

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный
технический университет»

Кафедра полупроводниковой электроники и наноэлектроники

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению контрольных работ по дисциплине
**«Физическая химия материалов
и процессов электронной техники»**
для студентов направления подготовки бакалавров 210100
«Электроника и наноэлектроника»,
профиля «Микроэлектроника и твердотельная электроника»
заочной формы обучения

Воронеж 2013

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

УДК 541.1

Методические указания к выполнению контрольных работ по дисциплине “Физическая химия материалов и процессов электронной техники” для студентов направления подготовки бакалавров 210100 “Электроника и нанoeлектроника”, профиля “Микроэлектроника и твердотельная электроника” заочной формы обучения / ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет»; сост. Е.П. Николаева, Е.П. Новокрещенова. Воронеж, 2013. 28 с.

В методические указания включены вопросы и задачи для выполнения контрольных работ по дисциплине “Физическая химия материалов и процессов электронной техники”. Все вопросы снабжены ссылками на учебную литературу с указанием соответствующих страниц. Приведены примеры решения задач и библиографический список.

Методические указания предназначены для студентов второго курса

Методические указания подготовлены в электронном виде в текстовом редакторе MSWord 2003 и содержатся в файле Мет.указ. контр.docx.

Табл. 15. Библиогр.: 4 назв.

Рецензент канд. техн. наук, доц. Т.В. Свистовва

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 ВПО «Воронежский государственный
технический университет», 2013

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Контрольные вопросы и задачи составлены согласно рабочей программе по курсу «Физическая химия материалов и процессов электронной техники», разработанной в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по направлению бакалавров 210100 «Электроника и наноэлектроника», профиля «Микроэлектроника и твердотельная электроника» заочной формы обучения, дисциплине «Физическая химия материалов и процессов электронной техники».

Контрольная работа включает в себя ответы на 5 теоретических вопросов и решение 2 задач. Студенты выбирают вопросы и задачи по номеру варианта, соответствующему двум последним цифрам шифра студента (в некоторых задачах – по последней цифре). **Шифром является номер зачетной книжки студента.**

Ко всем теоретическим вопросам даются ссылки на учебную литературу с указанием соответствующих страниц. Контрольные вопросы приведены во второй части данных методических указаний.

Все задачи снабжены примерами решения. Задачи приведены в третьей части данных методических указаний.

В приложении приведены справочные данные, необходимые для решения задач.

Контрольная работа выполняется в отдельной тетради, на обложке которой указывается название дисциплины, фамилия, имя, отчество студента, учебный шифр, номер группы, домашний адрес, номера решаемых задач.

Ответы на вопросы сопровождаются пояснениями с указанием основных законов и формул. При необходимости решения задач сопровождаются рисунками.

2. ВОПРОСЫ

Таблица 1

Номер варианта		Вопросы
Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра	
0, 2, 4, 6, 8	1	<p>1. Основные термодинамические понятия и определения. Термодинамические системы: изолированные, закрытые, открытые, гомогенные, гетерогенные [1, С. 59 - 62; 2, С. 14 - 15; 3, С. 5 - 7].</p> <p>2. Химическое равновесие. Константа равновесия [1, С. 108 - 109; 2, С. 78 - 79].</p> <p>3. Фазовое равновесие. Основные понятия и определения [1, С. 152 - 154; 2, С. 97 - 98].</p> <p>4. Парциальные молярные величины и их значение в термодинамике растворов [1, С. 182 - 183].</p> <p>5. Характеристические функции. Зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры и объема [1, С. 97 - 99; 2, С. 64 - 67; 3, С. 41 - 42].</p>
0, 2, 4, 6, 8	2	<p>1. Термодинамические параметры и функции состояния системы [1, С. 16 - 17; 2, С. 22 - 24; 3, С. 6-7].</p> <p>2. Уравнение изотермы химической реакции [1, С. 110 - 111; 2, С. 87 - 88].</p> <p>3. Основной закон фазового равновесия - правило фаз Гиббса [1, С. 154 - 155; 2, С. 98 - 101].</p> <p>4. Парциальная молярная энергия Гиббса - химический потенциал [1, С. 183 - 184; 2, С. 74 - 76].</p> <p>5. Характеристические функции. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры и давления [1, С. 97 - 99; 2, С. 69 - 71; 3, С. 42 - 45].</p>

