**Программа практических занятий по курсу « Современные проблемы физичееской химии»**

**Модуль 1 Основы статистической термодинамики**

**Занятие 1**

**Цель**: провести сравнительный анализ свойств частиц в макро - и микросистемах

Статистическая термодинамика, изучающая системы, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия, является частью статистической физики. Другой её частью является *статистическая кинетика*, изучающая скорости процессов во времени в системах, построенных из большого числа частиц, не находящихся в состоянии термодинамического равновесия.

Основным достоинством статистической термодинамики является то, что она позволяет статистически обосновать основные термодинамические величины: например, температуру, энтропию и др.

В классической термодинамике состояние системы описывается с помощью небольшого числа параметров, которые доступны непосредственному измерению. Обычно это такие параметры как температура *T*, давление *P* и объем *V*. Термодинамическое состояние системы, характеризуемое значениями таких основных параметров*,* называют *макросостоянием*. Однако каждое вещество, т.е. система, состоит из отдельных молекул. Термодинамическое состояние отдельных молекул называется *микросостоянием*.

В условиях равновесия макроскопические параметры системы постоянны, но микроскопические параметры изменяются со временем. Это означает, что каждому макросостоянию соответствует несколько (на самом деле, бесконечно много) микросостояний.

Большое число различных микросостояний, отвечающее данному макросостоянию, называется *термодинамической вероятностью*. Она обозначается символом *W*. Величина термодинамической вероятности *W* представляет собой меру вероятности данного макросостояния: чем больше значение *W*, тем вероятнее пребывание системы в данном состоянии.

Термодинамическую вероятность макросостояния не следует смешивать с его математической вероятностью *ω*. Математическая вероятность всегда меньше единицы и равна отношению числа случаев, в которых реализуется данное состояние, к общему числу всех возможных случаев. Термодинамическая вероятность выражается целым положительным числом.

Микросостояния молекул можно описать методом классической механики. Для этого необходимо знать положение и скорости всех молекул (или импульсы движения).

В классической механике микросостояние обычно изображают точкой в 2*l*-мерном евклидовом пространстве. В нем строится *2l* осей, на которых откладываются значения координат *qx, qy, qz* и импульсов *px, py,pz*. Это пространство называют *фазовым пространством*. Точка, которая изображает микросостояние в таком пространстве, называется *фазовой точкой*. С течением времени состояние системы будет изменяться, и фазовая точка будет описывать в фазовом пространстве линию, которая называется *фазовой траекторией*. Движение частиц происходит в действительности в обычном пространстве, а фазовое пространство применяется в классической механике для графического изображения микросостояния системы.

Для систем, изучаемых в статистической термодинамике, фазовое пространство имеет очень большое число измерений. Например, для одного моля одноатомного газа, состояние которого определяется *3NA* координатами и *3NA* импульсами (*NA* – число Авогадро), фазовое пространство будет иметь *6NA*, т.е. ~36⋅1023 измерений. Естественно, что для таких систем нельзя ни определить экспериментально положение фазовой точки (микросостояние) в данный момент времени, ни проинтегрировать дифференциальные уравнения механики. Это и вызывает необходимость применения особых методов статистической механики, которые заключаются в рассмотрении множества микросостояний, совместимых с заданными внешними условиями, и вычислении по этому множеству средних значений физических величин. Рассмотренное нами описание микросостояний методом классической механики является приближенным.

Литература:

1. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982
2. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики. Алматы, 2011. 15 с.

**Занятие 2**

**Цель:** Использование метода Больцмана для расчета микросостояний в микросистемах.

**Подсчет микросостояний по Больцману**

В системах, состоящих из большого числа молекул, например одного моля какого-либо химически чистого газа, для описания механического состояния проще применять фазовое *μ-*пространство *2f* измерений, если *f* – число степеней свободы молекулы. Точка в таком пространстве будет точно определять координаты (*q1 … qf*) и импульсы (*р1 …рf*) данной единственной молекулы. Число измерений в *γ*-пространстве, применяемом для описания состояния всей системы в целом, будет в *N* раз большим, т.е. равно *2Nf* , если *N* – число молекул в системе. Если между молекулами системы отсутствуют (значительные) силы взаимодействия, то *γ*-пространство системы можно представить совокупностью индивидуальных *μ*-пространств. Местонахождение точки в *γ*-пространстве системы описывает положение изображающей точки каждой молекулы в её собственном *μ*-пространстве и определяет состояние (микросостояние) всей системы в целом. Как уже говорилось ранее, с классических позиций данному равновесному макросостоянию будет соответствовать бесконечно большое число микросостояний, так как молекулы все время движутся и сталкиваются, обмениваясь импульсами.

При рассмотрении молекул идеального газа пользуются статистикой Больцмана, согласно которой:

1) все размещения молекул в фазовом пространстве равновероятны;

2) данное распределение молекул по фазовым ячейкам образует данное макросостояние;

3) перемещение молекул внутри ячейки не образует нового микросостояния;

4) перестановка двух молекул в двух ячейках соответствует новому микросостоянию.

В классической статистике Больцмана макросостояние системы, например, любого идеального газа характеризуется числом фазовых точек в различных ячейках фазового пространства. Для характеристики микросостояний в этой статистике необходимо указать также, фазовые точки каких именно молекул находятся в тех или иных ячейках.

Таким образом, число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, можно подсчитать, найдя число способов размещения фигуративных точек по ячейкам. Пример расчета микросостояний по Больцману рассмотрим в дальнейшем.

**Пример расчета числа микросостояний системы**

Поясним определение числа микросостояний на примере простой системы из трех одинаковых молекул *a, b, c*. Они находятся в сосуде, который мы мысленно раздели на три равные по объему ячейки. Каждая из трех молекул может в любой момент находиться в одной из трех ячеек, так как движение молекул хаотично и все размещения равновероятны.

Определим термодинамическую вероятность распределения молекул по ячейкам, т.е. число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. Если все молекулы расположены в одной ячейке, то термодинамическая вероятность равна единице (*W* = 1), так как все перестановки внутри ячейки не учитываются. Таких макросостояний может быть три, т.е. одновременно три молекулы могут быть либо в первой, либо во второй, либо в третьей ячейке:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер ячейки | 1 | 2 | 3 |
| Одно микросостояние, соответствующее данному макросостоянию | a b c | - | - |

Когда в одной ячейке находятся две молекулы, а в другой – одна и в третьей нет молекул, то *W =3*, так как между ячейками 1, 2, 3 можно сделать три перестановки молекул *a, b, c*:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер ячейки | 1 | 2 | 3 |
| Три микросостояния, соответствующие данному макросостоянию | a ba cb c  | cba | --- |

При этом имеется шесть макросостояний: каждому макросостоянию соответствуют три микросостояния. При равномерном распределении молекул – по одной в каждой ячейке – вероятность *W = 6*, так как может быть шесть разных размещений молекул *a, b, c* между ячейками 1, 2, 3, т.е. шесть микросостояний:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Номер ячейки | 1 | 2 | 3 |
| Шесть микросостояний, соответствующих данному макросостоянию | aabbcc  | bccaba | cbaca b |

При этом имеется одно макросостояние, которому соответствуют шесть микросостояний. Вероятность равномерного распределения молекул наибольшая.

Таким образом, для определения термодинамической вероятности следует общее число всех перестановок 1⋅2⋅3 =3! Разделить на число перестановок в каждой ячейке:

*W1 = = 1; W2 =  = 3; W3 =  = 6* (2)

(факториал нуля равен единице).

В общем случае термодинамическая вероятность равна

*W = *, (3)

где *n* – общее число молекул; *N1, N2, …, Nn* – число молекул в ячейках 1, 2, …, *n*.

При равномерном распределении *N* частиц по *n* ячейкам наибольшая термодинамическая вероятность *Wm* равна

*Wm = *. (4)

При *N = 15* и *n = 3 Wm = 7,6⋅105*; при *N =20* и *n =4 Wm = 1,173⋅1010*. С увеличением числа молекул термодинамическая вероятность равномерного распределения растет чрезвычайно быстро, поэтому обычный газ, в одном моле которого заключено 6,022⋅1023 частиц, равномерно заполняет предоставленный ему объем. Газ находится в равновесном состоянии.

