

БЕЛЕЖКИ ВЪРХУ БЪЛГАРСКАТА УЧИЛИЩНА ХИМИЯ: ХИМИЧНА ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧНО РАВНОВЕСИЕ

Б. В. Тошев

Софийски университет „Св. Климент Охридски“

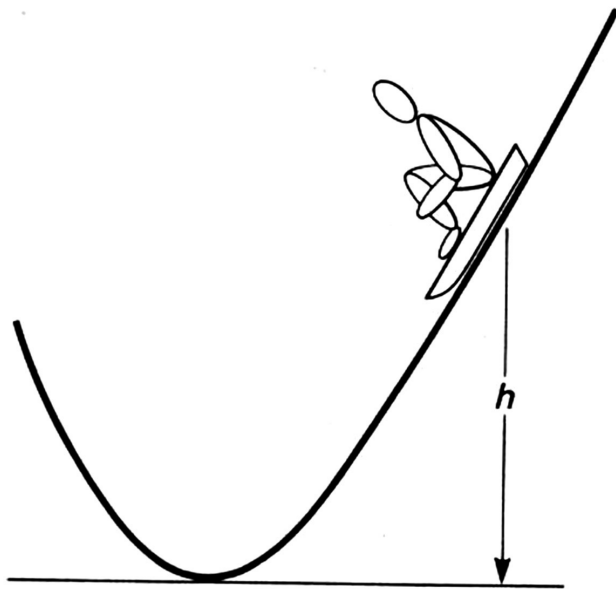
Резюме. Законът за действие на масата е закон на химичната термодинамика. Дидактически неоправдано е до представата за химично равновесие да се достига с представи на химичната кинетика. Тези две полета на химията са много различни и това разграничаване трябва своевременно да се направи. Химичното равновесие съответства на минимума на свободната енергия в химическата система. В термодинамиката факторът време е без значение. Този фактор, обаче, е основен за химичната кинетика, чийто основен постулат е концентрационната зависимост на скоростта на скоростта на химичните реакции. Статията се застъпва за връщане към активна употреба на забравения оригинален извод на закона за действие на масите – химичното равновесие настъпва, когато сумата от афинитетните сили на взаимодействие в химическата система приеме нулева стойност.

Keywords: chemical thermodynamics, chemical equilibrium, mass action law, free energy, force-balance method

Увод

Едва ли може да се отрече, че информационният баласт и излишното теоретизиране не са характерни белези на съвременната българска училищна документация по химия – учебници и нормативни документи: държавни образователни изисквания за учебно съдържание и учебни програми. На фона на намаляването на интереса на младежта към природните науки в световен мащаб този факт е обезпокоителен, защото сложната материя, чието предназначение не е ясно на обучаваните, намалява кръга на учениците, които биха изградили мотивация да изучават химия. А химията несъмнено е най-трудният гимназиален учебен предмет. Причината за особеното място на химията сред останалите природонаучни учебни дисциплини е във факта, че в тази дисциплина обучението предполага непрекъснато прехвърляне на мостове между три абстрактни свята – *макроскопски* – светът на веществата, реакциите между тях и математическото им описание в химичната термодинамика и химичната кинетика, *микроскопски* – светът на квантовата физика

и химия с обекти, които никой не е виждал, идващи от уравнение – уравнението на Шрьодингер, което не се изучава в училищната химия и *семиотичен* – светът на символите и знаците, който тормози учениците още от ранното изучаване на природните науки. Вече бе показано, че смесването на тези три различни подхода от най-ранното обучение по химия до неговите заключителни етапи е неоправдано и поставя на изпитание неподготвената, преди всичко поради възрастта си, младеж за абстрактни разсъждения и анализи (Toshev, 2012). Но дори в рамките на един подход – *макроскопският* – различни по характера си домейни – термодинамичният и кинетичният се появяват в недопустима смесица, която поражда устойчиви във времето и непоправими в бъдещето грешни възприятия. Такъв пример ще бъде разгледан в настоящата статия. Примерът е върху една методична единица, която традиционно не се преценява от учители и ученици като трудна – това е темата за химичното равновесие. В тази статия ще бъде представено коректното въвеждане на химичното равновесие в училищния курс по химия. Съпоставката между този текст и това, което учители и ученици знаят по тази тема от нашите учебници, разкрива непримирими противоречия, които не са в интерес на учебния процес, който в крайна сметка цели запознаването на обучаваните с това, което действително се случва в природата.

