МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОНИКИ И МАТЕМАТИКИ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

МОСКВА, 2007

Согласно общим законам термодинамического равновесия в изотермически-изобарных условиях все определяется значением энергии Гиббса: при самопроизвольном процессе

dG<0 , при равновесии *dG=0* (G минимально).

Если в системе возможны химические реакции, то во всех этих условиях критерием самопроизвольного химического процесса будет

$$\Sigma \mu_i dn_i < 0 , \qquad (1)$$

А критерием равновесия

$$\Sigma \mu_i dn_i = 0 , \qquad (2)$$

где μ_i – химический потенциал *I –го* компонента, а dn_i – изменение числа молей этого компонента.

Следует отметить, что в случае химической реакции стехиометрические соображения не позволяют считать все изменения числа молей компонентов независимыми.

Запишем уравнение химической реакции в самом общем виде

$$\lambda_1\Phi_1 + \lambda_2\Phi_2 + \ldots + \lambda_i\Phi_i = \lambda'_1\Phi'_1 + \lambda'_2\Phi'_2 + \ldots + \lambda'_j\Phi'_j \qquad (3)$$

(здесь Φ_i, Φ'_j – формулы всех компонентов реакции, а λ_i, λ'_j - соответствующие стехиометрические коэффициенты).

Если в реакцию вступило dn_1 молей вещества Φ_1 , то число молей вещества Φ_2, вступившего в реакцию, dn_2, будет равно

$$dn_2 = -(\lambda_2/\lambda_1)dn_1 . \qquad (4)$$

Знак «минус» показывает, что изменение числа молей вещества, вступившего в реакцию, отрицательно.

Для всех веществ, формулы которых в уравнении химической реакции написаны слева, справедливо аналогичное условие

$$dn_k = -(\lambda_k/\lambda_1)dn_1\,, \qquad (5)$$

а для веществ, написанных справа,

$$dn_l = +(\lambda'_l/\lambda_1)dn_1\,. \qquad (6)$$

Поэтому условие химического равновесия (2) принимает вид

$$\Sigma\, \mu_i\lambda_i = 0 \qquad (7)$$

При этом для всех веществ, записанных в (3) слева, соответствующие λ отрицательны, а для веществ, записанных справа, положительны.

Таким образом, для решения проблемы химического равновесия необходимо вычислить выражение $\Sigma\lambda_i\mu_i$ и приравнять эту сумму нулю. Очевидно, что для такого вычисления необходимо знать выражения для химических потенциалов μ.

Основной закон химического равновесия – закон действующих масс. Покажем, что уравнение (7) позволяет непосредственно и строго доказать справедливость этого закона. Рассмотрим случай, когда реакция (3) является идеально газовой гомогенной реакцией. Применим к этой реакции уравнение (7).

Так как все компоненты реакции – идеальные газы, то химический потенциал каждого компонента описывается выражением

$$\mu_i = \mu^0_i(T) + RT \ln p_i , \qquad (8)$$

где p_i – парциальное давление *i*-го компонента в смеси.

Следовательно,

$$\Sigma \lambda_i \mu_i = \Sigma \lambda_i \mu^0_i(T) + \Sigma \lambda_i RT \ln p_i = 0 \qquad (9)$$

Таким образом, $\Sigma \lambda_i \ln p_i = - (\Sigma \lambda_i \mu^o_i(T))/RT$ (10)
При постоянной температуре правая часть (10) постоянна. Обозначим символом $\ln K_p(T)$. Итак, имеем

$$\Sigma \lambda_i \ln p_i = \ln K_p(T) \qquad (11)$$

Эта формула и выражает закон действующих масс. Константа $K_p(T)$ называется константой равновесия. Она связана со стандартным изменением энергии Гиббса выражением

$$\Delta G^0_T = - RT \ln K_p(T) \qquad (12)$$

Стандартная энергия Гиббса при температуре Т реакции может быть представлена выражением

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T\Delta S^0_T \qquad (13)$$

В (13) стандартная энтальпия реакции ΔH^0_T при температуре Т Рассчитывается по уравнению Кирхгоффа

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p^0(T)dT \qquad (14)$$

Здесь ΔH^0_{298} – стандартный тепловой эффект реакции при Т=298 К, вычисляемый по выражению

$$\Delta H^0_{298} = \Sigma \lambda_j \Delta_f H^0_{298,j} - \Sigma \lambda_i \Delta_f H^0_{298,i} \qquad (15)$$

Величина $\Delta C^0_p(T)$ – изменение стандартных теплоемкостей участников реакции $\Delta C^0_p = \Sigma \lambda_j C^0_{p,j} - \Sigma \lambda_i C^0_{p,i}$. (16)

Она представляется обычно в виде многочлена

$$\Delta C^0_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta c' T^{-2} \qquad (17)$$

Энтропия реакции ΔS^0_T рассчитывается по формуле

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C^0_p(T)}{T} dT \qquad (18)$$

Здесь $\Delta S^0_{298} = \Sigma \lambda_j S^0_{j,298} - \Sigma \lambda_i S^0_{i,298}$ (19)

Для следующих химических реакций рассчитать константу равновесия K_p при различных температурах:

1. $SiCl_2 + H_2 = Si\ (s) + 2HCl$
2. $SiCl_4 + H_2 = SiHCl_3 + HCl$
3. $2SiCl_2 = Si\ (s) + SiCl_4$

Вычисление равновесных выходов продуктов реакции

- Знание величины константы равновесия K_p позволяет установить не только вероятность протекания рассматриваемой реакции при данных условиях, но и определить величины равновесных выходов продуктов.
- *Равновесный выход продукта реакции* – это количество продукта, находящегося в равновесной смеси исходных веществ и продуктов реакции при данных условиях.

