

# Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»



Навчально-науковий інститут  
Хімічних технологій та інженерії



## Фізична хімія

### Лекція 5

Харків 2026

# ЗМІСТ

1. Третій закон термодинаміки
2. Постулат Планка
3. Характеристичні функції та термодинамічні потенціали
4. Співвідношення Максвелла
5. Рівняння Гіббса – Гельмгольца.
6. Температурна залежність  $\Delta G$ .
7. Хімічний потенціал: ідеальний газ, реальний газ, реальні розчини.
8. Хімічна рівновага.
9. Закон діючих мас: кінетичний шлях
10. Закон діючих мас: термодинамічний шлях
11. Ізотерма хімічної реакції
12. Взаємозв'язок між константами рівноваги.
13. Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу.

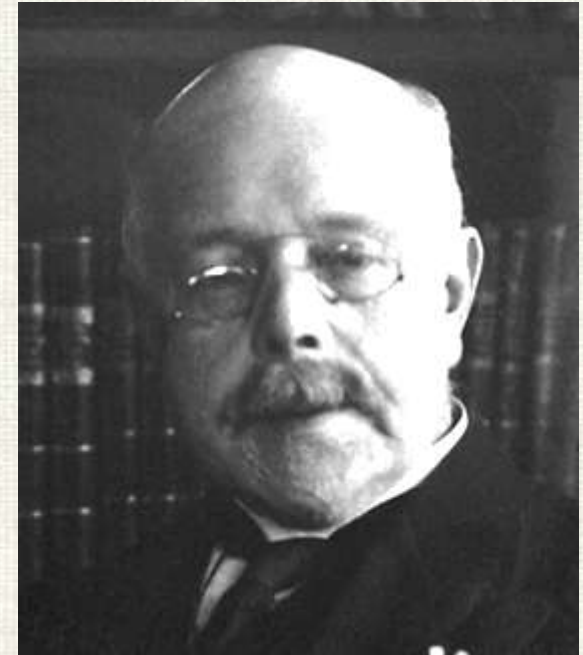
# Третій закон термодинаміки : Підгрунття

У 1906 р. В.Нернст висловив гіпотезу, що для конденсованих систем поблизу абсолютного нуля значення енергії Гіббса і теплоти реакції однакові – **Теплова теорема Нернста** - отже, однакові і перші похідні

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

Експериментально встановлено, що при дуже низьких температурах властивості конденсованих систем не залежать від температури, тому і загальна дотична  $Q_p(T)$  повинна проходити паралельно осі температур

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = 0$$



Вальтер Герман Нернст  
1864 - 1941

# Теплова теорема Нернста: висновки

З теплової теореми Нернста можна отримати низку найважливіших висновків. Відомо, що алгебраїчна сума зміни теплоємностей конденсованих систем при абсолютному нулі дорівнює нулю:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C = 0$$

це положення Нернст поширив і на самі теплоємності

$$\lim_{T \rightarrow 0} C = 0$$

# Третій закон термодинаміки

Висновки із положень теплової теореми обертають її в закон, що носить назву **третій закон термодинаміки**. За Нернстом цей закон формулюється так:

