

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет»

Кафедра полупроводниковой электроники и наноэлектроники

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению практических занятий по дисциплине
**«Физическая химия материалов
и процессов электронной техники»**
для студентов направления подготовки
11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»
(направленность «Микроэлектроника и твердотельная
электроника») очной формы обучения



Воронеж 2017

Составители: канд. физ.-мат. наук Е.П. Николаева,
С.О. Николаева

УДК 541.1(075)

ББК 24.5я7

Н 632

Методические указания к выполнению практических занятий по дисциплине «Физическая химия материалов и процессов электронной техники» для студентов направления подготовки 11.03.04 «Электроника и микроэлектроника» (направленность «Микроэлектроника и твердотельная электроника») очной формы обучения / ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»; сост. Е.П. Николаева, С.О. Николаева. Воронеж, 2017. 59 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.

Издание подготовлено в электронном виде и содержится в файле «Му пр ФХ.pdf».

Табл. 4. Ил. 11. 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», 2017

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

1.1. Цель работы

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

2. Изучить методику определения теплового эффекта химической реакции.

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

1.2. 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

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

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

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

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

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

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

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

т.е. тепловой эффект не зависит от температуры.

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

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT, \quad (1.9)$$

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

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

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.

1.3. 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

<i>Вещество</i>	$C_p = a + bT + c'T^{-2}$, 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 $\Delta c'$.

$$\begin{aligned} \Delta a &= a_{\text{CaO}} + a_{\text{CO}_2} - a_{\text{CaCO}_3} = \\ &= 49,64 + 44,14 - 104,5 = -10,73, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta b &= b_{CO_2} + b_{CaO} - b_{CaCO_2} = \\ &= 4,52 \cdot 10^{-3} + 9,04 \cdot 10^{-3} - 21,92 \cdot 10^{-3} = -8,36 \cdot 10^{-3},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta c' &= c'_{CO_2} + c'_{CaO} - c'_{CaCO_2} = \\ &= 6,95 \cdot 10^5 + 8,53 \cdot 10^5 - 25,94 \cdot 10^5 = -10,46 \cdot 10^5.\end{aligned}$$

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 $\Delta_f H_{298}^0$.

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298, \text{CaO}}^0 + \Delta_f H_{298, \text{CO}_2}^0 - \Delta_f H_{298, \text{CaCO}_3}^0 = \\ &= -635,55 - 393,51 + 1206,88 = 77,82 \text{ [кДж/моль]}.\end{aligned}$$

На основании определенного теплового эффекта $\Delta_r H_{298}^0$ находим ΔH_0 :

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

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

1.4. Задание

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

2. Изучить методику определения теплового эффекта химической реакции.

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

1.5. Примеры задач

1. Пользуясь данными справочника, найдите изменение энтальпии при нагревании 64 г газообразного метилового спирта от 300 до 700 К.

2. Рассчитайте тепловой эффект реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при постоянном давлении и температуре 1000 К, если значение его при 298 К равно -41,17 кДж/моль. Теплоемкость взять в справочнике.

3. Определите работу, совершаемую одним молем одноатомного газа в идеальном состоянии при адиабатическом расширении, если температура газа понизилась на 50 °С.

4. Как зависит от температуры внутренняя энергия индивидуального вещества? Дайте математическое выражение этой зависимости и объясните его.

5. Пользуясь справочными данными, укажите возрастает, уменьшается или остается без изменения тепловой эффект реакции при изменении температуры от 298 до 1000 К.

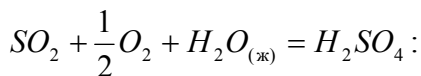
6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте тепловой эффект (ΔH) реакции, протекающей при 798 К и постоянном давлении 1 атм: $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_2$.

7. Пользуясь справочными данными по стандартным энтальпиям образования индивидуальных веществ, рассчитайте изменение энтальпии при конденсации 1 моля CS_2 при 298 К.

8. На основании справочных данных найдите уравнение

зависимости теплового эффекта ΔH (Дж/моль) от температуры для реакции $\text{CO} + 2\text{H}_2(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

9. На основании справочных данных определите тепловой эффект ΔH (Дж/моль) реакции



а) при температуре 298 К и постоянном давлении;

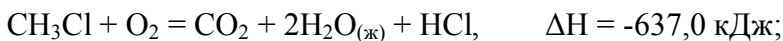
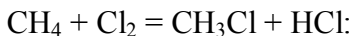
б) при температуре 298 К и постоянном объеме.

10. Используя справочные данные, определите тепловой эффект реакции $\text{MnO} + \text{H}_2(\text{г}) = \text{Mn} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ при 800 К.

11. Пользуясь справочными данными, составьте уравнение $\Delta C = f(T)$ для реакции $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$.

12. Стандартная теплота образования кристаллического In_2O_3 равна -926,76 кЖд/моль. Напишите уравнение реакции, к которой относится этот тепловой эффект.

13. Найдите тепловой эффект (ΔH) реакции



14. Зависимость теплоемкости алюминия от температуры выражается уравнением $C_p = 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3} T$ Дж/моль. Алюминий плавится при температуре 685,5 °С, его удельная теплота плавления равна 386,23 Дж/г. Вычислите, какое количество тепла потребуется на то, чтобы получить 500 г расплавленного алюминия при температуре плавления, если начальная температура его 25 °С.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

2.1. Цель работы

1. Определить направление химической реакции в равновесных условиях.
2. Определить оптимальные условия реакции в заданном интервале температур.
3. Рассчитать температурную зависимость стандартного изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ с помощью стандартных термодинамических величин.

2.1. 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 $\Delta_r G_{P,T} > 0$.

При рассмотрении равновесий имеет значение особый случай, когда исходные вещества реагируют в своих стандартных условиях при парциальных давлениях, равных атмосферному, т.е. $P'_A = P'_B = P'_C = P'_D = 1$ атм.

Величина ΔG^0 называется стандартным или нормальным изменением энергии Гиббса.

2.2. Расчет стандартного изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ 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:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0; \quad (2.4)$$

$$\ln K_p^0 = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}. \quad (2.5)$$

Тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H_T$ определяется уравнением

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (2.6)$$

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

Если

$$C_p^0 = a + bT + c'T^{-2}; \quad (2.7)$$

$$\Delta C_p^0 = cC_{p,C}^0 + dC_{p,D}^0 - aC_{p,A}^0 - bC_{p,B}^0; \quad (2.8)$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2}, \quad (2.9)$$

где Δa , Δb , $\Delta c'$ – алгебраические суммы коэффициентов при одинаковой температуре в выражении (2.8), например,

$$\Delta a = \left(\sum_i n_i a_i \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_i n_i a_i \right)_{\text{исх}}, \quad (2.10)$$

где n_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Аналогично определяются Δb , $\Delta c'$.