Таблица 2

Номер варианта		Вопросы
Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра	
0, 2, 4, 6, 8	3	<p>1. Термодинамические процессы; равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые, самопроизвольные вынужденные [1, С. 59 - 60, 81 - 82; 2, С. 17 - 19; 3, С. 21 - 24].</p> <p>2. Уравнение изотермы и направление химической реакции. Стандартная энергия Гиббса реакции [1, С. 111 - 113; 2, С. 88 - 89].</p> <p>3. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса [1, С. 156 - 158; 2, С. 102 - 104].</p> <p>4. Уравнения Гиббса-Дюгема [1, С. 184 - 185].</p> <p>5. Термодинамические потенциалы. Изменение энергии Гельмгольца в изохорно-изотермических условиях. Критерий равновесия и самопроизвольности процесса при $T = \text{const}, V = \text{const}$ [1, С. 94 - 95; 2, С. 61 - 64; 3, С. 38 - 40].</p>
0, 2, 4, 6, 8	4	<p>1. Первый закон термодинамики [1, С. 60 - 62; 2, С. 27 - 30; 3, С. 5 - 7].</p> <p>2. Вычисление стандартной энергии Гиббса косвенным путем методом комбинирования химических реакций [1, С. 113 - 115; 2, С. 81 - 82].</p> <p>3. Физико-химический анализ. Термический анализ [1, С. 162 - 163; 2, С. 193 - 195].</p> <p>4. Идеальные растворы [1, 189 - 190; 2, С. 156 - 158].</p> <p>5. Термодинамические потенциалы. Изменение энергии Гиббса - критерий равновесия и самопроизвольности процесса в изобарно-изотермических условиях [1, С. 94 - 95; 2, С. 61 - 64]</p>

Таблица 3

Номер варианта		Вопросы
Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра	
0, 2, 4, 6, 8	5	<p>1. Теплоемкость [1, С. 72 - 77; 2, С. 30-32; 3, С. 11-15].</p> <p>2. Константа равновесия и разные способы выражения состава реакционной смеси (K_p, K_c, K_x) [1, С. 115 - 117; 2, С. 80 - 81; 3, С. 55 - 58].</p> <p>3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой и полной нерастворимостью компонентов в твердых фазах [1, С. 164 - 166; 2, С. 190 - 192].</p> <p>4. Неидеальные растворы [1, С. 190 - 191; 2, С. 169 - 172].</p> <p>5. Химический потенциал [1, С. 98 - 100; 2, С. 74 - 77; 3, С. 51 - 52].</p>
0, 2, 4, 6, 8	6	<p>1. Сущность приведенных теплот. Энтропия [1, С. 85 - 87; 2, С. 55 - 57; 3, С. 26 - 28].</p> <p>2. Расчет выхода продуктов реакции с использованием закона действующих масс [1, С. 128; 2, С. 82; 3, С. 56 - 58].</p> <p>3. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно [1, С. 166 - 167].</p> <p>4. Давление насыщенного пара компонентов над растворами. Закон Рауля [1, С. 192 - 193; 2, С. 158 - 159; 3, С. 71 - 73].</p> <p>5. Химический потенциал реального газа. Фугитивность [1, С. 100-103; 2, С. 83-84; 3, С. 83-84].</p>

Таблица 4

Номер варианта		Вопросы
Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра	
0, 2, 4, 6, 8	7	<p>1. Второй закон термодинамики для необратимых процессов [1, С. 87 - 90; 2, С. 49 - 50; 3, С. 28 - 29].</p> <p>2. Влияние давления на равновесие химической реакции. Принцип смещения равновесия [1, С. 118 - 119; 2, С. 94 - 96; 3, С. 57-58].</p> <p>3. Диаграмма состояния с твердыми растворами, компоненты которых неограниченно растворимы [1, С. 170 - 172; 2, С. 187 - 189].</p> <p>4. Давление насыщенного пара компонентов над растворами. Закон Генри [1, С. 193 - 194; 2, С. 160 - 161; 3, С. 74 - 76].</p> <p>5. Химический потенциал неидеальных растворов. Активность и коэффициент активности [1, С. 105 - 106; 2, С. 84 - 87; 3, С. 83-84].</p>
0, 2, 4, 6, 8	8	<p>1. Расчет энтропии для изотермического, изобарного, изохорного процессов, для различных процессов идеального газа [1, С. 90 - 93; 3, С. 30 - 33].</p> <p>2. Гетерогенное химическое равновесие [1, С. 139 - 121; 2, С. 83 - 84; 3, С. 58 - 59].</p> <p>3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии [1, С. 172 - 173].</p> <p>4. Неидеальные растворы. Закон Рауля [1, С. 196; 2, С. 170 - 171; 3, С. 83 - 84].</p> <p>5. Закон Гесса [1, С. 64 - 65; 2, С. 32 - 33; 3, С. 17 - 18].</p>

Таблица 5

Номер варианта		Вопросы
Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра	
0, 2, 4, 6, 8	9	<p>1. Энергия Гиббса [1, С. 94 - 95; 2, С. 59 - 61; 3, С. 40 - 41].</p> <p>2. Уравнение изобары химической реакции [1, С. 121 - 122; 2, С. 92 - 94; 3, С. 61 - 64].</p> <p>3. Фазовое равновесие. Основные понятия и определения [1, С. 152 - 154; 2, С. 97 - 98].</p> <p>4. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями [1, С. 202 - 204; 2, С. 82 - 83].</p> <p>5. Следствия закона Гесса [1, С. 65 - 67; 2, С. 35 - 39; 3, С. 18 - 19].</p>
0, 2, 4, 6, 8	0	<p>1. Энергия Гельмгольца [1, С. 94 - 96; 2, С. 59 - 61; 3, С. 38 - 40].</p> <p>2. Уравнение изохоры химической реакции [1, С. 122 - 123; 2, С. 93 - 94].</p> <p>3. Основной закон фазового равновесия - правило фаз Гиббса [1, С. 154 - 155; 2, С. 98 - 101].</p> <p>4. Экстракция [1, С. 202 - 204; 2, С. 82 - 83].</p> <p>5. Зависимость теплового эффекта от температуры [1, С. 78 - 80; 2, С. 44 - 47; 3, С. 19 - 20].</p>

