

$$S_T - S_T^0 = \frac{\Delta Q}{T} = -\frac{A}{T} = -R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

Т.е., для газов абсолютное значение энтропии при давлении, отличающемся от стандартного, равно:

$$S_T = S_T^0 - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

Как отмечалось выше, энтальпия и энтропия конденсированных веществ слабо зависят от давления. Поэтому для таких тел можно использовать для расчета равновесий формулу

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 + T \cdot S_T^0$$

и при давлениях, не слишком сильно отличающихся от стандартных:

$$\Delta G(T)_{cond} = \Delta H_T + T \cdot S_T = \Delta H_T^0 + T \cdot S_T^0 = \Delta G_T^0$$

$$S_T = S_T^0 - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (a)$$

Для идеальных газов энтропия существенно зависит от давления (см. формулу (a)). Поэтому их изобарно-изотермический потенциал также зависит от давления:

$$\Delta G(T)_{gas} = \Delta H_T^0 - T \cdot \left[S_T^0 - R \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \right] = \Delta G_T^0 + R \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

В прикладных руководствах, учитывая, что p^0 - стандартное давление - равно 1 физической атмосфере, очень часто зависимость изобарно-изотермического потенциала от давления записывают в упрощенной форме:

$$\Delta G(T)_{gas} = \Delta G_T^0 + RT \ln(p) \quad (b)$$

НЕ СЛЕДУЕТ ЗАБЫВАТЬ, что в форму записи *(b)* фактически входит *давление, выраженное в долях от величины стандартного давления, т.е. величина безразмерная.*

Многообразие и сложность взаимодействий между частицами в реальных растворах делает невозможным их строгое описание. Поэтому в термодинамике растворов используют формальный прием путем введения a_i специальной величины, называемой активностью i -го компонента. Это позволяет сохранить для химического потенциала форму записи, полученную в рамках модели идеального газа, заменив в ней мольную долю x_i компонента на его активность:

$$a_i = \gamma_i x_i$$

γ_i - коэффициент активности.

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^{ud} + RT \ln \gamma_i \quad (1.58)$$

γ_i - коэффициент активности

Этот коэффициент определяет избыточный химический потенциал

$$\mu_i^{изб} \equiv \mu_i - \mu_i^{ud} = RT \ln \gamma_i \quad (1.59)$$

Вводимый по отношению к химическому потенциалу идеальной системы

$$\mu_i^{ud} = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i \quad (1.60)$$

$\mu_i^0 = H_i^0 - TS_i^0$ - химический потенциал i -го компонента

Химические реакции

Ранее отмечалось, что анализ возможности протекания реакции удобно проводить исследуя изменения свободной энергии Гиббса, которая определена как:

$$G = H - TS$$

где H – энтальпия, S - энтропия и T – абсолютная температура.

Если система меняется из некоторого начального (*i*) состояния к конечному (*f*) при $T = \text{const}$ в результате химической реакции или процесса, изменение свободной энергии $\Delta G = G_f - G_i$ дается уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔH и ΔS соответствующие изменения энтальпии и энтропии.

При постоянной температуре и давлении реакция может протекать

самопроизвольно только в том случае,

если ΔG отрицательно, т.е. $\Delta G < 0$.

**Из этого условия следует, что система
стремиться минимизировать свою
свободную энергию**

$$\Delta G < 0$$

**Система достигает состояния равновесия
($\Delta G = 0$).**

**Процесс не может протекать
($\Delta G > 0$).**

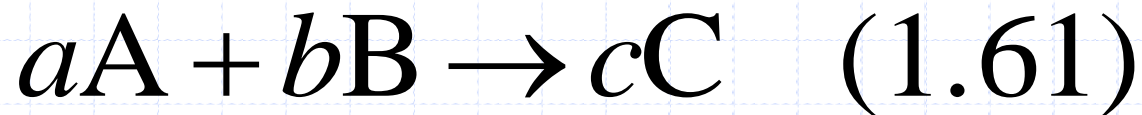
Концепция минимизации свободной энергии как критерия стабильности системы, так и направления изменений в реакции или процессе – одна из центральных в материаловедении.