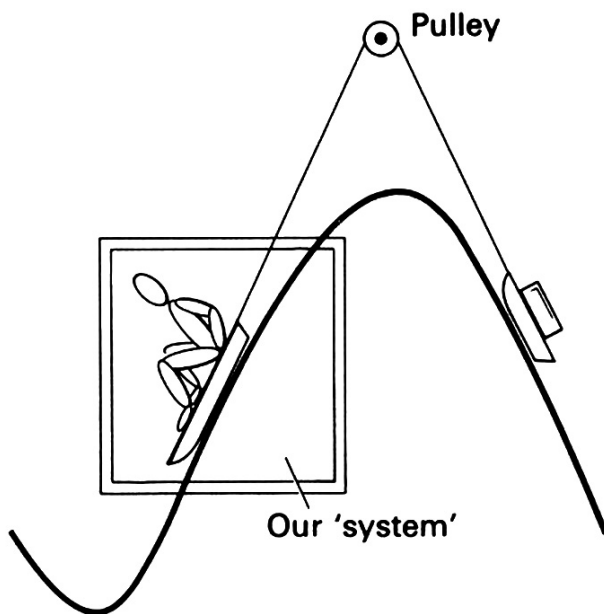


Фиг. 1. Човекът със шейната може само да пада

Посока на процесите в природата

Всички природни процеси спонтанно протичат само в една посока. Тази необратимост на природните процеси е в основата на *втория принцип на термодинамиката*. Как може да се установи посоката на спонтанно протичане на природните процеси? За системи като тази, показана на Фиг. 1, отговорът е съвсем прост (Smith, 2004).

Причината този процес да протича спонтанно само с намаление на h , е, че в тази посока, в условията на гравитация, потенциалната енергия на системата намалява. Изобщо в механиката процесите протичат в посока на намаление на енергията на системите. За химичните системи тази енергия, изменението на която определя посоката на химичните процеси, е *свободната енергия*. Химичните процеси протичат в посоката на намаление на свободната енергия. За такива реакции се казва, че са с положителен *афинитет*. При отрицателна стойност на афинитета (увеличение на свободната енергия), процесите от гледна точка на термодинамиката не протичат. Затова се казва, че има термодинамична забрана за протичането на процеси, които са съпроводени с увеличение на свободната енергия на химичната система. Фиг. 2 показва, че протичането на процес, обратен на показания на Фиг. 1, все пак е възможно, но това няма да бъде спонтанен процес.



Фиг. 2. Двете посоки на движение – „надолу“ и „нагоре“, са възможни, но процесът не е спонтанен

С едно външно въздействие чрез устройството вдясно, подаването на човека със шейната може да спре при балансиране на външното „действие“ с „противовъдействието“ на системата. При дебалансиране на „действието“ и „противовъдействието“ движението на шейната може да става както „надолу“, така и „нагоре“, а когато това дебалансиране е съвсем малко, почти пренебрежимо, тогава шейната много бавно, да кажем „безкрайно бавно“, може да се движи или „надолу“, или „нагоре“ – такива процеси се наричат *квазистатични*, още *обратими*, защото при тях двете посоки на процеса се оказват еднакво допустими и равнопоставени.

Първи принцип на термодинамиката – свободна и свързана енергия

Казва се, че всяка една система се намира в определено *термодинамично състояние*. То е известно, ако са известни стойностите на *параметрите на състоянието*. Ако системата не обменя вещество с околната среда, параметрите на състоянието са само три – обем, налягане и температура. Температурата и налягането не се влияят от размера на системата – такива величини се наричат *интензивни*; параметри, които зависят от размера на системата се наричат *екстензивни* – обемът е такъв параметър. Параметрите на състоянието се избират така, че тяхното измерване да става директно и лесно. Когато стойностите на параметрите се променят, системата участва в *термодинамичен процес*. Тогава основната термодинамична величина – *вътрешната енергия на системата* U , се променя. Тази величина е *функция на състоянието* и е с екстензивни свойства.