Таблица 6

Номер варианта		Вопросы
Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра	
1, 3, 5, 7, 9	1	<p>1. Характеристические функции. Зависимость свободной энергии Гельмгольца от температуры и объема [1, С. 97 - 99; 2, С 64 - 67; 3, С 41 - 42].</p> <p>2. Определение константы равновесия с использованием стандартных термодинамических величин [1; С. 126 - 127; 2, С. 62 - 63; 3, С. 67 - 68].</p> <p>3. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса [1, С. 156 – 158; 2, С. 102 - 104].</p> <p>4. Закономерности общего давления пара легирующих смесей. Первый закон Коновалова. [1, С. 210 - 212; 2, С. 175 - 177].</p> <p>5. Основные термодинамические понятия и определения. Термодинамические системы: изолированные, закрытые, открытые, гомогенные, гетерогенные [1, С. 59 -62; 2, С. 14 - 15; 3, С. 5 - 7].</p>
1, 3, 5, 7, 9	2	<p>1. Характеристические функции. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры и давления [1, С. 97 - 99; 2, С. 69 - 71; 3, С. 42 - 45].</p> <p>2. Третий закон термодинамики [1, С. 124 - 126; 2, С. 72 - 74; 3, С. 64 - 67].</p> <p>3. Физико-химический анализ. Термический анализ [1, С. 162 - 163; 2, С. 193 - 195].</p> <p>4. Закономерности общего давления пара легирующих смесей. Второй закон Коновалова [1, С, 210 - 213; 2, С. 178 - 179].</p> <p>5. Термодинамические параметры и функции состояния системы [1, С. 16 - 17; 2, С. 22 - 24; 3, С. 6 - 7].</p>

Таблица 7

Номер варианта		Вопросы
Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра	
1, 3, 5, 7, 9	3	<p>1. Термодинамические потенциалы. Изменение энергии Гельмгольца в изохорно-изотермических условиях. Критерий равновесия и самопроизвольности процесса при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ [1, С.94-95; 2, С.61-64; 3, С.38-40].</p> <p>2. Постулат Планка. Абсолютное значение энтропии [1, С. 124 - 125; 2, С. 71 - 72; 3, С. 66 - 67].</p> <p>3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой и полной нерастворимостью компонентов в твердых фазах [1, С.164 - 166; 2, С. 190 - 192].</p> <p>4. Характеристика и свойства растворов [1, С. 181 -182; 2, С. 153 - 156; 3, С. 108 - 109].</p> <p>5. Термодинамические процессы: равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые, самопроизвольные вынужденные [1, С. 59 - 60, 81 - 82; 2, С. 17 - 19; 3, С. 21 - 24].</p>
1, 3, 5, 7, 9	4	<p>1. Термодинамические потенциалы. Изменение энергии Гиббса - критерий равновесия и самопроизвольности процесса в изобарно-изотермических условиях [1, С. 94 - 95; 2, С. 61 - 64; 3, С. 38 - 42].</p> <p>2. Формальная кинетика. Уравнения нулевого и первого порядка [1, С. 300 - 307; 2, С. 254 - 260; 3, С. 111 - 116].</p> <p>3. Диаграмма состояния системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно [1, С. 166 - 167].</p> <p>4. Летучие смеси с неограниченно смешивающимися жидкостями. Зависимость давления пара от состава идеальной и реальной смеси [1, С. 213 - 215; 2, С. 158 - 160; 3, С. 71 - 74].</p> <p>5. Первый закон термодинамики [1, С. 60 - 62; 2, С 27 - 30; 3, С. 5 - 71].</p>

Таблица 8

Номер варианта		Вопросы
Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра	
1, 3, 5, 7, 9	5	<p>1. Химический потенциал [1, С. 98 - 100; 2, С. 74 - 77; 3, С. 51 - 52].</p> <p>2. Формальная кинетика. Уравнения первого и второго порядка [1, С. 300 - 306; 2, С. 254 - 260; 3, С. 108 - 116].</p> <p>3. Диаграмма состояния с твердыми растворами, компоненты которых неограниченно растворимы [1, С. 170 - 172; 2, С. 187 - 189].</p> <p>4. Диаграмма состояния состав - давление пара двойной реальной системы без экстремума [1, С. 213 - 214; 2, С. 175 - 176; 3, С. 84 - 85].</p> <p>5. Теплоемкость [1, С. 72 - 77; 2, С. 30-32; 3, С.11-15];</p>
1, 3 5, 7, 9	6	<p>1. Химический потенциал реального газа. Фугитивность [1, С. 100 - 103; 2, С. 83 - 84; 3, С. 83 - 84].</p> <p>2. Формальная кинетика. Уравнения второго и n-го порядка [1, С. 300 - 306; 2, С. 254 - 260; 3, С. 108 - 116].</p> <p>3. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии [1, С. 172 - 173].</p> <p>4. Диаграмма состояния состав - температура кипения двойной жидкой системы без экстремума [1, С. 213 - 215; 2, С. 175 - 176; 3, С. 87 - 89].</p> <p>5. Сущность приведенных теплот. Энтропия [1, С. 85 - 87; 2, С. 55 - 57; 3, С. 26 - 28].</p>