После интегрирования уравнения (2.6) получаем

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (2.11)$$

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 $\Delta_f H_{298}^0$:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left(\sum n_i \Delta_f H_{298}^0 \right)_{\text{прод}} - \left(\sum n_i \Delta_f H_{298}^0 \right)_{\text{исх}}. \quad (2.12)$$

Подставив значения $\Delta_r H_{298}^0$ из уравнения (2.12) в уравнение (2.11), определяем ΔH_0 :

$$\Delta H_0 = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \Delta b \cdot 298^2 + \frac{\Delta c'}{298}. \quad (2.13)$$

Далее рассчитаем $\Delta_r S_T^0$:

$$\Delta_r S_T^0 = \int \frac{\Delta C_p^0}{T} dT + const. \quad (2.14)$$

Подставив ΔC_p из выражения (2.7) в уравнение (2.14) и проинтегрировав, получаем

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta a \ln T + \Delta b T - \frac{1}{2} \Delta c' T^{-2} + const. \quad (2.15)$$

Подставив $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ в уравнение (2.4), получим

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta H_0 - T \Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{2} T^{-1} + IT, \quad (2.16)$$

где I – константа интегрирования.

Из уравнений (2.12) – (2.14) очевидно, что $I = a - const.$

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

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0, \quad (2.17)$$

тогда

$$IT = \Delta_r G_{298}^0 - \Delta H_0 + \Delta a 298 \cdot \ln 298 + \frac{\Delta b}{2} (298)^2 + \frac{\Delta c'}{2} (298)^{-1}. \quad (2.18)$$

Температурную зависимость константы равновесия химической реакции определяем по уравнению (2.5).

2.3. 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 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:

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

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 $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

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

Согласно уравнению (2.11), для данной реакции

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta H_0 + \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{T}, \quad (2.19)$$

так как $\Delta a = 0$.

Для определения ΔH_0 вычислим $\Delta_r H_{298}^0$, используя значения $\Delta_f H_{298}^0$ по уравнению (2.12):

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298,CO_2}^0 - 2\Delta_f H_{298,CO}^0 - \Delta_f H_{298,O_2}^0; \quad (2.20)$$

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

затем из уравнения (2.19) 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 (2.16), определим $\Delta_r G_T^0$:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta H_0 - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c'}{2} T^{-1} + IT; \quad (2.21)$$

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

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - TS_{298}^0. \quad (2.22)$$

$\Delta_r H_{298}^0 = -566,02$ кДж/моль, согласно уравнению (2.22).

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

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

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

$$\Delta_r G_T^0 = -570452,2 - \frac{6,49 \cdot 10^{-3}}{2} T^2 + \\ + \frac{12,37 \cdot 10^5}{2T} + 181,43 \cdot T \text{ [Дж/моль]}. \quad (2.24)$$

Подставив значения T в уравнение (2.24), 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, $\Delta_r G_{1000}^0$:

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

2.4. Задание

1. Определить направление химической реакции в равновесных условиях (по варианту).
2. Определить оптимальные условия реакции в заданном интервале температур.
3. Рассчитать температурную зависимость стандартного изменения энергии Гиббса $\Delta_r G_T^0$ с помощью стандартных термодинамических величин.

2.5. Примеры задач

1. При каких условиях внутренняя энергия системы может служить критерием направленности процесса? Как она изменяется в ходе самопроизвольного процесса в этих условиях? Ответ аргументировать.
2. В некотором самопроизвольно протекающем изобарно-изотермическом процессе энтропия убывает. Сопоставьте изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG и тепловой эффект процесса ΔH по величине. Что больше?
3. Определите изменение изобарно-изотермического потенциала конденсации 1 кмоль водяного пара при 373 К и давлении $1,0133 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$, если известно, что теплота испарения воды равна $40,7 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$, а изменение энтропии $109 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$.
4. Какой знак будет иметь величина ΔG для процесса перехода жидкого олова при 298 К в твердое состояние при той же температуре? Температура плавления олова 511 К. Какое состояние олова (жидкое или твердое) является более устойчивым при 298 К?
5. Рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала от температуры в интервале $T_1 - T_2$ для реакции (по заданию).

3. ЭНТРОПИЯ. ЭНТРОПИЙНЫЙ КРИТЕРИЙ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОЦЕССА И РАВНОВЕСИЯ

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

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

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,

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

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 $\Delta S \geq 0$.

3.1. 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

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

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

4) Для различных процессов с идеальным газом

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

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

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

3.3. 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 $T_1, T_2 \dots T_n \square T_{пл}$ на основании изменения энтропии. Процесс необратим, и для расчета $\Delta S_{сист}$ необходимо заменить данный обратимый процесс совокупностью обратимых стадий.

3.4. 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;

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

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 $C_{p(\text{ж})}^0 = 75,44$ Дж/моль.

Решение.

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

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 - $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 6025$ Дж/моль и $\Delta H_{\text{кип}}^0 = 40590$ Дж/моль, теплоемкость жидкого состояния - $C_{p(\text{ж})}^0 = 75,44$ Дж/(моль·К).

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

Таким образом,

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

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.

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

С учетом наличия фазового перехода плавления

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

$$= \left(130,3 \ln T = 40,17 \cdot 10^{-3} T - \frac{27,02}{T^2} \right) \Bigg|_{298}^{1360} + 179,1 \ln T \Bigg|_{1360}^{1800} =$$

$$= 343,58 [\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$$

Примечание. Уравнения (3.22) и (3.23) приведены для 1 моля вещества. Если по условию задачи нужно найти ΔS для n молей вещества, то

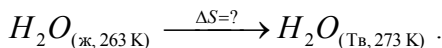
$$\Delta S = n \int \frac{C_p^0}{T} dT + n \cdot \Delta H_{\text{ф.л.}}$$

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

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

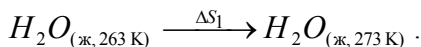
где m - вес вещества в граммах; M - молекулярная масса.

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

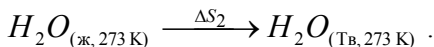


Процесс явно необратим, т.к. при 363 К вода и лед не находятся в равновесии, т.е. для расчета общей энтропии $\Delta S_{\text{сист}}$ необходимо заменить данный необратимый процесс совокупностью обратимых стадий.

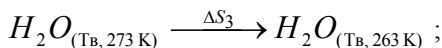
Решение. 1. Нагреем воду до $T = 273$ К при $P = \text{const}$



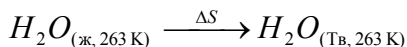
2. Заморозим воду при 273 К, при этом $H_2O_{(ж)}$ и $H_2O_{(ТВ)}$ будут в равновесии



3. Охладим лед до $T = 263\text{ К}$

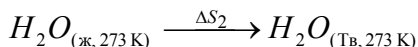


ИЛИ



$\downarrow \Delta S_1$

$\downarrow \Delta S_3$



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

Справочные данные:

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

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

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

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

$$\Delta S = \Delta S + \Delta S_{cp} = -20,6 + \frac{\Delta H_{крст}}{263},$$

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

тогда

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

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

Следовательно, данный процесс является самопроизвольным.

