

Термодинамические величины попадают в уравнения химической кинетики в тех случаях, когда используется приближение квазиравновесия!

Предполагается, что на некоторой промежуточной стадии сложной реакции концентрации продуктов и реагентов связаны константой равновесия. Благодаря этому допущению, константы равновесия и относящиеся к ним термодинамические функции оказываются в формулах для констант скорости.

Теперь вспомним некоторые определения и термодинамические соотношения.

### **Термодинамические соотношения для химических реакций.**

Стандартные термодинамические функции для химической реакции.

Стандартные энергия Гиббса,  $\Delta G_T^0$ , энтальпия,  $\Delta H_T^0$ , энтропия,  $\Delta S_T^0$ , химической реакции, связаны между собой соотношениями

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (1)$$

Стандартная энергия Гиббса реакции определяет термодинамическую константу равновесия,  $K$

$$-RT \ln K = \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (2)$$

или

$$K = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H_T^0}{RT}} e^{\frac{\Delta S_T^0}{R}} \quad (3)$$

Константа  $K$  безразмерна и зависит от выбора стандартного состояния.

Стандартные состояния (только те, которые важны для кинетических уравнений!).

Стандартным состоянием для газа (вещества) служит чистое вещество (мольная доля,  $x = 1$ ) идеальный газ с давлением 1 бар (обозначение стандартного состояния « $^0$ »). Температура стандартного состояния может быть любой. Таким образом, стандартные термодинамические величины, « $^0$ », для газовых реакций зависят от температуры, но не зависят от давления (давление  $p^0 = 1$  бар задано!).

В растворах, для растворенного вещества, стандартным состоянием является раствор данного вещества в растворителе с концентрацией 1М (обозначение « $\otimes$ »). Имеется в виду гипотетический раствор данной концентрации, подчиняющийся закону Генри. Слово “гипотетический” подчеркивает, что в действительно существующем растворе подобной

концентрации закон Генри может уже не соблюдаться. Температура и давление в стандартном состоянии могут быть любыми.

Таким образом, стандартные термодинамические величины, « $\otimes$ », для реакций в растворах зависят от температуры, давления, но не зависят от концентрации реагентов и продуктов. Значения термодинамических величин « $\otimes$ » меняются при смене растворителя.

Если изменить единицы измерения концентрации, и в качестве стандартного « $\otimes$ » выбрать состояние с моляльностью  $m=1$  или с мольной долей  $x \rightarrow 0$ , то изменятся абсолютные значения стандартных термодинамических величин (например, констант равновесия  $K^{\otimes}$ ), а их свойства – сохранятся.

Зависимость константы равновесия от давления описывается уравнением

$$\left( \frac{\partial \ln K^{\otimes}}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT} \quad (4)$$

$\Delta V$  - разность мольных объемов продуктов и реагентов.

Теперь посмотрим, как формулы (1)-(5) используются в кинетических уравнениях.

### Термодинамические величины в кинетических уравнениях.

Термодинамические соотношения в теории активированного комплекса.

Термодинамические константы равновесия,  $K^0, K^{\otimes}$  входят в выражение для константы скорости химической реакции в термодинамическом варианте ТАК. Для бимолекулярной реакции с участием идеальных газов выражение имеет вид

$$k_{bi} = \frac{k_B T}{h} K^{0,\neq} \frac{RT}{p = 1 \text{ бар}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H_T^{0,\neq}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_T^{0,\neq}}{R}} \frac{RT}{p = 1 \text{ бар}} \quad (5)$$

а для мономолекулярной реакции

$$k_{моно} = \frac{k_B T}{h} K^{0,\neq} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H_T^{0,\neq}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_T^{0,\neq}}{R}} \quad (6)$$

Константа равновесия  $K^{0,\neq}$  в обоих случаях относится к реакциям образования активированного комплекса из реагентов



Хотя активированный комплекс нельзя назвать химическим соединением, свойства константы равновесия, стандартной энтальпии, энтропии, энергии Гиббса реакции – совершенно обычные.

Значок «<sup>0</sup>» напоминает, что за стандартное состояние для участников реакции выбрано состояние с  $p = 1$  бар. Значок «<sup>≠</sup>» указывает на реакцию с участием активированного комплекса.