Она используется для термодинамического анализа химических реакций и анализа фазовых превращений вещества.

В качестве примера, рассмотрим химическую реакцию, включающую 3 вещества А, В и С.

Химические реакции

Химическая реакция, включающая 3 вещества А, В и С в общем виде может быть представлена:



Изменение свободной энергии реакции

$$\Delta G = cG_C - aG_A - bG_B \quad (1.62)$$

где a, b, c стехиометрические коэффициенты

Свободная энергия реагентов или продуктов реакции дается в виде

$$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.63)$$

R – универсальная газовая постоянная

G_i^0 – свободная энергия продукта реакции в стандартном состоянии

Для твердых тел это стабильный чистый материал при давлении $P = 1$ атм и $T = 298$ К.

a_i – активность, рассматриваемая как эффективная термодинамическая концентрация

$$\Delta G = cG_C - aG_A - bG_B \quad (1.62) \quad G_i = G_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.63)$$

Подстановка (1.63) в (1.62) дает

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c}{a_A^a a_B^b} \quad (1.64)$$

где $\Delta G^0 = cG_C^0 - aG_A^0 - bG_B^0 \quad (1.65)$

Если система находится в состоянии равновесия $\Delta G = 0$ и все a_i также в состоянии равновесия, т.е. $a_{i(eq)}$, тогда:

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \left\{ \frac{a_{C(eq)}^c}{a_{A(eq)}^a a_{B(eq)}^b} \right\} \quad (1.66)$$

$$\text{или } -\Delta G^0 = RT \ln K \quad (1.67) \quad K = \left\{ \frac{a_{C(eq)}^c}{a_{A(eq)}^a a_{B(eq)}^b} \right\}$$

Уравнение 1.67 одно из наиболее часто используемых в химической термодинамике и будет полезным с его помощью исследовать процесс химического осаждения из газовой фазы.

Комбинируя уравнения (1.64) и (1.67) имеем

$$\Delta G = +RT \ln \left\{ \frac{(a_C/a_{C(eq)})^c}{(a_A/a_{A(eq)})^a (a_B/a_{B(eq)})^b} \right\} \quad (1.68)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c}{a_A^a a_B^b} \quad (1.64)$$

Каждый член

$$a_i / a_{i(eq)}$$

означает пресыщение, если он больше 1 и недонасыщение, если он меньше 1. Таким образом, если имеет место пресыщение реагентов и недонасыщение продуктов реакции $\Delta G < 0$.

Реакция развивается самопроизвольно с движущей силой, пропорциональной величине ΔG .

Часто на практике величина a_i практически равна активности в стандартном состоянии, которая принята равной единице. В этом случае имеем:

$$\Delta G = \Delta G^0 \quad (1.69)$$

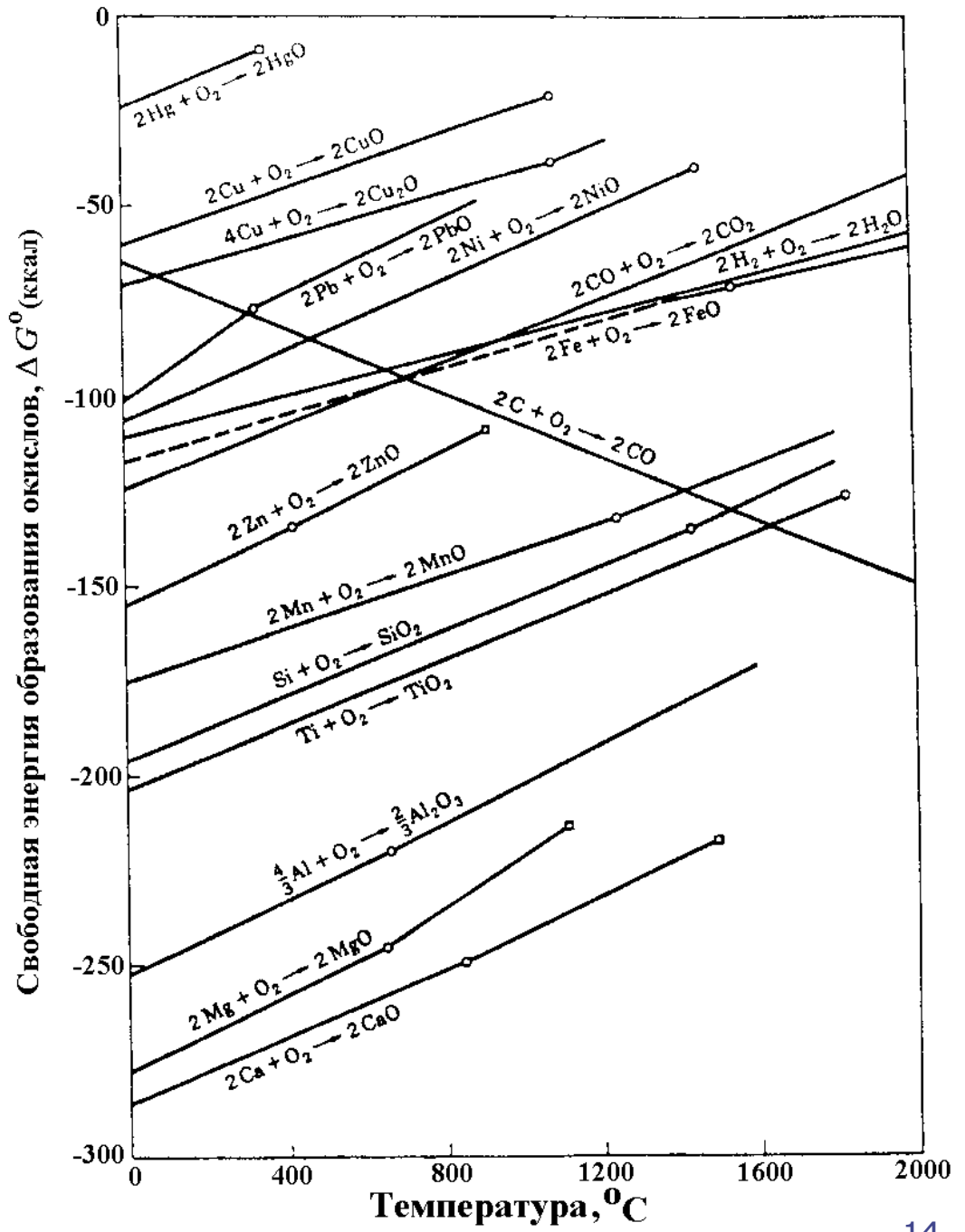
Количественная информация о возможности протекания химической реакции определяется величиной

$$\Delta G^0$$

и может быть вычислена с использованием данных о термодинамических свойствах материалов.

В качестве примера, на рисунке представлены данные изменения стандартной свободной энергии ΔG^0 образования ряда окислов в зависимости от температуры (диаграмма Эллингама).

диаграмма Эллингама



Стандартная свободная энергия образования окислов как функция температуры. \circ - точка плавления металла; \square - точка кипения металла.

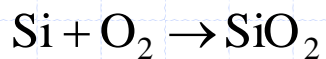
Предположим, что для организации интегральной схемы необходимо сформировать тонкопленочное металлическое соединение на подложке SiO_2 . Простота нанесения и высокая проводимость позволяют предположить, что для этих целей наиболее приемлемыми материалами являются Al и Cu. Какой из этих металлов (при прочих равных условиях) предпочтительнее использовать для этих целей?

Тонкопленочное металлическое соединение на подложке SiO_2 .

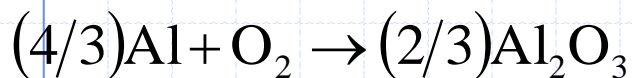
Выбор материала: Al или Cu ?