3.5. Задание

Расчитать изменение энтропии, энтальпии индивидуального вещества (по заданию) в заданном интервале температур.

3.6. Примеры задач

1. 14 кг азота при 273 К нагревают при постоянном объеме до тех пор, пока его температура не станет равной 373 К. Считать азот идеальным газом, рассчитать изменение энтропии в этом процессе. Зависимость теплоемкости азота при постоянном объеме от температуры выражается уравнением $C_V = 19,56 + 4,27 \cdot 10^{-3} T$.

2. Как зависит от температуры свободная энергия F при постоянном объеме системы? Выведите математическое выражение этой зависимости и объясните его.

3. Рассчитайте величину ΔF для процесса изобарно-изотермического испарения 1 моля H_2O при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1 атм.

4. 1 моль твердой H_2O , взятой при температуре плавления ($0\text{ }^\circ\text{C}$), последовательно претерпевает следующие изменения:

а) превращается в жидкость при температуре плавления ($\Delta H_{\text{пл}} = 6010,8\text{ Дж/моль}$);

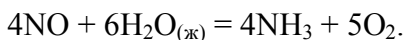
б) изобарически нагревается до температуры кипения ($100\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{p(\text{T})} = 75,31\text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$);

в) превращается в газообразное состояние при температуре кипения ($100\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{исп}} = 40748,4\text{ Дж/моль}$);

г) полученный пар изотермически расширяется в 10 раз.

Какой из этих этапов суммарного процесса характеризуется наибольшим изменением энтропии?

5. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартное изменение энтропии и изобарно-изотермического потенциала при 298 K в ходе реакции



6. Пользуясь данными справочника о зависимости теплоемкости азота от температуры, рассчитайте величину изменения энтропии в процессе изобарического нагревания 1 моля N_2 от 300 до 600 K .

7. Пользуясь данными справочника, рассчитайте стандартное изменение энтропии и изобарно-изотермического потенциала при 293 K реакции $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$.

8. Рассчитать U , S , F , G индивидуального вещества, если при $T = T_1$, $T = T_2$ имеют место фазовые переходы (по заданию).

4. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ. УСЛОВИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

4.1. Цель работы

1. Методика расчета константы равновесия.
2. Определение направления химической реакции.
3. Определение степени завершенности реакции в состоянии равновесия.

4.2. Условия химического равновесия и направления химической реакции

Энергия Гиббса G определяется соотношением

$$G = H - TS, \quad (4.1)$$

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

$$\Delta_r G_{P,T} < 0, \quad (4.2)$$

условием химического равновесия:

$$\Delta_r G_{P,T} = 0. \quad (4.3)$$

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, выражаю-

щая 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

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}; \quad K_c = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}. \quad (4.5)$$

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

$$\Delta_r G_T = RT \left[\ln \frac{(P'_C)^c (P'_D)^d}{(P'_A)^a (P'_B)^b} - \ln K_p \right]. \quad (4.6)$$

При рассмотрении равновесий имеет значение особый случай, когда исходные вещества реагируют в своих стандартных условиях при парциальных давлениях, равных атмосферному, т.е. $P'_A = P'_B = P'_C = P'_D = 1$ атм. Из уравнения (4.6) следует, что при этом

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (4.7)$$

Величина ΔG^0 называется стандартным или нормальным изменением энергии Гиббса. Из уравнения (4.7) 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.

Таким образом, для заданной реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$

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

Подставив значения T в уравнение (4.27), 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, $\Delta_r G_{1000}^0$:

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

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

4.3. Определение степени завершенности реакции в состоянии равновесия

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

4.3.1. 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 N_2 и O_2 равно $1/2$.

Для данной реакции

$$K_p^0 = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}. \quad (4.8)$$

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 :

$$K_p^0 = \frac{x}{\left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2} \left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2}}. \quad (4.9)$$

Значение K_p можно рассчитать любым из приведенных выше способов.

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

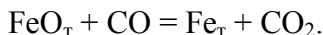
$$0,3 = \frac{x}{\left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2} \left[\frac{1}{2}(1-x)\right]^{1/2}}$$

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

Аналогично можно рассчитать выход в гетерогенных системах.

4.3.2. 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 :

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{x}{1-x}. \quad (4.10)$$

Выход составляет 72 %.

4.4. Задание

Для химической реакции (по заданию):

– изучить термодинамические характеристики компонентов реакции;

– изучить методику расчета константы равновесия химической реакции;

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

– сделать 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.

4.5. Примеры задач

1. В изолированной системе самопроизвольно протекает химическая реакция с образованием некоторого количества конечного продукта. Как изменится энтропия такой системы?

2. В каких случаях термодинамические функции приобретают свойства термодинамических потенциалов?

3. Пользуясь справочными данными, вычислите стандартное изменение изобарно-изотермического потенциала при 25 °С для химической реакции $\text{MgCO}_3(\text{тв}) = \text{MgO}_3(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$.

4. Напишите уравнение изотермы для реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ (все вещества в газообразном состоянии).

5. Определить направление химической реакции. Выбрать оптимальную температуру.

6. Рассчитать константу равновесия химической реакции в интервале температур. Определить оптимальный режим.

7. Определить степень завершенности химической реакции в равновесных условиях.

8. Какой термодинамический потенциал следует выбрать в качестве критерия направленности реакции, если она протекает в закрытом автоклаве при постоянной температуре? Каково условие самопроизвольного течения процесса, выраженное с помощью этого потенциала? Аргументируйте ответ.

5. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

5.1. Цель работы

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

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

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

5.2.1. 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

$$\Delta_r G_T = RT \left[\ln \frac{(P'_C)^c (P'_D)^d}{(P'_A)^a (P'_B)^b} - \ln K_p^0 \right] \quad (5.1)$$

и для изохорно-изотермического процесса

$$\Delta_r G_T = RT \left[\ln \frac{(C'_C)^c (C'_D)^d}{(C'_A)^a (C'_B)^b} - \ln K_C^0 \right]. \quad (5.2)$$

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 .

5.2.2. Другие методы расчета константы равновесия

Кроме метода стандартных термодинамических величин, 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.

5.2.3. 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 $\Delta_r G_T^0$, $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r (H_T^0 - H_{298}^0) = \\ &= \sum_i n_i (\Delta_f H_{298}^0)_i + \sum_i n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i; \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^0 &= \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r (S_T^0 - S_{298}^0) = \\ &= \sum_i n_i (S_{298}^0)_i + \sum_i (S_T^0 - S_{298}^0)_i; \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \\ &+ \sum_i n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_i - T \sum_i n_i (S_T^0 - S_{298}^0)_i. \end{aligned} \quad (5.5)$$

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

5.2.4. 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 $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, пользуясь табличными значениями высокотемпературных составляющих.

