

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический
университет»

Кафедра полупроводниковой электроники
и наноэлектроники

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению лабораторных работ по дисциплине
**«Физическая химия материалов
и процессов электронной техники»**
для студентов направления подготовки 11.03.04
«Электроника и наноэлектроника», профиля
«Микроэлектроника и твердотельная электроника»
заочной 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» заочной формы обучения / ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»; сост. Е.П. Николаева, Е.П. Новокрещенова. Воронеж, 2016. 42 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» заочной формы обучения.

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

Табл. 4. 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

Определение зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры

1.1. Цель работы

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

1.1.2. Изучить основные методы определения теплового эффекта химической реакции.

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

1.2. 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].

1.3. Порядок выполнения работы

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

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

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

1.3.4. Оформление отчета лабораторной работы должно соответствовать требованиям стандарта.

1.4. Теоретическая часть

Для реакции



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

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_T}{\partial T} \right)_P = \Delta C_P \quad (1.2)$$

или

Ω_{MX}

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \Delta C_V, \quad (1.3)$$

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

Для реакции (1.1)

$$\Delta C_P = cC_{P,C} + dC_{P,D} - aC_{P,A} - bC_{P,B} \quad (1.4)$$

или

$$\Delta C_P = \left(\sum n_i C_{P,i} \right)_{\text{продукт}} - \left(\sum n_i C_{P,i} \right)_{\text{исх}}, \quad (1.5)$$

где $C_{P,C}$, $C_{P,D}$, $C_{P,A}$, $C_{P,B}$ – молярные теплоемкости реагентов при $P = \text{const}$; $\left(\sum n_i C_{P,i} \right)_{\text{продукт}}$ 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 (1.1) следует, что при

$$\Delta C_p > 0 \quad \frac{\partial \Delta H}{\partial T} > 0, \quad \Delta H > 0; \quad (1.6)$$

$$\Delta C_p < 0 \quad \frac{\partial \Delta H}{\partial T} < 0, \quad \Delta H < 0; \quad (1.7)$$

$$\Delta C_p = 0 \quad \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = 0, \quad \Delta H = const, \quad (1.8)$$

т.е. тепловой эффект не зависит от температуры.

При интегрировании уравнения (1.2), если известен тепловой эффект при T_1 , получим

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (1.9)$$

где $\Delta_r H_{T_1}$ – 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

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}, \quad (1.10)$$

то

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c'}{T^2}, \quad (1.11)$$

где

$$\Delta a = \left(\sum n_i a_i \right)_{\text{прод}} - \left(\sum n_i a_i \right)_{\text{исх}}. \quad (1.12)$$

Например, для реакции (1.1)

$$\Delta a = cC_{P,C}^0 + dC_{P,D}^0 - aC_{P,A}^0 - bC_{P,B}^0. \quad (1.13)$$

Аналогичным образом определяются Δb , Δc , $\Delta c'$, Δd .

Подставив ΔC_P из (1.11) в (1.9), после интегрирования получим

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_1^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT = \\ &= \Delta_r H_1^0 + \Delta a(T_1 - T_2) + \frac{1}{2} \Delta b(T_2^2 - T_1^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned} \quad (1.14)$$

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

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (1.15)$$

где ΔH_0 – постоянная интегрирования, которая определяется обычно из значения теплового эффекта при стандартных условиях.

1.5. 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 ₃	104,52	21,92	-25,04	-1206,88
CaO	49,63	4,52	-6,95	-635,55
CO ₂	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 (1.15), определяем Δa , Δb и $\Delta c'$.

$$\Delta a = a_{CaO} + a_{CO_2} - a_{CaCO_3} =$$

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

$$\Delta b = b_{CO_2} + b_{CaO} - b_{CaCO_3} =$$

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

$$\Delta c' = c'_{CO_2} + c'_{CaO} - c'_{CaCO_3} =$$

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

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 ΔH_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 (1.15) 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 CaCO_3 при 1300 К нужно определить число молей n в 1 кг CaCO_3 , тогда