Химическое равновесие

Для гомогенной реакции в газовой фазе

$$\lambda_1 A + \lambda_2 B \rightleftharpoons \lambda_3 C$$

$$K_p = \left(\frac{p_C^{\lambda_3}}{p_A^{\lambda_1} \cdot p_B^{\lambda_2}} \right)$$

Химическое равновесие

Для гетерогенной химической реакции

$$\lambda_1 A(g) + \lambda_2 B(s) \rightleftharpoons \lambda_3 C(g) + \lambda_4 D(s)$$

$$K_p = \left(\frac{p_C^{\lambda_3}}{p_A^{\lambda_1}} \right)$$

Схема расчета равновесных выходов 1

Считая реагирующие газы идеальными и используя закон Дальтона, можно выразить равновесное парциальное давление p_i каждого участника реакции через его мольную долю N_i и общее давление P_{total}

$$p_i = N_i P_{total} = (n_i / \Sigma n_i)\, P_{total}$$

Методы расчета:

1.По стехиометрическому составу исходной смеси

Реакция	$A(g)+2B(g) \leftrightarrow C(g)$		
Число моль:			
*исходное состояние	1	2	0
*равновесное состояние	(1-x)	(2-2x)	x

Схема расчета равновесных выходов 2

* Общее число моль в равновесии $\Sigma n = 3-2x$

$$p_A = ((1-x)/(3-2x))P_{total};\ p_B = ((2(1-x))/(3-2x))P_{total};\ p_C = (x/(3-2x))P_{total};$$

$$K_p = ((x(3-2x)^2)/(4(1-x)^3))P_{total}^{-2}$$

2. По исходным количествам реагентов

Реакция $A(g)+2B(g) \leftrightarrow C(g)$

Число моль:

* исходное состояние	a	b	0
* равновесное состояние	a-x	b-2x	x

* общее число моль в равн-ии $\Sigma n = a+b-2x$

Схема расчета равновесного выхода 3

$p_C = (x/(a+b-2x))P_{total}$; $p_A = ((a-x)/(a+b-2x))P_{total}$;
$p_B = ((b-2x)/(a+b-2x))P_{total}$;

$$K_p = ((x(a+b-2x)^2)/((a-x)(b-2x)^2))P_{total}^{-2}$$

3. Суммарное количество равновесной смеси равно 1 моль

Реакция $A(g)+2B(g) \leftrightarrow C(g)$

* равновесное состояние (1/3)x (2/3)x 1-x

схема расчета равновесных выходов 4

$$p_A = xP_{total}/3 \; ; \; p_B = 2xP_{total}/3 \; ; \; p_C = (1-x)P_{total} \; ;$$

$$K_p = ((27(1-x))/(4x^3))P_{total}^{-2}$$

Пример. Константа равновесия реакции диссоциации тетраоксида диазота

$$N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$$

при 298 K равна $K_p = 0.143$. Рассчитайте равновесный выход продукта при давлении 1 атм.

Решение.

Реакция	$N_2O_4(g)$	$\leftrightarrow 2NO_2(g)$
Число моль исх.	1	0
Число моль равн.	1-x	2x
Суммарное кол-во моль	$n=\Sigma n_i=1-x+2x=1+x$	

Парциальные давления равны

$p(N_2O_4) = [(1-x)/(1+x)]P_{total} = (1-x)/(1+x)$

$p(NO_2) = [2x/(1+x)]P_{total} = 2x/(1+x)$

Таким образом, $K_p = 4x^2/(1-x^2)$

Отсюда

$$x = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{K_p}+1}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{0.143}+1}} = 0.186$$

Изучение химического равновесия: расчет стандартной константы равновесия и равновесного выхода для газофазной реакции с участием соединений кремния при условии $P_{общ}$=1 атм.

