

Общая химия
часть 1
Основы общей химии

Лектор:
к.х.н., доцент кафедры химии НГТУ
Т.А Удалова

Основываясь на принципе минимума свободной энергии, формулируем условия самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах.

□ Условия самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах:

□ Изобарно-изотермические ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$):

□ $\Delta G < 0$, $dG < 0$

□ Изохорно-изотермические ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$):

□ $\Delta F < 0$, $dF < 0$

□ Процессы, которые сопровождаются увеличением термодинамических потенциалов, протекают лишь при совершении работы извне над системой.

- В химии наиболее часто используется *изобарно-изотермический потенциал*, поскольку большинство химических (и биологических) процессов происходят при постоянном давлении.
- Для химических процессов величину ΔG можно рассчитать, зная ΔH и ΔS процесса по уравнению, либо пользуясь таблицами стандартных термодинамических потенциалов образования веществ $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ ($\Delta_f G^\circ_{298}$);
- в этом случае ΔG°_{298} реакции рассчитывается аналогично ΔH°_{298} по уравнению:
- $$\Delta_r G^\circ_{298} = \sum (v_j \Delta_f G^\circ_{298})_{\text{прод.}} - \sum (v_i \Delta_f G^\circ_{298})_{\text{исх.}}$$

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

- Протекание самопроизвольного процесса в термодинамической системе сопровождается уменьшением свободной энергии системы ($dG < 0$, $dF < 0$). Рано или поздно (понятие "время" в термодинамике отсутствует) система достигнет минимума свободной энергии. Условием минимума некоторой функции $Y = f(x)$ является равенство нулю первой производной и положительный знак второй производной:
 $dY = 0$; $d^2Y > 0$.
- *Условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала:*

▣ *Изобарно-изотермические* ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$):

▣ $\Delta G = 0$ $dG = 0$, $d^2G > 0$

▣ *Изохорно-изотермические* ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$):

▣ $\Delta F = 0$ $dF = 0$, $d^2F > 0$

▣ Состояние системы с минимальной свободной энергией есть состояние термодинамического равновесия:

▣ *Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.*

- Учение о равновесных состояниях – один из разделов термодинамики.
- Далее мы будем рассматривать частный случай термодинамического равновесного состояния – **химическое равновесие**.
- Как известно, многие химические реакции являются обратимыми, т.е. могут одновременно протекать в обоих направлениях – прямом и обратном.
- Если проводить обратимую реакцию в закрытой системе, то через некоторое время система придет в состояние химического равновесия – концентрации всех реагирующих веществ перестанут изменяться во времени.
- Необходимо отметить, что достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса.

Химическое равновесие является динамическим,

- т.е. соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях с одинаковой скоростью.
- **Химическое равновесие является подвижным** – всякое бесконечно малое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает бесконечно малое изменение состояния системы; по прекращении внешнего воздействия система возвращается в исходное состояние.
- Ещё одним важным свойством химического равновесия является то, что система может самопроизвольно прийти в состояние равновесия с двух противоположных сторон.

□ Любое состояние, смежное с равновесным, является менее устойчивым, и переход в него из состояния равновесия всегда связан с необходимостью затраты работы извне.

- Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая может быть выражена через равновесные концентрации C , парциальные давления P или мольные доли X реагирующих веществ. Для некоторой реакции

- $$aA + bB + \dots \rightleftharpoons mM + nN + \dots$$
- соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

-

- $$K_c = \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} \quad K_p = \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b}$$

-

- $$K_x = \frac{X_M^m X_N^n}{X_A^a X_B^b}$$

- Константа равновесия есть характерная величина для каждой обратимой химической реакции;
- *величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.*
- Выражение для константы равновесия для элементарной обратимой реакции может быть выведено из *кинетических представлений.*

Химический потенциал.

- Введем ещё одно понятие - *химический потенциал*.
- Величина свободной энергии системы зависит как от внешних условий (T , P или V), так и от природы и количества веществ, составляющих систему.
- Если состав системы изменяется во времени (т.е. в системе протекает химическая реакция), необходимо учесть влияние изменения состава на величину свободной энергии системы.

