

# **ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ**

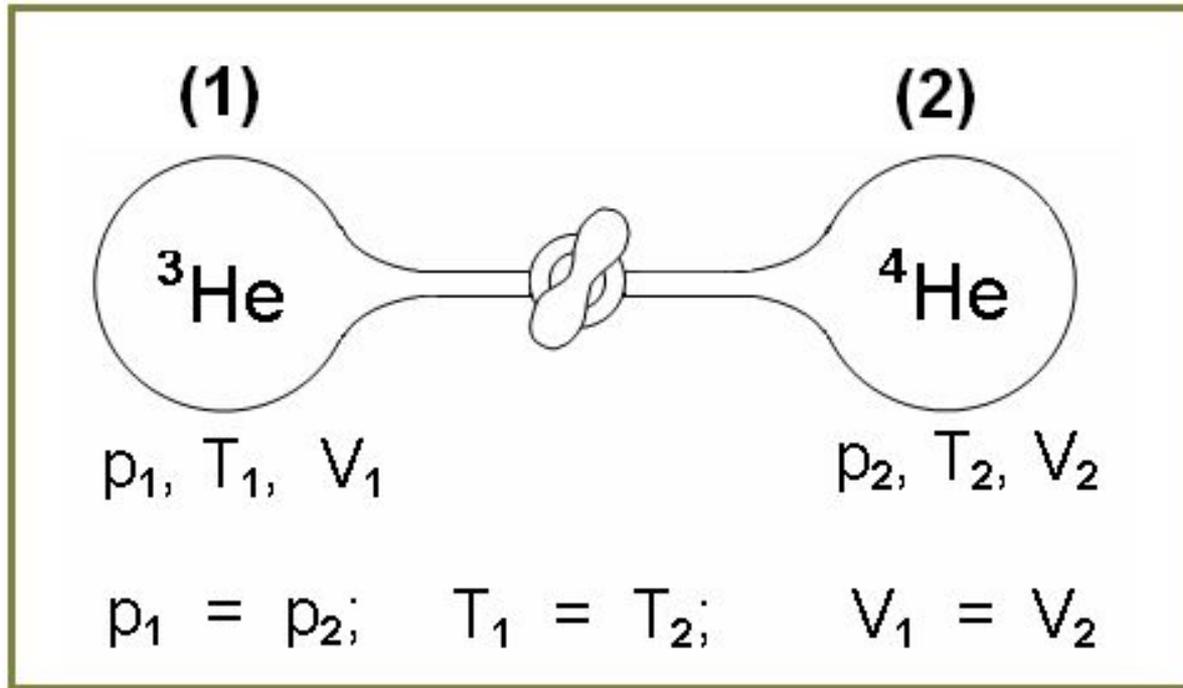
# Примеры самопроизвольных процессов

1. Газ расширяется и заполняет свободный объём, но спонтанно не сжимается до меньшего объёма;
2. горячее тело охлаждается до температуры окружающей среды, но не становится самопроизвольно горячее, чем окружающая среда;
3. химическая реакция в одном направлении протекает, в другом – нет: сжигание алмазов приводит к образованию горячего  $\text{CO}_2$ , но нагревание двуокиси углерода не приведёт к образованию алмазов.

## ВЫВО

До-видимому, в мире есть нечто, определяющее направление спонтанного изменения.

Рассмотрим ещё примеры, поясняющие сказанное выше.



Пусть в колбах (1) и (2) находятся 2 идеальных газа  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$ , соответственно. Очевидно, что если открыть кран, то эти газы перемешаются. При этом, ввиду отсутствия всякого взаимодействия между молекулами, выделения или поглощения тепла не произойдёт. **Концентрации газов  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$**  будут одинаковыми в обеих частях системы. Однако, чтобы теперь разделить смесь снова на два компонента, придётся затратить **огромную энергию** – это можно осуществить **только** в **масс-сепараторе**.

Пусть мы хотим удалить примеси из кристалла **Ge**. Известно, что для полупроводниковой техники необходимо иметь **Ge** чистоты **99.999999** (**6 девяток**). Так вот, если исходное содержание примеси в образце **Ge**, например **As**, равно **0.5%** молярных, то удалить основную массу примеси весьма просто химическими операциями, можно при этом довести содержание **As** до  $\sim 10^{-3}$  молярных процента.

