

**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

$$\sum \mu_i dn_i < 0, \quad (1)$$

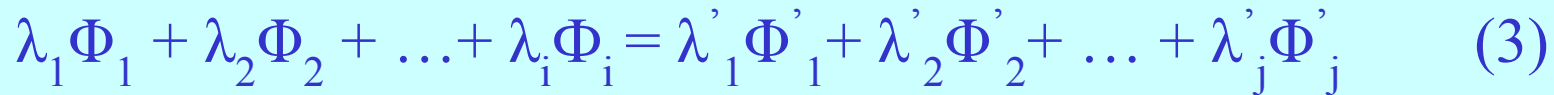
А критерием равновесия

$$\sum \mu_i dn_i = 0, \quad (2)$$

где  $\mu_i$  – 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



(здесь  $\Phi_i, \Phi'_j$  – формулы всех компонентов реакции, а  $\lambda_i, \lambda'_j$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты).

Если в реакцию вступило  $dn_1$  молей вещества  $\Phi_1$ , то число молей вещества  $\Phi_2$ , вступившего в реакцию,  $dn_2$ , будет равно

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

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

$$dn_k = -(\lambda_k/\lambda_l)dn_l, \quad (5)$$

а для веществ, написанных справа,

$$dn_l = +(\lambda'_l/\lambda_l)dn_l. \quad (6)$$

Поэтому условие химического равновесия (2) принимает вид

$$\sum \mu_i \lambda_i = 0 \quad (7)$$

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

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

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

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i, \quad (8)$$

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

Следовательно,

$$\sum \lambda_i \mu_i = \sum \lambda_i \mu_i^0(T) + \sum \lambda_i RT \ln p_i = 0 \quad (9)$$

$$\text{Таким образом, } \sum \lambda_i \ln p_i = - (\sum \lambda_i \mu_i^0(T))/RT \quad (10)$$

При постоянной температуре правая часть (10) постоянна.

Обозначим символом  $\ln K_p(T)$ . Итак, имеем

$$\sum \lambda_i \ln p_i = \ln K_p(T) \quad (11)$$

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

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

Стандартная энергия Гиббса при температуре  $T$  реакции может быть представлена выражением

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

В (13) стандартная энтальпия реакции  $\Delta H^0_T$  при температуре  $T$  Рассчитывается по уравнению Кирхгоффа

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

Здесь  $\Delta H^0_{298}$  – стандартный тепловой эффект реакции при  $T=298$  К, вычисляемый по выражению

$$\Delta H^0_{298} = \sum \lambda_j \Delta H^0_{f,298,j} - \sum \lambda_i \Delta H^0_{f,298,i} \quad (15)$$

Величина  $\Delta C_p^0(T)$  – изменение стандартных теплоемкостей

$$\Delta C_p^0 = \sum \lambda_j C_{p,j}^0 - \sum \lambda_i C_{p,i}^0 \quad (16)$$

Она представляется обычно в виде многочлена

$$\Delta C_p^0(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^{-2} \quad (17)$$

Энтродия реакции  $\Delta S_T^0$  рассчитывается по формуле

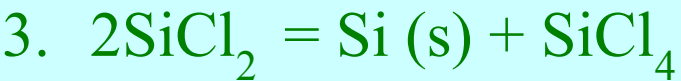
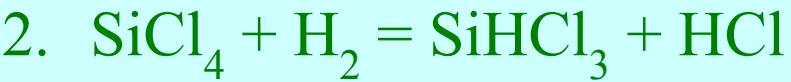
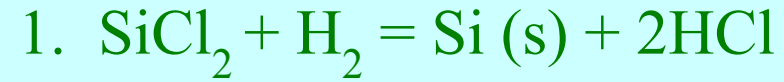
$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0(T)}{T} dT \quad (18)$$

$$\text{Здесь } \Delta S_{298}^0 = \sum \lambda_j S_{j,298}^0 - \sum \lambda_i S_{i,298}^0 \quad (19)$$



Для следующих химических реакций рассчитать константу

равновесия  $K_p$  при различных температурах:

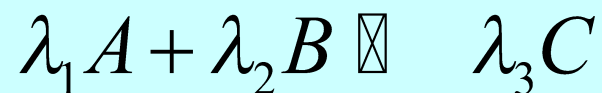


## Вычисление равновесных выходов продуктов реакции

- 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



$$K_p = \left( \frac{P_C^{\lambda_3}}{P_A^{\lambda_1} \cdot P_B^{\lambda_2}} \right)$$

## Химическое равновесие

Для гетерогенной химической реакции



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

## 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  $P_{total}$

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

*Методы расчета:*

*1. По стехиометрическому составу исходной смеси*



Число моль:

*исходное состояние	1	2	0
*равновесное состояние	(1-x)	(2-2x)	x

## Схема расчета равновесных выходов 2

\* Общее число моль в равновесии

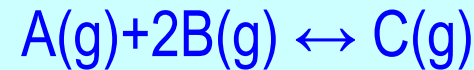
$$\Sigma n = 3 - 2x$$

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

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

2. По исходным количествам реагентов

Реакция



Число моль:

\* исходное состояние

$$a \quad b \quad 0$$

\* равновесное состояние

$$a-x \quad b-2x \quad x$$

\* 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



\* равновесное состояние  $(1/3)x \quad (2/3)x \quad 1-x$

## схема расчета равновесных выходов 4

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

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



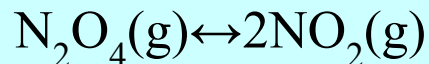
Пример. Константа равновесия реакции диссоциации тетраоксида азота



при 298 К равна  $K = 0.143$ . Рассчитайте равновесный выход продукта при давлении 1<sup>р</sup>атм.

*Решение.*

Реакция



Число моль исх.

1            0

Число моль равн.

1-x            2x

Суммарное кол-во моль

$$n = \sum n_i = 1 - x + 2x = 1 + x$$

Парциальные давления равны

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = [(1-x)/(1+x)]P_{total} = (1-x)/(1+x)$$

$$p(\text{NO}_2) = [2x/(1+x)]P_{total} = 2x/(1+x)$$

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  $P_{\text{общ}} = 1$  атм.

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| 1. $\text{SiH}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{H}_2$  | $T = 300 \text{ K}, 1200 \text{ K}$ |
| 2. $\text{SiH}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{H}_2$  | $T = 600 \text{ K}, 1500 \text{ K}$ |
| 3. $\text{SiH}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{H}_2$  | $T = 900 \text{ K}, 1800 \text{ K}$ |
| 4. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HCl}(\text{г.})$   | $T = 300 \text{ K}, 1200 \text{ K}$ |
| 5. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HCl}(\text{г.})$   | $T = 600 \text{ K}, 1500 \text{ K}$ |
| 6. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HCl}(\text{г.})$   | $T = 900 \text{ K}, 1800 \text{ K}$ |
| 7. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiCl}_2(\text{г.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$ | $T = 300 \text{ K}, 1200 \text{ K}$ |
| 8. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiCl}_2(\text{г.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$ | $T = 600 \text{ K}, 1500 \text{ K}$ |
| 9. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiCl}_2(\text{г.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$ | $T = 900 \text{ K}, 1800 \text{ K}$ |

## Изучение химического равновесия

- |     |  |                 |
|-----|--|-----------------|
| 10. | $\text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 3\text{HCl}(\text{г.})$ | T=300 К, 1200 К |
| 11. | $\text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 3\text{HCl}(\text{г.})$ | T=600 К, 1500 К |
| 12. | $\text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 3\text{HCl}(\text{г.})$ | T=900 К, 1800 К |
| 13. | $\text{SiCl}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$  | T=300 К, 1200 К |
| 14. | $\text{SiCl}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$  | T=600 К, 1500 К |
| 15. | $\text{SiCl}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$  | T=900 К, 1800 К |
| 16. | $\text{SiF}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{F}_2(\text{г.})$                           | T=300 К, 1200 К |
| 17. | $\text{SiF}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{F}_2(\text{г.})$                           | T=600 К, 1500 К |
| 18. | $\text{SiF}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{F}_2(\text{г.})$                           | T=900 К, 1800 К |