***Будь-які ізотермічні процеси при абсолютному нулі температури перебігають без змінення ентропії системи***

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

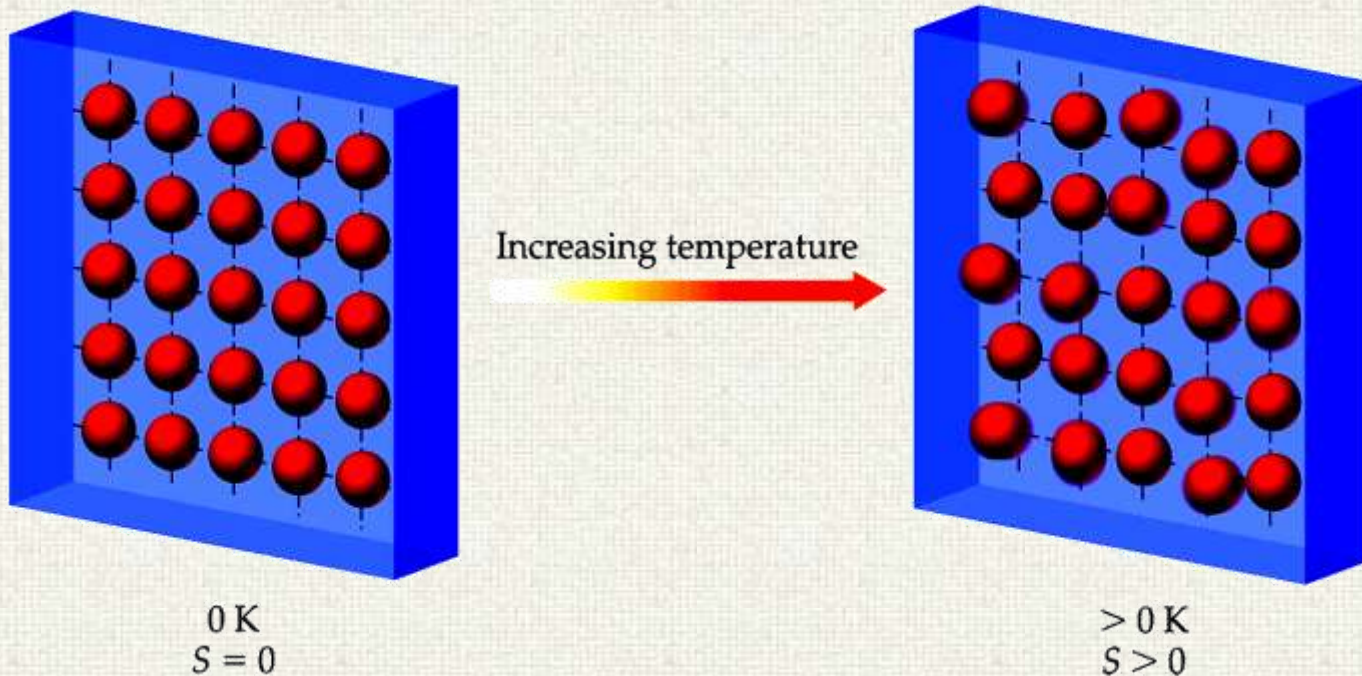
Із теплової теореми Нернста випливає, що в області абсолютного нуля не відбувається теплообмін системи з навколишнім середовищем і ряд функцій системи, наприклад,  $U$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $G$ ,  $C_p$ ,  $C_v$  та інші, не залежать від температури. Отже, ще не досягнувши  $T=0$ , система набуває такого стану, що досягнення абсолютного нуля стає неможливим.

Відповідно до цього одне з формулювань **третього закону термодинаміки** може бути таким: ***неможливо охолодити систему до температури абсолютного нуля шляхом відведення тепла і тому абсолютний нуль недосяжний.***

# Постулат Планка

М.Планк в 1911 році сформулював постулат:

*при  $T \rightarrow 0$  ентропія всіх рівноважних систем прямує до нуля, а ентропія досконалого кристалу при  $0\text{ K}$  дорівнює нулю.*



# Термодинамічні потенціали



# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

- В ізольованих системах зміна ентропії може служити критерієм напрямку самодовільних процесів. Проте, в практиці більшість процесів протікає не в ізольованих, а у відкритих системах. Для цих випадків як критерії напрямку процесів потрібні інші термодинамічні функції. Якщо процеси відбуваються при сталій температурі, то критерієм їх напрямку може служити робота. Важливим є те, що величина роботи дорівнює зміні деякої функції стану системи.
- Об'єднане рівняння I-го та II-го законів термодинаміки має вигляд

$$TdS \geq dU - \delta A$$

де знак рівності віднесено до оборотних процесів, а нерівності - до необоротних.

# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

В загальній формі – за висловом Д.У.Гіббса – це **фундаментальне рівняння термодинаміки** :

$$dU = TdS - PdV - \varphi de - \sigma dS_{1,2} - mgdh \dots$$

яке враховує всі види робіт, що їх може виконувати система, зокрема елементарну роботу розширення ідеального газу ( $PdV$ ), електричних сил ( $\varphi de$ ), роботи проти сил поверхневого натягу ( $\sigma dS_{1,2}$ ), проти сил тяжіння ( $mg dh$ )... і т.і.

В цьому рівнянні зміну внутрішньої енергії  $dU$  надано сумою однотипно побудованих добутків узагальнених сил ( $p, \varphi, \sigma, mg...$ ) на зміну узагальнених координат ( $V, e, S_{1,2}, h...$ )

# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

Повний диференціал функції  $U$  можна записати як:

$$dU = (\partial U / \partial S)_{v,e,S_1,2,\dots} dS + (\partial U / \partial V)_{S,e,S_1,2,\dots} dV + \\ + (\partial U / \partial e)_{v,S,S_1,2,\dots} de + \dots$$

При порівнянні одержаних похідних з фундаментальним рівнянням термодинаміки видно, що кожна з узагальнених сил можна прирівняти до частинних похідних внутрішньої енергії за відповідною координатою :

$$T = (\partial U / \partial S)_{v,e,S_1,2}; \quad P = - (\partial U / \partial V)_{S,e,S_1,2}; \quad v = - (\partial U / \partial e)_{v,S,S_1,2}$$

Для практичного застосування вводять додаткові функції  $\Phi$ , які конструюють за загальним принципом:

$$\Phi = U - \sum (\text{узагальнена сила}) \times (\text{узагальнена координата})$$

# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

Всі функції  $\Phi$  є функціями стану і мають розмірність енергії, абсолютне значення їх визначити не можна. Дві функції уже розглянуто раніше :

