

Статистическая термодинамика идеального газа.

Сумма по состояниям системы молекул в газовой фазе будет равна:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int \exp \left( -\frac{u(x, y, z)}{kT} \right) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N Z_{\Pi} Z_{ВН} = Z_V Z_{\Pi} Z_{ВН}$$

$Z_V$  - конфигурационный интеграл, отвечающий взаимодействиям между молекулами. Если  $u(x, y, z) = 0$ , то  $Z_V = V^N$ . Для расчета свойств идеального газа надо определить  $Z_{\Pi} Z_{ВН}$ . Для реального газа в термодинамические функции добавится член, связанный с расчетом  $Z_V$ . Здесь важно, что только  $Z_V$  зависит от объема системы. Т.к. давление определяется как производная свободной энергии по

объему:  $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z_V}{\partial V}\right)_T$ , то для вывода уравнения состояния надо знать  $Z_V$ . Для идеального газа это  $V$  и получаем уравнение состояния:  $p = kT/v$ . Если  $N!$  включить в конфигурационный

интеграл, то поступательная и суммы внутренних степеней свободы:  $Z_{\Pi} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2}$ ,

$Z_{ВН} = Q_{ВН}^N$  и  $Q_{ВН} = q_{вр} q_{к} q_{о} q_{л} q_{эл} q_{яд}$ . В данном случае делить на  $N!$  не надо (атомы не переходят из молекулы в молекулу). Здесь  $n$  - число атомов.

При вычислении термодинамических функций принимаем основной постулат, что энергии различных видов движения независимы: энергии суммируются, суммы перемножаются. В обычных условиях химических реакций ядерные суммы сокращаются. Электронные обычно равны 1 или вырожденности основного уровня. В каждой молекуле 3 поступательные степени свободы (кроме адсорбции), 3 или 2 у линейных молекул степени свободы вращения,  $3n - 6$  или  $3n - 5$  степеней свободы колебаний. Наличие внутреннего вращения уменьшает колебания (колебание не имеет конечной амплитуды и переходит во вращение). Соответственно для расчета термодинамических функций надо сложить полученные ранее выражения для энергии отдельных видов движения в молекуле. В качестве примеров: Стандартная энтропия азота по расчету 45,79 э.е., калориметрические опыты - 45,77 э.е. кислород: 49,03(р) и 49,01(о). Для СО разница: 47,3(р) и 46,2(о). Для водорода 31,22(р) и 29,6(о). Дело в том, что в пренебрежении взаимной ориентацией молекул для СО и спиновыми характеристиками для  $H_2$ .

Для расчета химического равновесия надо получить выражение для химического потенциала. Из классической термодинамики ( $n_i$  - мольная доля).

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, v, n_j} = N_a \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T, v, N_j} = -N_a kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_i}\right)_{T, v, N_j}, \text{ т.к. } n_i = N_i / N_a.$$

Для идеального газа и смеси идеальных газов из  $N_i$  молекул

$$Z_i(T, p, N_i) = \frac{Q_i^{N_i}}{N_i!}; Z_{смеси} = \prod_i \frac{Q_i^{N_i}}{N_i!} = \prod_i \left(\frac{Q_i e}{N_i}\right)^{N_i} \text{ (по Стирлингу)}$$

$$F = U_0 - kT \ln Z = \sum N_i \varepsilon_i^0 - kT \ln \prod_i \left(\frac{Q_i e}{N_i}\right)^{N_i} = \sum N_i \varepsilon_i^0 - kT \sum_i N_i \ln \frac{Q_i}{N_i} - kT \ln N_i \text{ и}$$

$$\mu_i = N_a \varepsilon_i^0 - RT \ln \frac{Q_i}{N_i} = N_a \varepsilon_i^0 - RT \ln \frac{Q_i}{N_a v} + RT \ln c_i, \text{ где } c_i = \frac{N_i}{N_a v}.$$

Условие равновесия - равенство химических потенциалов реагентов и продуктов

$$\sum_{исх} \nu_i \mu_i = \sum_{прод} \nu_j \mu_j \text{ и } K_c = \frac{\prod c_j^{\nu_j}}{\prod c_i^{\nu_i}} = e^{-\frac{\Delta F_0}{RT}} = \frac{\prod (Q_j / N_a v)^{\nu_j}}{\prod (Q_i / N_a v)^{\nu_i}} e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}}.$$

Т.к.  $Z_{пост} = f(v)$ , то в окончательном выражении объем сокращается.