19.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{Cl}_2(\text{г.})$   $T=300 \text{ K}, 1200 \text{ K}$
20.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{Cl}_2(\text{г.})$   $T=600 \text{ K}, 1500 \text{ K}$
21.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{Cl}_2(\text{г.})$   $T=900 \text{ K}, 1800 \text{ K}$
22.  $\text{SiF}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HF}(\text{г.})$   $T=300 \text{ K}, 1200 \text{ K}$
23.  $\text{SiF}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HF}(\text{г.})$   $T=600 \text{ K}, 1500 \text{ K}$
24.  $\text{SiF}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HF}(\text{г.})$   $T=900 \text{ K}, 1800 \text{ K}$
25.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.})$   $T=300 \text{ K}, 1200 \text{ K}$
26.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.})$   $T=600 \text{ K}, 1500 \text{ K}$
27.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.})$   $T=900 \text{ K}, 1800 \text{ K}$

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

- |   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| 1. $\text{SiH}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{H}_2$  | $T = 400 \text{ К}, 1100 \text{ К}$  |
| 2. $\text{SiH}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{H}_2$  | $T = 700 \text{ К}, 1400 \text{ К}$  |
| 3. $\text{SiH}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{H}_2$  | $T = 1000 \text{ К}, 1600 \text{ К}$ |
| 4. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HCl}(\text{г.})$   | $T = 400 \text{ К}, 1100 \text{ К}$  |
| 5. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HCl}(\text{г.})$   | $T = 700 \text{ К}, 1400 \text{ К}$  |
| 6. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HCl}(\text{г.})$   | $T = 1000 \text{ К}, 1600 \text{ К}$ |
| 7. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiCl}_2(\text{г.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$ | $T = 400 \text{ К}, 1100 \text{ К}$  |
| 8. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiCl}_2(\text{г.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$ | $T = 700 \text{ К}, 1400 \text{ К}$  |
| 9. $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiCl}_2(\text{г.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$ | $T = 1000 \text{ К}, 1600 \text{ К}$ |

## Изучение химического равновесия

- |     |  |                  |
|-----|--|------------------|
| 10. | $\text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 3\text{HCl}(\text{г.})$ | T=400 К, 1100 К  |
| 11. | $\text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 3\text{HCl}(\text{г.})$ | T=700 К, 1400 К  |
| 12. | $\text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 3\text{HCl}(\text{г.})$ | T=1000 К, 1600 К |
| 13. | $\text{SiCl}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$  | T=400 К, 1100 К  |
| 14. | $\text{SiCl}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$  | T=700 К, 1400 К  |
| 15. | $\text{SiCl}_2(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{HCl}(\text{г.})$  | T=1000 К, 1600 К |
| 16. | $\text{SiF}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{F}_2(\text{г.})$                           | T=400 К, 1100 К  |
| 17. | $\text{SiF}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{F}_2(\text{г.})$                           | T=700 К, 1400 К  |
| 18. | $\text{SiF}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{F}_2(\text{г.})$                           | T=1000 К, 1600 К |

## Изучение химического равновесия

19.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{Cl}_2(\text{г.})$   $T=400 \text{ К}, 1100 \text{ К}$
20.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{Cl}_2(\text{г.})$   $T=700 \text{ К}, 1400 \text{ К}$
21.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 2\text{Cl}_2(\text{г.})$   $T=1000 \text{ К}, 1600 \text{ К}$
22.  $\text{SiF}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HF}(\text{г.})$   $T=400 \text{ К}, 1100 \text{ К}$
23.  $\text{SiF}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HF}(\text{г.})$   $T=700 \text{ К}, 1400 \text{ К}$
24.  $\text{SiF}_4(\text{г.}) + 2\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{Si}(\text{кр.}) + 4\text{HF}(\text{г.})$   $T=1000 \text{ К}, 1600 \text{ К}$
25.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.})$   $T=400 \text{ К}, 1100 \text{ К}$
26.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.})$   $T=700 \text{ К}, 1400 \text{ К}$
27.  $\text{SiCl}_4(\text{г.}) + \text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow \text{SiHCl}_3(\text{г.}) + \text{HCl}(\text{г.})$   $T=1000 \text{ К}, 1600 \text{ К}$