Но дальнейшая очистка требует всё больших и больших затрат энергии. Для этих целей на **образец Ge**, изготовленный **в форме цилиндра**, надевают петлю, подключённую с **ВЧ – генератору** и проводят **зонную плавку** – чрезвычайно энергоёмкий процесс. А ведь уже в исходном – «грязном» кристалле на **1 атом As** приходились **200 атомов Ge**.

Отдельный атом в любой кристаллической решётке окружён небольшим числом соседей (обычно от 4 до 6, иногда это число равно 8 и даже 9). Следовательно, по мере удаления **As** **ЭНЕРГИЯ его связи с кристаллом Ge** практически не меняется, а вот трудность его удаления возрастает всё больше и больше по мере

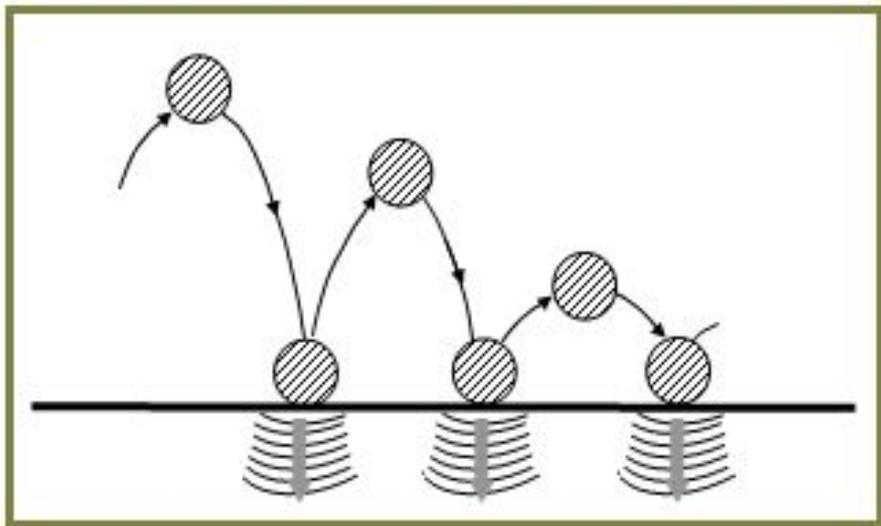
Из этих примеров очевидно, что **имеется нечто**, не связанное непосредственно с энергией, что характеризует **направление спонтанного процесса**. Что же это? И можно ли его описать количественно?

**Первый закон термодинамики** устанавливает, что в любом процессе энергия сохраняется и мы не можем противоречить ему и утверждать, что всё стремится к состоянию с **наиболее низкой энергией**. **Энергия вселенной постоянна**. Любое изменение происходит без изменения общей энергии. Когда происходит изменение, общая энергия остаётся постоянной, однако, она по-разному распределяется между частями.

**Вопрос:** можно ли **направление** спонтанного изменения связать с некоторыми аспектами распределения энергии?

**Оказывается, можно!**

Ситуацию можно проиллюстрировать, рассмотрев скачущий мяч. Общеизвестно, что после нескольких скачков мяч не поднимается на прежнюю высоту. Это происходит вследствие потерь из-за трения мяча и пола. **При каждом отскоке** и мяч и пол **слегка нагреваются**. Направление спонтанного изменения соответствует такому состоянию, когда мяч покоится на полу, в этом случае вся его энергия перешла в теплоту.



Теперь посмотрим, что нужно для осуществления **обратного противоестественного процесса**. Тепловая энергия пола – это энергия **беспорядочного, хаотического движения молекул**, его образующих. Если оно должно перейти в упорядоченное движение мяча, **то большинство атомов пола вблизи**

**мяча должно начать двигаться вверх одновременно** в момент соприкосновения мяча с полом.

**Это НЕВЕРОЯТНОЕ** совпадение и, на основании опыта, мы исключаем его, как совершенно

**невозможное**

Теперь можно понять, почему **направление**

**СПОНТАННОГО ИЗМЕНЕНИЯ** будет именно таким, каким мы его описали. Энергия мяча (составленного из относительно малого числа атомов по сравнению с полом) распределится или рассеется на огромное число беспорядочных колебаний атомов пола – это **естественный и спонтанный процесс**.