- Введем в некоторую систему бесконечно малое количество dn_i молей i -го компонента; - это вызовет бесконечно малое изменение термодинамического потенциала системы.
- **Отношение бесконечно малого изменения величины свободной энергии системы к бесконечно малому количеству компонента, внесенному в систему, есть химический потенциал μ_i данного компонента в системе:**

$$\mu_i = \left(\frac{dG_i}{dn_i} \right)_{P, T, j \neq i} \quad \mu_i = \left(\frac{dF_i}{dn_i} \right)_{V, T, j \neq i}$$

□ Химический потенциал компонента связан с его парциальным давлением или концентрацией следующими соотношениями:

$$\square \quad \mu_i = \mu^{\circ}_i + RT \ln P_i$$

$$\square \quad \mu_i = \mu^{\circ}_i + RT \ln C_i$$

□ Здесь μ°_i – стандартный химический потенциал компонента ($P_i = 1$ атм., $C_i = 1$ моль/л.).

□ Изменение свободной энергии системы можно связать с изменением состава системы следующим образом:

$$\square \quad dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i$$

$$\square \quad dF = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i$$

- Поскольку условием равновесия является минимум свободной энергии системы ($dG = 0$, $dF = 0$), можно записать:

- $$\sum \mu_i dn_i = 0$$

- В закрытой системе изменение числа молей одного компонента сопровождается эквивалентным изменением числа молей остальных компонентов;
- т.е., для приведенной выше химической реакции имеет место соотношение:

- $$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \frac{dn_M}{m} = \frac{dn_N}{n}$$

- Отсюда можно получить следующее условие химического равновесия в закрытой системе:

- $$a\mu_A + b\mu_B = m\mu_M + n\mu_N$$

- В общем виде условие химического равновесия:

- $$\sum \nu_i \mu_i = 0$$

- Выражение носит название **уравнения Гиббса – Дюгема**.

- Подставив в него зависимость химического потенциала от концентрации, получаем:

- $$\sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum \nu_i \ln C_i = \sum \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b}$$

□ Поскольку $\sum \nu_i \mu_i = \Delta F$, а $\sum \nu_i \mu_i^\circ = \Delta F^\circ$, получаем:

□
$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b}$$

□ Для изобарно-изотермического процесса аналогичным образом можно получить:

□
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b}$$

□ Полученные нами выражения есть ***изотерма химической реакции***.

□ Если система находится в состоянии химического равновесия, то изменение термодинамического

□ потенциала равно нулю, получаем:

□
$$\Delta F^\circ = -RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} = -RT \ln K_C \quad \Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = -RT \ln K_p$$

□ Здесь c_i и p_i – *равновесные* концентрации и парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции (в отличие от неравновесных C_i и P_i в уравнениях).

- Поскольку для каждой химической реакции стандартное изменение термодинамического потенциала ΔF° и ΔG° есть строго определенная величина, то произведение равновесных парциальных давлений (концентраций), возведенных в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при данном веществе в уравнении химической реакции **есть некоторая константа, называемая константой равновесия.**

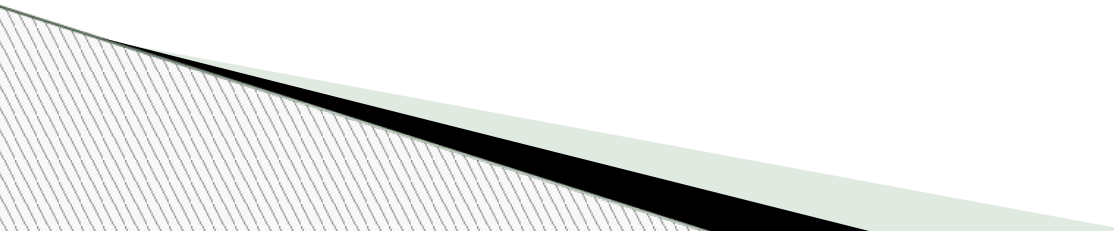
- Уравнения показывают связь константы равновесия со стандартным изменением свободной энергии в ходе реакции.
- Уравнение изотермы химической реакции связывает величины реальных концентраций (давлений) реагентов в системе, стандартного изменения термодинамического потенциала в ходе реакции и изменения термодинамического потенциала при переходе из данного состояния системы в равновесное.