Термодинамические характеристики веществ приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

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

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

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= 2S_{298,\text{CO}_2}^0 - 2S_{298,\text{CO}}^0 - S_{298,\text{O}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot 213,6 - 2 \cdot 197,4 - 205,03 = -172,63 \text{ [Дж/моль]}, \end{aligned}$$

затем

$$\Delta_r (H_T^0 - H_{298}^0) = 2(H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{CO}_2} - 2(H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{CO}} - (H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{O}_2} =$$

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

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

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

тогда при $T = 1000 \text{ K}$

$$\Delta_r G_{1000}^0 = -391378 \text{ [Дж/моль]};$$

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

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

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

Приведенной энергией Гиббса Φ называют функцию

$$\Phi_T^0 = \frac{G_T^0 - H_0^0}{T}. \quad (5.6)$$

Изменение Φ в ходе химической реакции

$$\Delta_r \Phi_T^0 = \frac{\Delta_r G_T^0 - \Delta_r H_0^0}{T}. \quad (5.7)$$

тогда

$$\Delta_r G_T^0 = T \cdot \Delta_r \Phi_T^0 + \Delta_r H_0^0, \quad (5.8)$$

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

Очевидно, что

$$\Delta_r H_0^0 = \Delta_r H_T^0 - \Delta_r (H_T^0 - H_0^0). \quad (5.9)$$

5.2.6. 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. 5.2.

Таблица 5.2

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

$$\begin{aligned} \Delta_r \Phi_T^0 &= 2\Phi_{T,\text{CO}_2}^0 - 2\Phi_{T,\text{CO}}^0 - \Phi_{T,\text{O}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot (-226,409) - 2 \cdot (-204,079) - (-212,09) = -167,43 \text{ [Дж/К]}; \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_0^0 = 2\Delta_f H_{0,CO_2}^0 - 2\Delta_f H_{0,CO}^0 - \Delta_f H_{0,O_2}^0 =$$

$$2 \cdot (-393,229) - 2 \cdot (-113,88) - 0 = -558,696 \text{ [кДж]}.$$

Подставляя найденные значения в уравнение (5.8), получаем

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

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

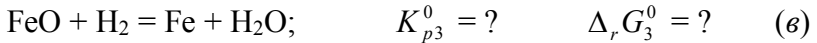
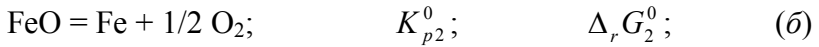
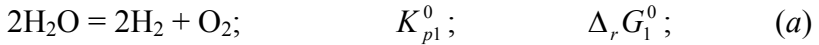
5.3. Косвенный расчет химического равновесия комбинированием реакций

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

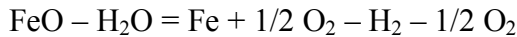
Вследствие того, что энергия Гиббса есть функция состояния системы и определяется только начальным и конечным состоянием системы, она может быть рассчитана как сумма G_i отдельных стадий процесса. Это означает, что при вычислениях можно оперировать термохимическими уравнениями как алгебраическими.

5.4. 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 (в)

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

5.5. 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

$$aA + bB = cC + dD, \quad (5.10)$$

$$\Delta_r G_T = RT \left[\ln \frac{(P'_C)^c (P'_D)^d}{(P'_A)^a (P'_B)^b} - \ln K_p \right], \quad (5.11)$$

где P'_i – произвольные парциальные давления компонентов.

5.6. 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 $P'_{H_2} = P'_{I_2} = 1$ атм;
 $P'_{HI} = 0,1$ 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.

5.7. Задание

1. Расчет константы равновесия химической реакции одним из рассмотренных трех способов (по заданию).

2. Расчет изменения энергии Гиббса для заданных неравновесных давлений P'_A, P'_B, P'_C, P'_D .

3. Выводы о направлении реакции в заданных условиях.

Оформление отчета должно соответствовать требованиям стандарта предприятия.

5.8. Примеры задач

1. Выведите формулу, показывающую влияние давления на равновесный выход продуктов реакции $mA + nB = pD + qE$.

2. Определить направление химической реакции в неравновесных условиях с использованием таблиц приведенных энергий Гиббса. Указать оптимальный режим.

3. В чем заключается особенность разных методов расчета $\Delta_r G_T$ химической реакции?

4. Зависит ли $\Delta_r G_T$ химической реакции в неравновесных условиях от температуры?

5. Определить степень завершенности химической реакции (по заданию).

6. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМАХ

Цели работы:

- изучить диаграммы состояния;
- построить кривые термоанализа.

6.1. Системы, не образующие твердых растворов и химических соединений

Примером системы подобного рода является система кадмий – висмут. Ее особенностью является то, что кривая охлаждения смеси, содержащей 40 % кадмия, имеет такой же характер, как у чистого вещества (рис. 6.1) При кристаллизации этой смеси, называемой в дальнейшем эвтектической, происходит одновременное выпадение кристаллов кадмия и висмута. Температура при этом, как и в случае кристаллизации чистого вещества, остается постоянной, а число степеней свободы $C_{\text{усл}} = 2 - 3 + 1 = 0$.

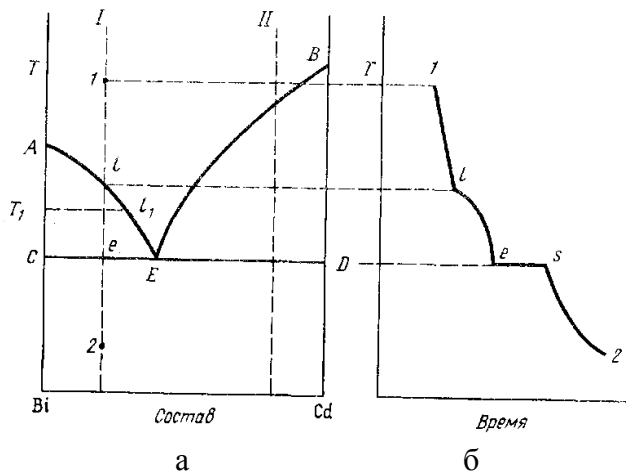


Рис. 6.1. Диаграмма плавкости (а) и кривая охлаждения (б) смеси неизоморфных веществ

При кристаллизации смесь двух компонентов, кадмия и висмута, состоит из трех фаз (кристаллы кадмия, кристаллы висмута, жидкость).

Жидкость, которая находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами одновременно, называется эвтектической, ее состав – эвтектическим составом, температура, при которой существует такое равновесие, – эвтектической температурой.

Кристаллизация смесей неэвтектического состава протекает иначе. При охлаждении расплава здесь сначала выпадают кристаллы только одного из компонентов, того, которого в данной смеси больше, по сравнению с эвтектической. Например, из смеси, содержащей 20 % кадмия, сначала кристаллизуется лишь висмут. При этом жидкость обогащается другим компонентом (в нашем примере кадмием), а ее состав постепенно приближается к эвтектическому. Температура кристаллизации остающейся жидкости с изменением ее состава понижается. Когда же температура достигнет эвтектической, образуется эвтектический расплав. Дальнейшая кристаллизация протекает при постоянной температуре. При эвтектической температуре, как уже упоминалось ранее, происходит одновременное выпадение кристаллов обоих компонентов.