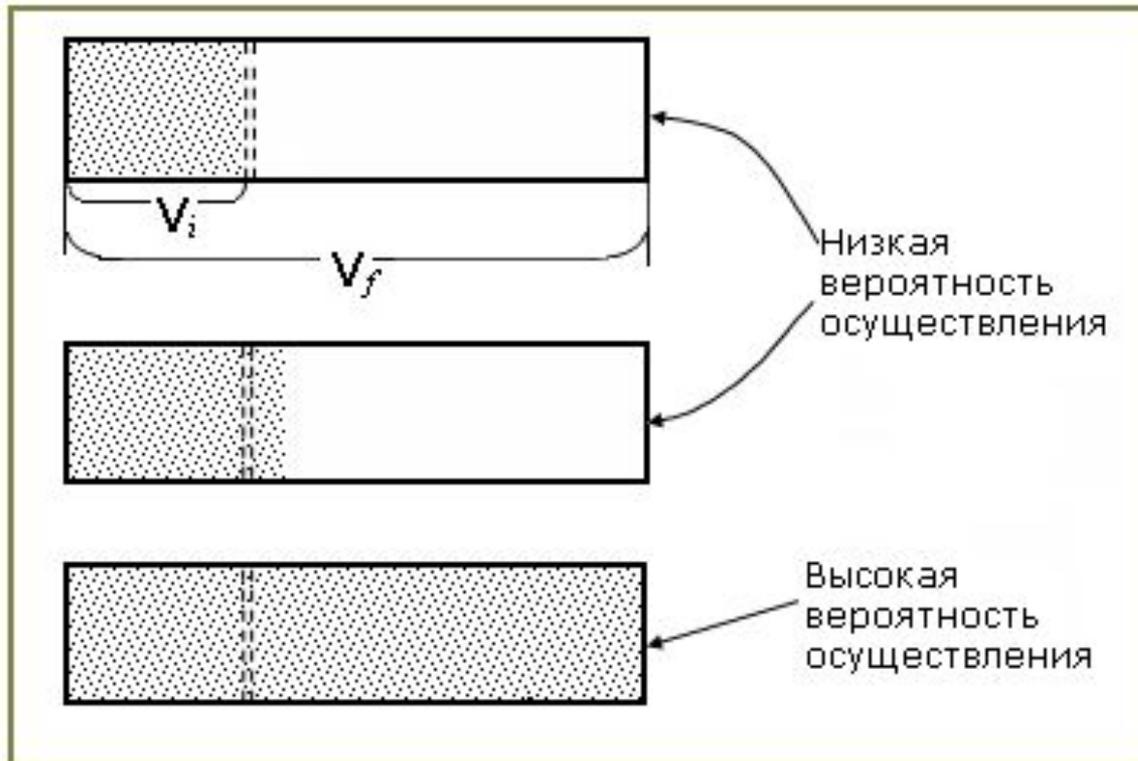
Итак, очевидно, что спонтанное изменение происходит тогда, когда происходит большее рассеивание энергии. Чтобы молекулы  $^3\text{He}$  собрались **в левом сосуде**, а молекулы  $^4\text{He}$  – **в правом**, требуется, чтобы все молекулы  $^3\text{He}$  одновременно сдвинулись в одну сторону – **влево**, а молекулы  $^4\text{He}$  – в другую, то есть импульсы молекул все одновременно должны быть «организованы». Это совершенно невероятное событие из-за крайне беспорядочного, хаотического движения молекул.

То же относится к примеру с **двуокисью углерода** и алмазом. Энергия, запасённая в небольшом **упорядоченном** кристалле алмаза, уносится в хаотически движущихся молекулах  $\text{CO}_2$  и рассеивается при столкновении с более холодными молекулами.

**Исключительно мала вероятность** того, что горячие молекулы  $\text{CO}_2$  при столкновении будут отдавать свою энергию небольшому числу других молекул, так что некоторые связи  $\text{C} - \text{O}$  разорвутся и образующиеся при этом атомы  $\text{C}$  сложатся в алмазную решётку.

Итак, идею о том, что направлением спонтанного изменения управляет рассеивание, мы должны сделать **количественной**. Нам нужна **термодинамическая функция**, измеряющая рассеивание энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

# ЭНТРОПИИ



Эта функция называется **энтропией** и обозначается буквой **S**. Во-первых, сразу же оговоримся, что энтропия является функцией состояния.

