

Лекция 21.

Расчет константы равновесия.

**П. Стр. 247 - 248**

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

$$\Delta G^0 = (\nu\mu^0)_{\text{прод}} - \Sigma (\nu\mu^0)_{\text{реак}} = - RT \ln K$$

Участники реакции – идеальные газы.

Выражение для химического потенциала через суммы по состояниям имеет вид:

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

$Q$  – 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.

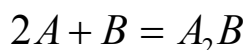
В термодинамическом уравнении для константы равновесия стоят стандартные химические потенциалы. Выражение (1) необходимо стандартизовать. Это означает, что мы должны рассчитать химический потенциал при стандартном давлении  $p=1$  бар. От давления зависит только одна сумма по состояниям – поступательная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

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

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

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

Подставляем (3) в (1), рассчитываем стандартное значение химического потенциала. Теперь можно воспользоваться выражением (1) и рассчитать константу равновесия химической реакции. Рассмотрим реакцию



Для константы равновесия получаем

$$K = \frac{\frac{Q_{A_2B, \text{пост}}^0}{N} Q_{A_2B, \text{вр}} Q_{A_2B, \text{кол}} Q_{A_2B, \text{эл}} (g_A^0)^2 g_B^0}{\left( \frac{Q_{A, \text{пост}}^0}{N} Q_{A, \text{вр}} Q_{A, \text{кол}} Q_{A, \text{эл}} \right)^2 \frac{Q_{B, \text{пост}}^0}{N} Q_{B, \text{вр}} Q_{B, \text{кол}} Q_{B, \text{эл}} (g_A^0)^2 g_B^0} \times e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \quad (4)$$

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 сомножителя в числителе и знаменателе дроби,  $(g_A^0)^2 g_B^0$ , - ядерные суммы по состояниям. Они одинаковы, и 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 (4) 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  $\Delta E_0$ . Расчет сумм по состоянию требует знания параметров молекул продуктов и реагентов (см. Лекцию 20). Особую трудность представляет определение  $\Delta E_0$ . В последние годы появилась возможность квантовомеханического расчета всех параметров, необходимых для использования (4).

Константа равновесия  $K$  в выражении (4) – это термодинамическая, безразмерная константа. Для реакций с участием идеальных газов существуют размерные константы

$$K_p = K \times (p = 1 \text{ бар})^{\Delta n}, \quad \text{Размерность: (давление)}^{\Delta n} \quad (5)$$

и

$$K_c = K \times \left( \frac{p = 1 \text{ бар}}{RT} \right)^{\Delta n}, \quad \text{Размерность: (концентрация)}^{\Delta n} \quad (6)$$

$\Delta n$  - 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 (3) нужно внести поправку во все поступательные суммы по состояниям, используя (5) и (6).

В формуле для  $K$  все поступательные суммы имеют вид  $Q_{\text{пост}}^0$  (см. (3)) Для расчета

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

$$\frac{Q_{p,\text{пост}}^0}{N} = \frac{Q_{\text{пост}}^0}{N} \times (p = 1 \text{ бар}) = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} \times RT \quad (7)$$

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

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

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

$$K_c = \frac{\frac{Q_{c, A_2B, \text{пост}}^0}{N} Q_{A_2B, \text{вр}} Q_{A_2B, \text{кол}} Q_{A_2B, \text{эл}}}{\left( \frac{Q_{c, A, \text{пост}}^0}{N} Q_{A, \text{вр}} Q_{A, \text{кол}} Q_{A, \text{эл}} \right)^2 \frac{Q_{c, B, \text{пост}}^0}{N} Q_{B, \text{вр}} Q_{B, \text{кол}} Q_{B, \text{эл}}} \times e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \quad (9)$$

Все  $Q_{c, \text{пост}}^0$  определяются соотношением (8).

*Выражение (9) для константы  $K_c$  используется в химической кинетике при выводе основного уравнения Теории Активированного комплекса.*

Замечание о константах равновесия.

Мы не включаем ядерные суммы по состояниям в расчет констант, однако, для расчета равновесного соотношения между орто- и пара- водородом нужно это сделать.

Это соотношение определяется ядерными суммами по состоянию, поскольку остальные суммы для параводорода (антисимметричная волновая функция) и ортоводорода (симметричная волновая функция) одинаковы. Ядерные суммы равны вырожденности основных ядерных уровней, поэтому

$$\frac{P_{пара}}{P_{орто}} = \frac{g_{пара}^0}{g_{орто}^0} = \frac{1}{3}$$

Это - константа равновесия, выражение эквивалентное (4). Энтальпия реакции «орто = пара» превращения близка к нулю.