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta_r H_{1300}^0 \cdot n, \\ \Delta H^0 &= 163,869 \cdot \frac{1000}{100} = 1638 \text{ [кДж/кг]}. \end{aligned}$$

Если значение теплового эффекта не задано в условии, то для определения ΔH_0 нужно найти тепловой эффект реакции при $T = 298$ 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 $\Delta_r H_{298}^0$ найдем ΔH_0 :

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

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

1.6. 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 № 2

Определение направления и степени завершенности химической реакции в равновесных условиях

2.1. Цель работы

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

2.1.2. Определить оптимальные условия реакции в заданном интервале температур.

2.1.3. 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.

2.2. Задание

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

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

2.2.3. 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].

2.4. Порядок выполнения работы

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

2.4.2. 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.

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

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

2.4.5. Определить степень завершенности реакции в состоянии равновесия.

2.5. Методика расчета константы равновесия с помощью стандартных термодинамических величин

2.5.1. Условия химического равновесия и направления химической реакции

Энергия Гиббса G определяется соотношением

$$G = H - TS, \quad (2.1)$$

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

$$\Delta_r G_{P,T} < 0, \quad (2.2)$$

условием химического равновесия:

$$\Delta_r G_{P,T} = 0. \quad (2.3)$$

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

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}; \quad K_c = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}. \quad (2.5)$$

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

$$\Delta_r G_T = RT \left[\ln \frac{(P'_C)^c (P'_D)^d}{(P'_A)^a (P'_B)^b} - \ln K_p \right]. \quad (2.6)$$

При рассмотрении равновесий имеет значение особый случай, когда исходные вещества реагируют в своих стан-

дартных условиях при парциальных давлениях, равных атмосферному, т.е. $P'_A = P'_B = P'_C = P'_D = 1$ атм. Из уравнения (2.6) следует, что при этом

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (2.7)$$

Величина ΔG^0 называется стандартным или нормальным изменением энергии Гиббса. Из уравнения (2.7) 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 ΔG^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 (2.6), можно изменить направление реакции. Кроме того, K_p зависит от температуры, что тоже надо использовать при выборе оптимальных условий реакции.

2.5.2. 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:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0; \quad (2.8)$$

$$\ln K_p^0 = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}. \quad (2.9)$$

Тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H_T$ (см. лабораторную работу № 1) определяется уравнением

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (2.10)$$

где ΔC_p – изменение теплоемкости системы, обусловленное протеканием данной реакции.

Для реакции (2.4), если

$$C_p^0 = a + bT + c'T^{-2}; \quad (2.11)$$

$$\Delta C_p^0 = cC_{p,C}^0 + dC_{p,D}^0 - aC_{p,A}^0 - bC_{p,B}^0; \quad (2.12)$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}, \quad (2.13)$$

где Δa , Δb , $\Delta c'$ – алгебраические суммы коэффициентов при одинаковой температуре в выражении (2.12), например,

$$\Delta a = \left(\sum_i n_i a_i \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_i n_i a_i \right)_{\text{исх}}, \quad (2.14)$$

где n_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Аналогично определяются Δb , $\Delta c'$.

После интегрирования уравнения (2.10) получаем

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (2.15)$$

где ΔH_0 – константа интегрирования.

Для определения ΔH_0 вычисляем при $T = 298$ °С тепловой эффект реакции $\Delta_r H_{298}$, используя табличные значения величин стандартных теплот образования компонентов реакции $\Delta_f H_{298}^0$:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left(\sum n_i \Delta_f H_{298}^0 \right)_{\text{прод}} - \left(\sum n_i \Delta_f H_{298}^0 \right)_{\text{исх}}. \quad (2.16)$$

Подставив значения $\Delta_r H_{298}^0$ из уравнения (2.16) в уравнение (2.15), определяем ΔH_0 :

$$\Delta H_0 = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \Delta b \cdot 298^2 + \frac{\Delta c'}{298}. \quad (2.17)$$

Далее рассчитаем $\Delta_r S_T^0$:

$$\Delta_r S_T^0 = \int \frac{\Delta C_p^0}{T} dT + const. \quad (2.18)$$

Подставив ΔC_p из выражения (2.11) в уравнение (2.18) и проинтегрировав, получаем

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta a \ln T + \Delta b T - \frac{1}{2} \Delta c' T^{-2} + const. \quad (2.19)$$

Подставив $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ в уравнение (2.8), получим

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta H_0 - T \Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{2} T^{-1} + IT, \quad (2.20)$$

где I – константа интегрирования.

