1000}^0 &= -566020 + 1000 \cdot 172,63 + 1000 \cdot 0,707 + \\ &+ 1000 \cdot 1,222 = -391378 \text{ [Дж/моль]};\end{aligned}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_{1000}^0}{RT} = \frac{391378}{8,314 \cdot 1000} = 47,08;$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta_r G_{1000}^0}{2,3RT} = \frac{391378}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000} = 20,47.$$

### 6.5.5. Расчет $\Delta_r G_T$ и $K_p$ с использованием таблиц приведенных энергий Гиббса

Приведенной энергией Гиббса  $\Phi$  называют функцию

$$\Phi_T^0 = \frac{G_T^0 - H_0^0}{T}. \quad (6.6)$$

Изменение  $\Phi$  в ходе химической реакции

$$\Delta_r \Phi_T^0 = \frac{\Delta_r G_T^0 - \Delta_r H_0^0}{T}. \quad (6.7)$$

тогда

$$\Delta_r G_T^0 = T \cdot \Delta_r \Phi_T^0 + \Delta_r H_0^0, \quad (6.8)$$

где  $\Delta_r H_0^0$  – стандартный тепловой эффект при 0 К.

Очевидно, что

$$\Delta_r H_0^0 = \Delta_r H_T^0 - \Delta_r (H_T^0 - H_0^0). \quad (6.9)$$

### 6.5.6. Пример расчета $\Delta_r G_T$ и $K_p$ с использованием таблиц приведенных энергий Гиббса

Вычислить  $\Delta_r G_T$  для реакции  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ , используя табличные значения приведенной энергии Гиббса.

Термодинамические характеристики веществ приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Термодинамические характеристики веществ при 1000 К

Вещество	$-\Phi_T$ , Дж/моль·К	$\Delta_f H_0^0$ , кДж/моль
O <sub>2</sub>	212,090	0
CO	204,079	-113,880
CO <sub>2</sub>	226,409	-393,229

Находим

$$\begin{aligned} \Delta_r \Phi_T^0 &= 2\Phi_{T,CO_2}^0 - 2\Phi_{T,CO}^0 - \Phi_{T,O_2}^0 = \\ &= 2 \cdot (-226,409) - 2 \cdot (-204,079) - (-212,09) = -167,43 \text{ [Дж/К]}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_0^0 &= 2\Delta_f H_{0,CO_2}^0 - 2\Delta_f H_{0,CO}^0 - \Delta_f H_{0,O_2}^0 = \\ &= 2 \cdot (-393,229) - 2 \cdot (-113,88) - 0 = -558,696 \text{ [кДж]}. \end{aligned}$$

Подставляя найденные значения в уравнение (3.8), получаем

$$\Delta_r G_{1000}^0 = -1000 \cdot 167,43 - 558696 = -391268 \text{ [Дж/моль]};$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_{1000}^0}{RT} = \frac{391268}{8,314 \cdot 1000} = 47,07.$$

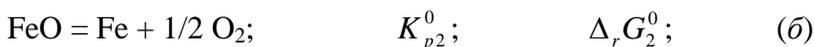
## 6.6. Косвенный расчет химического равновесия комбинированием реакций

В некоторых случаях неизвестны стандартные величины индивидуальных веществ или имеются трудности при экспериментальном определении параметров реакции (высокая температура, давление и т.д.).

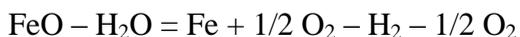
Вследствие того, что энергия Гиббса есть функция состояния системы и определяется только начальным и конечным состоянием системы, она может быть рассчитана как сумма  $G_i$  отдельных стадий процесса. Это означает, что при вычислениях можно оперировать термодимическими уравнениями как алгебраическими.

## 6.7. Пример косвенного расчета химического равновесия комбинированием реакций

Найти константу равновесия  $K_p$  и изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^0$  химической реакции (в), если известны константы равновесия или изменения энергии Гиббса реакций (а) и (б).



Если умножить уравнение (а) на  $(-1/2)$  и сложить с уравнением (б), получим



или уравнение (в).