Теплоемкости.

На рисунке 1 дана зависимость  $C_V$  идеального газа от температуры для нелинейной многоатомной молекулы. Рост теплоемкости обусловлен ростом ее колебательной составляющей. Поступательная и вращательная теплоемкость не зависят от температуры. Здесь не учитывается возможный вклад электронной составляющей в теплоемкость (случай C1).

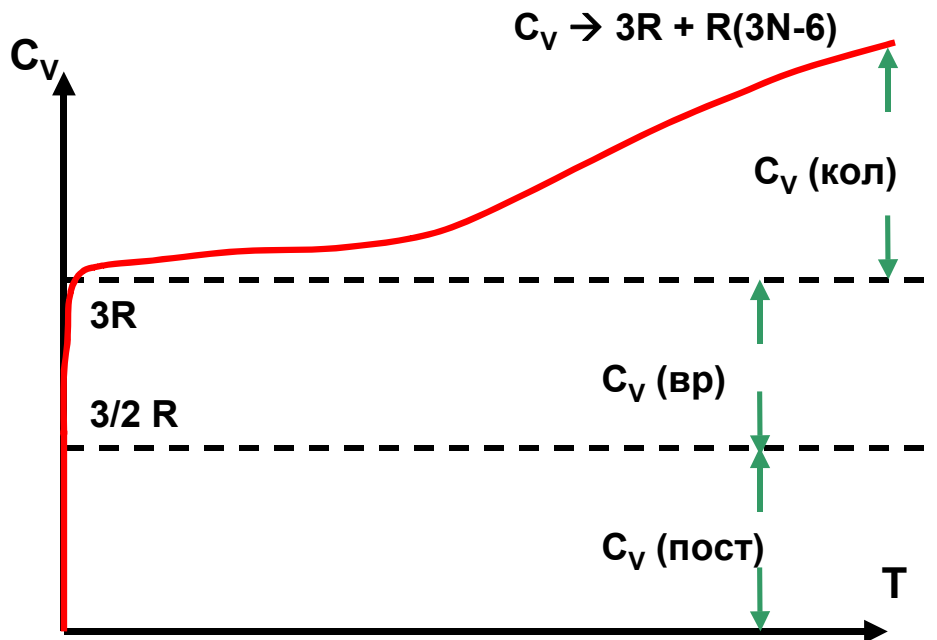


Рис. 1. Зависимость теплоемкости многоатомного идеального газа от температуры. Показаны вклады от различных видов движения.

Закон равного распределения энергии по степеням свободы.

П. стр. 226-227.

При расчете сумм по состояниям энергия выражалась *квадратичными слагаемыми*, т.е. выражение для энергии имело вид

$$E = bp^2 \text{ (например, для поступательного движения, три составляющих импульса } p_x, p_y, p_z, \text{ три квадратичных слагаемых)}$$

При небольших характеристических температурах суммы заменялись интегралами. Возникал несобственный интеграл вида

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{b}{kT}p^2} dp = \left( \frac{\pi kT}{b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

При расчете теплоемкости на основании интеграла (17) получаем

$$C_v = T (\partial S / \partial T)_v = 2 RT (\partial \ln Q / \partial T)_v + RT^2 (\partial^2 \ln Q / \partial T^2)_v = 2RT \times \frac{1}{2T} + RT^2 \times \frac{1}{2}(-1) \times \frac{1}{T^2} = R - \frac{1}{2}R = \frac{1}{2}R \quad (18)$$

Теплоемкость в (18) не зависит от температуры и равна  $1/2 R$ . Каждое квадратичное слагаемое в выражении для энергии (каждая *степень свободы!*) внесет точно такой же вклад в теплоемкость. Вклад во внутреннюю энергию составит

$$U - E_0 = \int_0^T c_v dT = \frac{1}{2}RT \quad (19)$$

Теплоемкость и внутренняя энергия равномерно (одинаково) распределяться по степеням свободы.

Закон равномерного распределения выполняется, если

- энергия выражается квадратичными слагаемыми;
- подсчет  $Q$  можно проводить путем интегрирования, т.е. характеристическая температура существенно меньше температуры системы;
- различные виды энергии не зависят друг от друга, т.е. можно перемножать  $Q$  для различных видов движения при подсчете  $Z$ , и складывать соотношения (18), (19) для

различных видов движения при подсчете полной теплоемкости и внутренней энергии системы.