Из уравнений (2.16) – (2.18) 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

$$IT = \Delta_r G_{298}^0 - \Delta H_0 + \Delta a 298 \cdot \ln 298 + \frac{\Delta b}{2} (298)^2 + \frac{\Delta c'}{2} (298)^{-1}. \quad (2.21)$$

Температурную зависимость константы равновесия химической реакции определяем по уравнению (2.9).

2.5.3. Пример расчета

Рассчитать температурную зависимость $\Delta_r G_T^0$ и K_p^0 для химической реакции $2CO + O_2 = 2CO_2$.

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 ₂	-393,51	213,6	44,14	9,04	-8,53
O ₂	0	205,03	31,46	3,39	-3,77
CO	-110,50	197,40	28,41	4,10	-0,46

Вычислим Δa , Δb , $\Delta c'$ реакции:

$$\Delta a = 2a_{CO_2} - 2a_{CO} - c_{O_2} = 2 \cdot 44,14 - 2 \cdot 28,41 - 31,46 = 0.$$

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 $2CO + O_2 = 2CO_2$

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

Согласно уравнению (2.15), для данной реакции

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta H_0 + \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (2.22)$$

так как $\Delta a = 0$.

Для определения ΔH_0 вычислим $\Delta_r H_{298}^0$, используя значения $\Delta_f H_{298}^0$ по уравнению (2.16):

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298,CO_2}^0 - 2\Delta_f H_{298,CO}^0 - \Delta_f H_{298,O_2}^0; \quad (2.23)$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2(-393,51) - 2(-110,5) = -566,02 \text{ [кДж/моль]},$$

затем из уравнения (2.22) находим ΔH_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 (2.20), определим $\Delta_r G_T^0$:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta H_0 - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{2} T^{-1} + IT; \quad (2.24)$$

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

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - TS_{298}^0. \quad (2.25)$$

$\Delta_r H_{298}^0 = -566,02$ кДж/моль, согласно уравнению (2.25).

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2S_{298CO_2}^0 - 2S_{298CO}^0 - S_{298O_2}^0; \quad (2.26)$$

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

Следовательно,

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

Затем по уравнению (2.21) 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

$$\Delta_r G_T^0 = -570452,2 - \frac{6,49 \cdot 10^{-3}}{2} T^2 + \frac{12,37 \cdot 10^5}{2T} + 181,43 \cdot T \text{ [Дж/моль]}. \quad (2.27)$$

Подставив значения T в уравнение (2.27), 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, $\Delta_r G_{1000}^0$:

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

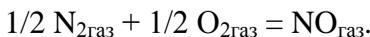
$$\ln K_{p,1000}^0 = -\frac{\Delta_r G_{1000}^0}{RT} = \frac{391648,7}{8,314 \cdot 1000} = 47,11.$$

2.6. Определение степени завершенности реакции в состоянии равновесия

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

2.6.1. Первый пример расчета

Вычислим выход NO (x) при окислении азота при 4000 К



Исходное число молей N_2 и O_2 равно $1/2$.

Для данной реакции

$$K_p^0 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}. \quad (2.28)$$

При равновесии парциальное давление N_2 и O_2 составляет $1/2(1-x)$ атм, парциальное давление NO - x атм. Тогда значение K_p^0 можно выразить через значение x :

$$K_p^0 = \frac{x}{\left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2} \left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2}}. \quad (2.29)$$

Значение K_p можно рассчитать любым из приведенных выше способов.