Таблица 9

Номер варианта		Вопросы
Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра	
1, 3, 5, 7, 9	7	<p>1. Химический потенциал неидеальных растворов. Активность и коэффициент активности [1, С. 105 - 106; 2, С. 84 - 87; 3, С. 83 - 84].</p> <p>2. Химическое равновесие. Константа равновесия [1, С. 108 - 109; 2, С. 78 - 79].</p> <p>3. Фазовое равновесие. Основные понятия и определения [1, С. 152 - 154; 2, С. 97 - 98].</p> <p>4. Диаграмма состояния состав - давление пара двойной жидкой системы с максимумом и минимумом [1, С. 216 - 217; 2, С. 178 - 179; 3, С. 86 - 87].</p> <p>5. Второй закон термодинамики для необратимых процессов [1, С. 87 - 90; 2, С. 49 - 50; 3, С. 28 - 29]</p>
1, 3, 5, 7, 9	8	<p>1. Закон Гесса [1, С. 64 - 65; 2, С. 32 - 33; 3, С. 17 - 18].</p> <p>2. Уравнение изотермы химической реакции [1, С. 110 - 111; 2, С. 87 - 88].</p> <p>3. Основной закон фазового равновесия - правило фаз Гиббса [1, С. 154 - 155; 2, С. 98 - 101].</p> <p>4. Диаграмма состояния состав - температура кипения двойной жидкой системы с максимумом и минимумом [1, С. 216 - 217; 2, С. 178 - 179; 3, С. 90 - 93].</p> <p>5. Расчет энтропии для изотермического, изобарного, изохорного процессов, для различных процессов идеального газа [1, С. 90 - 93; 3, С. 30 - 33].</p>

Номер варианта		Вопросы
Предпоследняя цифра шифра	Последняя цифра шифра	
1, 3, 5, 7, 9	9	<p>1. Следствия закона Гесса [1, С. 65 - 67; 2, С. 35 - 39; 3, С. 18 - 19].</p> <p>2. Уравнение изотермы и направление химической реакции. Стандартная энергия Гиббса реакции [1, С. 111 - 113; 2, С. 88 - 89].</p> <p>3. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса [1, С. 156 - 158; 2, С.102 - 104].</p> <p>4. Перегонка летучих жидких смесей первого типа с неограниченной растворимостью компонентов [1, С. 218 - 219; 2, С. 182 - 184; 3, С. 89 - 90].</p> <p>5. Энергия Гиббса [1, С. 94 - 95; 2, С. 59 - 61; 3, С. 40 - 41].</p>
1, 3, 5, 7, 9	0	<p>1. Зависимость теплового эффекта от температуры [1, С. 78 - 80; 2, С. 44 - 47; 3, С. 19 - 20].</p> <p>2. Вычисление стандартной энергии Гиббса косвенным путем методом комбинирования химических реакций [1, С. 113 - 115; 2, С. 81 - 82].</p> <p>3. Физико-химический анализ. Термический анализ [1, С. 162 - 163; 2, С. 193 - 195].</p> <p>4. Перегонка жидких летучих смесей второго типа (с азеотропом) с минимумом на кривой температуры кипения [1, С. 220 - 221; 2, С. 185 - 187; 3, С. 90 - 92].</p> <p>5. Энергия Гельмгольца [1, С. 94 - 96; 2, С. 59 - 61; 3, С. 38 - 40].</p>

3. ЗАДАЧИ

3.1. Расчет изменения энтропии и энтальпии вещества

Задание. Найти изменение энтропии ΔS и энтальпии ΔHn молей вещества в интервале температур $T_1 - T_2$ ($T_1 = 298$ К). Расчет сделать в общем виде, затем рассчитать, используя значения C_p^0 из табл. П.1.

Примечание. Название вещества определяется по табл. П.1 (номер варианта соответствует номеру студента в алфавитном списке группы), число молей вещества n и температура T_2 определяются по табл. 11.

Таблица 11

Последняя цифра шифра	1	2	3	4	5
Число молей вещества n	10	9	8	7	6
Температура T_2 , К	600	700	800	900	1000

Продолжение табл. 11

Последняя цифра шифра	6	7	8	9	0
Число молей вещества n	5	4	3	2	1
Температура T_2 , К	1100	1200	1300	1400	1500

3.1.1. Расчет изменения энтропии вещества при $P = \text{const}$

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

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_{p(\text{тв})}^0}{T} dT + \Delta S_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p(\text{ж})}^0}{T} dT + \Delta S_{\text{кип}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{p(\text{газ})}^0}{T} dT \quad (1)$$

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

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} \quad \text{и} \quad \Delta S_{\text{кип}} = \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} \quad (2)$$

ΔS - изменение энтропии при фазовом переходе плавления и кипения.

