Общая химия
часть 1
Основы общей химии

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

Основываясь *<u>на принципе минимума свободной энергии</u>*, сформулируем условия самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах.

- ***Условия самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах:***
- *Изобарно-изотермические (P = const, T = const):*
- $\Delta G < 0$, $dG < 0$
- *Изохорно-изотермические (V = const, T = 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 $\Delta G°$обр ($\Delta fG°298$);
- в этом случае $\Delta G°298$ реакции рассчитывается аналогично $\Delta H°298$ по уравнению:
- $\Delta_r G°298 = \sum(\nu_j \Delta_f G°298)$прод.- $\sum(\nu_i \Delta_f G°298)$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; d2Y > 0.
- ***Условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала*:**

- ***Изобарно-изотермические*** *(P = const, T = const):*
- **ΔG = 0 dG = 0, d2G > 0**
- ***Изохорно-изотермические*** *(V = const, T = const):*
- **ΔF = 0 dF = 0, d2F > 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 противополож-
- ных 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 С, парциальные давления Р или мольные доли Х реагирующих веществ. Для некоторой реакции
- $$aA + bB + \ldots \Leftrightarrow mM + nN + \ldots$$
- соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:
- $$K_C = \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} \qquad K_P = \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b}$$
- $$K_X = \frac{X_M^m X_N^n}{X_A^a X_B^b}$$

- 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 dni 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 μi данного компонента в системе:**

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

- Химический потенциал компонента связан с его парциальным давлением или концентрацией следующими соотношениями:
- $$\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln P_i$$
- $$\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln C_i$$
- 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:
- $$dG = \mu_1 dn1 + \mu_2 dn2 + \ldots = \sum \mu_i dn_i$$
- $$dF = \mu_1 dn1 + \mu_2 dn2 + \ldots = \sum \mu_i dn_i$$

- 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:
- $$\sum \mu_i n_i = 0$$
- Выражение носит название уравнения Гиббса – Дюгема.
- Подставив в него зависимость химического потенциала от концентрации, получаем:
-

$$\sum n_i\mu_i = \sum n_i\mu^\circ_i + RT\sum n_i \ln C_i = \sum n_i\mu^\circ_i + RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b}$$

- Поскольку **Σniμi = ΔF**, а **Σniμ°i = ΔF°**, 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:
- $$\Delta F^{\circ} = -RT\,ln\frac{c_M^m c_N^n}{c_A^a c_B^b} = -RT\,ln K_C \qquad \Delta G^{\circ} = -RT\,ln\frac{p_M^m p_N^n}{p_A^a p_B^b} = -RT\,ln K_P$$
- Здесь **ci** и **pi** – *равновесные* концентрации и парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции (в отличие от неравновесных Ci и Pi 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 (Pi = 1 атм., Ci = 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 Ci (давлениях Pi) реагентов:
- $$\Delta F = \Delta F^\circ + RT\,ln\frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} = RT\,ln\frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} - RT\,ln K_C$$

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

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

$$\frac{C_M^m C_N^n}{C_Д^a C_B^b} < K_C \qquad \frac{P_M^m P_N^n}{P_Д^a P_B^b} < K_P$$

- 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 (→)).

- ***2. В систему добавлен продукт реакции***. В этом случае

$$\frac{C_M^m C_N^n}{C_Д^a C_B^b} > K_C \qquad \frac{P_M^m P_N^n}{P_Д^a P_B^b} > K_P$$

- 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 Pi 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 (Pi = PXi), изотерму реакции можно переписать в виде Δn = Σ(ni)прод – Σ(ni)исх):

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT\,ln\frac{P_M^m P_N^n}{P_Д^a P_B^b} = \Delta G^{\circ} + \Delta nRT\,ln\frac{X_M^m X_N^n}{X_Д^a X_B^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + \Delta nRT\,ln(PK_x)$$

- Примем, что P2 > P1. В этом случае, если $\Delta n > 0$ (реакция идет с увеличением числа молей газообразных веществ), то $\Delta G > 0$; равновесие смещается влево (←).

- Если реакция идет с уменьшением числа молей газообразных веществ ($\Delta n < 0$), то $\Delta G < 0$; равновесие смещается вправо (→).

- Увеличение общего давления смещает равновесие в сторону процесса, идущего с уменьшением числа молей газообразных веществ.

- Уменьшение общего давления газов в смеси (P2 < P1) будет смещать равновесие в сторону реакции, идущей с увеличением числа молей газообразных веществ.

- **Изменение концентрации или давления, смещая равновесие, <u>не изменяет величину константы равновесия,</u> которая зависит только от природы реагирующих веществ и <u>температуры</u>.**

Влияние температуры на положение равновесия

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

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

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

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

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

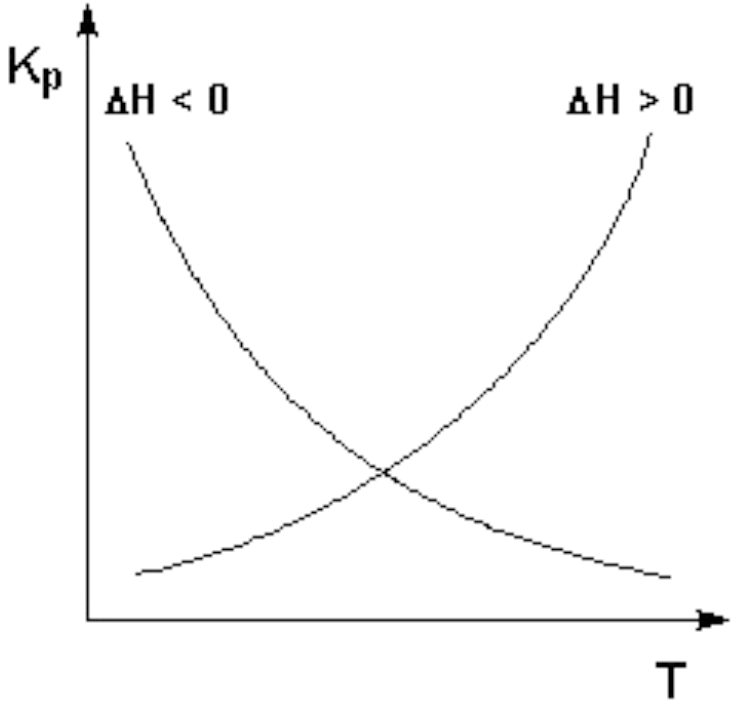
- Аналогично, для процесса, проходящего в изохорных условиях, можно получить ***изохору Вант-Гоффа***:
-

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

- ***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***: $\Delta H° < 0$ ($\Delta U° < 0$). 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 (←).***
- ***Эндотермические реакции***: $\Delta H° > 0$ ($\Delta U° > 0$). В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; ***повышение температуры увеличивает величину константы равновесия (смещает равновесие вправо (→)***.

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.