Литература:

1. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982
2. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики. Алматы, 2011. 15 с.

**Занятие 3**

**Цель:** Анализ особенностей статистики Ферми-Дирака, Бозе-Эйнштейна и Больцмана.

В настоящее время известно, что статистическую термодинамику легче изучать с позиций квантовой механики. В процессе перевода классической механики в квантовую существенно использование только одного-единственного понятия квантовой механики, а именно понятия о *стационарном квантовом состоянии системы частиц*.

Понятие о стационарном квантовом состоянии было введено Н. Бором в 1913 г. в его знаменитой статье «О строении атомов и молекул». *Стационарное квантовое состояние* физической системы с заданной энергией обладает тем свойством, что вероятность обнаружить частицу в любом элементе объема не зависит от времени. Это состояние можно определить как состояние системы, при котором все наблюдаемые физические свойства не зависят явно от времени. Стационарные квантовые состояния рассматриваемых нами систем обычно можно пересчитать, хотя число их может быть бесконечно большим.

Система может состоять как из одной частицы, так и из многих частиц. Обычно нам приходится иметь дело с состояниями системы многих частиц. Каждое квантовое стационарное состояние обладает определенной энергией, но может оказаться, что одинаковую или почти одинаковую энергию имеют несколько энергетических уровней. В этом случае говорят о вырожденности квантового состояния.

*Вырождение* энергетического уровня определяется как число квантовых состояний, обладающих либо заданной энергией, либо энергией, лежащей в узком интервале. Понятие вырождения применяется именно к энергетическому уровню, а не к квантовому состоянию. Практически нахождение вырождения энергетического уровня зависит от конкретных возможностей метода, используемого для получения и представления того или иного результата.

Известно, что движение микрочастиц подчиняется законам квантовой механики. Это следует учитывать при описании микросостояний, приняв во внимание два весьма существенных условия.

Во-первых, для квантовомеханических систем нельзя принципиально измерять одновременно и координаты и импульсы и, следовательно, для описания микросостояния нельзя использовать *l* координат и *l* импульсов, т.е. задать микросостояние в виде точки в фазовом пространстве. Для описания микросостояния в квантовой механике используют волновую функцию *Ψ,* зависящую от координат и времени, или функцию импульсов *Φ*, зависящую от импульсов и времени. Микросостоянию, описываемому определенной волновой функцией, соответствует определенный энергетический уровень *En*. Эти уровни могут быть невырожденными и вырожденными. Энергетический уровень *En* оказывается вырожденным в системах с очень большим числом степеней свободы. Именно такие системы изучаются в статистической термодинамике. Степень вырождения (кратность вырождения) уровня *Ωn* (вес уровня) – это число микросостояний, обладающих энергией *En.* Эта величина представляет собой очень большое число.

Во-вторых, при применении микросостояний для характеристики изучаемой системы нужно учесть неразличимость частиц, выражающуюся в виде требований перестановочной симметрии, накладываемых на волновые функции. В природе существуют по отношению к обмену частиц только два рода частиц – бозоны и фермионы. Состояния систем, построенных из бозонов, описываются полными симметричными волновыми функциями. Состояния систем, построенных из фермионов, - полными антисимметричными функциями. Естественно, что из-за указанных требований симметрии в системах, построенных из нелокализованных бозонов и фермионов (такие частицы будут неразличимы из-за отсутствия «локализации»), будет реализоваться меньшее число микросостояний, чем при отсутствии требований симметрии. Это меньшее число реализующихся микросостояний будет различным для систем, построенных из бозонов, и систем, построенных из фермионов, и это обстоятельство существенным образом скажется при вычислении средних термодинамических свойств.

Кроме нелокализованных систем (к которым относятся газы, жидкости и др.) существуют системы, для которых учет требований перестановочной симметрии не снижает числа возможных микросостояний. Это так называемые *локализованные системы*. Примером такой системы являются атомы твердого тела, образующие кристаллическую решетку. Частицы (фермионы или бозоны), локализованные в пространстве, теряют свою неразличимость (прикованность частиц к разным местам создает между ними различие, и частицы можно отличить друг от друга и нумеровать). Так, для локализованных систем число линейно независимых волновых функций, полученных перестановками частиц, совпадает с числом линейно независимых функций, удовлетворяющих условиям симметрии. При подсчете число возможных микросостояний и вычислении средних в таких системах можно игнорировать условия симметрии. Квантовая статистика, в которой можно не учитывать требования симметрии, *называется полной квантовой статистикой Больцмана*. В целом существуют три квантовые статистики: 1) статистика Ферми-Дирака (антисимметричная статистика); 2) статистика Бозе-Эйнштейна (симметричная статистика); 3) полная квантовая статистика Больцмана. Последняя, применимая к локализованным системам, оказалась применимой с известной поправкой и к разреженным газам при очень низких температурах. Это обусловливается тем обстоятельством, что в предельном случае статистика Ферми-Дирака и статистика Бозе-Эйнштейна приводят к такому же распределению частиц по квантовым состояниям, какое дает полная квантовая статистика. С основами перечисленных квантовых статистик мы познакомимся позднее.

Литература:

1. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982
2. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики. Алматы, 2011. 15 с.

**Занятие 4.**

**Цель:** Анализ и классификация канонических ансамблей Гиббса и их роль в практической статистической термодинамике.

Для описания макросостояния через множество микросостояний необходимо найти средние величины, вычисленные по множеству допустимых микросостояний. Это предполагает вероятностный характер описания микросостояний как случайных величин.

В зависимости от внешних условий, в которых находится изучаемая система, в статистической термодинамике применяется вычисление двух видов средних:

 а) *микроканонических средних*, вычисляемых при условии, что энергия системы постоянна (изолированная или замкнутая система). При этом все микросостояния являются равноправными, и следует допустить, что они являются равновероятными;

б) *канонических средних*, т.е. средних, вычисленных при условии, что температура системы постоянна (например, система находится в термостате). При этом предполагается, что система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Существование абсолютно замкнутых систем или систем с абсолютно постоянной температурой является идеализацией, так как в действительности данные системы не существуют. Но идеализация вполне допустима, так как допустимо в механике применение понятия абсолютно твердого тела. Оба метода нахождения средних впервые введены Гиббсом. В своих работах системы, для которых вычисляются микроканонические средние, он называл *микроканоническим ансамблем* (изолированная система) и *каноническим ансамблем* (закрытая система). Оба этих ансамбля Гиббс называл *малыми каноническими ансамблями*. Системы, для которых вычисляются канонические средние, по Гиббсу назывались *большим каноническим ансамблем*.

Под *ансамблем* Гиббс понимал бесконечный набор идентичных систем, находящихся во всех возможных микросостояниях, соответствующих одному макросостоянию. Системы ансамбля являются мысленными копиями одна другой. Они составлены из частиц одинаковой природы и условия взаимодействия систем с окружающей средой одни и те же. Макроскопические параметры одинаковы для всех систем ансамбля. Системы ансамбля отличаются лишь по механическому состоянию в данный момент времени (по фазе). Каждая система ансамбля – это одно микросостояние. ий, совместимых с внешними условиями, в которых нахолится система

В статистической теории доказывается, что для систем с большим числом частиц (~1023) все три типа ансамблей эквивалентны друг другу. Использование любого ансамбля приводит к одним и тем же термодинамическим свойствам, поэтому выбор того или иного ансамбля для описания термодинамической системы диктуется только удобством математической обработки функций распределения.

*Среднее по ансамблю* значение некоторой функции (параметра) *М(р, q)* в момент времени *t* определяется по формуле:

**, (1)

где *ρ (p,q,t)* – *плотность распределения вероятностей* в фазовом пространстве. Её называют также *функцией распределения*. Математически она определяется по формуле:

*ρ (p,q,t) = *, (2)

где *dω (p, q, t)* – вероятность того, что механическое состояние системы в момент времени *t* характеризуется заданными значениями *р* и *q* (причем состояние определено с точностью до объема *dpdq*).