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

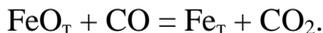
$$0,3 = \frac{x}{\left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2} \left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2}}$$

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

Аналогично можно рассчитать выход в гетерогенных системах.

2.6.2. Второй пример расчета

Рассчитать выход реакции восстановления при $T = 873 \text{ К}$



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

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

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{x}{1-x}. \quad (2.30)$$

Выход составляет 72 %.

2.7. 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 № 3

Определение направления химической реакции в неравновесных условиях

3.1. Цель работы

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

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

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

2.2. Задание

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

3.2.2. 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.

3.2.3. 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].

3.4. Порядок выполнения работы

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

3.4.2. 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.

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

3.4.4. Определить направление химической реакции.

3.5. Методика расчета изменения энергии Гиббса химической реакции в неравновесных условиях

3.5.1. 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

$$\Delta_r G_T = RT \left[\ln \frac{(P'_C)^c (P'_D)^d}{(P'_A)^a (P'_B)^b} - \ln K_p^0 \right] \quad (3.1)$$

и для изохорно-изотермического процесса

$$\Delta_r G_T = RT \left[\ln \frac{(C'_C)^c (C'_D)^d}{(C'_A)^a (C'_B)^b} - \ln K_C^0 \right]. \quad (3.2)$$

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 .

3.5.2. 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.

3.5.3. 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 $\Delta_r S_T^0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r (H_T^0 - H_{298}^0) = \\ &= \sum_i n_i (\Delta_f H_{298}^0)_i + \sum_i n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i; \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^0 &= \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r (S_T^0 - S_{298}^0) = \\ &= \sum_i n_i (S_{298}^0)_i + \sum_i (S_T^0 - S_{298}^0)_i; \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 +$$

$$+ \sum_i n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i - T \sum_i n_i (S_T^0 - S_{298}^0)_i. \quad (3.5)$$

Аналогично можно определить $\Delta_r G_T^0$ через $(H_T^0 - H_0^0)$ и S_T^0 компонентов реакции.

3.5.4. 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 $T = 1000$ °С, пользуясь табличными значениями высокотемпературных составляющих.

Термодинамические характеристики веществ приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

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
O ₂	0	205,63	22,706	38,434
CO	-110,50	197,40	21,686	36,882
CO ₂	-393,51	213,60	33,393	55,488

Сначала находим

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

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2S_{298CO_2}^0 - 2S_{298CO}^0 - S_{298O_2}^0 =$$

$$2 \cdot 213,6 - 2 \cdot 197,4 - 205,03 = -172,63 \text{ [Дж/моль]},$$

затем

$$\Delta_r (H_T^0 - H_{298}^0) = 2(H_T^0 - H_{298}^0)_{CO_2} - 2(H_T^0 - H_{298}^0)_{CO} - (H_T^0 - H_{298}^0)_{O_2} =$$

$$= 2 \cdot 33,393 - 2 \cdot 21,686 - 22,706 = 0,707 \text{ [кДж]};$$

$$\Delta_r (S_T^0 - S_{298}^0) = 2 \cdot 55,488 - 2 \cdot 36,882 - 38,434 =$$

$$= -1,222 \text{ [Дж/(моль·К)]}.$$

После подстановки этих значений в уравнение (1.32) 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 $T = 1000 \text{ К}$

$$\Delta_r G_{1000}^0 = -566020 + 1000 \cdot 172,63 + 1000 \cdot 0,707 +$$

$$+ 1000 \cdot 1,222 = -391378 \text{ [Дж/моль]};$$

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

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

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

Приведенной энергией Гиббса Φ называют функцию

$$\Phi_T^0 = \frac{G_T^0 - H_0^0}{T}. \quad (3.6)$$

Изменение Φ в ходе химической реакции

$$\Delta_r \Phi_T^0 = \frac{\Delta_r G_T^0 - \Delta_r H_0^0}{T}. \quad (3.7)$$

тогда

$$\Delta_r G_T^0 = T \cdot \Delta_r \Phi_T^0 + \Delta_r H_0^0, \quad (3.8)$$

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

Очевидно, что

$$\Delta_r H_0^0 = \Delta_r H_T^0 - \Delta_r (H_T^0 - H_0^0). \quad (3.9)$$

3.5.6. 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. 3.2.