Таким образом, на кривой охлаждения смеси неэвтектического состава можно отметить две характерные температуры: температуру начала кристаллизации, при которой выпадают первые кристаллы одного из компонентов, и эвтектическую температуру, при которой выпадают кристаллы обоих компонентов. Температура начала кристаллизации зависит от состава выбранной смеси, а эвтектическая для всех смесей данной системы одинакова и одновременно является температурой конца кристаллизации.

Число степеней свободы $C_{\text{уст}} = 3 - \Phi$ составляет 2, 1 или 0 в зависимости от числа равновесных фаз. На первом этапе кристаллизации (участок 1e), когда состав жидкой фазы изме-

няется, а температура понижается, $C_{\text{уст}} = 1$. Постоянство температуры на втором этапе кристаллизации (участок es) согласуется с инвариантностью системы, состоящей из одной жидкой и двух кристаллических фаз.

Если с помощью охлаждения смесей различного состава определить температуры начала и конца кристаллизации, то можно построить диаграмму плавкости (рис. 6.1,а). Линия АЕВ этой диаграммы выражает зависимость температуры начала кристаллизации от состава смеси и называется кривой ликвидуса. Температуры конца кристаллизации лежат на прямой CD, называемой линией солидуса.

На рис. 6.1,б изображена кривая охлаждения смеси /, состояние которой характеризуется точкой 1. Охлаждению этой смеси отвечает движение фигуративной точки по вертикальной прямой 1Le2. Кристаллизация рассмотренной смеси начинается при температуре, соответствующей точке 1. При этой и более низкой температуре из жидкого расплава выпадают кристаллы висмута, а жидкость обогащается кадмием и изменяет состав по линии ликвидуса LE.

Состав жидкости, находящейся в равновесии с кристаллами висмута при заданной температуре T_1L_1 , можно определить, проводя линию TL до пересечения с кривой ликвидуса. Из рис. 5.1, видно, что точка жидкости 1 с понижением температуры приближается к эвтектической точке E и совпадает с ней при эвтектической температуре. Фигуративная точка смеси в целом при этом занимает положение e. Дальнейшее понижение температуры возможно лишь после затвердения всей смеси и характеризуется перемещением фигуративной точки по участку e2.

Диаграмма плавкости является диаграммой состояния. Различные ее участки характеризуют определенные фазовые состояния системы. Очевидно, точки, лежащие выше линии ликвидуса, отвечают жидкой фазе, точки поля АЕС – равновесию жидкой фазы с кристаллами висмута, точки поля ВЕД –

жидкой фазы с кристаллами кадмия и, наконец, ниже кривой солидуса лежат участки, соответствующие кристаллам висмута и кадмия.

Охлаждение рассматриваемой смеси протекает аналогично охлаждению предыдущей, только из нее сначала выпадают кристаллы кадмия, а не висмута. Состав жидкости определяется точкой, лежащей на линии EV .

Диаграммы, подобные рассмотренной выше, могут получаться не только для металлических систем. Эвтектическая точка систем, состоящих из воды и какой-либо соли, называется криогидратной точкой. Криогидратные смеси применяются в целях обеспечения низких постоянных температур.

6.2. Системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии обладают вещества, имеющие одинаковый тип и близкие параметры кристаллической решетки. Это изоморфные смеси. Примером может служить система медь – никель или золото – серебро.

При кристаллизации изоморфных смесей образуется лишь одна кристаллическая фаза, состоящая из смешанных кристаллов, содержащих оба компонента. Это твердый раствор замещения, в котором частицы одного компонента замещают в узлах кристаллической решетки частицы другого компонента. Температура начала кристаллизации зависит от состава жидкого расплава. Состав выпадающих кристаллов не совпадает с составом равновесной с ними жидкости.

Приведенная на рис. 6.2 кривая охлаждения относится к смеси 1. На участке $1L$ происходит охлаждение жидкого расплава. Кристаллизация начинается в точке I . Состав выпадающих при этой температуре кристаллов характеризуется положением точки k . Выделение теплоты при кристаллизации

приводит к менее крутому ходу кривой охлаждения на участке ls . Температурной остановки здесь не должно быть, так как $C_{\text{усл}} = 1$ (отличается от нуля).

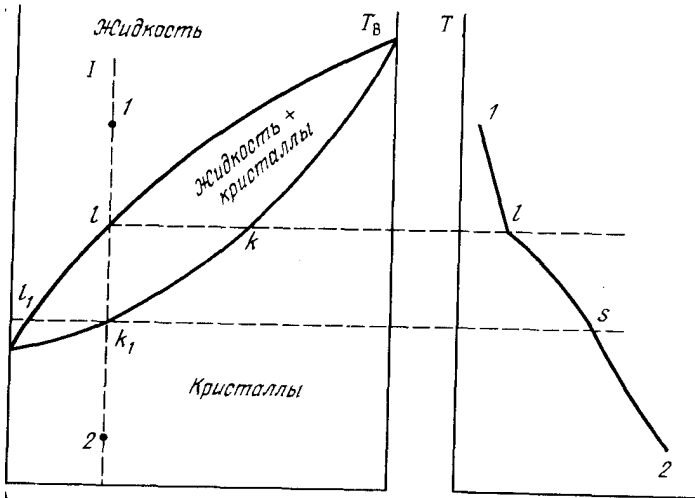


Рис. 6.2. Диаграмма плавкости и кривая охлаждения смеси изоморфных веществ

При дальнейшем медленном понижении температуры жидкость обедняется компонентом В и изменяет состав по кривой ликвидуса, состав выпадающих кристаллов определяется точками, лежащими на кривой солидуса (участок kk_1).

Заметим, что лишь при очень медленном охлаждении ранее образовавшиеся кристаллы успевают за счет протекающей внутри них диффузии изменить свой состав так, чтобы сохранилось их равновесие с расплавом. При температуре, соответствующей точке k_1 , вся жидкость превращается в кристаллы твердого раствора. Участок s_2 кривой охлаждения отвечает понижению температуры этих кристаллов. Линия lk , соединяющая точки равновесных фаз, называется коннодой.

6.3. Системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии

Возможны системы таких веществ, которые в твердом состоянии растворяются друг в друге лишь до некоторого предела концентраций. Эти пределы зависят от температуры. В качестве примера можно назвать системы медь – серебро, олово – свинец.

На рис. 6.3 приведена диаграмма плавкости подобных систем. Поля α и β представляют собой области существования твердых растворов с преимущественным содержанием компонента А (твердый раствор α) и с преимущественным содержанием компонента В (твердый раствор β).

