

Статистический расчет константы равновесия.

(Из лекций весеннего семестра).

Константа равновесия K связана со стандартной энергией Гиббса химической реакции уравнением изотермы:

$$\Delta G_T^0 = \sum_{\text{продукты}} \nu_i \mu_i^0 - \sum_{\text{реагенты}} \nu_j \mu_j^0 = -RT \ln K \quad (1)$$

Участники реакции – идеальные газы.

Выражение для химического потенциала через суммы по состояниям имеет вид:

$$\begin{aligned} \mu - E_0 = & -RT \ln \frac{Q}{N} = -RT \ln \frac{Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд}}}{N} = \\ & -RT \ln \left\{ \frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \times \frac{V}{N} \right\} \\ & -RT \ln \left\{ \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \times \frac{(8\pi^2 I_X k T)^{\frac{1}{2}} (8\pi^2 I_Y k T)^{\frac{1}{2}} (8\pi^2 I_Z k T)^{\frac{1}{2}}}{h^3} \right\} \\ & -RT \ln \prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right)^{-1} - RT \ln g_{\text{эл}}^0 - RT \ln g_{\text{яд}}^0 \end{aligned} \quad (2)$$

Q – молекулярная сумма по состояниям, $Q_{\text{пост}}$, $Q_{\text{вр}}$, $Q_{\text{кол}}$, $Q_{\text{эл}}$, $Q_{\text{яд}}$ – поступательная, вращательная, колебательная, электронная, ядерная суммы по состояниям.

В термодинамическом уравнении для константы равновесия стоят стандартные химические потенциалы. Выражение (1) необходимо стандартизовать. Это означает, что мы должны рассчитать химический потенциал при стандартном давлении $p=1$ бар. От давления зависит только одна сумма по состояниям – поступательная (точнее –

конфигурационная, конфигурационный интеграл $\frac{V}{N}$, который традиционно включается в поступательную сумму):

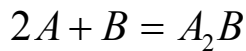
$$\frac{Q_{\text{пост}}}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \times \frac{V}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \times \frac{RT}{pN} \quad (3)$$

Для стандартного значения поступательной суммы по состояниям $Q_{\text{пост}}^0$ получаем

$$\frac{Q_{\text{пост}}^0}{N} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \times \frac{RT}{p = 1 \text{ бар}} \quad (4)$$

Подставляем (4) в (2), рассчитываем стандартное значение химического потенциала.

Теперь можно воспользоваться выражениями (1),(2) и рассчитать константу равновесия химической реакции. Рассмотрим реакцию



Для константы равновесия получаем

$$K = \frac{\frac{Q_{A_2B, \text{пост}}^0}{N} Q_{A_2B, \text{вр}} Q_{A_2B, \text{кол}} Q_{A_2B, \text{эл}} (g_A^0)^2 g_B^0}{\left(\frac{Q_{A, \text{пост}}^0}{N} Q_{A, \text{вр}} Q_{A, \text{кол}} Q_{A, \text{эл}} \right)^2 \frac{Q_{B, \text{пост}}^0}{N} Q_{B, \text{вр}} Q_{B, \text{кол}} Q_{B, \text{эл}} (g_A^0)^2 g_B^0} \times e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \quad (5)$$

В числителе – произведение сумм по состоянию для продукта реакции A_2B . В знаменателе – произведение сумм по состоянию реагентов A и B . Суммы по состояниям A возведены в квадрат (стехиометрический коэффициент 2). Последние два множителя

в числителе и знаменателе дроби, $(g_A^0)^2 g_B^0$, - ядерные суммы по состояниям,

вырожденности основных уровней энергии для ядер A и B . Они одинаковы в числителе и знаменателе, поскольку состояние ядер не меняется при химической реакции; их можно сократить. Такое сокращение возможно при подсчете константы равновесия любой химической реакции. Поэтому, ядерные суммы по состояниям обычно не включают в расчет термодинамических функций. В показателе степени экспоненты

$$\Delta E_0 = \Delta H_0^0 = E_0(A_2B) - 2E_0(A) - E_0(B)$$

Это – разность нулевых энергий участников реакции, энтальпия реакции при абсолютном нуле.

С помощью соотношения (5) мы можем получить численное значение K при любой температуре. Для этого необходимо сначала рассчитать суммы по состояниям для продукта A_2B и реагентов A и B , и определить ΔE_0 . Расчет сумм по состоянию требует знания параметров молекул продуктов и реагентов. Особую трудность представляет определение ΔE_0 . В последние годы появилась возможность квантовомеханического расчета всех параметров, необходимых для использования (5).

Константа равновесия K в выражении (5) – это термодинамическая, безразмерная константа.

Для реакций с участием идеальных газов существуют размерные константы

$$K_p = K \times (p = 1 \text{ бар})^{\Delta n}, \quad \text{Размерность: (давление)}^{\Delta n} \quad (6)$$

и

$$K_c = K \times \left(\frac{p = 1 \text{ бар}}{RT} \right)^{\Delta n}, \quad \text{Размерность: (концентрация)}^{\Delta n} \quad (7)$$

Δn - изменение числа молей при химической реакции. K_p численно равна K .

Для нашей реакции можно записать

$$K_p = K \times (p = 1 \text{ бар})^{-2}, \quad \text{Размерность: (давление)}^{-2}$$

и

$$K_c = K \times \left(\frac{p = 1 \text{ бар}}{RT} \right)^{-2}, \quad \text{Размерность: (концентрация)}^{-2}$$

Посмотрим, как выглядят выражения для K_p и K_c через суммы по состояниям. В выражении (4) нужно внести поправку во все поступательные суммы по состояниям, используя (6) и (7).

В формуле для K все поступательные суммы имеют вид $Q_{\text{пост}}^0$ (см. (4)) Для расчета

K_p каждую сумму нужно умножить на давление $p = 1 \text{ бар}$:

$$\frac{Q_{p,\text{пост}}^0}{N} = \frac{Q_{\text{пост}}^0}{N} \times (p = 1 \text{ бар}) = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \times RT \quad (8)$$

а для расчета K_c — на $\frac{p = 1 \text{ бар}}{RT}$

$$\frac{Q_{c, \text{пост}}^0}{N} = \frac{Q_{\text{пост}}^0}{N} \times \left(\frac{p = 1 \text{ бар}}{RT} \right)^3 = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \quad (9)$$

Запишем выражение для константы равновесия K_c нашей реакции через суммы по состояниям

$$K_c = \frac{\frac{Q_{c, A_2B, \text{пост}}^0}{N} Q_{A_2B, \text{вр}} Q_{A_2B, \text{кол}} Q_{A_2B, \text{эл}}}{\left(\frac{Q_{c, A, \text{пост}}^0}{N} Q_{A, \text{вр}} Q_{A, \text{кол}} Q_{A, \text{эл}} \right)^2 \frac{Q_{c, B, \text{пост}}^0}{N} Q_{B, \text{вр}} Q_{B, \text{кол}} Q_{B, \text{эл}}} \times e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \quad (10)$$

Все $Q_{c, \text{пост}}^0$ определяются соотношением (9).

Выражение (10) для константы K_c используется в химической кинетике при выводе основного уравнения Теории Активированного комплекса.