

## Статистический расчет констант равновесия

(Лекция 20 из весеннего семестра).

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

$$\Delta G^0 = \sum (\nu\mu^0)_{\text{прод}} - \sum (\nu\mu^0)_{\text{реак}} = -RT \ln K \quad (1)$$

Участники реакции – идеальные газы.

У нас есть выражение для химического потенциала через суммы по состояниям:

$$\begin{aligned} \mu - E_0 = & -RT \ln \frac{Q}{N} = -RT \ln \frac{Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}}}{N} = \\ & -RT \ln \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \times \frac{V}{N} \right\} \\ & -RT \ln \left\{ \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \times \frac{(8\pi^2 I_x kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \frac{(8\pi^2 I_y kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \frac{(8\pi^2 I_z kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \right\} \\ & -RT \ln \prod_i \left( 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right)^{-1} - RT \ln z_0 \end{aligned} \quad (2)$$

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

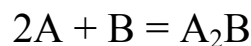
В уравнении (1) стоят стандартные химические потенциалы. Выражение (2) необходимо стандартизовать. Это означает, что мы должны рассчитать химический потенциал при стандартном давлении  $p=1$  бар. От давления зависит только одна сумма по состояниям – поступательная:

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

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 мы можем воспользоваться выражением (1) и рассчитать константу равновесия химической реакции. Для «дежурной» реакции



получаем

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

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). 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 нашей 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 в эксперименте  $\Delta E_0$ .

Константа равновесия  $K$  в выражении (5) – это термодинамическая, безразмерная константа. Как мы помним, для реакций с участием идеальных газов существуют размерные константы

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

и

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

Понятно, что  $K_p$  численно равна  $K$ .  
Для нашей реакции можно записать

$$K_p = K \times (p = 1 \text{ бар})^{-2}, \text{ Размерность: (давление)}^{-2} \quad (7a)$$

и

$$K_c = K \times \left( \frac{p = 1 \text{ бар}}{RT} \right)^{-2}, \text{ Размерность: (концентрация)}^{-2} \quad (7b)$$

Посмотрим, как выглядят выражения для  $K_p$  и  $K_c$  через суммы по состояниям. В выражении (5) мы должны внести поправку во все поступательные суммы по состояниям. В формуле для  $K$  все поступательные суммы имеют вид  $Q_{\text{пост}}^0$  (уравнение 4) Для  $K_p$  из (6a, 5, 4) получаем

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

а для  $K_c$

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

( На лекции мы обозначали  $Q_{c,\text{пост}}^0$  как  $Q^*$ !).

Запишем выражение для константы равновесия  $K_c$  нашей реакции (5) 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 (8b).

*Выражение (9) для константы  $K_c$  используется при выводе основного уравнения ТАК.*

Выражение для  $K_c$  через суммы по состояниям играет центральную роль в ТАК, поскольку, в принципе невозможно определить константу равновесия с участием активированного комплекса экспериментально. «Комплекс» не существует в природе, но его молекулярные характеристики известны, и можно воспользоваться уравнением (9) !