**U – внутрішня енергія** та  
**ентальпія  $H=U+ pV$**

До найвживаніших функцій віднесено і такі:

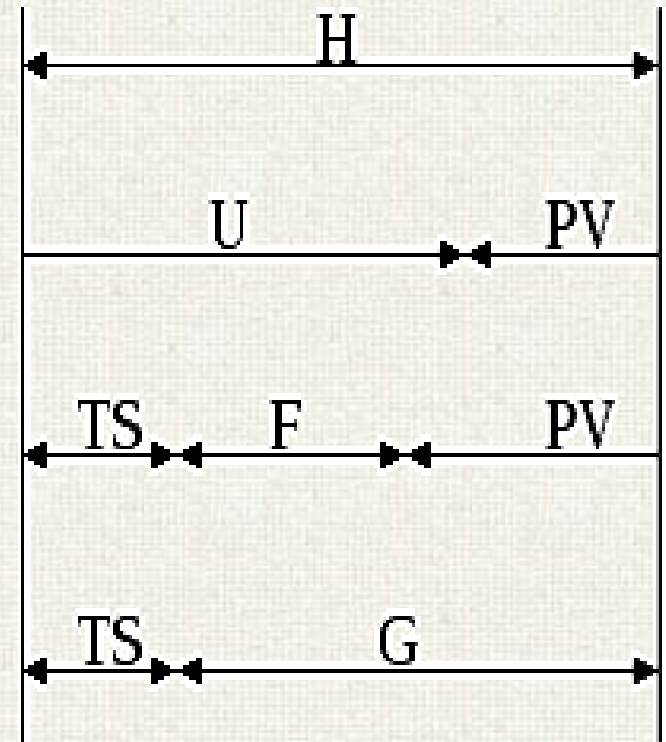
**F – вільна енергія** (енергія Гельмгольца, ізохорно-ізотермічний потенціал) :

$$F=U - TS$$

та **G – енергія Гіббса** (вільна ентальпія, ізобарно-ізотермічний потенціал) :

$$G = U - TS + pV$$

Ці функції називають  
**термодинамічними потенціалами**



# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

Функції стану системи  $U$ ,  $H$ ,  $G$  і  $F$  називають **термодинамічними потенціалами**, оскільки вони є рушійною силою процесу. За будь-яких умов в оборотному процесі робота отримується за рахунок зменшення відповідного потенціалу.

В хімічному процесі термодинамічні потенціали зменшуються, а після завершення реакції в стані рівноваги набувають мінімальних значень, тому є мірою хімічних процесів.

При необоротному (самодовільному) перебігу хімічних реакцій зменшення термодинамічних потенціалів таке ж саме, як і при оборотних, бо як функції стану вони не залежать від шляху процесу. Тому значення зміни цих функцій, розраховані для оборотних процесів, можуть бути використані для кількісної характеристики хімічних реакцій,

# Характеристичні функції і термодинамічні потенціали

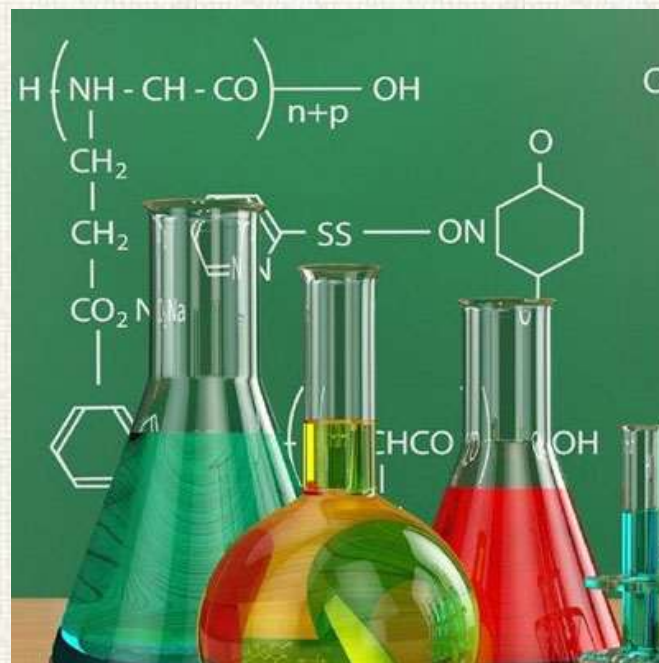
У вигляді повних диференціалів функції  $U$ ,  $H$ ,  $G$  та  $F$  можна записати:

$$dU = TdS - PdV, \text{ де } U = f(S, V);$$

$$dH = TdS + VdP, \text{ де } H = f(S, P);$$

$$dG = -SdT + VdP, \text{ де } G = f(P, T);$$

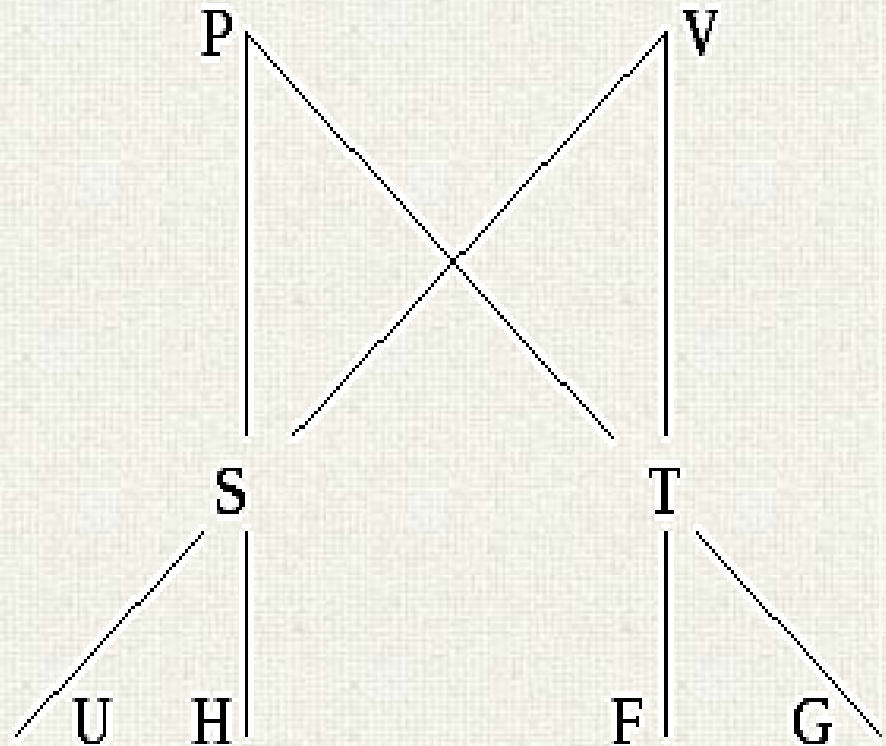
$$dF = -SdT - PdV, \text{ де } F = f(V, T).$$



# Взаємозв'язок характеристикних функцій з їх природними параметрами

На рисунку схематично показано взаємозв'язок характеристикних функцій з їх природними параметрами. З цієї схеми видно, що характеристикними функціями можуть бути не лише чотири термодинамічні потенціали (**U, H, G i F**), але і параметри **T, P, S i V**, якщо їх надати як функції інших величин, наприклад

$$P = f(H, S), V = f(U, S)$$



# Метод термодинамічних потенціалів.

## Співвідношення Максвелла

Метод термодинамічних потенціалів допомагає перетворювати вирази, до яких входять головні термодинамічні змінні, і надавати такі «важкостпостережні» величини, як **кількість теплоти, ентропію, внутрішню енергію** через вимірювані величини — **температуру, тиск, об'єм** та їх похідні.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Ці співвідношення носять назву **співвідношень Максвелла**.

Вони не виконуються у випадку розривності змішаних похідних, що має місце при фазових переходах 1-го та 2-го роду.

# Рівняння Гіббса – Гельмгольца

Розглянемо енергію Гіббса як функцію температури і тиску:

$$G = f(T, P),$$

а енергію Гельмгольца як функцію температури та об'єму:

$$F = f(T, V).$$

Виразимо повні диференціали функцій  $G$  і  $F$  через частинні похідні :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP,$$

з іншого боку:

$$dG = -SdT + VdP,$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV.$$

$$dF = -SdT - PdV.$$

Порівнюючи ці рівняння, отримуємо

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P.$$

# Рівняння Гіббса – Гельмгольца

- У відповідності до отриманих співвідношень:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v = -\Delta S$$

- Таким чином :

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \quad \Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v$$

- Ці рівняння є **рівняннями Гіббса – Гельмгольца**.

Вони дозволяють виявити температурну залежність роботи, що здійснюється при проходженні будь-якого процесу.

# Температурна залежність $\Delta G$

- Якщо до залежності  $\Delta G = \Delta H + T \Delta S$  ввести чинники, які залежать від температури, можна одержати рівняння:

$$\Delta G_t^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^t \Delta C_p dT + \int_{298}^t (\Delta C_p / T) dT$$

За цим рівнянням та відомими з довідників величинами  $\Delta H_{298}^0$  та  $\Delta S_{298}^0$  і  $\Delta C_p$  можна розрахувати  $\Delta G_t^0$  для будь-якої температури.