Примеры расчета

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.

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

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

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

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

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

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{i\ddot{e}} + \Delta S_{i\ddot{a}\ddot{a}\ddot{d}} + \Delta S_{\ddot{e}\ddot{e}\ddot{i}} = \frac{\Delta H_{i\ddot{e}}}{T_{i\ddot{e}}} + \int_0^{373} \frac{C_{\partial(\alpha)}^0}{T} dT + \frac{\Delta H_{\ddot{e}\ddot{e}\ddot{i}}}{T_{\ddot{e}\ddot{e}\ddot{i}}} = \\ &= \frac{6025}{273} + \int_{273}^{373} \frac{75,44}{T} dT + \frac{40590}{373} = 22,07 + 75,44 \ln \frac{373}{273} + 108,8 = \\ &= 22,07 + 23,53 + 108,8 = 154,4 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \end{aligned}$$

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

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

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

С учетом наличия фазового перехода плавления

$$\Delta S = \int_{298}^{T_{i\ddot{e}}} C_p^0(T) \frac{dT}{T} + \Delta S_{i\ddot{e}} + \int_{T_{i\ddot{e}}}^{1800} C_{\partial(\alpha)}^0 \frac{dT}{T} =$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{298}^{1360} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_{i\ddot{e}}}{T_{i\ddot{e}}} + \int_{1360}^{1800} C_{\delta(\alpha)} \frac{dT}{T} = \\
&= \left(a \ln T + bT - \frac{1}{2} \frac{c'}{T^2} \right) \Big|_{298}^{1800} + \frac{\Delta H_{i\ddot{e}}}{T_{i\ddot{e}}} + C_{\delta(\alpha)}^0 \ln T \Big|_{1360}^{1800} = \\
&= \left(130,3 \ln T = 40,17 \cdot 10^{-3} T - \frac{27,02}{T^2} \right) \Big|_{298}^{1360} + 179,11 \ln T \Big|_{1360}^{1800} = \\
&= 130,3 \ln \frac{1360}{298} + 40,17 \cdot 10^{-3} (360 - 298) + \\
&+ \frac{27,03 \cdot 10^{-5} (360^2 - 298^2)}{2 \cdot 1360^2 \cdot 298^2} + \frac{52300}{1360} + 179,11 \ln \frac{1800}{1360} = \\
&= 196,81 + 42,66 + 14,46 + 38,45 + 50,20 = 343,58 \text{ [} \ddot{A} \alpha / (\ddot{i}\ddot{e}\ddot{u} \cdot \hat{E}) \text{]}
\end{aligned}$$

Примечание. Уравнения (1) и (2) приведены для 1 моля вещества. Если по условию задачи нужно найти ΔS для n молей вещества, то

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

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.

3.1.2. Расчет изменения энтальпии вещества

Изменение энтальпии при $P = \text{const}$ определяется как

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (3)$$

Если в рассматриваемом интервале температур происходит изменение фазовых состояний системы, то в выражение (3) необходимо добавить значения фазовых переходов. В общем случае изменение энтальпии, если в заданном интервале $T_1 - T_2$ имеют место фазовые переходы плавления и кипения,

$$\Delta H_T = \int_{T_1}^{T_{пл}} C_{p(тв)}^0 dT + \Delta H_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} C_{p(ж)}^0 dT + \Delta H_{кип} + \int_{T_{кип}}^{T_2} C_{p(газ)}^0 dT \quad (4)$$

Пример расчета

Задача 4. Найти количество теплоты, расходуемой на нагревание 1 кг кварца от T_1 до T_2 .

Решение. По справочнику находим

$$C_p^0(\text{SiO}_2) = 46,94 - 34,31 \cdot 10^{-3} T - 11,3 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (5)$$

Если в заданном интервале температур нет фазового перехода ($T_{пл} = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$), то

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(a + bT + \frac{c'}{T^2} \right) dT =$$

$$= n \left[a (T_2 - T_1) + \frac{b (T_2^2 - T_1^2)}{2} + c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

Подставив значения a , b и c' из уравнения (5), получим значение ΔH , расходуемое на нагревание 1 кг кварца от T_1 до T_2 .

$$\Delta H = n \left[46,94 (T_2 - T_1) + \frac{34,31 \cdot 10^{-3}}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{11,3 \cdot 10^5 (T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \right]$$

где n - число молей в 1 кг кварца.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000}{60} 16,6 \text{ моля};$$

$$M_{SiO_2} = 28 + 16 + 16 = 60;$$

$$m = 1000 \text{ г.}$$

Подставляя T_1 и T_2 , например, $T_1 = 300 \text{ К}$ и $T_2 = 1200 \text{ К}$, найдем количество теплоты, расходуемое на нагревание 1 кг кварца от 300 К до 1200 К.