*Смысл функции распределения* состоит в том, что *она определяет статистический вес каждого микросостояния (его долю) в макросостоянии*.

Из этого определения следуют элементарные свойства функции распределения:

1. нормировка

. (3)

1. положительная определенность

*ρ (p, q, t) ≥ 0*. (4)

Существование функции распределения составляет суть *основного постулата статистической термодинамики*: *макроскопическое состояние системы полностью задается некоторой функцией распределения, которая удовлетворяет условиям (3) и (4)*.

В качестве примера функции распределения мы рассмотрим такую функцию для системы с тепловым равновесием, которое характеризуется температурой *Т*, т.е. для канонического ансамбля. Её математический вид

*ρ (p, q) = *, (5)

где *k* = 1,38⋅10-23 Дж/К – постоянная Больцмана; *H(p, q)* – функция Гамильтона. Значение константы в (5) определяется условием нормировки.

Частным случаем канонического распределения (5) является *распределение Максвелла* по скоростям *v*, которое справедливо для газов:

**, (6)

где *m* – масса молекулы газа. Выражение *ρ(v)dv* описывает вероятность того, что молекула имеет абсолютное значение скорости в интервале от v до v + dv. Она определяет долю молекул, т.е. , скорости которых лежат в этом интервале. Графики функции *ρ(v)* при различных значениях температуры и массы молекул приведены на рисунке 1.

 *ρ(v)* Т1 *ρ(v)*

 Т2

 0 v 0 v

 *а) б)*

Рис. 1. Функция распределения Максвелла по скоростям:

*а)* при одной и той же массе и разных температурах;

*б)* при разных массах и одной и той же температуре.

Из рисунков видно, что кривые проходят через максимум, смещающийся при повышении температуры (или массы) в сторону больших скоростей. Максимум при этом понижается. Это означает, что, например, с повышением температуры увеличивается число молекул, двигающихся с повышенными скоростями и распределение становится более равномерным.

Распределение молекул по трехмерным скоростям существенно отличается от распределения по скорости одномерного движения. Здесь максимум лежит не при нулевой скорости, а при её определенном конечном значении *vмах = α*., называемой *наиболее вероятной скоростью молекул*. Математически она определяется выражением:

**, (7)

а интеграл

** (8)

- *средней скоростью молекул* при данной температуре *Т*.

 Закон Максвелла выражает долю молекул, векторы скоростей которых лежат в пределах *v* и *v + dv*, т.е. если отсчитывать их от начала координат, попадают в пределы шарового слоя радиусом *v* и толщиной *dv*.

Литература:

1. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982
2. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики. Алматы, 2011. 15 с.

**Занятие 5**

**Цель:** Решение и анализ задач на распределение молекул по энергиям в различных условиях макросистем.

Для вывода закона Больцмана представляют, что изучаемая газообразная система состоит из очень большого числа *N* молекул. Она обладает заданной полной (внутренней) энергией *U* и занимает постоянный объем *V*. Таким образом, с термодинамической точки зрения система изолирована (*U = const, V = const*).

В данной системе допускают, что все молекулы химически идентичны, но обладают различными энергиями. В простейшем случае это будет энергия поступательного движения , где *v* – скорость движения молекулы, *m* – её масса.

Распределение молекул по энергиям дается указанием чисел молекул

*N1*, обладающих энергией *Е1*

*N2*, обладающих энергией *Е2*

*N3*, обладающих энергией *Е3* и т.д.

Полная энергия рассматриваемой системы выразится суммой

*U ≡ Eполн + N1E1 + N2Е2 + N3Е3 + … = *. (1)

Постоянно также и полное число молекул

*N = N1 + N2 + N3 + … = * (2)

(однако отдельные числа *Ni* могут изменяться).

Для вычисления термодинамической вероятности состояния, т.е. числа способов его реализации, запишем сначала число способов распределения *N* молекул пo i группам, т.е. энергетическим состояниям:

**.

В каждой i группе молекулы могут размещаться по *gi* уровням. Следовательно, для *N* i молекул число способов размещения по уровням будет равно .

Полное число микросостояний, т.е. термодинамическая вероятность данного макросостояния, получается путем умножения найденного числа распределений по группам на числа распределений внутри групп:

*W ≡ G = N! *. (3)

Равновесному состоянию изолированной системы отвечает с термодинамической точки зрения максимум энтропии *S*, а со статистической – максимум термодинамической вероятности *W*. Связь между энтропией и термодинамической вероятностью дается формулой Больцмана:

*S = k ln W* или . (4)

Подставив в это уравнение *W* из уравнения (3), получим

**. (5)

Числа *N* и *Ni*, как считается, всегда очень велики, поэтому к факториалам можно применить известную формулу Стирлинга, которая тем точнее, чем больше *N*:

*ln N! = N ln N – N*. (6)

В квантовой статистике, если система имеет дискретные уровни энергии и описывается квантовомеханически, то вместо функции Гамильтона *H(p, q)*, которая использовалась ранее для вывода распределения по скоростям Максвелла, используют оператор Гамильтона ***Н***, а вместо функции распределения – оператор матрицы плотности ***ρ***:

***ρ*** = *const⋅exp*. (7)

Диагональные элементы матрицы плотности дают вероятность того, что система находится в *i*-ом энергетическом состоянии и имеет энергию *Ei*:

*ρi =const⋅exp*. (8)

Значение константы определяется условием нормировки: :

*const = *. (9)

Знаменатель этого выражения называют *суммой по состояниям*. Он имеет ключевое значение для статистической оценки термодинамических свойств системы. Из выражений (8) и (9) можно найти число частиц *Ni*,имеющих энергию *Ei*:

**, (10)

где *N* – общее число частиц. Распределение частиц (10) по уровням энергии называют *распределением молекул по энергиям - законом Больцмана*, а числитель этого распределения - больцмановским фактором (или множителем). Иногда это распределение записывают в другом виде: если существует несколько уровней с одинаковой энергией *Ei*, то их объединяют в одну группу путем суммирования больцмановских множителей:

**, (11)

где *gi* – число уровней с энергией *Ei* или статистический вес (или степень вырождения).

*Ni*, входящее в выражения (10) и (11), называют *заселенностью i*-го энергетического уровня:

*Ni = N0 * , (12)

где *N0* – заселенность нулевого энергетического уровня.

Некоторые энергетические уровни вырождены, т.е. несколько энергетических уровней обладает одной и той же энергией:

*Ni =*, (13)

где *go* и *gi* – степень вырождения (статистический вес) нулевого и *i*-го энергетических уровней соответственно.

Литература:

1. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982
2. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики. Алматы, 2011. 15 с.

**Занятие 6**

**Цель:** Анализ полной энергии системы Максвелла-Больцмана и полной суммы по состояниям.

**Сумма по состояниям системы**

Рассматривая состояние системы в целом, как функцию состояния составляющих её частиц (молекул), необходиморазличать два случая. В первом свойства системы зависят, как полагают, от того, какие именно отдельные частицы обладают теми или иными характеристиками, т.е. в этом случае частицы считаются различимыми одна от другой. Во втором случае свойства системы зависят только от числа частиц, распределенных в группы по признаку обладания упомянутыми характеристиками. Сами же частицы в этом случае неразличимы.

Если система состоит из одинаковых частиц (первый случай), каждая из которых обладает одинаковым рядом энергетических состояний, то такая система называется *системой Максвелла-Больцмана***.**

Если обозначить состояния *N* индивидуальных частиц индексами *i1, i2, …, iN*, то при отсутствии взаимодействия между ними энергия системы выразится соотношением

**. (1)

При этом каждое заданное значение индексов *i1, i2, …, iS, …, iN* соответствовало бы отдельному состоянию системы в целом. Сумма по состояниям системы в этом случае запишется в виде

*F = *, (2)

где суммирование производится по всем возможным значениям *i1, i2, …, iN*.