1. SiH_4(г.)→Si(кр.)+$2H_2$ T = 300 K, 1200 K
2. SiH_4(г.)→Si(кр.)+$2H_2$ T = 600 K, 1500 K
3. SiH_4(г.)→Si(кр.)+$2H_2$ T = 900 K, 1800 K
4. $SiCl_4$(г.)+$2H_2$(г.)→Si(кр.)+4HCl(г.) T = 300 K, 1200 K
5. $SiCl_4$(г.)+$2H_2$(г.)→Si(кр.)+4HCl(г.) T = 600 K, 1500 K
6. $SiCl_4$(г.)+$2H_2$(г.)→Si(кр.)+4HCl(г.) T = 900 K, 1800 K
7. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiCl_2$(г.)+2HCl(г.) T = 300 K, 1200 K
8. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiCl_2$(г.)+2HCl(г.) T = 600 K, 1500 K
9. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiCl_2$(г.)+2HCl(г.) T = 900 K, 1800 K

Изучение химического равновесия

10. $SiHCl_3$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+3HCl(г.) T=300 K, 1200 K
11. $SiHCl_3$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+3HCl(г.) T=600 K, 1500 K
12. $SiHCl_3$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+3HCl(г.) T=900 K, 1800 K
13. $SiCl_2$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+2HCl(г.) T=300 K, 1200 K
14. $SiCl_2$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+2HCl(г.) T=600 K, 1500 K
15. $SiCl_2$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+2HCl(г.) T=900 K, 1800 K
16. SiF_4(г.)→Si(кр.)+2F_2(г.) T=300 K, 1200 K
17. SiF_4(г.)→Si(кр.)+2F_2(г.) T=600 K, 1500 K
18. SiF_4(г.)→Si(кр.)+2F_2(г.) T=900 K, 1800 K

19. $SiCl_4$(г.)→Si(кр.)+2Cl_2(г.) T=300 K, 1200 K

20. $SiCl_4$(г.)→Si(кр.)+2Cl_2(г.) T=600 K, 1500 K

21. $SiCl_4$(г.)→Si(кр.)+2Cl_2(г.) T=900 K, 1800 K

22. SiF_4(г.)+2H_2(г.)→Si(кр.)+4HF(г.) T=300 K, 1200 K

23. SiF_4(г.)+2H_2(г.)→Si(кр.)+4HF(г.) T=600 K, 1500 K

24. SiF_4(г.)+2H_2(г.)→Si(кр.)+4HF(г.) T=900 K, 1800 K

25. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiHCl_3$(г.)+HCl(г.) T=300 K, 1200 K

26. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiHCl_3$(г.)+HCl(г.) T=600 K, 1500 K

27. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiHCl_3$(г.)+HCl(г.) T=900 K, 1800 K

Изучение химического равновесия: расчет стандартной константы равновесия и равновесного выхода для газофазной реакции с участием соединений кремния при условии $P_{общ}$=2 атм.

1. SiH_4(г.)→Si(кр.)+$2H_2$ T = 400 K, 1100 K
2. SiH_4(г.)→Si(кр.)+$2H_2$ T = 700 K, 1400 K
3. SiH_4(г.)→Si(кр.)+$2H_2$ T = 1000 K, 1600 K
4. $SiCl_4$(г.)+$2H_2$(г.)→Si(кр.)+4HCl(г.) T = 400 K, 1100 K
5. $SiCl_4$(г.)+$2H_2$(г.)→Si(кр.)+4HCl(г.) T = 700 K, 1400 K
6. $SiCl_4$(г.)+$2H_2$(г.)→Si(кр.)+4HCl(г.) T = 1000 K, 1600 K
7. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiCl_2$(г.)+2HCl(г.) T = 400 K, 1100 K
8. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiCl_2$(г.)+2HCl(г.) T = 700 K, 1400 K
9. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiCl_2$(г.)+2HCl(г.) T = 1000 K, 1600 K

Изучение химического равновесия

10. $SiHCl_3$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+3HCl(г.) T=400 K, 1100 K
11. $SiHCl_3$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+3HCl(г.) T=700 K, 1400 K
12. $SiHCl_3$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+3HCl(г.) T=1000 K, 1600 K
13. $SiCl_2$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+2HCl(г.) T=400 K, 1100 K
14. $SiCl_2$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+2HCl(г.) T=700 K, 1400 K
15. $SiCl_2$(г.)+H_2(г.)→Si(кр.)+2HCl(г.) T=1000 K, 1600 K
16. SiF_4(г.)→Si(кр.)+2F_2(г.) T=400 K, 1100 K
17. SiF_4(г.)→Si(кр.)+2F_2(г.) T=700 K, 1400 K
18. SiF_4(г.)→Si(кр.)+2F_2(г.) T=1000 K, 1600 K

Изучение химического равновесия

19. $SiCl_4$(г.)→Si(кр.)+2Cl_2(г.) T=400 K, 1100 K
20. $SiCl_4$(г.)→Si(кр.)+2Cl_2(г.) T=700 K, 1400 K
21. $SiCl_4$(г.)→Si(кр.)+2Cl_2(г.) T=1000 K, 1600 K
22. SiF_4(г.)+2H_2(г.)→Si(кр.)+4HF(г.) T=400 K, 1100 K
23. SiF_4(г.)+2H_2(г.)→Si(кр.)+4HF(г.) T=700 K, 1400 K
24. SiF_4(г.)+2H_2(г.)→Si(кр.)+4HF(г.) T=1000 K, 1600 K
25. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiHCl_3$(г.)+HCl(г.) T=400 K, 1100 K
26. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiHCl_3$(г.)+HCl(г.) T=700 K, 1400 K
27. $SiCl_4$(г.)+H_2(г.)→$SiHCl_3$(г.)+HCl(г.) T=1000 K, 1600 K