Если $T_2 > T_{пл}$, нужно учесть фазовый переход плавления, тогда

$$\Delta H^0 = n \int_{T_1}^{T_{пл}} C_{p(mб)}^0 dT + n \Delta H_{пл}^0 + n \int_{T_{пл}}^{T_2} C_{p(ж)}^0 dT.$$

3.2. Расчет теплового эффекта, изменения энтропии и

изменения энергии Гиббса химической реакции

Задание. Определить тепловой эффект $\Delta_r H_{298}^0$, изменение энтропии $\Delta_r S_{298}^0$ и изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ химической реакции $aA + bD = cC + dD$.

Определить направление химической реакции при $T_1 = 298$ К и при заданной $\Delta C_p = 0$ температуре T_2 , предполагая, что $C_p^0 = const$ или $\Delta C_p^0 = 0$.

Примечание. Значения $\Delta_f H_{298}^0$ и S_{298}^0 находят по табл. П.1 приложения, температуру T_2 определяют по табл. 12, конкретную химическую реакцию определяют по табл. 13 (номер варианта соответствует номеру студента в алфавитном списке группы).

Таблица 12

Последняя цифра шифра	1	2	3	4	5
Температура T_2 К	1000	1100	1200	1300	1400

Продолжение табл. 12

Последняя цифра шифра	6	7	8	9	0
Температура T_2 К	1500	1600	1700	1800	1900

Таблица 13

Номер варианта	Реакция
----------------	---------

1	2
1	$\text{H}_2(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) = 2\text{HCl}(\text{r})$
2	$\text{H}_2(\text{r}) + \text{Br}_2(\text{r}) = 2\text{HBr}(\text{r})$
3	$\text{H}_2(\text{r}) + \text{I}_2(\text{r}) = 2\text{HI}(\text{r})$
4	$2\text{Cl}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 4\text{HCl}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$
5	$\text{CO}(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) = \text{COCl}_2(\text{r})$
6	$2\text{H}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
7	$2\text{CO}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{CO}_2(\text{r})$
8	$\text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{H}_2(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})$
9	$2\text{H}_2(\text{r}) + \text{S}_2(\text{r}) = 2\text{H}_2\text{S}(\text{r})$
10	$2\text{SO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{SO}_3(\text{r})$
11	$\text{N}_2(\text{r}) + 3\text{H}_2(\text{r}) = 2\text{NH}_3(\text{r})$
12	$2\text{BO}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r})$
13	$\text{N}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{NO}(\text{r})$
14	$2\text{HBr}(\text{r}) = \text{H}_2(\text{r}) + \text{Br}_2(\text{r})$
15	$2\text{HCl}(\text{r}) = \text{H}_2(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r})$
16	$2\text{HI}(\text{r}) = \text{H}_2(\text{r}) + \text{I}_2(\text{r})$
17	$4\text{HCl}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{Cl}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
18	$\text{COCl}_2(\text{r}) = \text{CO}(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r})$
19	$2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{H}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$
20	$2\text{CO}_2(\text{r}) = 2\text{CO}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$
21	$\text{H}_2(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r}) = \text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$
22	$2\text{H}_2\text{S}(\text{r}) = \text{H}_2(\text{r}) + \text{S}_2(\text{r})$
23	$2\text{SO}_3(\text{r}) = 2\text{SO}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$
24	$2\text{NH}_3(\text{r}) = 2\text{NO}_2(\text{r}) + 3\text{H}_2(\text{r})$
25	$2\text{NO}_2(\text{r}) = 2\text{NO}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$
26	$\text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r}) = \text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$
27	$2\text{NO}(\text{r}) = \text{N}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$
28	$\text{NHCl}(\text{r}) = \text{NH}_3(\text{r}) + \text{HCl}(\text{r})$
29	$\text{H}_2(\text{r}) + \text{F}_2(\text{r}) = 2\text{HF}(\text{r})$
30	$2\text{HF}(\text{r}) = \text{H}_2(\text{r}) + \text{F}_2(\text{r})$

3.2.1. Расчет теплового эффекта химической реакции

Тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H_{298}^0$ при стандартных условиях: температуре 298 К и давлении 0,1013 МПа (1 атм) определяется по значению стандартных теплот образования $\Delta_f H_{298}^0$ или сгорания $\Delta_c H_{298}^0$, значения которых можно найти в справочниках (см, табл. П.1 приложения).

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left(\sum_i n_i \Delta_f H_{298,i}^0 \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_i n_i \Delta_f H_{298,i}^0 \right)_{\text{исх}}, \quad (6)$$

где n_i - стехиометрический коэффициент в уравнении реакции; в первой скобке - сумма теплот образования продуктов; во второй - сумма теплот образования исходных веществ.