Для наближених розрахунків вважають  $\Delta C_p$  сталим, тому

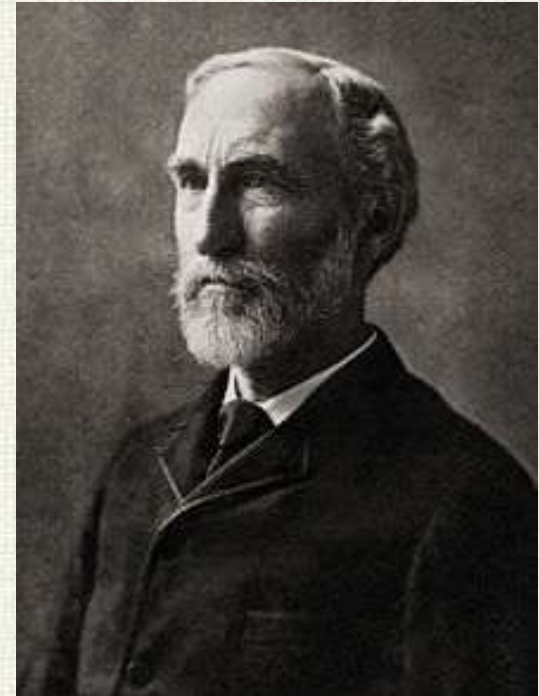
$$\Delta G_t^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298) - T \Delta C_p \ln(T/298)$$

# Хімічний потенціал



# Хімічний потенціал

- Термін **Хімічний потенціал** ввів в обіг американський фізик, хімік і математик **Джозайя Уіллард Гіббс**



Джозайя Уіллард Гіббс  
1839 - 1903

# Системи зі змінною кількістю частинок.

## Хімічний потенціал

- Хімічний потенціал компонента ( $\mu$ ) визначається як *енергія, яку необхідно витратити для того, щоб додати до системи нескінченно малу молярну кількість цього компонента.*
- Вираз для диференціалів термодинамічних потенціалів можна записати з урахуванням того, що термодинамічні потенціали мають бути адитивними функціями кількості частинок в системі, тому канонічні рівняння стану набувають вигляду :
$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$
- (з урахуванням того, що  $S$  і  $V$  — адитивні величини, а  $T$  і  $P$  — ні):

# Хімічний потенціал

Останній доданок рівняння входить і до складу виразів інших термодинамічних функцій:

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

Відзначимо, що  $\mu$  є *потенціалом хімічної енергії*, як тиск є потенціалом механічної енергії, температура – потенціалом теплової енергії. З наведених рівнянь одержимо еквівалентні вирази для хімічного потенціалу:

$$\mu = (\partial U / \partial n_i)_{V, S, n_1, n_2}$$

$$\mu = (\partial H / \partial n_i)_{P, S, n_1, n_2}$$

$$\mu = (\partial F / \partial n_i)_{V, T, n_1, n_2}$$

$$\mu = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_1, n_2}$$

# Хімічний потенціал

- З останнього рівняння  $\mu = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_1, n_2}$  за  $P$  і  $T = \text{const}$  маємо

$$dG = \sum dn_i \mu_i,$$

а при його інтегруванні одержимо

$$G = \sum n_i \mu_i,$$

оскільки константа інтегрування дорівнює нулю.

- Для індивідуальної речовини хімічний потенціал дорівнює молярній енергії Гіббса

$$\mu = G/n$$

Наведене рівняння застосовують для опису різних за природою хімічних систем. Розглянемо деякі.

# Хімічний потенціал

- З останнього рівняння  $\mu = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_1, n_2}$  за  $P$  і  $T = \text{const}$  маємо

$$dG = \sum dn_i \mu_i,$$

а при його інтегруванні одержимо

$$G = \sum n_i \mu_i,$$

оскільки константа інтегрування дорівнює нулю.

- Для індивідуальної речовини хімічний потенціал дорівнює молярній енергії Гіббса

$$\mu = G/n$$

Наведене рівняння застосовують для опису різних за природою хімічних систем. Розглянемо деякі.

# Хімічний потенціал: реальний газ

- В реальних газах для опису процесів застосовують запропонований **Льюїсом** метод, за яким зберігають загальну форму термодинамічних рівнянь, але замінюють одні змінні (тиск, концентрації) іншими.
- Замість парціального тиску  $p_i$  в реальних системах застосовують нову змінну  $f_i$  – **фугітивність**, яка має розмірність тиску. При низьких значеннях тиску, коли властивості реальних систем наближаються до ідеальних, фугітивність дорівнює парціальному тиску компонента. Співвідношення

$$f_i / p_i = \gamma_i$$

називають **коефіцієнтом фугітивності**, який при малих значеннях тиску наближається до одиниці.

За Льюїсом рівняння хімічного потенціалу  $i$ -го компонента реальної газової суміші має вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

# Хімічний потенціал: реальний газ

- В реальних газах для опису процесів застосовують запропонований **Льюїсом** метод, за яким зберігають загальну форму термодинамічних рівнянь, але замінюють одні змінні (тиск, концентрації) іншими.
- Замість парціального тиску  $p_i$  в реальних системах застосовують нову змінну  $f_i$  – **фугітивність**, яка має розмірність тиску. При низьких значеннях тиску, коли властивості реальних систем наближаються до ідеальних, фугітивність дорівнює парціальному тиску компонента. Співвідношення

$$f_i / p_i = \gamma_i$$

називають **коефіцієнтом фугітивності**, який при малих значеннях тиску наближається до одиниці.