Иногда сумму по состояниям для системы, состоящей из одинаковых частиц, определяют через интеграл по пространству координат и импульсов (отсюда и название этого интеграла – «статистический интеграл»). Если известна функция Гамильтона системы *H (p, q)*, то сумму по состояниям определяют следующим образом:

*Z (T, V, N) =*, (5)

где интеграл берется по координатам и импульсам всех *N* частиц. Здесь *h* = 6,63⋅10 -34 Дж⋅с – постоянная Планка. Множитель перед интегралом учитывает неразличимость частиц и квантовый принцип неопределенности. Интеграл (2) имеет 6*N* и размерность (координата⋅импульс)3N. Сама статистическая сумма безразмерна.

Главное свойство суммы по состояниям заключается в том, что *она содержит в себе всю термодинамическую информацию о системе*. Если каким-либо образом (аналитически или численно) удалось вычислить сумму по состояниям системы, то можно рассчитать все термодинамические функции и найти уравнение состояния этой системы. Таким образом, основная задача статистической термодинамики сводится к расчету сумм по состояниям термодинамических систем.

Сумма по состояниям играет большую роль в статистической термодинамике, так как она связывает между собой микроскопические свойства отдельных молекул, т.е. дискретные уровни энергий, моменты инерции,

дипольные моменты и т.п. с макроскопическими свойствами вещества, т.е. с внутренней энергией, энтропией, теплоемкостями и т.п.

Рассмотрим пример, показывающий, как следует пользоваться формулами (3) и (4). Пусть уровень с энергией *Eо* вырожден однократно, уровень *E1* – трехкратно, уровень *E2* – пятикратно и т.д. (в данном примере приводятся в отличие от реального случая малые значения статистических весов). При применении формулы (3) будем иметь

*Z = *

*+ + …* .

Такие же результаты получатся и с помощью формулы (4):

*Z =  + …*.

Сумма по состояниям частицы. Вычисление *Z* в общем случае оказывается делом весьма сложным. Простое выражение для *Z* получается для сравнительно несложных систем, например, осцилляторов или идеального газа при очень низких температурах и не очень высоких плотностях. Тогда сумму по состояниям *Z* можно выразить через так называемую *сумму по состояниям частицы*.

Для локализованных частиц сумма по состояниям вычисляется по формуле

*Zлок =*, (9)

где *j* – индекс квантового состояния отдельной частицы, а *ε* - её энергия. Суммирование в (9) проводится по всем состояниям частицы.

Аналогичным образом вычисляется сумма по состояниям для идеального газа, если исключить область малых объемов и очень низких температур. Отметим, что идеальный газ не является локализованной системой, и следовало бы учитывать для его частиц требования симметрии, снижающие число допустимых микросостояний, по которым проводится суммирование при вычислении суммы по состояниям. Однако для разреженного газа и не очень низких температур эти требования симметрии можно учесть приближенно, допустив, что состояния, получаемые перестановкой частиц, не будут различимыми. Из-за этого результат суммирования по сравнению с (9) будет в *N*! раз меньше. Вместо (9) получим

*Zгаз = *. (10)

Для достаточно разреженного газа можно сказать, что каждая из молекул занимает один из уровней *εk*. Из *N*! микросостояний, которые могли реализоваться при различимости частиц, в действительности реализуется только одно симметричное (молекулы-бозоны) или одно антисимметричное (молекулы-фермионы). Это и приводит независимо от вида статистики частиц к появлению множителя *N*! в знаменателе. Применяемый способ учета требований симметрии является приближенным, и при изучении поведения идеального Ферми-газа или Бозе-газа (для малых объемов и низких температур) следует применять более точную методику учета требований симметрии.

Литература:

1. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982
2. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики. Алматы, 2011. 15 с.

**Занятие 7**

**Цель: Знакомство со свойствами суммы по состоянию**

Остановимся вкратце на свойствах суммы по состояниям.

1. Сумма по состояниям – безразмерная величина. Она зависит от температуры, объема и числа частиц: *Z = Z (T, V, N)*. От температуры она зависит явным образом, а от объема и числа частиц зависят уровни энергии: *Ei = Ei (V, N)*. Кроме того, сумма по состояниям зависит от молекулярной массы вещества и характера движения молекул (момента инерции молекул, частоты собственных колебаний атомов в молекуле и др.).
2. Сумма по состояниям – не абсолютная величина: она определена с точностью до постоянного множителя, который зависит от выбора точки отсчета энергии. Если сдвинуть точку отсчета, т.е. изменить все уровни энергии на одну и ту же величину: *Ei → Ei + ε*, то все больцмановские множители увеличатся (или уменьшатся) в одно и то же число раз, и во столько же раз изменится сумма по состояниям:

*Z → Z⋅*. (6)

Обычно за точку отсчета принимают энергию системы при абсолютном нуле, *Uo*.

1. При *Т → 0* все больцмановские множители стремятся к нулю за исключением того, который соответствует нижнему уровню энергии, поэтому сумма по состояниям стремится к статистическому весу этого уровня:

*lim Z (T) = go*. (7)

 T → 0

При низких температурах вклад в сумму по состояниям вносят только уровни с небольшой энергией (*Е ~ kT*).

1. При *Т → ∞* все экспоненты, входящие в уравнение (1), стремятся к 1, поэтому сумма по состояниям стремится к сумме статистических весов всех уровней:

*lim Z (T) = *, (8)

 T → 0

которая может быть конечной или бесконечной в зависимости от числа уровней энергии. Пример системы с конечным пределом суммы по состояниям – ядерные спины в кристаллах *LiF*, находящихся во внешнем магнитном поле.

1. Сумма по состояниям – монотонно возрастающая функция температуры. Это следует из того, что производная , рассчитанная из уравнения (3), положительна при любых температурах.
2. Если систему можно разбить на две независимые друг от друга подсистемы так, что каждый уровень энергии можно представить в виде суммы: *Ei =Ei1 + Ei2,* то сумма по состояниям разбивается на сомножители (т.е. факторизуется): *Z = Z1⋅ Z2*, где функции *Z1* и *Z2* определены выражением (3), но суммирование в нем распространяется только на уровни энергии данной подсистемы. Это свойство называется *мультипликативностью*, т.е. возможность представления суммы по состояниям в виде произведений, если система состоит из независимых частей.
3. Главное свойство суммы по состояниям – её связь с термодинамическими функциями.

Литература:

1. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М. 1982
2. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики. Алматы, 2011. 15 с.

**Занятие 8**

**Цель:** Расчет общей молекулярной суммы по состоянию с учетом вклада энергии различных типов движения молекулы**.**

**Примеры решения задач**

*Задача 1*. Составьте сумму по состояниям молекулы *HCl*, учитывая, что *go* = 1.

*Решение*. Молекула *HCl* линейна и несимметрична, следовательно, имеет одну степень свободы колебательного движения и число симметрии *σ* = 1. По уравнению (77) получаем

*Q = Qпост Qвр Qкол Qэл = *.

*Задача 2*. Выразите сумму по состояниям *Q* с помощью значения *Q’*, определенного через относительные энергии .

*Решение*. Подставив в уравнение

*Q = *

*Ei =  + Eо*, получим

*Q = *.

Вынесем за знак суммы член, не содержащий индекса суммирования:

*Q = *,

Отсюда

*Q = Q’ *.

*Задача 3*. Рассчитайте для двухатомной молекулы колебательную сумму по состояниям. Учтите, что по законам квантовой механики энергия гармонического колебания дискретна и выражается формулой

*Екол, v = *,

где h – постоянная Планка; ν - частота; v = 0, 1, 2, 3, … - квантовое число. Подставьте значения колебательной энергии в формулу суммы по состояниям. Учтите, что колебательные уровни не вырождены. Используйте математическое уравнение  = 1 + х + х2 + х3 + …, справедливое для х < 1.

*Решение*. В соответствии с формулой для статсуммы имеем

*Qкол = *;

обозначим  = х, тогда

*Qкол = х1/2 ⋅.*

Заменяя выражение, стоящее в скобках, на , имеем

*Qкол = *.