Поступательная сумма по состояниям дает вклад  $\frac{3}{2}R$  в теплоемкость практически при 0 К (три импульса, три квадратичных слагаемых в выражении для энергии, три степени свободы). Вращательная сумма вносит  $\frac{3}{2}R$  в теплоемкость нелинейной молекулы или  $R$  в теплоемкость молекулы линейной уже при низких температурах. Колебательная сумма по состояниям не может быть рассчитана по уравнению (17), поскольку колебательная характеристическая температура обычно выше температуры системы. Закон равнораспределения для колебательного движения в этих условиях не выполняется. При  $T \rightarrow \infty$  закон начинает работать, и теплоемкость в расчете на одно колебание стремится к  $R$  (см. рис 1.), поскольку в выражении для колебательной энергии есть *два квадратичных слагаемых*. Закон равнораспределения не выполняется для электронной и ядерной энергии.

Расчет сумм по состояниям и теплоемкость атомных кристаллов.

### П. 227-228

В кристаллах атомы лишены возможности совершать поступательные движения. Каждый атом имеет три колебательных степени свободы. Эти три колебания независимы и могут иметь разные частоты, поэтому

$$Q = \prod_{i=1}^3 Q_i = \prod_{i=1}^3 e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}} \left( \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \right) \quad (20)$$

Сумма по состояниям для колебательного движения рассчитывается по обычной формуле для гармонического осциллятора (см. Лекцию 19).

Различные атомы колеблются независимо и с разными частотами, следовательно, деление  $N!$  отменяется.

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} Q_i \quad (21)$$

т.е. перемножаются колебательные суммы по всем  $3N$  возможным частотам. Позиции атомов в кристалле различимы, поэтому деление на  $N!$  здесь не нужно.

Модель Эйнштейн.

Эйнштейн предложил для атомных кристаллов считать все частоты колебаний одинаковыми! Тогда возможно посчитать сумму по состояниям для атомного кристалла

$$Z = Q^{3N}; \quad \ln Z_{vib} = 3N \ln e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \left( \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right) =$$

$$-\frac{3h\nu}{2kT} N - 3N \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \quad (22)$$

Обычные формулы позволяют рассчитать энергию Гельмгольца и теплоемкость.

$$F_{кол} = -kT \ln Z = \frac{3}{2} N h \nu + 3kNT \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)$$

$$c_V = 2kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V = 3R \left( \frac{\theta_{кол}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta_{кол}}{T}}}{\left( e^{-\frac{\theta_{кол}}{T}} - 1 \right)^2} \quad (23)$$

Модель Эйнштейна не дает способа расчета  $V$  или  $\theta_{кол}$ .

Выражение (23) при  $T \rightarrow \infty$  дает правило Дюлонга-Пти, которое соблюдается для атомных кристаллов:

$$T \rightarrow \infty, \quad c_V \rightarrow 3R \quad (24)$$

При  $T \rightarrow 0$  согласно (23) теплоемкость  $c_V \rightarrow 0$

При низких и средних температурах модель неудовлетворительно описывает экспериментальные значения теплоемкости.

#### Модель Дебая.

Модель Эйнштейна предполагает наличие одной частоты колебаний для всех атомов в кристалле. В модели Дебая считается, что существует непрерывный спектр частот колебаний,



ограниченный снизу – нулем, а сверху - максимальной частотой  $\nu_{\max}$ , которая связана характеристическую температуру Дебая,  $\theta_{\text{Дебая}}$ . Максимальная частота определяется механическими (упругими) свойствами кристалла :

$$\nu_{\max} = \left( \frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} c \quad (25)$$

а характеристическая температура Дебая

$$\theta_{\text{Дебая}} = \frac{h\nu_{\max}}{k} = \left( \frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{hc}{k} \quad (26)$$

$c$  – скорость звука в кристалле,  $V$  – мольный объем.

$3N$  колебаний атомов в кристалле выбираются из непрерывного спектра. Задается плотность вероятности распределения частот

$$q(\nu) = 9N (\nu^2 / \nu_{\max}^3) \quad (27)$$

причем

$$\int_0^{\nu_{\max}} q(\nu) d\nu = 3N \quad (28)$$

$q(\nu)$  – ненормированная плотность вероятности;  $q(\nu) d\nu$  – количество молекул, имеющих частоту от  $\nu$  до  $(\nu + d\nu)$

Сумма по состояниям атомного кристалла рассчитывается по обычной формуле

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} Q_i, \quad \ln Z = \sum_{i=1}^{3N} \ln Q_i \quad (29)$$

и

$$\ln Z = \int_0^{\nu_{\max}} q(\nu) \ln \left( \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right) d\nu \quad (30)$$

Для расчета  $\ln Z$  в (30) используются  $3N$  средних  $\ln Q$ . Усреднение проводится по непрерывному спектру частот от 0 до  $\nu_{\max}$ .