За Льюїсом рівняння хімічного потенціалу  $i$ -го компонента реальної газової суміші має вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$$

# Хімічний потенціал: реальні розчини

- Для опису властивостей реальних розчинів замість концентрації, що вимірюється у молярних частках, вводять нову змінну – **активність** ( $a_i$ ). В такому випадку рівняння для хімічного потенціалу набуває вигляду, аналогічного попередньому

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Істотно, при розведенні розчину він за властивостями наближається до ідеального, внаслідок чого при  $c \rightarrow 0$  будемо мати  $\gamma \rightarrow 1$  і активність дорівнюватиме концентрації.

# Хімічна рівновага

# Хімічна рівновага

Усі хімічні реакції тією чи іншою мірою оборотні, тобто не проходять до повного перетворення вихідних речовин у продукти і у реакційній суміші завжди відбуваються як пряма, так і зворотна реакції. Коли ці швидкості зрівнюються, встановиться динамічна рівновага: не витрачаються реактанти і не накопичуються продукти. Сумарна швидкість прямої та зворотної реакцій буде дорівнювати нулю. Подібна рівновага називається **хімічною рівновагою**.

Якщо система знаходиться у стані рівноваги, то умовою рівноваги, яка враховує зміну складу системи, буде наступне:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

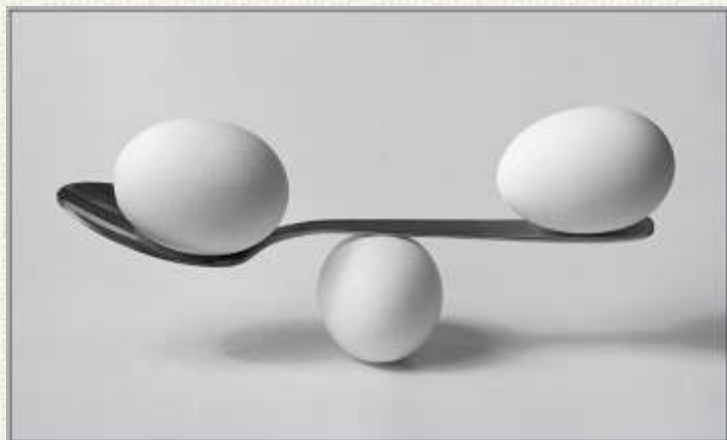
За умов, що температура і тиск будуть сталими, це означає

$$\sum \mu_i dn_i = 0$$

так зване **рівняння Гіббса-Дюгема**:

Для кількісного опису стану рівноваги застосовують величини, способи одержання яких різняться, але кінцеві вирази співпадають. Розглянемо два найбільш розповсюджені.

# Рівновага...



# Хімічна рівновага!



$$\sum \mu_i \, dn_i = 0$$



# Закон діючих мас: кінетичний шлях

- Нехай у системі, що містить ідеальні гази А, В, D та Е, перебігає хімічна реакція



де  $a, b, d, e$  - стехіометричні коефіцієнти.

На підставі **закону діючих мас**,  
сформульованого в 1867 році

**Гульдбергом і Вааге**, швидкість реакції пропорційна концентрації реагентів у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам. Виходячи з цього швидкість прямої реакції становить

$$v_{\text{пр.}} = K_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

а швидкість зворотної

$$v_{\text{зв.}} = K_2 \cdot C_E^e \cdot C_D^d$$



*Peter Guldberg. Jacobus van't Hoff.*

# Закон діючих мас: кінетичний шлях

В момент рівноваги швидкості прямої і зворотної реакцій рівні між собою:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{зв}}$$

$$K_1 C_A^a C_B^b = K_2 C_E^e C_D^d$$

Константи швидкості прямої і зворотної реакцій є сталими для кожної оборотної реакції, тому їх відношення є також сталою величиною (K), яку називають **константою хімічної рівноваги реакції**

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_E^e \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

Константа рівноваги хімічної реакції - **добуток рівноважних концентрацій продуктів, поділений на добуток рівноважних концентрацій реагентів, взятих у ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам реакції.**

# Закон діючих мас: термодинамічний шлях

- Для розглянутої реакції  **$aA + bB \leftrightarrow dD + eE$**  розрахуємо змінення енергії Гіббса:

$$\Delta G = G_{\text{кін}} - G_{\text{вих}} = (G_D + G_E) - (G_A + G_B) = d\mu_D + e\mu_E - a\mu_A - b\mu_B.$$

Враховуючи, що  $\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln P$ , отримуємо:

$$\Delta G = d\mu_D^0 + d \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_D + e\mu_E^0 + e \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_E - a\mu_A^0 - a \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_A - b\mu_B^0 - b \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_B.$$

де  $P'_A, P'_B, P'_D$  і  $P'_E$  – парціальні тиски компонентів A, B, D і E у довільний момент часу (ці тиски у міру проходження реакції змінюються: зменшуються для речовин A та B і збільшуються для речовин D та E).