Для реакции

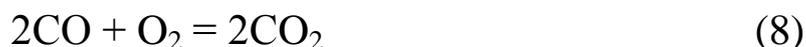


в соответствии с уравнением (6) находим тепловой эффект химической реакции:

$$\Delta_r H_{298}^0 = c\Delta_f H_{298,C}^0 + d\Delta_f H_{298,D}^0 - a\Delta_f H_{298,A}^0 - b\Delta_f H_{298,B}^0.$$

Пример расчета

Задача 5. Найти тепловой эффект химической реакции



при стандартных условиях.

Решение. В соответствии с уравнением (6) тепловой эффект этой реакции при $T = 298 \text{ К}$

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298,CO_2}^0 - 2\Delta_f H_{298,CO}^0 - 2\Delta_f H_{298,O_2}^0 \quad (9)$$

Выпишем из табл. П.1 в табл. 14 значения термодинамических величин компонентов для данной реакции.

Таблица 14

Стандартные термодинамические величины веществ

Вещество	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
CO ₂	-393,51	213,6
O ₂	0	205,03
CO	-110,50	197,40

Подставим значения $\Delta_r H_{298}^0, i$ из табл. 14 в уравнение (9):

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2(-393,51) - 2(-110,5) = -566,02 \text{ Дж/моль} = -566020 \text{ Дж/моль}$$

3.2.2. Расчет изменения энтропии химической реакции при $T = 298 \text{ К}$

Значение $\Delta_r S_{298}^0$ можно найти, используя справочные значения стандартных абсолютных энтропии $S_{298,i}^0$ реагентов реакции при $T = 298 \text{ К}$ (см. табл. 14).

$$\Delta_r S_{298}^0 = \left(\sum_i n_i S_{298,i}^0 \right)_{\text{прод}} - \left(\sum_i n_i S_{298,i}^0 \right)_{\text{исх}},$$

где n_i - стехиометрический коэффициент; $S_{298,i}^0$ - стандартная абсолютная энтропия компонентов реакции.

Пример расчета

Задача 6. Найти изменение энтропии химической реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ при $T = 298 \text{ K}$.

Решение.

$$\Delta_r S_{298}^0 = 2S_{298,\text{CO}_2}^0 - 2S_{298,\text{CO}}^0 - S_{298,\text{O}_2}^0.$$

Подставляя значения $S_{298,i}^0$, получим

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 231,6 - 2 \cdot 197,4 - 205,03 = -172,63 \text{ Дж / (Моль} \cdot \text{K)}.$$

3.2.3. Расчет стандартной энергии Гиббса химической реакции. Определение направления химической реакции

Стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ химической реакции при $T = 298 \text{ K}$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^0 \quad (10)$$

Стандартная энергия Гиббса $\Delta_r G_T^0$ химической реакции является критерием направления реакции.

$\Delta_r G_T^0 < 0$ - реакция идет в сторону образования продуктов;

$\Delta_r G_T^0 = 0$ - равновесное состояние;

$\Delta_r G_r^0 > 0$ - реакция идет в обратную сторону, т.е. в сторону образования исходных веществ.

Изменение стандартной энергии Гиббса при температуре T_2 в предположении, что $C_p^0 = const$ или $\Delta C_p^0 = 0$ приблизительно можно рассчитать, как

$$\Delta_r G_{T_2}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T_2 \Delta_r S_{298}^0 \quad (11)$$

Найдем температуру $T_{равн}$, при которой будет иметь место равновесие, если $C_p^0 = const$ или $\Delta C_p^0 = 0$. В равновесном состоянии

$$\Delta_r G_{T_{равн}}^0 = 0 \quad (12)$$

или, как следует из (11),

$$\Delta_r H_{298}^0 - T_{равн} \Delta_r S_{298}^0 = 0 \quad (13)$$

тогда

$$T_{равн} \cong \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0} \quad (14)$$

Пример расчета

Задача 7. Найти изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ при $T_1 = 298$ К и заданной температуре $T_2 = 1000$ К.

Определить направление химической реакции при $T_1 = 298$ К и при заданной температуре T_2 , предполагая, что $C_p^0 = const$ или $\Delta C_p^0 = 0$.

Определить температуру $T_{равн}$ при которой наступает равновесие.

Решение. Чтобы определить изменение стандартной энергии Гиббса при температуре $T_1 = 298$ К, подставим в уравнение (10) значения $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ для данной химической реакции, рассчитанные в задачах 5 и 6:

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

Это значит, что для данной химической реакции при стандартных условиях $\Delta_r G_T^0 < 0$ и имеет большое отрицательное значение. Таким образом, реакция сильно сдвинута вправо, то есть в сторону образования продуктов.

Рассчитаем изменение энергии Гиббса при $T_2 = 1000$ К в предположении, что $C_p^0 \approx const$ или $\Delta C_p^0 = 0$, подставив в уравнение (11) значения $\Delta_r H_{298}^0$, $\Delta_r S_{298}^0$ и $T_2 = 1000$ К для химической реакция (8):

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{1000}^0 &\cong \Delta_r H_{298}^0 - 1000 \cdot \Delta_r S_{298}^0 = \\ &= -566576,3 - 1000(-172,63) = -193946,3 \text{ Дж} \end{aligned}$$

Таким образом, при $T_2 = 1000$ К $\Delta_r G_{1000}^0 < 0$, но значение $\Delta_r G_{1000}^0$ по модулю меньше, чем $\Delta_r G_{298}^0$. Это значит, что при $T_2 = 1000$ К реакция идет вправо, то есть в сторону образования продуктов, но выход продуктов уменьшается.