Используя соотношение между  $K_p$  и  $K_c$ , введем стандартную сумму  $K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu}$  и  $Q^0 = \frac{Q}{v} RT$ .

Для расчета равновесия надо знать разницу нулевых уровней энергии и уметь считать отдельные суммы по состояниям. Знаем соотношения

$R \ln K_o = -\frac{\Delta H_0^o}{T} - \Delta \frac{G_0^o - \Delta H_0^o}{T}$  и  $\Phi_T = -\frac{G_0^o - \Delta H_0^o}{T}$  и  $\Phi_T = R \ln\left(\frac{q}{Na}\right)$ . Термодинамический потенциал  $\Phi_T$  чаще приводят в таблицах вместе с энтропией (слабо зависит от T).

В реакции  $\sum v_i A_i = \sum v_j B_j$  изменение свободной энергии  $\Delta F^o = \sum v_j F^o_j - \sum v_i F^o_i =$

$$\Delta U^o_o - kT \ln \left[ \frac{\prod_j \left( q_j^{v_j} e^{Na} / vNa \right)^{v_j}}{\prod_i \left( q_i^{v_i} e^{Na} / vNa \right)^{v_i}} \right] = \Delta U^o_o - RT \ln \left[ \frac{\prod_j \left( q_j^{v_j} e^{Na} / vNa \right)^{v_j}}{\prod_i \left( q_i^{v_i} e^{Na} / vNa \right)^{v_i}} \right]$$

Особенность статистических расчетов равновесий - использование  $U_o^o$  - свободная энергия системы при стандартном давлении и 1 атм. Не надо считать изменение внутренней энергии при заданной температуре и использовать  $C_v$ .

Безусловно статистические расчеты за счет сделанных допущений для упрощения расчетов будут скорее оценочны. Используют их

- при анализе равновесий нестойких соединений, свойств АК в кинетике,
- в области высоких температур, когда нет надежной термодинамической информации,
- для оценки влияния структуры и изотопного состава молекул на протекание реакции,
- при построении теорий химической кинетики, ТАК, РРКМ.

Вернемся к орто-пара превращению водорода. Было показано, что при температурах выше характеристической отношение произведений ядерной и вращательной сумм по состояниям орто-формы к пара равно 3, а при низких температурах стремится к нулю. Поскольку все остальные суммы по состояниям можно считать равными, константа равновесия определяется отношением ядерных и вращательных сумм. Действительно при высоких температурах (выше 85 K) было найдено значение константы равновесия равное 3 (преобладает орто-форма), а при низких температурах преобладал пара-водород.

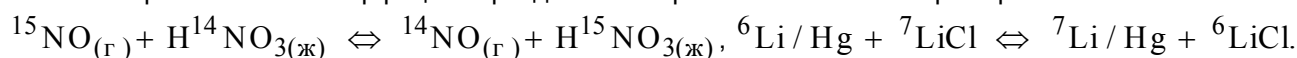
Рассмотрим реакцию изотопного обмена  $AX + BX^* = AX^* + BX$ . Изменения числа молей не происходит, поэтому  $K_c = K_p = K_N = K$ . Тогда  $K = \frac{[AX^*][BX]}{[AX][BX^*]} \neq 1$ , введем  $\alpha = \frac{(X^*/X)_A}{(X^*/X)_B}$  - атомная

доля изотопа. Легко получить соотношения:

$$X^*_A = \frac{[AX^*]}{[AX] + [AX^*]} \quad \text{и} \quad X_A = \frac{[AX]}{[AX] + [AX^*]}, \quad \left(\frac{X^*}{X}\right)_A = \frac{[AX^*]}{[AX]} \quad \text{или} \quad \left(\frac{X^*}{X}\right)_B = \frac{[BX^*]}{[BX]}$$

и  $\alpha = \left(\frac{[AX^*]/[AX]}{[BX^*]/[BX]}\right) \equiv K$ .