# Закон діючих мас: термодинамічний шлях

- Алгебраїчна сума стандартних значень хімічних потенціалів є стандартним зміненням енергії Гіббса хімічної реакції  $\Delta G^0$  і з урахуванням цього

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b}$$

- Якщо хімічна реакція досягла стану рівноваги, то енергія Гіббса реакції дорівнює нулю:  $\Delta G = 0$ , тому

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

- Тут  $P_A, P_B, P_D, P_E$  — уже не довільні парціальні тиски, а парціальні тиски речовин А, В, D, Е у момент установаження рівноваги, тобто постійні для даних умов величини. Отже, величина під знаком логарифма є величиною постійною не залежить від тиску в системі, а лише від температури. Вона позначається  $K_p$  і називається **константою хімічної рівноваги**:

$$K_p = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

# Ізотерма хімічної реакції (I)

- З урахуванням одержаного рівняння маємо співвідношення

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p$$

Остаточно для енергії Гіббса даної хімічної реакції можна записати

$$\Delta G = -RT \left( \ln K_p - \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right)$$

- Отримане співвідношення називається **рівнянням ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа**. За цим рівнянням можна розрахувати змінення енергії Гіббса для перетворення вихідних речовин у продукти при  $P, T = \text{const}$ . Якщо відома константа рівноваги хімічної реакції, легко оцінити знак виразу в дужках у правій частині рівняння. Якщо перший член виразу більший від другого, то реакція буде проходити самодовільно зліва направо, оскільки для цього процесу  $\Delta G < 0$ . У протилежному випадку самодовільною буде зворотна реакція.

# Закон діючих мас: константи рівноваги

■ Взаємозв'язок між хімічним потенціалом і складом хімічної системи надають відповідними константами з урахуванням варіативності опису рівноваги ( $K_p$  – парціальні тиски реагентів,  $K_{p\sim}$  – відносні парціальні тиски,  $K_c$  – концентрації речовин,  $K_N$  – мольні частки речовин) :

$$\mu_i = \mu^0(T) + RT \ln p_i \quad K_p = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

$$\mu_i = \mu^0(T) + RT \ln p_{\sim} \quad K_{p\sim} = \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b}$$

$$\mu_i = \mu^0(T) + RT \ln c_i \quad K_c = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}$$

$$\mu_i = \mu^0(P, T) + RT \ln N_i \quad K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}$$



Мольна частка речовини ( $N_i$ ) - відношення числа молів речовини ( $n_i$ ) до загального числа молів всіх компонентів

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

# Взаємозв'язок між константами рівноваги

- Якщо при проходженні реакції не відбувається зміни кількості молів газоподібних речовин, то

$$K_c = K_p = K_N$$

Для реакцій, що супроводжуються зміною числа молів газоподібних речовин, значення констант рівноваги, надані різними способами, різняться.

Зв'язок між ними легко встановити з використанням **рівняння**

**Менделєєва-Клапейрона** для суміші ідеальних газів:

$$P_i = C_i RT \text{ та } P_i = N_i P_{\text{заг}}$$

де  $P_i$  – парціальний тиск даного газу, Па;  $T$  – температура, К;

$P_{\text{заг}}$  – загальний тиск в системі, Па;  $R$  – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль К);  $c_i$  і  $N_i$  – концентрація (моль/м<sup>3</sup>) і мольна частка,

# Взаємозв'язок між константами рівноваги

- В результаті перетворень одержане рівняння має вигляд:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_N(P_{\text{заг.}})^{\Delta n},$$

де  $\Delta n = n_2 - n_1$  – зміна числа моль газоподібних речовин у реакції ( $n_1$  – число моль вихідних речовин;  $n_2$  – число моль кінцевих речовин реакції). Числове значення константи рівноваги залежить від хімічної природи реагентів і температури, але не залежить від концентрації ( $P, N$ ) реагуючих речовин.  $K_N$  залежить також від загального тиску в системі. Таким чином,  $K_p$  гетерогенного процесу містить парціальний тиск лише газоподібних учасників реакції.

- Значення константи хімічної рівноваги дозволяє відповісти на питання про напрямок перебігу хімічної реакції :
- якщо  $K > 1$ , то відповідно до рівняння ізотерми реакції можливе самодовільне проходження реакції зліва направо;
- якщо  $K < 1$ , то реакція буде проходити спонтанно у зворотному напрямку.