- Знак ΔG (ΔF) определяет возможность самопроизвольного протекания процесса в системе. При этом ΔG° (ΔF°) равно изменению свободной энергии системы при переходе из стандартного состояния ($P_i = 1$ атм., $C_i = 1$ моль/л) в равновесное. Уравнение изотермы химической реакции позволяет рассчитать величину ΔG (ΔF) при переходе из любого состояния системы в равновесное, т.е. ответить на вопрос, будет ли химическая реакция протекать самопроизвольно при данных концентрациях C_i (давлениях P_i) реагентов:

$$\square \Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} = RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} - RT \ln K_c$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} - RT \ln K_p$$

Если изменение термодинамического потенциала меньше нуля, процесс в данных условиях будет протекать самопроизвольно.



Влияние внешних условий на химическое равновесие

- При постоянстве внешних условий система может находиться в состоянии равновесия сколь угодно долго.
- Если изменить эти условия (т.е. оказать на систему какое-либо внешнее воздействие), равновесие нарушается;
- в системе возникает самопроизвольный процесс, который продолжается до тех пор, пока система опять не достигнет состояния равновесия (уже при новых условиях).

Влияние давления и концентрации

- ▣ 1. В систему добавлено исходное вещество. В этом случае

$$\frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} < K_C$$

$$\frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} < K_P$$

- ▣ По уравнению изотермы химической реакции получаем: $\Delta F < 0$; $\Delta G < 0$. В системе возникнет самопроизвольный химический процесс, направленный в сторону расходования исходных веществ и образования продуктов реакции (химическое равновесие смещается вправо (\rightarrow)).

▣ 2. В систему добавлен продукт реакции. В этом случае

$$\frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} > K_C$$

$$\frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} > K_P$$

- ▣ Согласно уравнению изотермы химической реакции, $\Delta F > 0$; $\Delta G > 0$.
- ▣ **Химическое равновесие будет смещено влево (←)** (в сторону расходования продуктов реакции и образования исходных веществ).

- 3. Изменено общее давление (для реакций в газовой фазе).
- Парциальные давления всех компонентов P_i в этом случае изменяются в одинаковой степени; направление смещения равновесия будет определяться суммой стехиометрических коэффициентов Δn .
- Учитывая, что парциальное давление газа в смеси равно общему давлению, умноженному на мольную долю компонента в смеси ($P_i = P X_i$), изотерму реакции можно переписать в виде $\Delta n = \sum(n_i)_{\text{прод}} - \sum(n_i)_{\text{исх}}$:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = \Delta G^\circ + \Delta n RT \ln \frac{X_M^m X_N^n}{X_A^a X_B^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta n RT \ln(P K_x)$$

- Примем, что $P_2 > P_1$. В этом случае, если $\Delta n > 0$ (реакция идет с увеличением числа молей газообразных веществ), то $\Delta G > 0$; равновесие смещается влево (\leftarrow).
- Если реакция идет с уменьшением числа молей газообразных веществ ($\Delta n < 0$), то $\Delta G < 0$; равновесие смещается вправо (\rightarrow).

- Увеличение общего давления смещает равновесие в сторону процесса, идущего с уменьшением числа молей газообразных веществ.
- Уменьшение общего давления газов в смеси ($P_2 < P_1$) будет смещать равновесие в сторону реакции, идущей с увеличением числа молей газообразных веществ.

□ **Изменение концентрации или давления, смещая равновесие, не изменяет величину константы равновесия, которая зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.**

Влияние температуры на положение равновесия

- *Повышение* ↑
- *либо понижение* ↓ *температуры*
означает
- *приобретение (+)*
- *либо потерю (-) системой энергии и,*
следовательно,
- *должно изменять величину*
константы равновесия.