Найдем температуру $T_{равн}$, при которой будет иметь место равновесие для данной химической реакции, если $C_p^0 = const$ или $\Delta C_p^0 = 0$. Подставим в (10) значения $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ из условия

$$\Delta_r G_{T_{равн}}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T_{равн} \cdot \Delta_r S_{298}^0 = 0 \quad (15)$$

Тогда из (15) получим

$$T_{равн} \cong \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0} \quad (16)$$

Подставляя $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$, вычислим $T_{равн}$:

$$T_{равн} = \frac{-566020}{-172,63} \cong 3290 \text{ К}.$$

Вывод: при $T \approx 3290 \text{ К}$ $\Delta_r G_{3290}^0 \cong 0$, т.е. имеет место равновесие, а при $T > 3290 \text{ К}$ реакция пойдет в обратную сторону.

Таким образом, в заданном интервале температур 289 - 1000 К реакция идет в сторону продуктов, выход продуктов увеличивается с понижением температуры, максимальный выход продукта будет при $T=298 \text{ К}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Термодинамические величины веществ

Номер варианта	Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	$C_p = a + bT = c'T^{-2}$, Дж/ моль·К			$C_{p,298}$, Дж/ моль·К
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	H ₂ (г)	0	130,60	27,28	3,26	0,502	28,83
2	Br ₂ (г)	30,92	245,35	37,20	0,71	-1,19	36,0
3	Cl ₂ (г)	0	223,00	36,69	1,05	-2,52	33,84
4	I ₂ (г)	62,24	260,58	37,40	0,59	-0,71	36,9
5	F ₂ (г)	0	202,90	34,69	1,84	-3,35	31,32
6	O ₂ (г)	0	205,03	31,46	3,39	-3,77	29,36
7	N ₂ (г)	0	191,50	27,87	4,27	-	29,10
8	S ₂	129,1	227,70	36,11	1,09	-3,52	32,47
9	HBr(г)	-35,98	198,40	26,15	5,86	1,09	29,16
10	HCl(г)	-92,30	186,70	26,53	4,60	1,09	29,16

Продолжение приложения

1	2	3	4	5	6	7	8
11	HI (г)	25,94	206,30	26,32	5,94	0,92	29,16
12	HF (г)	-268,61	173,51	27,70	2,93	-	29,16
13	COCl ₂ (г)	-223,0	289,20	67,16	12,11	-9,03	60,67
14	NH ₄ Cl	-315,39	94,56	49,37	133,89	-	84,10
15	H ₂ O (г)	-241,84	188,74	30,00	10,71	0,33	33,56
16	CS ₂ (г)	115,3	237,80	52,09	6,69	-7,53	45,65
17	CO (г)	-110,5	197,40	28,41	4,10	-0,46	29,15
18	CO ₂ (г)	-393,51	213,60	44,14	9,04	-8,53	37,13
19	NO (г)	90,37	210,62	29,58	3,85	-0,59	29,83
20	NO ₂ (г)	33,89	240,45	42,93	8,54	-6,74	37,11
21	SO ₂ (г)	-296,9	248,10	42,55	12,55	-5,65	39,87
22	SO ₃ (г)	-395,2	256,23	57,32	26,86	-13,05	50,63
23	H ₂ S (г)	-20,15	205,64	29,37	15,40	-	33,93
24	NH ₃ (г)	-46,19	192,59	29,80	25,48	-1,67	35,65
25	HCN (г)	-539,74	52,30	46,86	30,00	-	52,09
26	Zn (кр)	0	41,59	22,38	10,04	-	25,48
27	Si (кр)	0	18,72	24,02	2,58	-4,23	19,80
28	С (графит)	0	5,74	17,15	4,27	-8,79	8,53
29	H ₂ O (ж)	-285,84	69,96	-	-	-	75,31
30	H ₂ O ₂ (ж)	-187,02	105,86	53,60	117,15	-	88,41

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стромберг А.Г. Физическая химия: учебник для химических специальностей вузов / А.Г. Стромберг, Д.П.Семченко. М.: Высш. шк., 2003.
2. Зимон А.Д. Физическая химия: учебник для вузов / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. М.: Химия, 2000.
3. Горшунова В.П. Краткий курс физической химии: учеб. Пособие / В.П. Горшунова. Воронеж: ВГТУ, 2005.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ.изд. в 4 т. / под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1982.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к выполнению контрольных работ по дисциплине
“Физическая химия материалов
и процессов электронной техники”
для студентов направления подготовки бакалавров 210100
«Электроника и наноэлектроника»,
профиля «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 03.06.2013.
Уч.-изд. л. 3,6.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный
технический университет»
394026 Воронеж, Московский просп., 14