Подставляя вместо *х* его значение, окончательно получаем

*Qкол = *.

*Задача 4*. Рассчитайте молекулярную поступательную сумму по состояниям для *N2* при 273 К и давлении 101,3 кПа, если известно, что молекулярная поступательная сумма по состояниям для *Н2* при температуре 298 К и равна 6,70⋅1028.

*Решение*. Поступательная сумма по состояниям равна:

*Qпост = *.

Давление в обоих случаях одинаковое, различаются только массы молекул и температуры. Поэтому для расчета молекулярной поступательной суммы по состояниям для *N2* мы можем воспользоваться просто отношением масс и температур для азота и водорода:

= 42,1;

откуда *Qпост (N2)* = 42,1⋅6,70⋅1028 = 2,82⋅1030.

*Задача 5*. Определите долю молекул *СО*, находящихся на колебательном квантовом уровне *v* = 1 и на нулевом вращательном квантовом уровне при 500 К, если *Qкол* = 1,0019; *ωе* = 2,170⋅105 м -1; *ωехе* =13,37⋅102 м -1.

*Решение*. Долю молекул на колебательном уровне определяем по уравнению распределения Больцмана:

**, для этого рассчитаем сначала показатель экспоненты:

** = 9,2473.

Подставляем его значение в приведенное выше уравнение:

** = 0,0000958 = 9,58⋅10 -6.

*Задача 6*. Определите вращательную составляющую внутренней энергии для молекулы *СО* при 500 К.

*Решение*. Для вычисления воспользуемся формулой (139). Молекула *СО* обладает двумя степенями свободы вращательного движения:

*Uвр =* 2⋅0,5⋅8,3143⋅500 = 4,1571⋅103 Дж/моль.

*Задача 7*. Определите изобарную теплоемкость метанола при 1,0133⋅105 Па и 500 К.

*Решение*. Поступательную составляющую для теплоемкости для многоатомных молекул рассчитываем по уравнению (8):

*CV, пост =* 1,5⋅8,3143 = 12,4715 Дж/(моль⋅К).

Молекула метанола имеет три степени свободы вращательного движения, следовательно, вращательная составляющая теплоемкости будет равна согласно (9):

*CV, вр* = 3⋅0,5⋅8,3143 = 12,4715 Дж/(моль⋅К).

Молекула метанола имеет одну степень свободы внутреннего вращения, следовательно, составляющая теплоемкости внутреннего вращения будет равна

*CV. вн. вр* = 0,5⋅8,3143 = 4,1571 Дж/(моль⋅К).

Колебательную составляющую теплоемкости получим суммированием одиннадцати слагаемых, которые находим по таблице термодинамических функций Эйнштейна для каждого значения :

 10,598 8,564 (2) 8,187 4,187(2) 3,856 3,211(2) 2,967(2)

*CЕ* 0,025 0,118 0,158 2,285 2,730 3,751 4,186

(У молекулы метанола имеется совпадение нескольких частот по величине, поэтому вместо 11 различных составляющих у неё имеется 7 составляющих).

*CV, кол = * = 23,578 Дж/(моль⋅К).

Изохорная теплоемкость будет равна сумме составляющих:

*CV, 500* = 12,4715 + 12,4715 + 4,1571 + 23,578 = 52,678 Дж/(моль⋅К).

Изобарная теплоемкость:

 (500 К) = 52,678 + 8,3143 = 60,992 Дж/(моль⋅К).

*Задача 8*. Рассчитайте мольные энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гельмгольца и Гиббса газообразного азота при температуре 289 К и давлении 1 атм. Вращательная постоянная *В* = 2,00 см-1, колебательная частота *ω* = 2360 см -1. Электронной и ядерной составляющими пренебречь.

*Решение*. Колебательным вкладом здесь можно пренебречь, так как температура 298 К намного меньше эффективной колебательной температуры *Θкол* =  = 3400 К.

Рассчитаем поступательную и вращательную суммы по состояниям:

*Qпост =* = 3,50⋅1030;

*Qвр* =  = 51,7.

Внутреннюю энергию можно найти по теореме о распределении по степеням свободы:

*U – Uo = Uпост + Uвр = 3/2RT + RT = 5/3 RT* = 6191 Дж/моль.

Мольную энтальпию – по определению *Н = U + РV*^

*H – Uo = U – Uo + PV = U – Uo + RT = 7/2 RT* = 8667Дж/моль.

Мольную энтропию находим по формуле (146):

*S = Sпост + Sвр = * = 191,3 Дж/(моль⋅К).

Энергии Гиббса и Гельмгольца – по определениям *F = U – TS* и *G = F + PV*:

*F – Uo = U - Uo – TS* = 6191 - 298⋅191,3 = -50820 Дж/моль;

*G – Uo = F – Uo + RT* = -50820 + 8,31⋅298 = -48340 Дж/моль.

*Задача 9*. Рассчитайте величину константы равновесия реакции *N2 = 2N* при 500 К на основании следующей информации:  кг⋅м2, частота колебаний соответствует значению 2330⋅102 м -1, вырожденность основного электронного состояния атома азота равна 4, молекулы азота – 1; *Δr*= 708,35 кДж/моль.

*Решение*. Проведем расчет с использованием величин приведенных функций Гиббса. Известно, что *Т⋅Δr  = - ΔrGo + Δr * или *- ΔrGo = T⋅Δr  - Δr  = RT ln KP*, откуда следует, что

*R ln KP = Δr  - *.

Следовательно, все вычисления сводятся к расчету приведенной функции Гиббса участников реакции, а именно их отдельных составляющих с последующим алгебраическим суммированием с учетом стехиометрических коэффициентов.

Исходя из этих рассуждений, можно записать:

* R ln 14,01 + R ln 500 + R ln 4 – 30, 47* = 143,2 Дж/(моль⋅К),

*R ln 28,02 + R ln 500 – 30,47* = 140,3 Дж/(моль⋅К).

Вращательная составляющая для *N2* может быть вычислена на основании следующей формулы:

*= R ln T + R ln I - R ln σ + 869,086* = R ln 500 + R ln 14,02⋅10 -47 – R ln 2 + 869,06 = 37,2 Дж/(моль⋅К).

** для *N2* может быть взята из таблиц функций Планка-Эйнштейна:

для аргумента 1,4388⋅ = 6,70.

Таким образом, = 177,5 Дж/(моль⋅К). ** = 0.

Используя вычисленные величины приведенных функций Гиббса, можно записать

*R ln KP =* 2⋅143,2 – 177,5 - ; КР = 4,8⋅10 -69.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977. -336 с.
2. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа, 1982. – 456 с.
3. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высшая школа, 1974. – 341 с.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527 с.
5. Физическая химия / Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. – М.: Высшая школа, 1995. - Т. 1. - 512 с.

 **Занятия 9-10**

 **Цель:** Применение методов и методологии теории активных столкновений для определения скорости и константы скорости

**Полное число столкновений одинаковых молекул**

Согласно молекулярно-кинетической теории газов полное число столкновений одинаковых молекул за 1 секунду в 1 м3 соответствует:

 , (молекул х м3 /с), (1)

где n - число молекул А в м3 ; m - масса частиц , кг.

 Если брать во внимание радиусы молекул, то

 , (2) где МА – молярная масса.

**Полное число столкновений молекул разных видов**

Если в системе реагируют молекулы двух разных видов, то полное число столкновений ZAA соответствует:

 (молекул х м3/с) (3),

где  - число молекул А и В соответственно в 1 м3, - усредненный диаметр равный . Так как - приведенная масса, то уравнение (3) можно записать как:

  (молекул х м3/с) (4)

Через радиусы молекул уравнение (3) запишется следующим образом:

  (5)

**Скорость химической реакции согласно теории активных столкновений**

Согласно теории активных столкновений по Льюису скорость зависит от числа активных столкновений: и записывается в следующем виде:

 (молекул/м3⋅с) (6)

Если сА=сВ=1, то W=K, поэтому при nA=nB=1 константа скорости согласно теории ТАС определяется по уравнению:

 (7)

Размерность константы скорости в системе СИ соответствует м3 с-1 . При умножении этого выражения на число Авогадро (NA) и коэффициент пересчета м3 в дм3 (л) получается размерность константы скорости, выраженная в м -1с-1.