Рассмотрим 2 сосуда, **соединённых** между собой. Сосуд **1** имеет объём  $V_i$ , а объём сосуда **2** – такой, что общий объём двух сосудов равен  $V_f$ . Очевидно, вероятность того, что идеальный газ будет заполнять весь доступный ему объём, гораздо больше, чем вероятность занятия им только объёма  $V_i$ .

В этом смысле *равновесное* состояние – это **наиболее вероятное состояние**. Спонтанное изменение имеет направление: от ситуации с  $V_i$  к ситуации с  $V_f$

Спонтанное изменение происходит из состояния с **низкой вероятностью осуществления в состоянии с максимальной вероятностью осуществления**.

Рассмотрим 1 атом: вероятность того, что он находится в объёме  $V_i$  пропорциональна величине  $V_i$ . Обозначим эту вероятность  $w(V_i)$

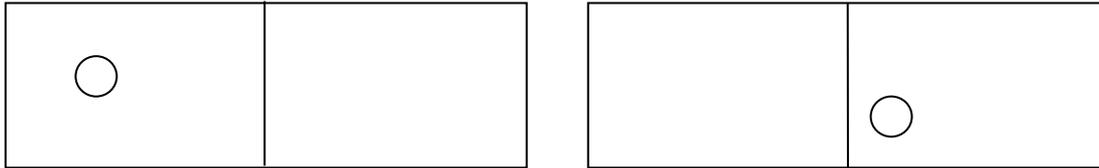
$$\text{Тогда : } w(V_i) = cV_i ,$$

где  $c$  – некоторая константа. Вероятность того, что 3 атома будут находиться в одном и том же объёме является произведением вероятностей для каждого отдельного атома находиться в этом же объёме, т.е.