Температура осаждения - 400°C

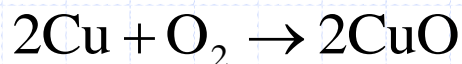
имеют место следующие реакции окисления:



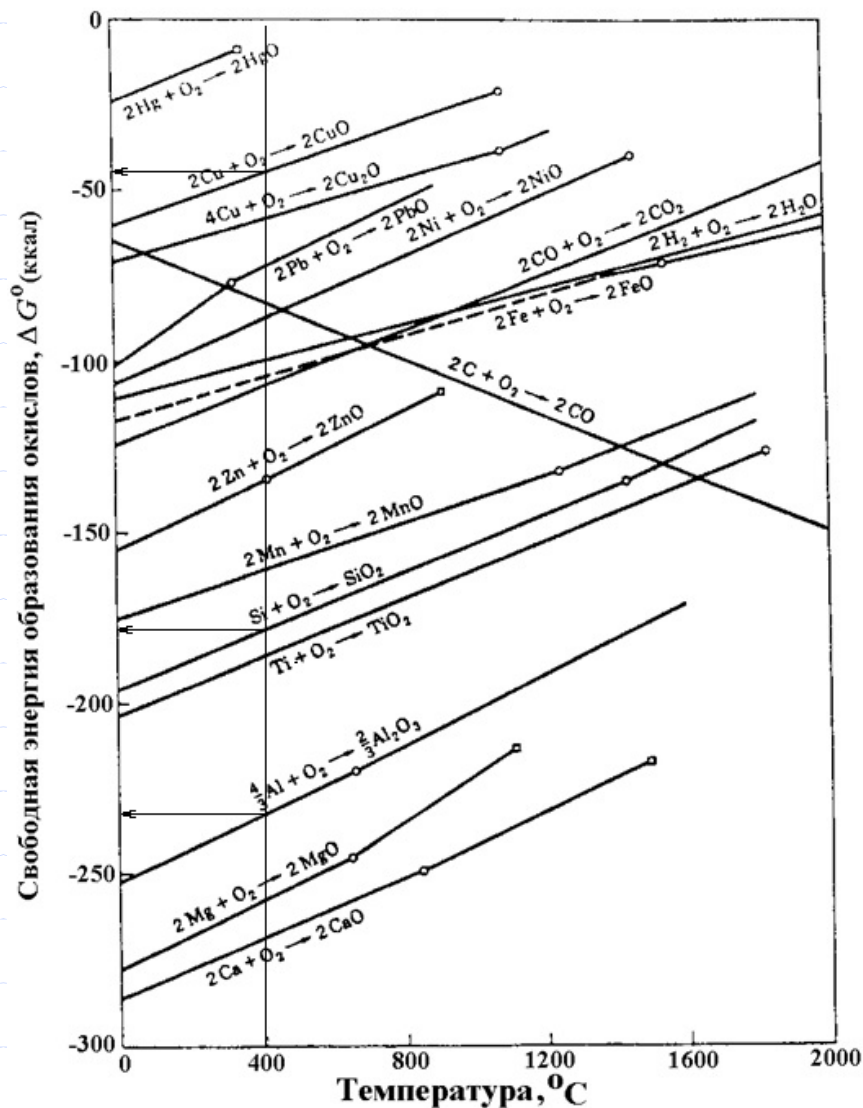
$$\Delta G_{\text{SiO}_2}^0(400^\circ\text{C}) = -175 \text{ ккал} \quad (1.70)$$



$$\Delta G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0(400^\circ\text{C}) = -230 \text{ ккал} \quad (1.71)$$