 103 (м -1с-1) (8)

Это уравнение, сыгравшее выдающую роль в развитии химической кинетики, было впервые получено М.Траутцем ( Германия) в 1916г. и независимо У.Льюисом (Англия) в 1918 г., хотя и отличным от изложенного способом. Поэтому оно носит имя обоих ученых – уравнение Траутца-Льюиса. Значение уравнения Траутца-Льюиса состояло прежде всего в том, что оно указало реальный, хотя и полуэмпирический, путь теоретического расчета скоростей химических реакций на основе молекулярных постоянных реагирующих частиц - их размеров и масс.

**Пример1.** Константа скорости бимолекулярной реакции

2NO2 2NO + O2

при 627 К равна 1.81.103 см3/(моль. с). Вычислите истинную энергию активации и долю активных молекул, если диаметр молекулы NO2 можно принять равным 3.55 А, а стерический множитель для этой реакции равен 0.019.

*Решение.* При расчете будем опираться на теорию активных столкновений (формула ):

.

Это число представляет собой долю активных молекул.

*При расчетах констант скорости с использованием различных теорий химической кинетики необходимо очень аккуратно обращаться с размерностями.* Обратите внимание на то, что радиус молекулы и средняя скорость выражены через см для того, чтобы получить константу в см3/(моль. с). Коэффициент 100 служит для перевода м/с в см/с.

Истинную энергию активации легко вычислить через долю активных молекул:

Дж/моль = 166.3 кДж/моль.

Литература

1. Мельников М.Я. (под редакцией) Практическая химическая кинетика. М: МГУ им. М.В.Ломоносова. 2016.-с.584.

**Занятие 11-12**

**Цель:** Применение методов и методологии теории переходного состояния для определения скорости и константы скорости сложных реакций

**Основы теории активированного комплекса**

Согласно теории переходного состояния скорость химической реакции - это скорость прохождения активированного комплекса через потенциальный барьер. Скорость реакции пропорциональна концентрации активированного комплекса или числу активированных комплексов пересекающих вершину потенциального барьера в единицу времени, в единице объема и обратно пропорциональна времени их жизни:

  (1)

 Рассмотрим реакции в общем виде:

 А+В  D+Е или А+В  АВ\*  D+Е (2)

 I II

где [AB\*] - концентрация активированного комплекса, находящегося в равновесии с исходными веществами и продуктами реакции, К1 и К-1– константы скорости прямой и обратной реакций.

Согласно принципу независимости протекания элементарных реакций, к каждой из стадий можно применить законы формальной кинетики с одной стороны и с другой – между исходными реагентами и активированным комплексом устанавливается квазиравновесное состояние (уравнение (2)). Это означает, что скорости прямой и обратной реакций на первой стадии (I) велики, а общая скорость процесса определяется скоростью второй стадии (II). На основании этого уравнения скорость реакции в общем виде запишем в форме:

  (3)

При равновесии скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции и тогда

  или  (4),

где К\* - константа равновесия реакции образования промежуточного активного комплекса. Из уравнения (4) находим:

  (5)

Если образуется [AB\*], то он будет переходить в продукт реакции, при этом старые связи будут разрушаться с частотой ее колебаний (ν) в направлении распада активированного комплекса.

 Это частота колебания и будет соответствовать константе скорости (К-1) распада активированного комплекса. Тогда из уравнения , где k – константа Больцмана, h – постоянная Планка, можно получить выражение для константы скорости распада AB\*:

  (6),

ей соответствует размерность частоты колебания. Уравнение (5), с учетом уравнения (6), можно записать: . (7)

Последнее уравнение является основным уравнением в теории активированного комплекса или теории абсолютных скоростей и может быть использовано только для химических реакций, протекающих в адиабатических условиях.

**Термодинамический аспект теории активированного комплекса**

В термодинамическомподходе константу равновесия выражают через разность термодинамических функций активированного комплекса и исходных веществ. Для этого константу равновесия, выраженную через концентрации, переводят в константу, выраженную через давления. Последняя константа, как известно, связана с изменением энергии Гиббса в реакции образования активированного комплекса:

 , (17)

Для мономолекулярной реакции, в которой образование активированного комплекса происходит без изменения числа частиц, и константа скорости выражается следующим образом:

 , (18)

Энтропийный множитель  иногда интерпретируют как стерический множитель *Р* из теории активных столкновений.

**Уравнения для константы скорости бимолекулярной реакции в газовой фазе**

Для бимолекулярной реакции, протекающей в газовой фазе, в эту формулу добавляется множитель RT/p0 (где p0 = 1 бар = 100 кПа), который нужен для перехода от  к *:*

 , (19)

**Уравнения для константы скорости бимолекулярной реакции в растворе**

Для бимолекулярной реакции в растворе константу равновесия  выражают через энергию Гельмгольца образования активированного комплекса:

, (20)

**Уравнение для константы скорости моно- и бимолекулярных реакций в общем виде**

 Для мономолекулярной реакции в растворах Еа=ΔΗ\*+RT, для бимолекулярной Еа=ΔΗ\*+2RT, но для большинства реакции Еа≈ΔΗ\* и тогда уравнение и общем виде будет:

**,** (21)

**Пример 2.** Используя теорию активированного комплекса, определите температурную зависимость константы скорости тримолекулярной реакции 2NO + Cl2 = 2NOCl при температурах, близких к комнатной. Найдите связь между опытной и истинной энергиями активации.

*Решение.* Согласно статистическому вариант ТАК, константа скорости равна (формула ):

.

В суммах по состояниям активированного комплекса и реагентов мы не будем учитывать колебательные и электронные степени свободы, т.к. при низких температурах колебательные суммы по состояниям близки к единице, а электронные - постоянны.

Температурные зависимости сумм по состояниям с учетом поступательного и вращательного движений имеют вид:

,

,

.

Активированный комплекс (NO)2Cl2 - нелинейная молекула, поэтому его вращательная сумма по состояниям пропорциональна *T*3/2.

Подставляя эти зависимости в выражение для константы скорости, находим:

.

Мы видим, что тримолекулярные реакции характеризуются довольно необычной зависимостью константы скорости от температуры. При определенных условиях константа скорости может даже убывать с ростом температуры за счет предэкспоненциального множителя!

Опытная энергия активации этой реакции равна:

.

**Пример 3.** Используя статистический вариант теории активированного комплекса, получите выражение для константы скорости мономолекулярной реакции.

*Решение.* Для мономолекулярной реакции

A ----- AN продукты

константа скорости имеет вид:

.

Активированный комплекс в мономолекулярной реакции представляет собой возбужденную молекулу реагента. Поступательные суммы реагента A и комплекса AN одинаковы (масса одинакова). Если предположить, что реакция происходит без электронного возбуждения, то и электронные суммы по состояниям одинаковы. Если предположить, что при возбуждении строение молекулы реагента изменяется не очень сильно, то вращательные и колебательные суммы по состояниям реагента и комплекса почти одинаковы за одним исключением: активированный комплекс имеет на одно колебание меньше, чем реагент. Следовательно, колебание, приводящее к разрыву связи, учитывается в сумме по состояниям реагента и не учитывается в сумме по состояниям активированного комплекса.

Проводя сокращение одинаковых сумм по состояниям, находим константу скорости мономолекулярной реакции:

,

где n - частота колебания, которое приводит к реакции. Скорость света *c* - это множитель, который используют, если частота колебания выражена в см-1. При низких температурах колебательная сумма по состояниям равна 1:

.

При высоких температурах экспоненту в колебательной сумме по состояниям можно разложить в ряд: exp(-*x*) ~ 1 - *x*:

.

Этот случай соответствует ситуации, когда при высоких температурах каждое колебание приводит к реакции.