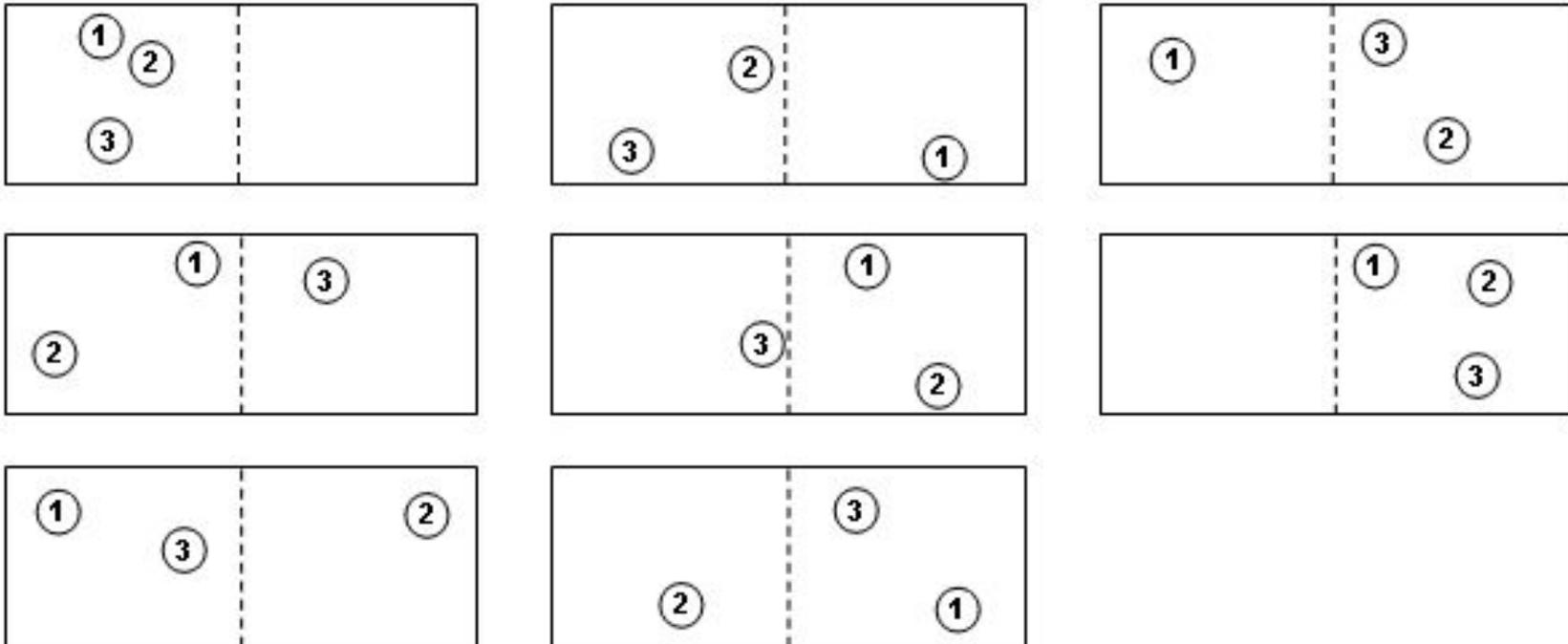
$$[w(V_i)]^3 = (cV_i)^3$$

Покажем это.

Вероятность того, что один атом попадёт в **левую половину** сосуда равна  $\frac{1}{2}$ . Это есть отношение числа благоприятных событий к числу возможных событий. См. рисунок:



Вероятность того, что 3 атома (1),(2) и (3) окажутся **одновременно в этой же левой половине** контейнера равна  $\frac{1}{8}$ . Покажем это.



Здесь указаны все возможные распределения 3-х молекул по двум половинам контейнера. Благоприятной является лишь **1** единственная **первая** ситуация, а всего возможных ситуаций **8**.

То есть вероятность обнаружить все 3 молекулы в левой половине равна  $1/8 = (1/2)^3$  – это произведение равных вероятностей для каждой из 3-х молекул оказаться в левой половине. Если же в системе имеется **N** молекул (атомов), то вероятность того, что они **все** будут находиться в объёме **V<sub>i</sub>**, равна **произведению** независимых **индивидуальных** вероятностей, то есть вероятность нахождения **N** молекул в объёме **V<sub>i</sub>**:

$$W(V_i) = w(V_i)^N = c^N V_i^N$$

Такие же вычисления для **V<sub>f</sub>** дают вероятность нахождения **N** молекул (атомов) в объёме **V<sub>f</sub>**:

$$W(V_f) = w(V_f)^N = c^N V_f^N$$

Очевидно, что поскольку **V<sub>f</sub> > V<sub>i</sub>**, то вероятность

$$W(V_f) \text{ больше } W(V_i)$$

Итак, мы установили, что:

- 1) система изменяется спонтанно в направлении большего рассеивания энергии;
- 2) **для идеального газа** направление спонтанного изменения соответствует направлению увеличения вероятности осуществления данного состояния.

Теперь определим свойство **S – энтропию**, которое указывает на направление спонтанного изменения. Оказывается, что:

$$S(V) = k \ln W(V)$$

где  $k$  – некоторая постоянная.

При изотермическом расширении идеального газа от  $V_i$  до  $V_f$ :

$$\Delta S = S(V_f) - S(V_i) = k \ln(cV_f)^N - k \ln(cV_i)^N = Nk \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Отметим, что константа  $c$  сократилась и оказывается, что если

$N = nL$  где  $L$  – число Авогадро ( $6.02 \times 10^{23}$ ), то  $kL = R$  – есть газовая постоянная и  $\Delta S = nR \ln(V_f / V_i)$  при  $T = \text{const}$ .

# Свободная энергия Гиббса

Рассмотрим некоторую химическую реакцию. Например, образование аммиака:



В данном случае я поставил две стрелки (  $\rightleftharpoons$  ), и это означает, что прямая реакция, т.е. протекающая слева направо, не доходит до конца, а в системе устанавливается равновесие: по мере накопления аммиака всё большая часть его разлагается. Наконец, при равенстве скоростей прямой и обратной реакций (о скоростях мы будем говорить позже) достигается химическое равновесие.

**Чем же характеризуется направление спонтанной химической реакции (например, если нет конечных продуктов) или положение равновесия?**

Ответ- **двумя факторами:**

- 1. стремлением системы отдать энергию (поэтому легче протекают экзотермические реакции);**
- 2. стремлением системы достигнуть статистически наиболее вероятного состояния, которое в первом приближении можно описать, как «наиболее неупорядоченное».**

Из предыдущего изложения известно, что мерой изменения энергии системы является величина и знак  $\Delta H$ , а мерой стремления системы к наиболее вероятному неупорядоченному состоянию является изменение энтропии  $\Delta S$ . При этом, чем больше значение  $S$ , тем более вероятным является состояние.