Для реакции в растворах в случае бимолекулярной реакции получаем,

$$k_{bi} = \frac{k_B T}{h} K^{\otimes, \neq} \times \frac{1}{(c = 1M)} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H_T^{\otimes, \neq}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_T^{\otimes, \neq}}{R}} \times \frac{1}{(c = 1M)} \quad (7)$$

а в случае мономолекулярной

$$k_{mono} = \frac{k_B T}{h} K^{\otimes, \neq} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H_T^{\otimes, \neq}}{RT}} e^{\frac{\Delta S_T^{\otimes, \neq}}{R}} \quad (8)$$

Как и в случае газов, безразмерная константа равновесия  $K^{\otimes, \neq}$  соответствует реакциям с образованием активированного комплекса из реагентов, а значок «<sup>⊗</sup>» указывает на стандартное состояние, в котором  $c = 1M$ .

Практическая константа равновесия  $K_C$ .

Практическая константа равновесия  $K_C$  связана с термодинамическими константами для газовых бимолекулярных реакций формулой

$$K_C = K^0 \frac{RT}{p = 1бар} \quad (9)$$

и мономолекулярных реакций

$$K_C = K^0 \quad (10)$$

$K_C$  для бимолекулярных реакций имеет размерность (1/М), а для мономолекулярных реакций - безразмерна. Подобные константы  $K_C$  могут использоваться только для идеальных газов.

Для реакций в растворах связь  $K_C$  и термодинамической константы  $K^{\otimes}$  имеет вид

$$K_C = K^{\otimes} \times \frac{1}{(c = 1M)} \quad (11)$$

и

$$K_C = K^{\otimes}$$

для би- и мономолекулярных реакций, соответственно. Размерность  $K_C$  для бимолекулярных реакций (1/М), а для мономолекулярных константа безразмерна. Обратите внимание, что  $K_C$  для реакций в растворах численно совпадают с  $K^{\otimes}$ .

Уравнения (5) и (7) с помощью (9) и (11) может быть преобразовано к виду

$$k_{bi} = \frac{k_B T}{h} K_C^{\neq} \quad (12)$$

Именно в такой простой форме обычно записывается уравнение «термодинамического варианта» ТАК.

Факторы, влияющие на константу скорости реакций в растворах: растворитель, внешнее давление на раствор, концентрация реагентов.

Все перечисленные в заголовке факторы влияют на константу скорости моно- и бимолекулярной реакции. Известно, что термодинамическая константа равновесия обычной химической реакции  $K^{\otimes}$  зависит от внешнего давления на жидкий и твердый раствор и меняется при перемене растворителя. Такими же свойствами обладает константа  $K^{\otimes, \neq}$ . Согласно уравнениям (7) и (8),  $K^{\otimes, \neq}$  определяет свойства констант скорости реакций в растворах. Следовательно, эти константы скорости зависят от давления и меняются при переходе от растворителя к растворителю. Зависимость от давления определяется уравнением (4).

При выводе уравнения ТАК константа равновесия  $K^{\otimes, \neq}$  используется для расчета концентрации активированного комплекса

$$[AK^{\neq}] = K^{\otimes, \neq} \times \frac{1}{(c = 1M)} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AK^{\neq}}} \times [A][B] \quad (13)$$

где  $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_{AK^{\neq}}$  - коэффициенты активности реагентов и активированного комплекса.

Это обычное соотношение, связывающее термодинамическую константу равновесия с активностями компонентов в растворе.

Фактически, выражение для константы скорости (3) приобретает вид

$$k_{bi} = \frac{k_B T}{h} K^{\otimes, \neq} \times \frac{1}{(c = 1M)} \times \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AK^{\neq}}} \quad (14)$$

В правой части уравнения (14) последний множитель, отношение активностей, зависит от концентрации раствора. Константа  $K^{\otimes, \neq}$  и другие множители не зависят от концентрации. Уравнение (14) превращается в (7) в разбавленном растворе, где все коэффициенты активности равны единицы, поскольку за стандартное состояние выбран раствор, подчиняющийся закону Генри!

*Уравнение (14) – это соотношение Бренстеда-Бьеррума, объясняющее зависимость константы скорости реакции в растворе от концентрации реагентов.*

Использование константы  $K_C$  в различных кинетических уравнениях.

Размерная константа равновесия  $K_C$ , определяемая соотношением (11), входит во многие кинетические уравнения. Она появляется, например, при описании конкурентного ингибирования (см. лекцию 5, весенний семестр), специфического и общего кислотно-основного катализа (см. лекции 17,18 весенний семестр). Константа  $K_C$  связывает концентрации реагентов и промежуточного продукта (не активированного комплекса!). Если эта константа приравнивается отношению концентраций, это означает, что мы работаем в растворе, подчиняющемся закону Генри. Так и бывает в большинстве случаев. Исключение составляет специфический катализ, где с помощью функции кислотности Гамета описывается переход к более концентрированному раствору, и концентрации заменяются на активности.