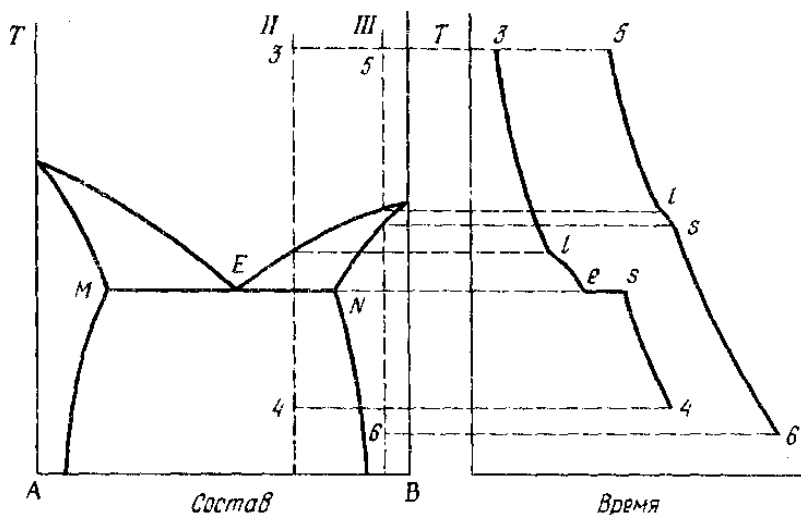


Рис. 6.3. Диаграмма плавкости системы ограниченно растворимых веществ

На рис. 6.3 отмечены, кроме того, поля, соответствующие существованию твердых растворов. Рассмотрим охлаж-

дение расплава /. При температуре, отвечающей точке L, начинается выпадение кристаллов твердого раствора α . В дальнейшем температура понижается, жидкость изменяет свой состав по линии ликвидуса, а кристаллы твердого раствора – по линии солидуса. При эвтектической температуре, соответствующей положению точки E, жидкость становится эвтектической и кристаллизуется при постоянной температуре с выделением кристаллов твердых растворов α и β одновременно. После окончания кристаллизации происходит охлаждение твердой смеси.

Кривая охлаждения состоит из нескольких участков: охлаждение жидкого расплава; выпадение кристаллов твердого раствора α фазы и охлаждение твердой α фазы соответственно, линии солидуса; eS – одновременное выпадение кристаллов твердых растворов α и β .

Диаграмма ограниченно растворимых компонентов при больших различиях в температурах их кристаллизации отличается от предыдущей. Расплавление кристаллов одного из твердых растворов сопровождается перитектическим взаимодействием этих кристаллов с жидким расплавом и образованием кристаллов другого твердого раствора. Состав перитектической жидкой смеси в отличие от эвтектической не является промежуточным по сравнению с составом равновесных с ней кристаллов. Перитектический расплав более обогащен одним из компонентов, чем каждый из твердых растворов.

При температуре T_p происходит перитектическое превращение кристаллов α (состава P_1) и жидкости (состава P) в кристаллы β (состава P_2), чему соответствует площадка es на кривой охлаждения. После израсходования всей жидкости остаются кристаллы α и β , $C_{\text{уст}} = 2 - 2 \cdot j - 1 = 1$, температура начинает понижаться. Диаграмма смеси такого типа, например сплава меди с серебром, изображена на рис. 6.4.

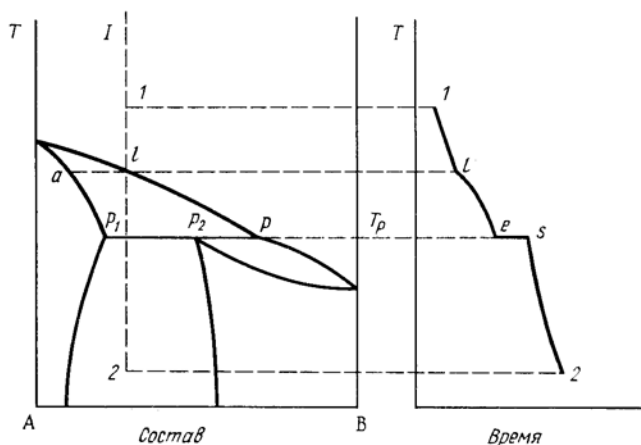


Рис. 6.4. Диаграмма плавкости системы ограниченно растворимых веществ

При кристаллизации смеси, состав которой характеризуется точками на отрезке P_2P , перитектическое взаимодействие заканчивается израсходованием кристаллов α . При дальнейшем понижении температуры из оставшейся жидкости выпадают кристаллы β .

6.4. Системы, образующие устойчивое химическое соединение

Компоненты бинарных систем могут образовывать друг с другом химические соединения. Вид диаграммы плавкости таких систем зависит от числа химических соединений, их устойчивости и способности к взаимной растворимости с отдельными компонентами.

На рис. 6.5 изображена типичная диаграмма плавкости системы компонентов А и В, образующих устойчивое химическое соединение М, не способное образовывать твердый раствор с этими компонентами. Она представляет собой соче-

тание двух диаграмм бинарных систем с нерастворимыми в твердом виде компонентами. Поля, отвечающие различному фазовому состоянию системы, отмечены на рисунке. Левая часть диаграммы относится к системе А – М, а правая – к системе М – В. В точке n на кривой ликвидуса имеется максимум, характер которого зависит от устойчивости химического соединения. Для малоустойчивого соединения этот максимум становится широким и плоским. Чем больше диссоциирует образующееся соединение, тем выше максимум.

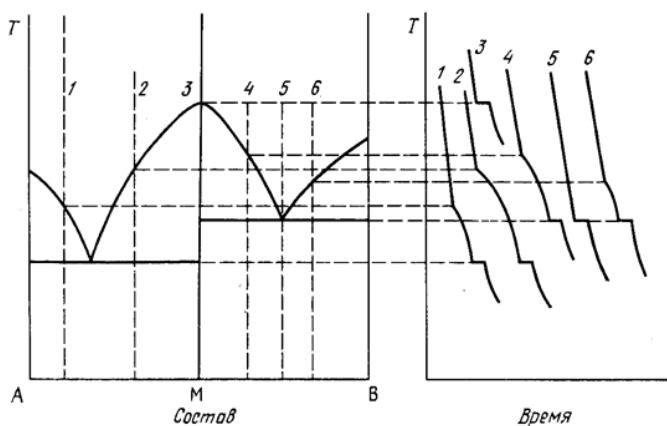


Рис. 6.5. Диаграмма плавкости веществ, образующих устойчивое химическое соединение

Обратите внимание, что вид кривых охлаждения соответствует правилу фаз. Например, горизонтальные площадки этих кривых отвечают инвариантным системам. При подсчете варианты нужно учитывать, что данная система бинарна ($K = 2$), так как химическое соединение не является независимым компонентом. Вид и состав выпадающих кристаллов, а также состав равновесного жидкого расплава можно установить с помощью нод, проходящих через фигуративную точку заданной смеси, как это делалось ранее для других систем.