В рамките на макроскопския подход вътрешната енергия би трябвало да се въведе декларативно. Но едно отклонение от макроскопския подход би могло да хвърли светлина върху нейната физическа природа. Всяка система е изградена от някакви материални частици. Тези частици са в непрекъснато движение, а могат и да взаимодействат помежду си. Тогава вътрешната енергия U ще се дава със сумата от кинетичните и потенциалните енергии на частиците, от които системата е изградена. В този пункт дискусията с учениците би могло да продължи и в следната посока. Природата (или създадеят) не фаворизират еднаквостта и еднообразието. Всички частици могат да се движат с най-различни скорости и да имат най-различни кинетични и потенциални енергии. За поведението на системата от значение са *средните стойности* на тези величини. Тогава може да се каже, че вътрешната енергия на системата е сумата от средните кинетични и потенциални енергии за една частица на системата, умножена по броя на частиците. Обикновено нормировката на тази величина е за *количество вещество* 1 мол, т.е. броят на частиците в системата се дава с числото на Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$ (Dukov & Toshev, 2010). От училищния курс по физика учениците знаят, че температурата на системата е във връзка със средната кинетична енергия на отделната частица.

Тогава, ако се възприеме философската представа, че движението в природата не може да спре, веднага ще се достигне до убеждението, че в природата не би могло да има температура по-ниска от абсолютната нула ($-273,16^{\circ}\text{C}$). Обратно, ако се смята, че това твърдение изразява установен и проверен опитен факт (трети принцип на термодинамиката), тогава се разбира, че в природата няма тела, които се намират в абсолютен покой.

Вековният опит на човечеството дава основания за следното твърдение:

Вътрешна енергия = свързана енергия + свободна енергия

Свободната енергия е тази част от вътрешната енергия, която в термодинамичния процес може да се превърне в някакъв вид работа A . *Свързаната енергия* е тази част от вътрешната енергия, която в термодинамичния процес никога не би могло да се превърне в работа; тази енергия в термодинамичния процес се разсейва към околната за системата среда под формата на топлина Q .

В такъв случай от горната дефиниция, за един термодинамичен процес, при който системата променя вътрешната си енергия от U_1 (начално състояние) до U_2 (крайно състояние), веднага следва

$$U_2 - U_1 = A + Q. \quad (1)$$

Това е *първият принцип на термодинамиката*. Всъщност това е *законът за запазване на енергията*, от който произтича, че построяването на вечен двигател (перпетуум мобиле) – машина, в която този енергетичен баланс е нарушен, не е възможно.

За химичните системи е нужно да се направи още едно уточнение. За химични системи, които се намират освен при дадена температура, но и при определен обем, свободната енергия е *свободната енергия на Хелмхолц* F . За химични системи, за които постоянна величина не е обемът, а налягането, свободната енергия е *свободната енергия на Гибс* G . При равни други условия числените стойности на тези две екстензивни термодинамични величини, F и G , се различават (Тошев et al., 1996).

Нека да се върнем към нашето основно твърдение. За химическа система при постоянна температура и обем (например химични реакции в разтвор) процесите протичат в посока на намаление на свободната енергия на Хелмхолц. За химическа система при постоянна температура и налягане (хомогенни газови реакции) процесите протичат в посока на намаление на свободната енергия на Гибс. Следователно от термодинамична гледна точка е възможно протичането само на химични реакции с положителен *афинитет*, $F_1 - F_2 > 0$, в първия случай и $G_1 - G_2 > 0$, във втория случай. Тогава трябва да признаем, че спонтанното протичане на процеси с уве-

личение на свободната енергия не е възможно (често това твърдение се означава като „термодинамична забрана“).

Изненадата – написаното в учебниците не е вярно

Нека напишем химичното уравнение



Да напишем химичното уравнение на реакцията, за която се предполага, че протича при същата температура и обем (или налягане):



Изглежда, че вместо тези две уравнения, можем да напишем едно



определяйки реакцията от ляво на дясно като „права“, реакцията от дясно на ляво – „обратна“, а самото уравнение да означим като уравнение на „обратима“ реакция. Това води до естествени заключения – реакциите текат с различни скорости $\vec{v} = \vec{k}C_A C_B$ и $\vec{v} = \vec{k}C_C C_D$, където C са моментни концентрации на реагиращите вещества, а k – скоростните константи на двете реакции. Когато скоростите на правата и обратната реакция в химическата система се изравнят, тогава ще се установи *химично равновесие*, което при такава постановка изглежда разумно да се означава като *динамично равновесие*.