Таблица 3.2

Термодинамические характеристики веществ при 1000 К

Вещество	$-\Phi_T$, Дж/моль·К	$\Delta_f H_0^0$, кДж/моль
O ₂	212,090	0
CO	204,079	-113,880
CO ₂	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

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

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

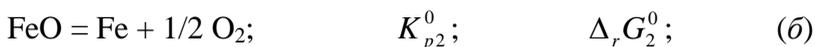
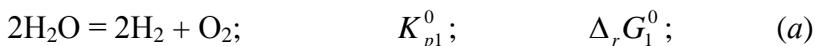
3.6. Косвенный расчет химического равновесия комбинированием реакций

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

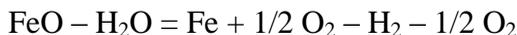
Вследствие того, что энергия Гиббса есть функция состояния системы и определяется только начальным и конечным состоянием системы, она может быть рассчитана как сумма G_i отдельных стадий процесса. Это означает, что при вычислениях можно оперировать термодимическими уравнениями как алгебраическими.

3.7. 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)

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

3.8. 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



$$\Delta_r G_T = RT \left[\ln \frac{(P'_C)^c (P'_D)^d}{(P'_A)^a (P'_B)^b} - \ln K_p \right], \quad (3.11)$$

где P'_i – произвольные парциальные давления компонентов.

3.9. 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 (3.11).

Подставляя значения P'_{H_2} , P'_{I_2} и P'_{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.

3.10. 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.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

Энтропия. Энтропийный критерий самопроизвольного процесса и равновесия

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

$$dS = \frac{\delta Q_{обр}}{T}. \quad (4.1)$$

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

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_{обр}}{T}. \quad (4.2)$$

Если процесс изотермический, то

$$\Delta S = \frac{Q_{обр}}{T}, \quad T_{dS} = Q_{обр} \quad (4.3)$$

В любых круговых процессах

$$\oint dS = 0, \quad \oint \frac{\delta Q_{обр}}{T} = 0. \quad (4.4)$$

Для необратимого процесса

$$\delta Q_{необр} < \delta Q_{обр}, \quad (4.5)$$

следовательно,

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}, \quad \Delta S > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}. \quad (4.6)$$

Таким образом, второй закон термодинамики для обратимых и необратимых процессов

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.7)$$

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 $P = \text{const}$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}, \quad (4.8)$$

где n – число молей.

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

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T}. \quad (4.9)$$

- 3) При изотермическом процессе

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}, \quad \Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}}, \quad (4.10)$$

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

4) Для различных процессов с идеальным газом

$$\delta Q_{обp} = C_V dT + \frac{RT}{V} dV, \quad (4.11)$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.12)$$

Если $C_V = \text{const}$,

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.13)$$

Если $T = \text{const}$,

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (4.14)$$

Если $V = \text{const}$,

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nC_p \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (4.15)$$

Если $P = \text{const}$,

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nC_p \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (4.16)$$

Изменение энтропии – критерий самопроизвольного процесса и равновесия

Для изолированной системы второй закон термодинамики определяется

$$dS \geq 0, \quad \Delta S \geq 0, \quad (4.17)$$

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

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (\Delta S)_{обр} = (\Delta S)_{необр}. \quad (4.18)$$

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 ΔS_{cp}

Таким образом

$$\Delta S_{сист} = \Delta S_{np} + \Delta S_{cp}. \quad (4.19)$$

2) При обратимых процессах

$$\Delta S_{np} = \Delta S_{cp}, \quad \Delta S_{сист} = 0. \quad (4.20)$$

3) При необратимых (самопроизвольных) процессах

$$\Delta S_{np} > \Delta S_{cp}, \quad \Delta S_{cист} > 0. \quad (4.21)$$

Судить о направлении процесса по величине ΔS_{np} невозможно. О направлении процесса можно судить только по величине $\Delta S_{cист}$, определяемой по уравнению (4.19).