6.5. Системы, образующие неустойчивое химическое соединение

Возможны такие химические соединения, которые плавятся с разложением, образуя не только жидкость, но и кристаллы одного из компонентов. Поскольку равновесие трех фаз бинарной системы неинвариантно, ему соответствует постоянная температура. Примером системы веществ, образующих неустойчивое химическое соединение, является сплав меди с ртутью. На рис. 6.6 изображена диаграмма плавкости системы подобного рода. Перитектическая точка P отвечает температуре, выше которой химическое соединение M существовать не может. Смеси, содержащие компонента B больше, чем в перитектическом сплаве, плавятся с разложением M . Области существования различных фаз системы указаны на рис. 6.6.

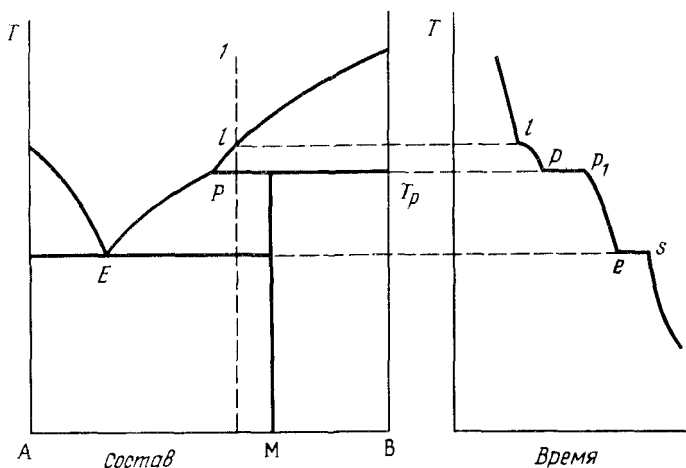


Рис. 6.6. Диаграмма плавкости веществ, образующих неустойчивое химическое соединение

При охлаждении данного расплава фигуративная точка опускается вертикально вниз, переходя из области жидкости в область равновесия жидкости с кристаллами В, а затем жидкости с кристаллами М.

Кривая охлаждения имеет две площадки, отвечающие неинвариантному равновесию трех фаз системы: перитектической жидкости, кристаллов М и кристаллов В; эвтектической жидкости, кристаллов А и кристаллов М.

Остальным участкам кривой охлаждения соответствует вариантность, отличающаяся от нуля. На участке l_p из расплава выпадают кристаллы В, температура понижается, состав жидкости соответствует одноименным точкам на линии ликвидуса. На участке pp_1 из расплава выпадают кристаллы М, состав жидкости приближается к эвтектическому температура понижается.

При охлаждении смесей, соответствующих отрезку МВ, перитектическое взаимодействие кристаллов В и жидкого расплава приводит к образованию лишь кристаллов М. Избытка жидкости не существует, поэтому кристаллизация этих смесей заканчивается при T_p .

6.6. Задание

1. На диаграмме состояния (рис. 6.1 – 6.6) указать характерные температуры, фазовый состав. Построить характерные для данной диаграммы кривые термоанализа.
2. На кривой охлаждения указать состав первого кристалла, последней капли.
3. На кривой термоанализа нагревания указать состав первой капли, последнего кристалла.

6.7. Примеры задач

1. По диаграмме состояния Zn-Mg (рис. 6.7):
 - определить фазовый состав всех областей;
 - найти формулу химического соединения;
 - выразить состав эвтектики E_1 , E_2 в атомных процентах;
 - построить кривые термоанализа для состава Mg_xZn_{1-x} ;
 - определить, при каком составе при охлаждении выделяется чистый Mg.

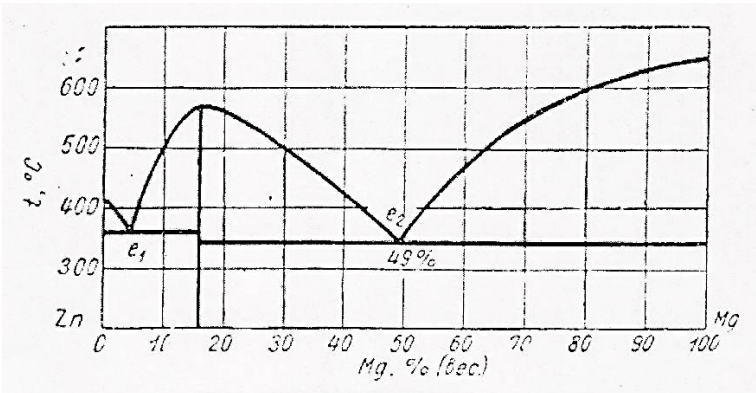


Рис. 6.7. Диаграмма состояния Zn-Mg

2. Исследовать диаграмму состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в жидкой и твердой фазах. Определить фазовый состав, температуру первого кристалла и последней капли для состава A_xB_{1-x} . Построить кривые термоанализа.

3. По диаграмме состояния $Bi-Te$ (рис. 6.8):
 - определить фазовый состав всех областей;
 - найти формулу химического соединения;
 - выразить состав эвтектики E_1 , E_2 в атомных процентах;
 - построить кривые термоанализа для состава Bi_xTe_{1-x} ;
 - определить, при каком составе при охлаждении выделяется чистый Te .

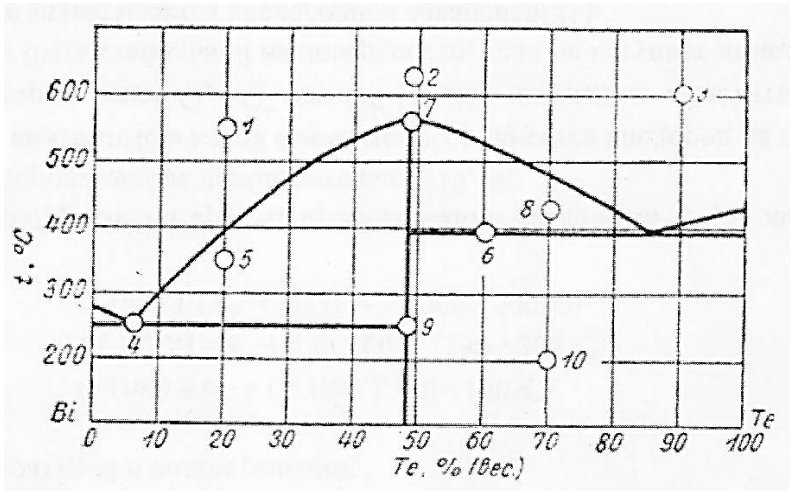


Рис. 6.8. Диаграмма состояния Bi-Te

4. По диаграмме состояния Cu-Ag (рис. 6.9):

- определить фазовый состав всех областей;
- построить кривые термоанализа для состава Cu_xAg_{1-x} ($x = 5\%, 50\%, 98\%$ Cu), указать число степеней свободы и число фаз на кривых термоанализа;
- определить, сколько твердого раствора выделяется из 100 г 70% расплава при охлаждении до 850 °С.