Тези твърдения може да да се намерят във всички гимназиални учебници по химия; има ги и в много от учебниците за висшето химическо образование. Тези твърдения, обаче, *не са верни* и основанията за това заключение са неоспорими.

От термодинамична гледна точка само една от двете реакции (2) и (3) може да протече – *тази, за която при дадените условия свободната енергия на химическата система намалява*. За другата реакция – в обратната посока, *свободната енергия ще расте* и, следователно, за нейното протичане има термодинамична забрана.

Решението – какво става всъщност

С намаляването на свободната енергия на разрешената реакция (например реакция (2)) в химическата система се появяват и реакционните продукти и техните количества започват да нарастват. Когато свободната енергия достигне при дадените условия своята минимална стойност, в системата ще се установи химично равновесие и реакционният състав повече няма да се променя. Равновесните концентрации (при постоянни температура и обем), C_A^0 , C_B^0 , C_C^0 и C_D^0 , се оказват свързани помежду си чрез

$$K_c = \frac{C_c^0 C_D^0}{C_A^0 C_B^0} \quad (5)$$

Тази формула се нарича *закон за действие на масите*, а константата K_c , определена за дадена температура, е *равновесната константа* на химическата система. За реакционна смес при постоянна температура и налягане, законът за действие на масите се изразява чрез равновесната константа K_p , а равновесният реакционен състав се изразява чрез равновесните постоянни парциални налягания на реакционните вещества, присъстващи в химическата система. Ако се окаже, че числената стойност на K_c (или K_p) е особено голяма, тогава разрешената от термодинамиката реакция е била реакцията (2) и тя е протекла практически до край. Ако се окаже, че числената стойност на K_c (или K_p) е особено малка, тогава разрешената от термодинамиката реакция е била реакцията (3) и тя е протекла практически до край.

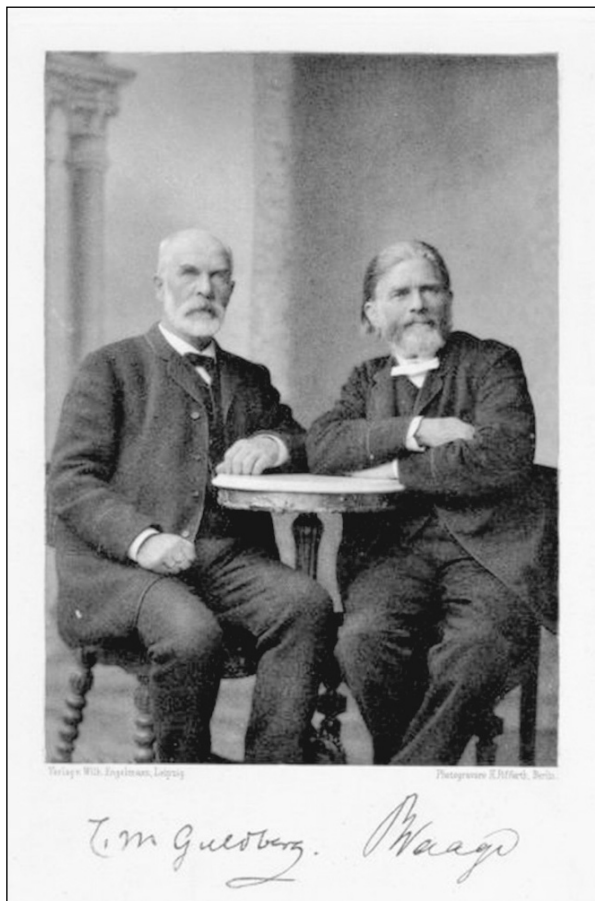
Така законът за действие на масите във физикохимията се получава от минимума на свободната енергия на химическата система. Равновесната константа точно съответства на мястото на минимума на свободната енергия в енергетичната карта на изучаваната химическа система. Понеже равновесната константа зависи само от температурата, единствено промяната на температурата може да промени мястото на минимума на свободната енергия, което ще доведе и до промяна на равновесния реакционен състав. Тази възможност в химията се означава като *изместване* (shifting) на химичното равновесие.