Из соотношения (30) можно получить формулу для расчета термодинамических функций атомного кристалла.

При низких температурах вблизи абсолютного нуля в модели Дебая получается выражение

$$C_v = \frac{12R\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_{\text{Дебая}}} \right)^3 \quad (31)$$

Кубическая зависимость теплоемкости от температуры в этом интервале подтверждается экспериментом (см. рисунок 2).

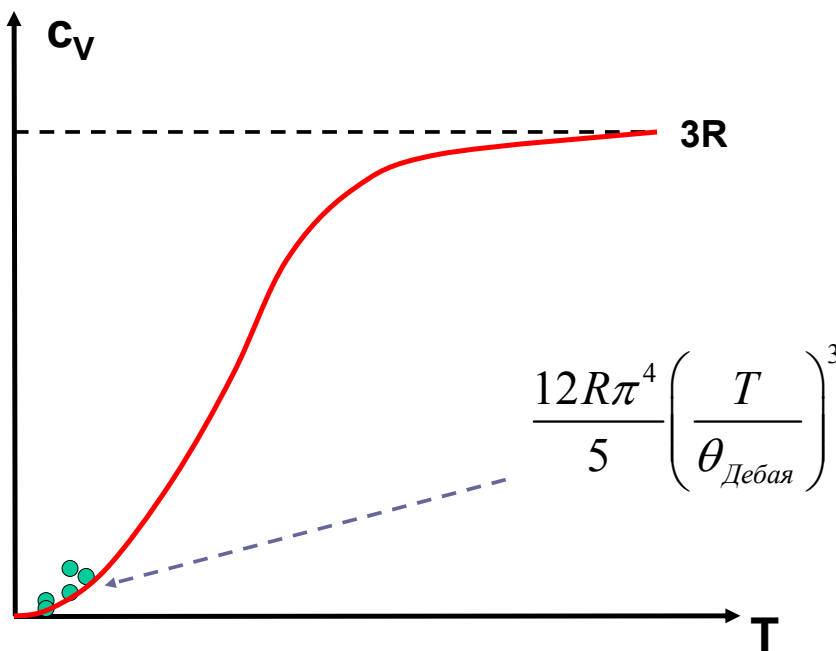


Рис. 2. Зависимость теплоемкости от температуры по Дебаю (красная линия). Экспериментальные данные (зеленые кружки) хорошо описываются уравнением Дебая при  $T \rightarrow 0$ .

В настоящее время модель Дебая рассматривается как эмпирическая. Соотношение (26) не используется. В литературе для описания температурной зависимости теплоемкости кристаллов чаще всего используют эмпирические степенные ряды.

У молекулярных кристаллов при расчете суммы по состояниям, помимо решеточных колебаний, необходимо учесть внутренние колебания и вращение молекулы как целого в узле решетки:

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} Q_i Q_{\text{кол}}^N Q_{\text{вр}}^N \quad (32)$$

Конфигурационный интеграл. Расчет  $Z_V$  для жидкостей и неидеальных газов.

Энергию системы (гамильтониан!) можно представить, как сумму двух энергий: одна только зависит от импульсов,  $p$ , (кинетическая энергия), другая – только от координат частиц,  $q$ , входящих в систему (потенциальная энергия):

$$E(p,q) = E(p) + E(q) \quad (33)$$

Если энергия не зависит от координат, как это было в случае идеального газа, мы получаем:

$$\begin{aligned} Z &= Z_p Z_q = \iint_{p,q} e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} \frac{dpdq}{h^{fN} N!} = \iint_{p,q} e^{-\frac{E(p)+E(q)}{kT}} \frac{dpdq}{h^{fN} N!} = \\ &= \int_p e^{-\frac{E(p)}{kT}} \frac{dp}{h^{fN}} \times \int_p e^{-\frac{E(q)}{kT}} \frac{dq}{N!} = \frac{V^N}{N!} \int_p e^{-\frac{E(p)}{kT}} \frac{dp}{h^{fN}} \end{aligned} \quad (34)$$

$$Z_q = Z_V = \frac{V^N}{N!} = \int_q e^{-\frac{E(q_{1,x,\dots})}{kT}} \frac{dq_{1,x,\dots}}{N!}; \quad E(q_{1,x,\dots}) = 0 \quad (35)$$

Если энергия системы зависит от координат, т.е.  $E(q_{1,x,\dots}) \neq 0$ , расчет конфигурационного интеграла существенно усложняется.