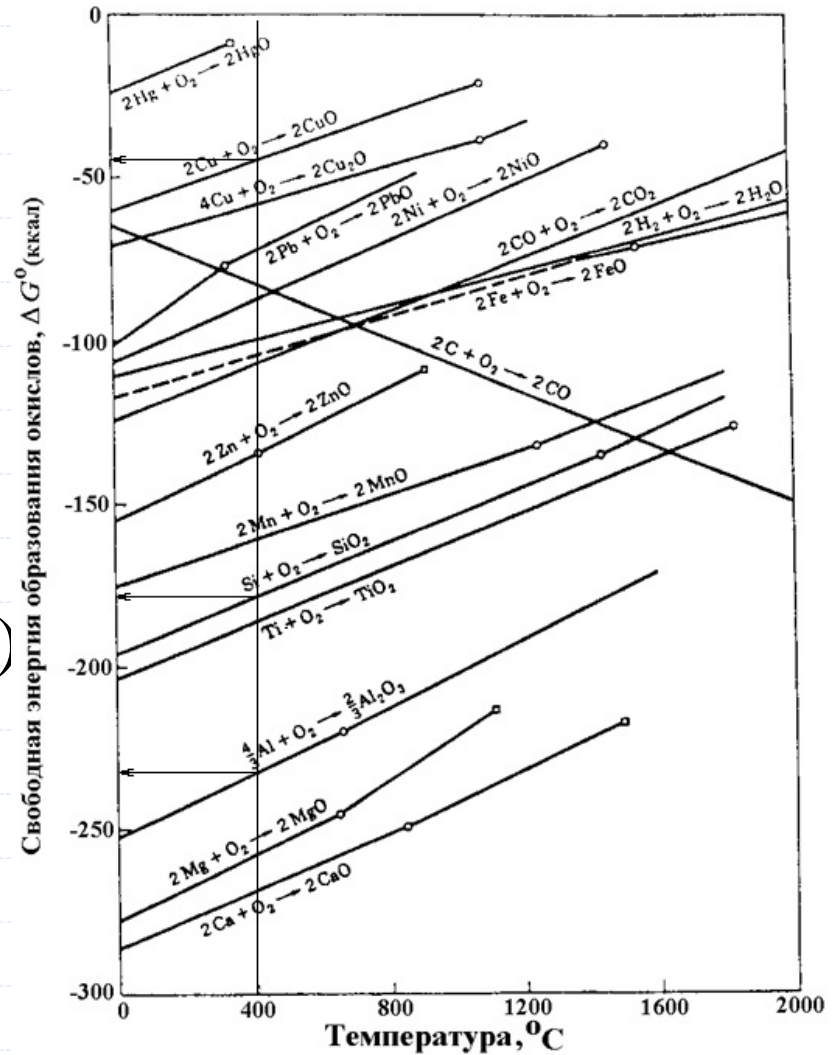
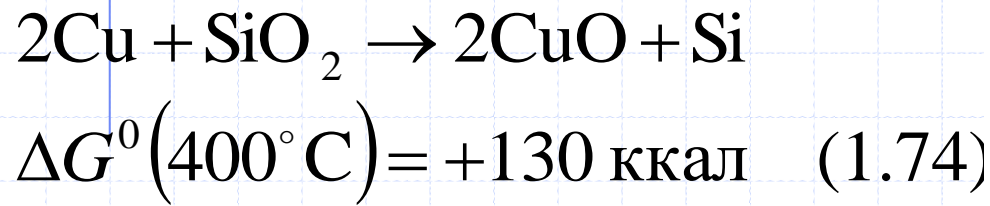
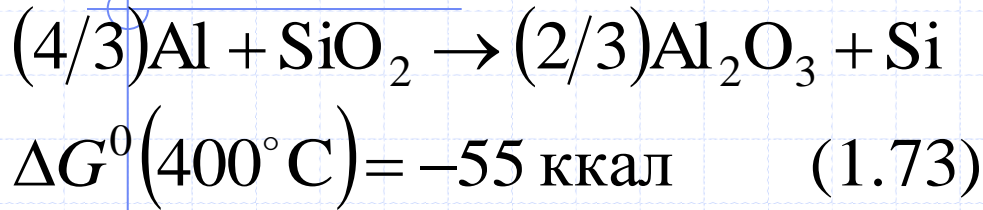


$$\Delta G_{\text{CuO}}^0(400^\circ\text{C}) = -45 \text{ ккал} \quad (1.72)$$



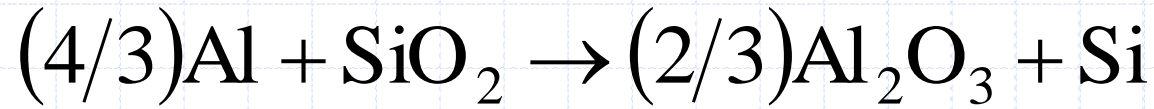
Стандартная свободная энергия образования оксидов как функция температуры. \circ - точка плавления металла; \square - точка кипения металла.