$$RT \ln K_p = -\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

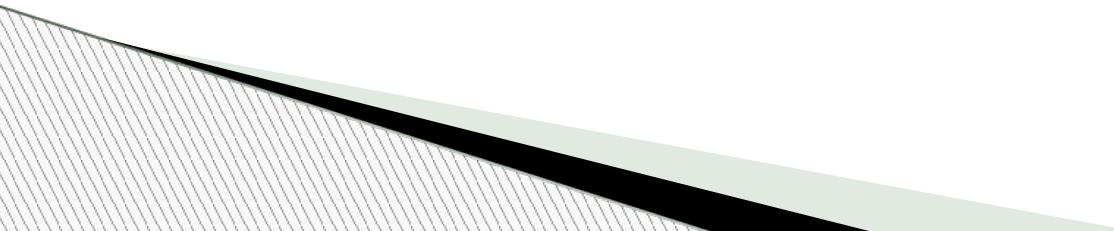
Продифференцировав выражение по температуре, получаем для зависимости константы равновесия от температуры уравнение— *изобару Вант-Гоффа*:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

- Аналогично, для процесса, проходящего в изохорных условиях, можно получить *изохору Вант-Гоффа*:

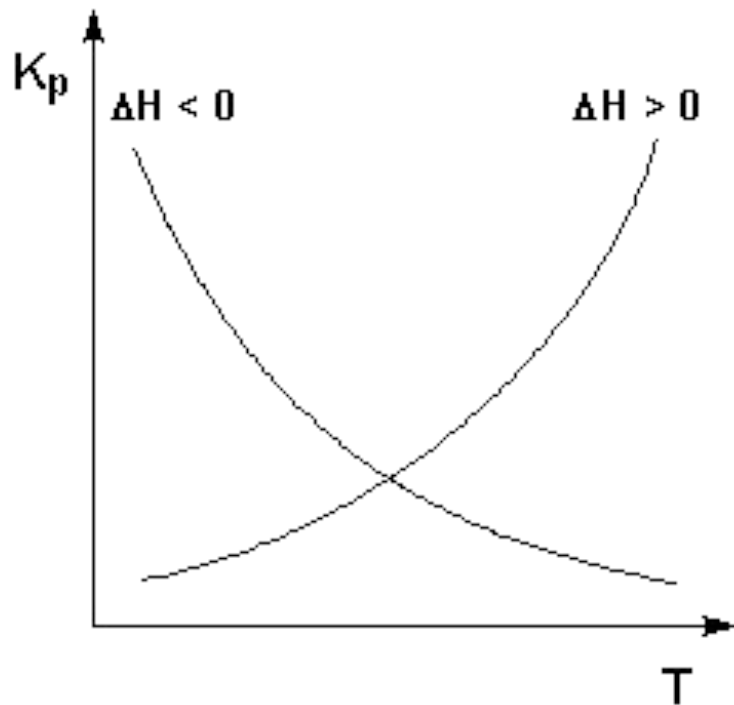
□

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$$

- ▣ *Изобара и изохора Вант-Гоффа связывают изменение константы химического равновесия с тепловым эффектом реакции в изобарных и изохорных условиях соответственно.*
 - ▣ Очевидно, что чем больше по абсолютной величине тепловой эффект химической реакции, тем сильнее влияет температура на величину константы равновесия.
 - ▣ Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то константа равновесия не зависит от температуры.
- 

- ▣ **Экзотермические реакции:** $\Delta H^\circ < 0$ ($\Delta U^\circ < 0$). В этом случае, согласно (I.106, I.107), температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен. **Повышение температуры уменьшает величину константы равновесия, т.е. смещает равновесие влево (\leftarrow).**
- ▣ **Эндотермические реакции:** $\Delta H^\circ > 0$ ($\Delta U^\circ > 0$). В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; **повышение температуры увеличивает величину константы равновесия (смещает равновесие вправо (\rightarrow)).**

Графики зависимостей константы равновесия от температуры для экзотермических и эндотермических реакций:



Действие рассмотренных нами факторов (давления, концентрации и температуры), равно как и любых других, на систему, находящуюся в состоянии равновесия, обобщает *принцип смещения равновесия*, называемый также *принципом Ле Шателье – Брауна*:

- ▣ *Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, уменьшающий данное воздействие.*
- ▣ Принцип Ле Шателье – Брауна одно из следствий второго начала термодинамики и применим к любым макроскопическим системам, находящимся в состоянии истинного равновесия.