# Ізотерма хімічної реакції (II)

- Раніше отримане рівняння ізотерми хімічної реакції ґрунтувалось на аналізі зміни енергії Гіббса. Якщо реакція проходить в ідеальному розчині, тобто при  $V, T = \text{const}$ , то віддаленість реакції від рівноваги визначається енергією Гельмгольца  $\Delta F$ , і аналогічним шляхом можна отримати такі співвідношення:

$$\Delta F^0 = -RT \cdot \ln K_c = -RT \ln \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b};$$
$$K_c = \frac{C_D^d C_F^f}{C_A^a C_B^b} \quad \Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{C_D'^d C_E'^e}{C_A'^a C_B'^b}$$

- $\Delta F^0$  – стандартна енергія Гельмгольца хімічної реакції.
- $K_c$  – константа хімічної рівноваги, виражена через рівноважні концентрації  $C_i$  речовин, а  $C'_i$  – концентрації речовин у довільний момент часу.

Останнє рівняння - **рівняння ізотерми хімічної реакції**.

# Ізотерма хімічної реакції

- Таким чином, рівняння ізотерми хімічної реакції дозволяє на підставі відомостей про нерівноважні парціальні тиски (концентрації) учасників хімічної реакції та значення константи рівноваги визначити напрямок хімічного процесу.
- Як підсумок визначимо, що за стандартними ізохорним та ізобарним потенціалами реакції можна розраховувати константу рівноваги реакції:

$$\Delta G^0 = - RT \cdot \ln K_p$$

$$\Delta F^0 = - RT \cdot \ln K_c$$

# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

- Для якісного визначення напрямку зрушення рівноваги в хімічній реакції використовують правило:  
**якщо система, що перебуває у стані рівноваги, зазнає впливу ззовні, тобто змінюються умови, за яких система перебувала у стані рівноваги, то у системі почнуться процеси, що послаблюють зовнішню дію.**

Це правило являє собою

**принцип Ле-Шательє - Брауна.**

Розглянемо вплив концентрації, температури й тиску на зсув хімічної рівноваги.



Анрі-Луї Ле-Шательє  
(1850–1936 )



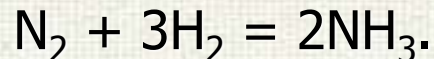
Фердинанд Браун

# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

1. Із виразу для константи рівноваги  $K_c$  можна зробити висновок, що **збільшення концентрації** продуктів реакції ( D і E) призведе до збільшення швидкості зворотної реакції, тобто рівновага зрушиться в напрямку утворення вихідних речовин. Збільшення концентрацій вихідних речовин призведе до зсуву рівноваги в напрямку проходження прямої реакції.

# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

- 2. **При зміні загального тиску** в рівноважній суміші парціальні тиски всіх учасників реакції змінюються в однакову кількість разів. Якщо в реакції кількість молів газів не змінюється, то склад суміші залишиться рівноважним. Якщо кількість молів газів змінюється ( $\Delta n \neq 0$ ), то склад суміші в результаті змінення тиску стане нерівноважним і почнеться хімічна реакція, а напрямок зсуву рівноваги залежить від того, збільшилась чи зменшилась кількість молекул газів. Наприклад, усі учасники реакції – гази:



**Якщо збільшити тиск**, рівновага порушиться, і повинні початись процеси, що приведуть до зменшення тиску. Тиск пропорційний кількості молекул, тому в результаті прямої реакції кількість молекул газів зменшується, а в зворотної – зростає. Отже, загальний тиск зменшиться, якщо рівновага зрушиться в напрямку прямої реакції.

**При зменшенні загального тиску** рівновага зміститься в напрямку зворотної реакції, що призводить до збільшення кількості газових молекул, тобто тиску.

# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу: рівняння Планка

Якщо розглянути перебіг реакції за допомогою  $K_N$ :

$$K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}$$

та надати зв'язок з  $K_p$ , а саме:  **$K_p = K_N P^{-\Delta n}$** , то після логарифмування і диференціювання за величиною загального тиску при сталій температурі одержимо **рівняння Планка**

$$(\partial \ln K_N / \partial P)_T = -\Delta n / P = -\Delta V / RT$$

де  $\Delta V$  - зміна об'єму внаслідок реакції.

Таким чином, при  $\Delta n > 0$  підвищення тиску веде до зменшення  $K_N$ , тобто зменшення об'єму – у відповідності до принципу Ле-Шательє

# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

3. Для встановлення напрямку зсуву рівноваги **при змінюванні температури** скористаємось рівнянням Гіббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + \left( \frac{d\Delta G}{dT} \right)_p$$

Підставимо в нього рівняння ізотерми реакції

$$\Delta G = -RT \left( \ln K_p - \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right)$$

Значення поточних тисків  $P'_i$  від температури не залежать, тому:

$$-RT \left( \ln K_p - \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right) = \Delta H + T \left[ -RT \left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p - R \ln K_p + R \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right]$$

або після скорочення

$$\left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

- Отримане рівняння має назву рівняння **ізобари хімічної реакції**

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

- Аналогічним шляхом отримуємо рівняння **ізохори хімічної реакції**:

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dT}\right)_v = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

- Якщо відомі константа рівноваги при одній температурі і тепловий ефект реакції, то можна розрахувати константу рівноваги і при будь-якій температурі.