Итак, возможность протекания процессов возрастает по мере того, как:

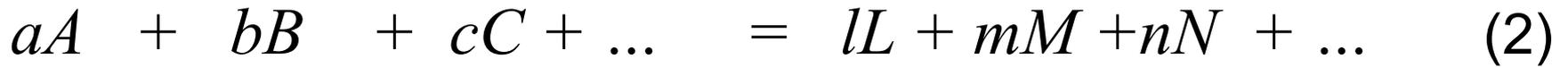
- (1)  $\Delta H$  становится более отрицательным; и/или
- (2)  $\Delta S$  становится более положительным. Очевидно, что обе величины влияют на направление и глубину осуществления химического процесса. Они связаны соотношением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1),$$

где  $T$  – абсолютная температура в Кельвинах; а  $\Delta G$  – изменение свободной энергии Гиббса, или просто энергии Гиббса в кДж,  $\Delta S$  имеет размерность Дж/К, (но если  $\Delta H$  и  $\Delta G$  имеют размерность кДж, то  $\Delta S$  следует выражать в кДж/К ).

# ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Для любой химической реакции:



положение равновесия при данной температуре и определённом давлении определяется **константой равновесия  $K$** , которая выражается следующим образом:

$$K = \frac{[L]^l \cdot [M]^m \cdot [N]^n \cdot \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \cdot \dots} \quad (3),$$

где  $[A]$ ,  $[B]$ , и т.д. – концентрации веществ  $A$ ,  $B$ , и т.д.

Но, кроме того, для любой реакции положение равновесия при 25°С (298.16K) определяется величиной  $\Delta G^\circ$ , которую как и  $\Delta H^\circ$  при 25°С, можно получить из соотношения:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_{f(\text{продукты})}^0 - \sum \Delta G_{f(\text{исх. вещества})}^0$$

Можно разделить  $\Delta G^\circ$  на энтропийный и энтальпийный вклады:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = \Delta H^\circ - 298.16 \cdot \Delta S^\circ \quad (4)$$

Стандартное изменение энтропии  $\Delta S^\circ$  определяется так же как  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta G^\circ$ . Между константой равновесия  $K$  и  $\Delta G^\circ$  существует соотношение:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (5)$$

Здесь  $R$  – газовая постоянная ( $R = 8.314 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

Для реакций, в которых  $\Delta G^\circ = 0$   $K = 1$ . Очевидно, что чем более отрицательна  $\Delta G^\circ$ , тем в большей степени реакция протекает в прямом направлении, т.е. в сторону образования конечных продуктов, стоящих справа, за счёт реагентов, стоящих слева.

Итак, образованию в бóльших количествах продуктов реакции ( $K$  значительно больше 1) соответствует  $\Delta G^\circ < 0$ .

## При этом возможны три случая:

1. Обе величины и  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  благоприятствуют протеканию реакции:  $\Delta H^\circ < 0$  и  $\Delta S^\circ > 0$ ;

2.  $\Delta H^\circ < 0$  и благоприятствует протеканию реакции, а  $\Delta S^\circ < 0$  – нет, но  $\Delta H^\circ$  имеет большую абсолютную величину, чем  $T\Delta S^\circ$  :

$$|\Delta H^0| > |T\Delta S^0|$$

и поэтому величина  $\Delta G^\circ < 0$ ;

3.  $\Delta H^\circ > 0$  и препятствует протеканию реакции, но  $\Delta S^\circ$  – положительно, т.е.  $T\Delta S^\circ > 0$  и по модулю превосходит  $\Delta H^\circ$  :

$$|\Delta H^0| < |T\Delta S^0| \quad \text{и поэтому снова величина } \Delta G^\circ < 0;$$

## Примеры

Случай 1.