Задание

1. Рассчитать изменение энтропии вещества при нагревании от T_1 до T_2 .
2. Рассчитать изменение энтропии вещества ΔS в интервале температур от T_1 до T_2 при наличии фазовых переходов.
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 $\Delta S_{cист}$ 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:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{пл}} \frac{C_{p(тв)}^0}{T} dT + \Delta S_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_{p(ж)}^0}{T} dT + \Delta S_{кип} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_{p(газ)}^0}{T} dT \quad (4.22)$$

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;

$$\Delta S_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} \quad \text{и} \quad \Delta S_{кип} = \frac{\Delta H_{кип}}{T_{кип}} \quad (4.23)$$

ΔS - изменение энтропии при фазовом переходе плавления и кипения.

Задача 1. Найти изменение энтропии 1 моля H_2O (ж) при нагревании от 0°C до 100°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°C в пар при 100°C .

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 \cdot K).

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

Таким образом,

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

Задача 3. Найти изменение энтропии 1 моля Na_2SiO_3 при нормальном давлении в интервале температур 298 – 1800 К.

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

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

С учетом наличия фазового перехода плавления

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{298}^{T_{nl}} C_p^0(T) \frac{dT}{T} + \Delta S_{nl} + \int_{T_{nl}}^{1800} C_{p(ж)}^0 \frac{dT}{T} = \\ &= \int_{298}^{1360} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{nl}}{T_{nl}} + \int_{1360}^{1800} C_{p(ж)}^0 \frac{dT}{T} = \\ &= \left(a \ln T + bT - \frac{1}{2} \frac{c'}{T^2} \right) \Big|_{298}^{1800} + \frac{\Delta H_{nl}}{T_{nl}} + C_{p(ж)}^0 \ln T \Big|_{1360}^{1800} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(130,3 \ln T = 40,17 \cdot 10^{-3} T - \frac{27,02}{T^2} \right) \Bigg|_{298}^{1360} + 179,1 \ln T \Big|_{1360}^{1800} = \\
&= 130,3 \ln \frac{1360}{298} + 40,17 \cdot 10^{-3} (1360 - 298) + \\
&+ \frac{27,03 \cdot 10^{-5}}{2} \frac{(1360^2 - 298^2)}{1360^2 \cdot 298^2} + \frac{52300}{1360} + 179,1 \ln \frac{1800}{1360} = \\
&= 196,81 + 42,66 + 14,46 + 38,45 + 50,20 = 343,58 [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]
\end{aligned}$$

Примечание. Уравнения (4.22) и (4.23) приведены для 1 моля вещества. Если по условию задачи нужно найти ΔS для n молей вещества, то

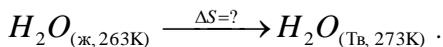
$$\Delta S = n \int \frac{C_p^0}{T} dT + n \cdot \Delta H_{\text{ф.п.}}$$

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

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

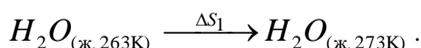
где m - вес вещества в граммах; M - молекулярная масса.

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

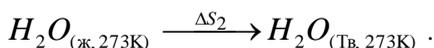


Процесс явно необратим, т.к. при 363 К вода и лед не находятся в равновесии, т.е. для расчета общей энтропии $\Delta S_{сист}$ необходимо заменить данный необратимый процесс совокупностью обратимых стадий.

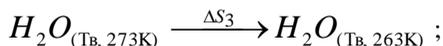
Решение. 1. Нагреем воду до $T = 273$ К при $P = const$



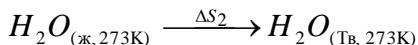
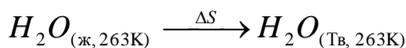
2. Заморозим воду при 273 К, при этом $H_2O_{(ж)}$ и $H_2O_{(ТВ)}$ будут в равновесии



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.

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»
заочной 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. 2,6.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический
университет»

394026 Воронеж, Московский просп., 14