Константа равновесия - коэффициент разделения. Практически важные примеры:



Получение реактивов обогащенных определенным изотопом.

Ядерные и электронные суммы по состояниям для изотопов будут равны.

Считать полностью суммы не обязательно. Отношение сумм по состояниям равно

поступательных  $(q_i^*/q_i)_{\text{пост}} = (m_i^*/m_i)^{3/2}$ ,

вращательных  $(q_i^*/q_i)_{\text{вращ}} = (I_i^*\sigma_i / I_i\sigma_i^*)$ ,

колебательных  $(q_i^*/q_i)_{\text{кол}} = [(1 - \exp(-u_i))/(1 - \exp(-u_i^*))]$ ,  $u_i = h\nu / kT$ .

$\Delta U_o^o = U_o^o_{AX^*} + U_o^o_{BX} - U_o^o_{AX} - U_o^o_{BX^*} = (U_o^o_{AX^*} - U_o^o_{AX}) - (U_o^o_{BX^*} - U_o^o_{BX})$ .

Тогда коэффициент разделения или величина  $\alpha$  считается по формуле

$$\alpha \equiv K = \frac{\left(\frac{m_{AX^*}}{m_{AX}}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{AX^*}}{I_{AX}}\right) \left(\frac{g_{AX^*}}{g_{AX}}\right) \frac{e^{-u_{AX^*}}}{e^{-u_{AX}}}}{\left(\frac{m_{BX^*}}{m_{BX}}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{BX^*}}{I_{BX}}\right) \left(\frac{g_{BX^*}}{g_{BX}}\right) \frac{e^{-u_{BX^*}}}{e^{-u_{BX}}}} e^{-\frac{\Delta U_{oAX}^o}{RT}}$$

Можно принять  $U_0^0 = h\nu / 2$  и тогда

$$\alpha \equiv K = \frac{\frac{M_A^*}{M} \frac{3/2}{AX} \frac{M_B}{M} \frac{3/2}{AX} \frac{M_C}{M} \frac{3/2}{\sigma^*} \frac{M_D}{M} \frac{3/2}{AX} \frac{e^{-u}}{AX} \frac{e^{-u^*}}{AX}}{\frac{M_A^*}{M} \frac{3/2}{BX} \frac{M_B}{M} \frac{3/2}{BX} \frac{M_C}{M} \frac{3/2}{\sigma^*} \frac{M_D}{M} \frac{3/2}{BX} \frac{e^{-u}}{BX} \frac{e^{-u^*}}{BX}} e^{-\frac{h\Delta\nu}{2RT}}$$

Если рассмотреть реакции изотопного водорода и дейтерия с образованием HD, то посмотрим какие составляющие будут давать разницу в константе равновесия. Отношение масс молекул HD к массе дейтерия или водорода даст примерно 1. Межатомные расстояния во всех молекулах 0,74 Å, моменты инерции могут измениться как отношение приведенных масс, для линейных молекул  $I = M_A M_B / (M_A + M_B)$ ,  $I = m r_0^2$ . Здесь отличие невелико. Колебательные суммы примерно равны 1: частоты 4415 для H<sub>2</sub>, 3825 для HD, 3124 см<sup>-1</sup> для D<sub>2</sub>- все частоты больше 1000 см<sup>-1</sup>. Но разница в частотах будет заметна при анализе экспоненты, связанной с нулевой энергией - туда включили энергию нулевых колебательных уровней, и при 300 K это даст заметный вклад. Основной вклад от отношения масс, чисел симметрии, соотношения моментов инерции и экспоненты. Но в целом величина близкая к 1. Для реакций обмена водорода и дейтерия в сложных молекулах поступательные, вращательные и колебательные составляющие будут примерно одинаковы.