С по-сложни средства може да се докаже, че химичното равновесие е *устойчиво* (Münster, 1990). Това означава, че ако при постоянна температура, например с промени в реакционния състав - отделяне на газ или падане на утайка, системата се *отклони* от равновесното си състояние, тя трябва да се върне там, където вече е била, защото температурата е останала без промяна. Настъпилите промени в реакционния състав подсказват, че възстановяването на равновесието ще става при друг равновесен реакционен състав. Тези промени, обаче, вече не могат да се определят като изместване на химичното равновесие, защото в тези случаи мястото на минимума на свободната енергия не търпи промяна.

Забравеният оригинален извод на закона за действие на масите от Гулдберг и Вааге

Известно е, че съществуват два подхода за намиране на условията за равновесие в една система – енергетичен и силов и се допуска, че те са напълно еквивалентни. Дали ще се търси екстремум на енергията – отсъствие на работа в системата, или ще се анализира балансът на силите от всякаква природа, които действат върху системата, резултатът трябва да бъде един и същ. Силовият подход към

химическото равновесие е прилаган единствено от Гулдберг и Вааге (Фиг. 3) и резултатът е основният закон на химичната термодинамика, който днес наричаме закон на Гулдберг и Вааге (или закон за действие на масите) (Guldberg & Waage, 1879). Въпреки безспорните методични достойнства на този „механичен“ подход, днес той вече не се представя в учебната химическа литература (първият опит за неговото съживяване бе направен през 1996 г. – Тошев, 1996).



Фиг. 3. Гулдберг (1836-1902) и Вааге (1833-1900)

Ето как изглежда оригиналният извод на закона за действие на масите, така както е представен в ранния учебник на Клари Джоунс “Принципи на неорганичната химия” (Jones, 1903).

Реакциите (2) и (3) подсказват, че в равновесната реакционна смес ще има четири вещества – А, В, С и D. При равновесие силата, която причинява образуването на С и D, трябва да се уравни със силата, която причинява образуването на А и В. Така за реакцията (1)

$$\text{Force} = k_1 C_A C_B, \quad (6)$$

а за реакцията (2)

$$\text{Force} = k_2 C_C C_D \quad (7)$$

В тези изрази C_i ($i=A,B,C,D$) са „активните маси“ (сега „концентрации“), а k_i ($i=1,2$) са „афинитетните коефициенти“.

Когато тези две сили се изравнят, химичното равновесие е факт

$$k_1 C_A^0 C_B^0 = k_2 C_C^0 C_D^0 \quad (8)$$

Тогава законът за действие на масите на Гулдберг и Вааге се получава във вида (K е равновесната константа, която е отношение на двата афинитетни коефициенти k_1 и k_2 ; потделно тези величини са неизвестни, но тяхното частно е експериментално определяема константа):

$$K = \frac{k_1}{k_2} \frac{C_C^0 C_D^0}{C_A^0 C_B^0} \quad (9)$$

Сега величината K се нарича *равновесна константа*.

Дидактичните достойнства на този незаслужено забравен (Quilez, 2009) извод на закона за действие на масите са очевидни. След като силата на гравитационното привличане по закона на Нютон (1665 г.) при дадено разстояние между телата е пропорционална на произведението от техните маси, а силата на електростатичното взаимодействие на електрически заредени частици по закона на Кулон (1885 г.) при дадено разстояние между частиците е пропорционална на произведението от техните заряди, тогава защо силата на химично взаимодействие, която предизвиква химичните реакции, да не бъде пропорционална на произведението от активните маси, с които реагентите участват в химичната реакция. Осъзнаването на този факт, което е възможно дори в началните етапи на химическото образование, ще даде на обучаваните усещането за общност на законите, които управляват природата. От друга страна законът за действие на масите и представата за химично равновесие естествено следват от факта, че при равновесие „действието“ и „противодействието“ взаимно се компенсират по аналогия с третия закон на механиката. Такъв начин за въвеждане на представите за равновесие би се приел с лекота от учениците. Дори има индикации, че даже при сегашния начин на въвеждане на равновесие

чрез приравняване на скоростите на правата и обратната реакции (van't Hoff, 1884), тази манипулация се приема от обучаваните именно като „действието“ е равно на „противодействието“ (Niaz, 1995).