**Пример 4.** Определите температурную зависимость константы скорости для реакции молекулярного водорода с атомарным кислородом:

H2 + O. HO. + H. (линейный активированный комплекс)

при низких и высоких температурах.

Решение. По теории активированного комплекса константа скорости для этой реакции имеет вид:

.

Будем считать, что электронные множители от температуры не зависят. Все поступательные суммы по состояниям пропорциональны *T*3/2, вращательные суммы по состояниям для линейных молекул пропорциональны *T*, колебательные суммы по состояниям при низких температурах равны 1, а при высоких температурах пропорциональны температуре в степени, равной числу колебательных степеней свободы (3*N* - 5 = 1 для молекулы H2 и 3*N* - 6 = 3 для линейного активированного комплекса). Учитывая все это, находим, что при низких температурах

,

а при высоких температурах

.

**Пример 5.** Кислотно-основная реакция в буферном растворе протекает по механизму: A- + H+ P. Зависимость константы скорости от температуры дается выражением

*k* = 2.05 .1013. e-8681/*T* (л. моль-1. с-1).

Найдите опытную энергию активации и энтропию активации при 30 оС.

*Решение.* Так как бимолекулярная реакция происходит в растворе, для расчета термодинамических функций используем выражение:

.

Отсюда следует, что опытная энергия активации равна *E*оп = 8681. *R* = 72140 Дж/моль. Энтропию активации можно найти из предэкспоненциального множителя:

,

откуда = 1.49 Дж/(моль. К).

**Занятие 13**

**Цель:** Применение методов теорий химической кинетики для определения кинетических параметров сложных химических реакций

***1-мысал***. Пара-сутегінің орта сутегіне айналу реакциясы (H+n-H2=O=H2+H) 1000 С-та өтеді. 1 см3 көлемде 1 сек ішінде соқтығысуының жиілігін табайық. Сутегінің атомы мен молекуласының диаметрі dH=1,35·10-8 см, =2,7·10-8 см.

***Шешуі:*** Активті соқтығысу теориясы бойынша соқтығысу жиілігін мына теңдеу бойынша анықтаймыз:





m\*-келтірілген масса, ол тең



см.

 -мәнін жоғарыдағы теңдеуге қойсақ



***2-мысал***. HJ-тың H2 жәнеJ2 -ге диссоциациялануы бимолекулалы реакция. Активтену энергиясының тәжірибелік мәні Eтәж=168,6 кДж/моль. Эффективті соқтығысу диаметрі d=4,56·10-8 см. Стериялық фактор p=1, Т=556 К. Реакцияның жылдамдық константасы неге тең?

***Шешуі:*** Жылдамдық константаны мына теңдеу бойынша табамыз:



ZO = d2·(4πRT/Μ)1/2 = (4,56·10-8)·(4·3,14·8,314·107·556/127,9)1/2 = 1,40·10-10 см3/молек·сек;

Сонда

k =1,40·10-10·4,87·10-1 8= 6,82·10-28 см3/молек·сек.

Немесе Авогадро санына көбейтіп оны мыңға бөлсек:

k` = k·NA/1000=6,82·10-28·6,023·1023/1000 = 4,11·10-7 л/моль·сек.

***3-мысал****.* Пиридин мен иодты метилдің реакциясы бимолекулалы және қайтымсыз реакция:

C5H5N + CH3J → (C5H5NCH3)+ + J-

Реакцияның әр түрлі температурадағы жылдамдық константасы белгілі:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | 293  | 303 | 313 | 323 |
| k⋅102, л/моль·мин | 0,713 | 1,50 | 3,50 | 3,98 |

Реакцияның активтену энергиясын және стериялық факторын анықтайық. Пиридин мен иодты метилдің тығыздықтары:

ρп = 0,98; ρй,м = 2,28 г/см3

***Шешуі:*** Активтену энергиясын графикалық әдіспен анықтаймыз. Ол үшін тәжірибеден табылған Т мен к мәндері бойынша график тұрғызамыз. Алынған түзудің абсцисса осімен жасайтын бұрышының тангенсі арқылы Е-ні табамыз.

Түзудің теңдеуін мына түрде жазамыз:





20 – сурет. lg k = f (1/T) тәуелділігі

E=2,303⋅R⋅tgα=2,303⋅8,314⋅1,43⋅2000=54756 Дж.

Бұл теңдеуге графиктегі кез келген нүктенің координаттарының мәндерін қойып (pZ) –көбейтіндісін табамыз. Мысалы, lgk=2,18 деп алсақ, оған 1/T-нің 3,3 ·10-3 мәні сәйкес келеді. Бұларды жоғарыдағы теңдеуге қойсақ:

lg(pZ) = 2,18+ 2,86 · 3,3 = 11,62;

pZ = 4,17·1011 мин·моль-1л = 4,17·1011·103/60·6,02·1023 = 1,15·10-11 сек-1 ·молек·л.

Бұдан стериалдық факторды тапсақ

P=1,15·10-1/ZO

Енді мына теңдеу бойынша (1-мысалды қара):

ZO= d21,2· {8πκΤ/ М\*}1/2 ; М\* = М1·М2 / М1+М2 = 79·142/79+142 = 50,76.

Эффективті диаметрді мына теңдеу бойынша табамыз:



d21,2 = 1,6652·10-16[(79/0,98)1/3+(1,42/2,28)1/3]2 = 3,03·10-15 см2.

Берілген температуралардың орташа мәні: T=308 К. Сонда

ZO = 3,03·10-15·(8·3,14·8,314·107·308 / 50,76) = 3,41·10-10 сек-1·молек·л;

ρ=1,15·10-11/3,41·10-10=3,37·10-2.

***4-мысал.*** Мономолекулалы реакцияда А газы С және Д газдарына айналады. Реакция инертті В газының қатысында жүреді. Линдеман теориясын қолданып, А және В газдарының концентрациялары мен элементар сатылардың жылдамдық константалары бойынша реакция жылдамдығының теңдеуін табыңыздар.

***Шешуі:*** Линдеман теориясы бойынша реакция мына сатылармен жүреді:



Активтелген молекуланың концентрациясын стационарлық концентрация әдісі бойынша табамыз:

 = k1[A]2 - k2[A\*][A] + k3[A][B] - k4[A\*][B] - k5[A\*] = 0;

бұдан

[A\*] = k1[A]2 + k3[A][B] / k2[A] + k4[B] + k5

Енді мына теңдеу бойынша:

V = -d[A]/dτ = k5[A\*] = k1[A]2 + k3[A][B]·k5/k2[A] + k4[B]+k5

***5-мысал***. Ацетонның ыдырау реакциясы мономолекулалы реакция:

CH3COCH3 = C2H4 + CO + H2

Активті соқтығысу теориясын қолданып реакцияның жылдамдық константасын табыңыз.

T=800К, P=750 мм.с.б. d=5·10-8см және Eтәж=240 кДж/моль.

***Шешуі:*** Линдеман теориясы бойынша мономолекулалы реакциялардың максимал жылдамдығы ешқашан оның активтену сатысының жылдамдығынан артық болмайды. Ал активтену сатысы биомолекулалы процесс, сондықтан теңдеулерден табамыз:

ωмакс.=2d2n2(πRT/M)1/2 е-Е/RT

Ал химиялық кинетиканың негізгі постулаты бойынша ωмакс.=k⋅n

Осы екі теңдеуден:

k = 2d2n(πRT/M)1/2 е-Е/RT; {n}=молек/см3

n = pV/RTNA=750·10-3·6,023·1023/8,2·10-2·800·760 = 9,061·1018;

E = Eтәж – 1/2RT=240000-1/2·8,314·300 = 236,7 Дж

k=2·(5·10-8)2+9,061·1018(3,14·8,314·107·800/58)1/2·e236700/8,314·800= 53,05·102·600·104·3,91·10-16 = 1,06·10-6 сек-1.

***6-мысал*.** Si(CH3)4-тің газ ортада ыдырау реакциясының жылдамдық константасы екі температурада анықталды:

 t1=7170С k1=6,72·10-3 сек -1,

 t2=6590С k2=5,27·10-4 сек-1

Реакцияның активтену энергиясын, ∆H және активтену энтропиясын ∆S\* табыңыздар.