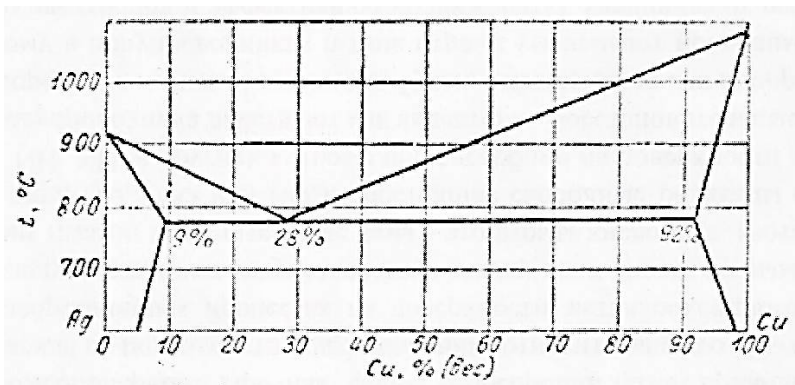


Рис. 6.9. Диаграмма состояния Cu-Ag

5. По диаграмме состояния Cr-Ni (рис. 6.10):
- определить фазовый состав всех областей;
 - построить кривые термоанализа для 10 %, 40 %, 50 %, 60 % Cr. Указать число степеней свободы и число фаз на кривых термоанализа;
 - определить, сколько хрома будет содержаться в жидком и твердом растворе при $T_1 = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_2, T_3 \dots$) для состава 1, 2, 3 ...

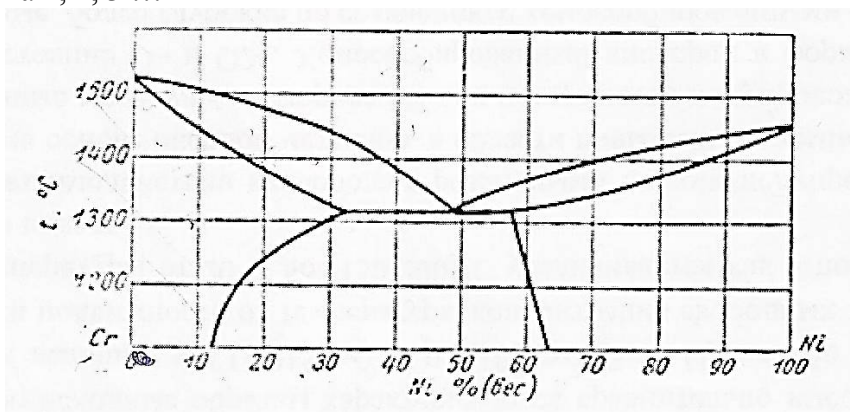


Рис. 6.10. Диаграмма состояния Cr-Ni

6. Исследовать диаграмму состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в жидкой фазе и полной нерастворимостью в твердой фазе. Определить фазовый состав, температуру первого кристалла и последней капли для состава A_xB_{1-x} . Построить кривые термоанализа.

7. По диаграмме плавкости $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 6.11):
- найти формулу химического соединения;
 - изобразить кривую термоанализа для 65 % расплава;
 - определить количество эвтектики, получающейся при затвердевании 1 кг 30 % расплава;
 - определить, сколько химического соединения получится при затвердевании 10 г 80 % расплава.

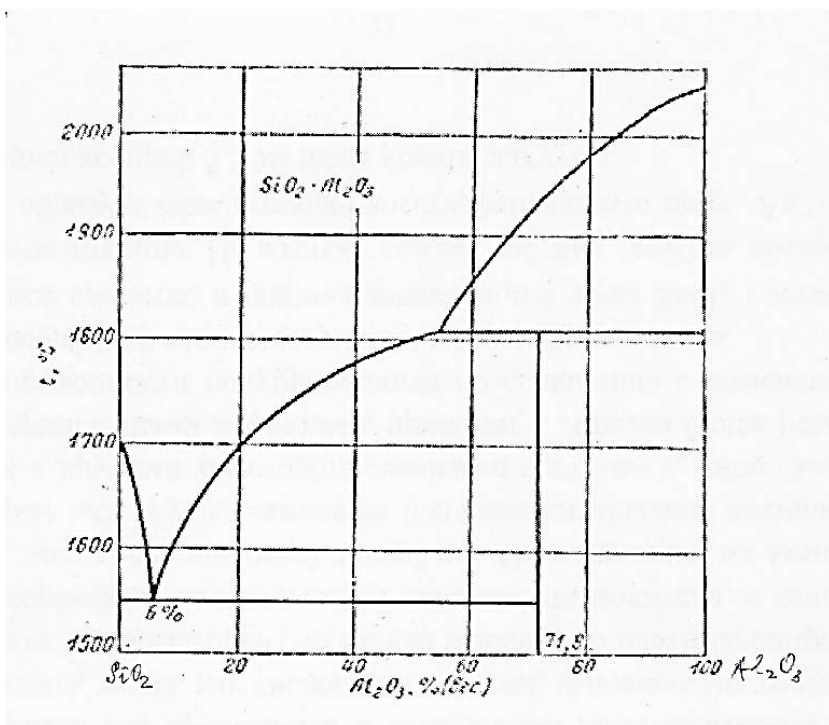


Рис. 6.11. Диаграмма плавкости $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

8. Исследовать диаграмму состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью в жидкой и ограниченной растворимостью в твердой фазе. Определить фазовый состав, температуру первого кристалла и последней капли для состава $A_\alpha B_{1-x}$. Построить кривые термоанализа.

9. Исследовать диаграмму состояния двухкомпонентной системы с образованием химического соединения постоянного состава. Определить фазовый состав, температуру первого кристалла и последней капли для состава $A_\alpha B_{1-x}$. Построить кривые термоанализа.

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.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Определение зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры	1
2. Определение направления химической реакции в равновесных условиях	9
3. Энтропия. Энтропийный критерий самопроизвольного процесса и равновесия	17
4. Константа равновесия. Условия химического равновесия и направление химической реакции	28
5. Константа равновесия. Определение направления химической реакции в неравновесных условиях	34
6. Фазовые равновесия в полупроводниковых системах	44
Библиографический список	59

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению практических занятий по дисциплине
«Физическая химия материалов
и процессов электронной техники»
для студентов направления подготовки
11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»
(направленность «Микроэлектроника и твердотельная
электроника») очной формы обучения

Составители:

Николаева Елена Петровна
Николаева Светлана Олеговна

В авторской редакции

Компьютерная верстка О.А. Ивановой

Подписано к изданию 10.06.2017.

Уч.-изд. л. 3,7.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический
университет»

394026 Воронеж, Московский просп., 14