$$\Delta G^\circ = -137.2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ = -110.5 \text{ кДж/моль}$$

$$T\Delta S^\circ = 26.7 \text{ кДж/моль}$$

К этому типу относится и большинство других реакций горения:



$$\Delta G^\circ = -300.4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ = -292.9 \text{ кДж/моль}$$

$$T\Delta S^\circ = 7.5 \text{ кДж/моль}$$

Случай 2.  $\Delta H^\circ < 0$ ;  $T\Delta S^\circ < 0$ , но  $|\Delta H^\circ| > |T\Delta S^\circ|$



$$\Delta G^\circ = -16.7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ = -46.2 \text{ кДж/моль}$$

$$T\Delta S^\circ = -29.5 \text{ кДж/моль}$$

Случай 3. Самый редкий. Реакция растворения в воде NaCl - эндотермическая, в ней  $\Delta H^\circ > 0$ , а  $T\Delta S^\circ > 0$ , но

$$|\Delta H^\circ| < |T\Delta S^\circ|$$



$$\Delta G^\circ = -2.7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ = +1.9 \text{ кДж/моль}$$

$$T\Delta S^\circ = +4.6 \text{ кДж/моль}$$

## ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ.

Константа равновесия химической реакции (или для любого другого процесса) зависит от температуры. Эта зависимость определяется величиной  $\Delta H^\circ$ , поэтому изучение зависимости

$$K = f(T) \quad \text{позволяет определить } \Delta H^\circ.$$

Пусть известны значения константы равновесия  $K_1$  и  $K_2$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , соответственно, тогда из уравнений (4 и 5) следует, что:

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

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Вычитая из одного уравнения другое, получим:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Пусть  $T_1 < T_2$ , тогда  $\frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2}$

и выражение в скобке справа  $> 0$ .

Следовательно, если  $\Delta H^0 < 0$  (реакция экзотермическая), то

$$\left( -\frac{\Delta H^0}{R} \right) > 0$$

и  $K_1 > K_2$ , так как значение логарифма отношения констант положительно. Таким образом, для экзотермической реакции при повышении температуры константа равновесия уменьшается. Это означает, что равновесие смещается влево. Этот вывод находится в качественном соответствии с принципом Ле-Шателье и придаёт результату количественную форму.

## Принцип Ле-Шателье.

*При возмущении системы, находящейся в равновесии, она отвечает на возмущение таким путём, чтобы снять возмущение.*

Так, при нагревании равновесие эндотермической реакции сдвигается по направлению к продуктам, так как при этом система будет охлаждаться.

### Пример.

В состоянии равновесия реакции:



Концентрации участвующих веществ равны:  $[\text{N}_2] = 3$  моль/л ;  $[\text{H}_2] = 9$  моль/л ;  $[\text{NH}_3] = 4$  моль/л. Определить:

- исходные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ , т.е.  $[\text{N}_2]_0$  и  $[\text{H}_2]_0$  ;
- в какую сторону сместится равновесие при увеличении температуры;
- в какую сторону сместится равновесие, если уменьшить объём реакционного сосуда;
- константу равновесия.

## Решение.

а) Пусть у нас имеется 1 литр смеси газов (т.е. в сосуде объёмом 1 л имеется 3 моля  $N_2$ , 9 молей  $H_2$  и 4 моля  $NH_3$ , и, следовательно, давление в сосуде весьма большое). Очевидно, что 2 моля  $NH_3$  образуются из 1 моля  $N_2$  и 3 молей  $H_2$ . Следовательно, 4 моля  $NH_3$  образовались из 2 молей  $N_2$  и 6 молей  $H_2$ , и соответственно:  $[H_2]_0 = 9 + 6 = 15$  моль/л;  $[N_2]_0 = 3 + 2 = 5$  моль/л.

- б) Если  $T_1 < T_2$ , то равновесие сместится в сторону образования исходных веществ, так как при этом система будет охлаждаться.
- с) Если уменьшить объём реакционного сосуда, то следовательно, концентрации газов вырастут, вырастет давление и равновесие сместится **вправо**, в сторону образования продуктов.

$$d) \quad K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{4^2}{3 \cdot 9^3} = \frac{16}{2187} = 7.3 \times 10^{-3}$$

## Гетерогенные равновесия

До сих пор мы ограничивались рассмотрением только гомогенных равновесий, то есть равновесий существующих в пределах одной из фаз: газовой или жидкой. Но аналогичный подход применим и к гетерогенным равновесиям, т.е. к равновесиям в системе, в которой имеется несколько фаз. Например, (1) твёрдая и газовая  $[I_2(\tau) + \text{пар}]$ ; (2) вода(ж) + пар;



Рассмотрим **обратимую** реакцию:



и запишем для неё обычным образом выражение для константы равновесия

$$K = \frac{[\text{CO}_{2(\text{г})}]}{[\text{C}_{(\text{т})}] \times [\text{O}_{2(\text{г})}]}$$

Однако, очевидно, что **[C(т)]** в знаменателе остаётся неизменной: меняется количество компонента **C(т)** в ходе реакции, но его концентрация, т.е. число атомов (молекул) в единице объёма остаётся неизменным.