Заклучение

Една от основните цели на науката за образованието е намирането на оптималните пътища, чрез които знанието дохожда до обучаемите. При това постоянна грижа е изчистването на учебния материал от неточности, грешки и заблуждения (misconceptions), присъствието на които в учебниците предизвиква грешни асоциации в учениците, заличаването на които в бъдеще най-често не е възможно. Изборът на оптимална конструкция на представяне на дадена учебна тема, освен че зависи от състоянието на частната наука в дадения момент, се влияе и от по-общите задачи пред образованието. Затова в условията на диференциация на науките подходът към даден въпрос може да бъде един, и друг, когато на преден план излизат интеграционните процеси в науката и необходимостта от хуманизация на обучението по природните науки.

Съдържанието на тази статия се различава в значителна степен от това, което традицията и рутината са дали по обсъжданата тема на поколения български ученици и химици. Това означава, че промените в преподаването няма да настъпят лесно и бързо. Тогава целта на статията е да стимулира дискусията и критичното мислене на българските специалисти в образованието, учителите и автори на учебници. Осъзнаването, че има и други пътища на обучение и преподаване, че има грешни и несполучливи твърдения в нашата учебна документация, че рутината в преподаването води до застой, със сигурност ще даде добрия резултат в бъдеще.

ЛИТЕРАТУРА

- Тошев, Б.В. (1996). Методични бележки върху учебното съдържание по химия в средното училище. 3. Закон за действие на масите. *Химия*, 5(2), 28-31.
- Тошев, Б.В., Костадинов, К., Караиванов, С., Боянова, Л., Софрониева, А., Дочева, М. & Дойчинова, Р. (1996). *Химия за 11. клас на средното общообразователно училище*. София: Просвета.
- Dukov, I. & Toshev, B.V. (2010). The quantity “amount of substance” and the unit “mole”: new trends. *Chemistry*, 19, 330-335 [In Bulgarian].
- Guldberg, C.M. & Waage, P. (1879). Über die chemische Affinität. *J. prakt. Chem.*, 19, 69-114.
- Jones, H.C. (1903). *Principles of inorganic chemistry*. New York: Macmillan.
- Münster, A. (1990). *Chemische Thermodynamik*. Berlin: Akademie Verlag.

- Niaz, M. (1995). Chemical equilibrium and Newton's third law of motion: ontology/phylogeny revisited. *Interchange*, 26, 19-22.
- Quilez, J. (2009). From chemical forces to chemical rates: a historical/philosophical foundations for the teaching of chemical equilibrium. *Science & Education*, 18, 1203-1251.
- Smith, E.B. (2004). *Basic chemical thermodynamics*. London: Imperial College Press.
- Toshev, B.V. (2012). Conceptual scheme of the school course in chemistry: macroscopic approach. *Chemistry*, 21, 669-683 [In Bulgarian].
- Toshev, B.V. & Peteva, Z. (2011). Avoiding misunderstandings in school teaching by acquainting with historical text: mass action law. *Chemistry*, 20, 266-277 [In Bulgarian].
- Van't Hoff, J.H. (1884). *Etudes de dynamique chimique*. Amsterdam: F. Muller & Co.

REMARKS ON THE SCHOOL CHEMISTRY IN BULGARIA: CHEMICAL THERMODYNAMICS AND CHEMICAL EQUILIBRIUM

Abstract. The mass action law belongs to the chemical thermodynamics. The chemical reactions run in the direction in which the free energy of the chemical systems decreases. When the free energy reach its minimum value (at given conditions), then the chemical equilibrium is established. The paper advocates for reviving the force-balance method in deriving the mass action law. The didactic advantages of this forgotten method are discussed.

✉ **Professor B.V. Toshev**,
Department of Physical Chemistry
University of Sofia
1 James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, Bulgaria
E-mail: toshev@chem.uni-sofia.bg