Две реакции восстановления имеют следующие характеристики:



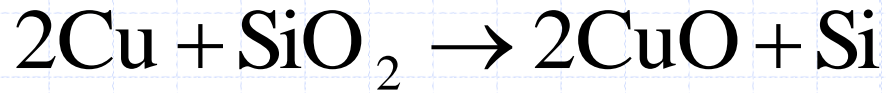
Стандартная свободная энергия образования оксидов как функция температуры. ○ - точка плавления металла; □ - точка кипения металла.

реакция (1.73) термодинамически возможна



$$\Delta G^0(400^\circ\text{C}) = -55 \text{ ккал} \quad (1.73)$$

реакция (1.74) термодинамически невозможна

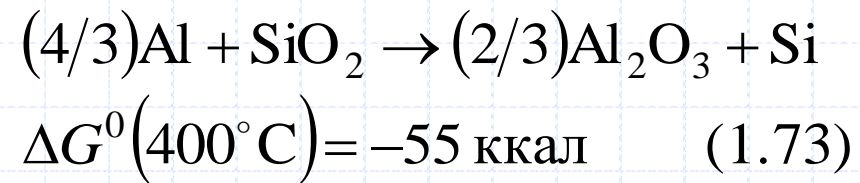


$$\Delta G^0(400^\circ\text{C}) = +130 \text{ ккал} \quad (1.74)$$

Al покрытие стремится восстановить пленку SiO₂, оставляя свободные атомы Si.

Подобные реакции не протекают в случае напыления Си, поэтому медь является более предпочтительным материалом для целей формирования проводящих дорожек на подложке SiO₂.

Для исключения реакции восстановления (1.73) между пленкой Al и SiO₂ формируются диффузионные барьеры из TiN или W.



Аналогичные диаграмме Эллингама зависимости свободной энергии образования от температуры существуют для сульфидов, карбидов, нитридов и хлоридов

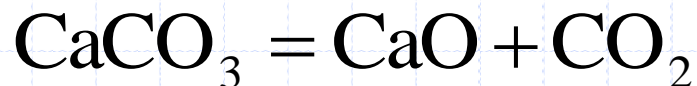
Пример 2

изменение свободной энергии Гиббса в ходе химической реакции при постоянных температуре и давлении может быть рассчитано по формуле $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$.

При стандартных условиях

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0$$

стандартное изменение свободной энергии Гиббса для реакции термического разложения карбоната кальция



значения $\Delta H_0 = +178$ кДж и $\Delta S_0 = +161$ Дж/К

Тогда, стандартное изменение свободной энергии Гиббса составит:

$$\Delta G = +178 - 298 \times 0.161 = +130 \text{ кДж}$$

Здесь ΔS_0 в кДж/К (1 Дж = 10^{-3} кДж).

Поскольку рассчитанная величина положительна, можно утверждать, что рассматриваемая реакция не должна происходить самопроизвольно при стандартных условиях, т.е. при температуре 298 К (25°C).

При каких же температурах можно ожидать протекания этого процесса?

Реакция протекает самопроизвольно при условии: $\Delta G < 0$, т.е. $\Delta H - T \Delta S < 0$, или $T \Delta S > \Delta H$, или $T > \Delta H / \Delta S$

$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{178}{0.161} = 1106\text{K}$$

следовательно, разложение карбоната кальция требует температурного режима, характеризуемого неравенством

$$T > 1106\text{K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Если в эндотермической реакции энтропия уменьшается, то сочетание $\Delta S < 0$ с $\Delta H > 0$ в любом случае приводит к положительным значениям ΔG и самопроизвольное протекание прямой реакции становится принципиально неосуществимым при любых температурах.

Для экзотермических реакций, происходящих с увеличением энтропии ($\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$), величина ΔG будет отрицательной при любых температурах и процесс должен протекать самопроизвольно. Если же в таких реакциях $\Delta S < 0$, то условием их самопроизвольного протекания является $|\Delta H| > |T\Delta S|$.

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Аналогичным образом убыль величины свободной энергии Гельмгольца ($\Delta F < 0$) является условием возможности самопроизвольного протекания реакции при изохорно-изотермических условиях.

Вопрос о том, будет ли эта реакция действительно происходить, решается оценкой ее скорости.

Скорость реакций изучает раздел химии – химическая кинетика.