Выражение для константы равновесия принимает вид:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{г})}]}{[\text{O}_{2(\text{г})}]} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}}$$

Общее правило: Концентрации чистых конденсированных фаз являются постоянными и принимаются равными 1 (или их можно включить в саму константу равновесия), следовательно, они не входят в конечные выражения для констант равновесия.

Приведём ещё примеры:

Для реакции



Константа равновесия принимает особенно простой вид:  $K_{\text{равн}} = [\text{CO}_{2(g)}]$ .

Гетерогенные реакции, в которых принимает участие **твёрдая фаза**, обычно ограничены поверхностью или границей раздела между твёрдой фазой и другой фазой или фазами. Вопрос об учёте концентрации твёрдой фазы в константе равновесия исследован экспериментально на примере большого числа гетерогенных реакций. Практически во всех случаях в широком диапазоне температур и концентраций твёрдая фаза оказывает постоянное действие на равновесие, и поэтому может быть включена в рассмотрение равновесной системы как постоянная, а не переменная величина. Например, реакция

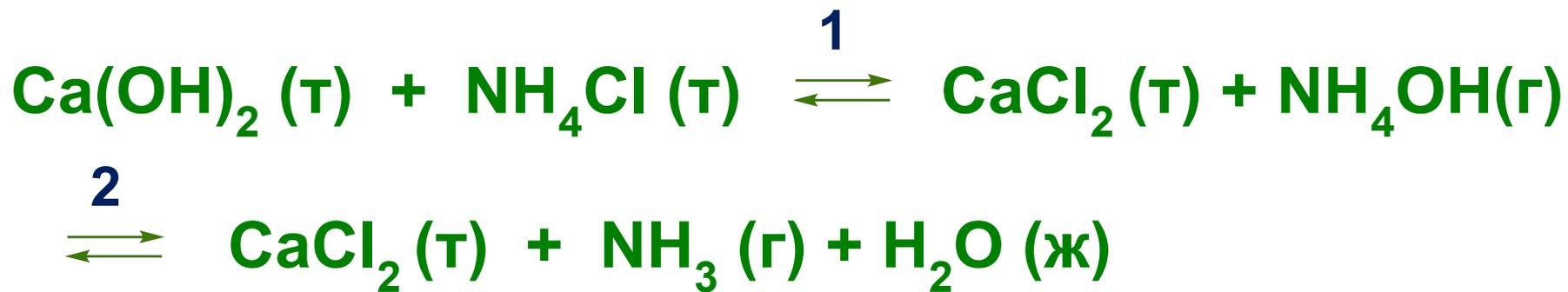


описывается константой равновесия

$$K = \frac{1}{P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}}$$

Это исключает необходимость введения концентрации твёрдого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в выражение для константы равновесия.

Примером сдвига равновесия и сохранения константы при постоянной температуре является система:  $\{\text{Ca}(\text{OH})_2 (\tau) + \text{NH}_4\text{Cl} (\tau)\}$ . Реакция между этими реагентами в закрытом сосуде протекает до установления 2 равновесий:



Такую смесь («**нюхательную**» соль) в 18-19 вв помещали в бутылочку и дамы носили её в сумочке. Если даме становилось плохо, то открывали пробку и подносили бутылочку к носу. Резкий запах аммиака приводил даму (или любого человека) в чувство, после чего бутылочку снова закрывали. Нарушенное вследствие улетучивания аммиака равновесие (2) снова восстанавливалось в закрытой системе за счёт его сдвига вправо, при этом уменьшение концентрации компонентов  $\text{CaCl}_2$  (т) и  $\text{NH}_4\text{OH}$ (г) компенсировалось смещением тоже вправо равновесия (1).