Свободная энергия Гиббса есть функция состояния, значит,

$$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_2^0 - 1/2 \Delta_r G_1^0$$

или

$$-RT \ln K_{p3}^0 = -RT \ln K_{p2}^0 + 1/2 \ln K_{p1}^0.$$

Следовательно, для реакции (6)

$$K_{p3}^0 = \frac{K_{p2}^0}{\sqrt{K_{p1}^0}}.$$

## 6.8. Определение направления химической реакции в условиях, отличных от равновесных

Рассчитать изменение энергии Гиббса, т.е. определить направление химической реакции, когда парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции отличаются от равновесных, можно, используя уравнение изотермы химической реакции



$$\Delta_r G_T = RT \left[ \ln \frac{(P'_C)^c (P'_D)^d}{(P'_A)^a (P'_B)^b} - \ln K_p \right], \quad (6.11)$$

где  $P'_i$  – произвольные парциальные давления компонентов.

### 6.9. Пример определения направления химической реакции в условиях, отличных от равновесных

Определить направление реакции получения йодоводорода  $\frac{1}{2} \text{I}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2 = \text{HI}$  при условиях:  $T = 298,15 \text{ К}$ ;  $P'_{\text{H}_2} = P'_{\text{I}_2} = 0,1 \text{ атм}$ ;  $P'_{\text{HI}} = 10 \text{ атм}$ .

$K_p$  или  $\Delta_r G_T^0$  можно рассчитать любым из приведенных выше способов. При  $T = 298 \text{ К}$  для данной реакции  $K_p = -0,52$ . Направление реакции в данном случае, когда парциальные давления продуктов и исходных веществ отличаются от равновесных, определяется по уравнению (6.11).

Подставляя значения  $P'_{\text{H}_2}$ ,  $P'_{\text{I}_2}$  и  $P'_{\text{HI}}$  и значение  $K_p = -0,52$  для данной реакции при  $T = 298 \text{ К}$ , получим

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= 8,314 \cdot 298 \ln \frac{10}{0,1^{1/2} \cdot 0,1^{1/2}} + 8,314 \cdot 298 \cdot 0,52 = \\ &= 12711 \text{ [Дж/моль]}. \end{aligned}$$

Таким образом, для данных условий  $\Delta_r G_{298}^0 > 0$  и реакция самопроизвольно идет справа налево, т.е. будет наблюдаться разложение HI.

При других условиях, например, при  $P'_{\text{H}_2} = P'_{\text{I}_2} = 1 \text{ атм}$ ;  $P'_{\text{HI}} = 0,1 \text{ атм}$ :

$$\Delta_r G_{298}^0 = 8,314 \cdot 298 \ln \frac{0,1}{1} + 8,314 \cdot 298 \cdot 0,52 = -4412 \text{ [Дж/моль]},$$

т.е.  $\Delta_r G_{298}^0 < 0$  и самопроизвольно реакция пойдет слева направо.

## 6.10. Отчет о работе

Отчет о работе должен содержать:

- краткое описание физико-химических свойств каждого компонента реакции с указанием фазовых переходов;
- термодинамические характеристики компонентов реакции для данного метода расчета;
- расчет константы равновесия одним из рассмотренных трех способов;
- расчет изменения энергии Гиббса для заданных неравновесных давлений  $P'_A, P'_B, P'_C, P'_D$ ;
- выводы о направлении реакции в заданных условиях.

Оформление отчета должно соответствовать требованиям стандарта предприятия СТП006.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия : учебник для химических специальностей вузов [Текст] / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. - 4-е изд., испр. - М. : Высш. шк., 2001. - 527 с.

2. Зимон, А. Д. Физическая химия [Текст] : учебник / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. - М. : Химия, 2000. - 320 с.

3. Горшунова В. П. Краткий курс физической химии [Текст] : учеб. пособие / В. П. Горшунова; науч. ред. В. И. Федянин. – Воронеж : ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2005. – 172 с.

4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Текст] : справочное издание. В 4 т. / В. П. Глушко и др.; под ред. В. П. Глушко. – М. : Наука, 1982.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторных работ по дисциплине  
«Физическая химия материалов  
и процессов электронной техники»  
для студентов направления подготовки 11.03.04  
«Микроэлектроника и твердотельная электроника»  
очной формы обучения

Составители:

Николаева Елена Петровна  
Новокрещенова Елена Павловна

В авторской редакции

Компьютерный набор М.В. Желтотрубовой

Подписано к изданию 09.03.2016

Уч.-изд. л. 3,8

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический  
университет»

394026 Воронеж, Московский просп., 14