***Шешуі****:* Аррениустың теңдеуі бойынша

 бұдан

кДж/моль.

Ал ∆H\*=EТӘЖ-nRT, есептің шартында n=1, сонда

∆H\*=(336,86-8,314·10-3·961)=328,87 кДж/моль.

Активті комплекс теориясының термодинамикалық теңдеуі бойынша :

 (есептің шартында ),

осыдан



∆S=3,814·ln72,40=35,61 Дж/моль·К.

***7-мысал.*** Бутадиеннің CH2=CH-CH=CH2 екі молекуласы 600 К-та димерленіп 3-винил-циклогексанға айналады. Реакция активті аралық комплекс түзілу арқылы жүреді. Активтелу энергиясының тәжірибелік мәні 99,119 кДж/моль,  = -71,128Дж/моль·К. Реакцияның жылдамдық константасын анықтаңыздар.

***Шешуі:*** Жылдамдық константасын мына теңдеу бойынша жазайық:

, теңдеуге мәндерді қойсақ



***9-мысал.*** Бірінші ретті реакцияның 130 0С-та активтену энергиясы EТӘЖ=108,26 кДж/моль, активтену энтальпиясы ∆H\*=104,92 кДж/моль, жылдамдық константасы 9,12·10-4 сек-1. Реакцияның активтену энтропиясын және экспонента көбейткішінің мәнін табыңыздар.

***Шешуі:***  теңдеу бойынша







Активті комплекс теориясынан шығатын экспонента көбейткішінің теңдеуі:



Есептің шарты бойынша n=1, сонда

.

Литература

1. Мельников М.Я. (под редакцией) Практическая химическая кинетика. М: МГУ им. М.В.Ломоносова. 2016.-с.584.

**Занятие 14**

**Цель:** Ознакомиться с теориями и методологией изучения кинетики электрохимических реакций

ЭЛЕКТРОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Если через электрохимическую систему пропустить электрический ток, то система из равновесного состояния переходит в неравновесное состояние и значение электродного потенциала принимает другое значение, чем Ерав. Это явление, а также разность Еi-Ep=η- называют поляризацией, причем, величина анодного электрода становится более положительной, чем равновесный и анодную поляризацию обозначает со знаком +η;

Значение потенциала катода смещается в более отрицательную область потенциалов и катодная поляризация обозначается -η. Поляризация очень сильно зависит от плотности тока и чем выше i, тем выше η.

 Любой электродный процесс состоит из нескольких стадии:

1.Транспорт потенциалопределяющих частиц к поверхности электрода или продуктов реакции в объем раствора.

2. Собственно электрохимическая реакция разряда или ионизации.

3. Фазовые превращения (появление новой твердой или газовой фазы и т.д.)

4. Предшествующие или последующие химические реакции основному электродному процессу.

 Каждая из этих стадии может быть лимитирующей и в целом поляризацию связывают с тормозящим эффектом самой медленной стадии. В зависимости от этих стадий различают четыри вида поляризации:

1. Диффузионная поляризация, если лимитирующей стадией является транспорт частиц и обозначают ηд.
2. Электрохимическая поляризация, если лимитирующая стадия сама электрохимическая реакция. ηэ.
3. Фазовая поляризация, если медленная стадия образование новой фазы, ηф.
4. Реакционная поляризация, если медленной стадией являются какие–то побочные процессы, ηр.

В целом поляризацию электродного процесса представляют как :

η = ηд+ ηэ+ ηф+ ηр

В каждом конкретном случае может быть преобладание одной из них, которое и отвечает в целом за поляризацию всего процесса.

 Поляризация играет большую роль в электродных процессах и во многом определяет электрохимические характеристики реальных процессов.

 В некоторых случаях под влиянием различных факторов может увеличиваться скорость лимитирующий стадии, что приводит к понижению потенциала электрода и это явление называют деполяризацией (это м.б. Т, Р и т.д.)

**Диффузионное перенапряжение**

Диффузионная поляризация наблюдается, когда скорость электрохимической реакции большая и она контролируется доставкой потенциалопределяющих частиц, то есть лиммитирующей стадией является транспорт частиц к поверхности электрода. Транспорт осуществляется за счет диффузии (υ0), миграции υм (под действием электрического поля) и конвекции (υк)(за счет потока жидкости). В современной теории диффузионной поляризации, предложенной Нернстом и дополненной Бруннером учитываются только υд и υм.

 Конвекцию учитывают, применяя к вращающемуся дисковому электроду. Рассмотрим теорию Нернста и Бруннера на примере следующей системы.

М/Мn+ ,C/M (1) уравнение Нернста для равновесных процессов, протекающих на электродах :

на катоде : Мn++ne→M

на аноде: М → Мn++ne, запишется Ер=Е0+RT/nF·lnC.

 На катоде концентрация Мn+ со временем уменьшается , т.к. ионы металла выступает в электрохимическую реакцию, а на аноде концентрация Мn+ -увеличивается. При этом скорость электрохимической реакции зависит от скорости доставки потенциалопределяющих частиц. Скорость катодного процесса пусть будет υк. Транспорт потенциалопределяющих частиц к катоду осуществляется за счет скорости υм, она постоянна при данной плотности тока и υд, которая в начале будет незначительна, а со временем будет расти, т.к. концентрация Мn+ у электрода будет меньше, чем в объеме. Когда наступит стационарное состояние, то скорость транспорта частиц к электроду будет равна скорости их разряда, по при этом концентрация Мn+ у катода будет меньше, а у анода больше, чем в объеме раствора и системе (І) перейдет в систему (ІІ):

 М/ СА ¦ Мn+, С ¦ Ск/М и для катодного процесса уравнение Нернста запишется:

Еi=Е0+RT/nF·lnCk.

Разность потенциалов под током и равновесного соответствует диффузионной поляризации:

η= Еi- Еp= RT/nF·ln(Ck/C)

Все концентрационные изменения протекают вблизи электродов в диффузионной части двойного электрического слоя.

При стационарных условиях: υк= υд+ υм (3)

Скорость катодного процесса выразим из основного кинетического уравнения i=nFυk; υk=i/nF;

Cкорость миграции составляет часть скорости катодного процесса, т.е.

 υм=t+ּυk=t+ ּi/nF;

Cкорость диффузии определим из І уравнения Фика

 υд=Дּdc/dх , где Д- коэффициент диффузии, х- координата, вдоль которой изменяется концентрация С. Но dc/dх =(C-Ck)/ δ, где δ-толщина диффузионного слоя. υд=Дּ(C-Ck)/ δ

Подставим все значение в уравнение (3) и найдем Ск

  ; Ck=C- 

Теперь подставим значение Ск в уравнение Нернста:

Ei=E0+  , а так как ηд=Ei-Ep,

 ηд=- это уравнение катодной поляризации и из нее видно, что ηд меньше чем равновесный и смещен в более отрицательную область потенциалов (-).

 Для анодной поляризации:

 Eа=E0+ , а поляризация запишется как:

 ηaд=. Это уравнение анодной поляризации и ее значение смещено в положительную область потенциалов, чем равновесный и имеет знак (+) .

 Анализ этих уравнений показывает, что в целом диффузионное перенапряжение растет с увеличением i и с уменьшением концентрации ионов в растворе.

**Теоретические основы электрохимического перенапряж**ения

Если лимитирующей стадией является сама химическая реакция – такое перенапряжение электрохимическое. Теории электрохимической поляризации были созданы в 30-40 годах. Авторы М.Фольмер, Т.Эрдей- Груз, Л.Н.Фрумкин. Познакомимся с теорией Фольмере – Эрдей-Груза. Она соответствует концентрированным растворам электролитов, когда отсутствует адсорбция. При ее создании была использована зависимость скорости химической реакции от энергия активации.

Пусть на катоде идет реакция:

Ox+ne↔Red

Ей не предшествует и сопутствует другие реакции. Тогда согласно кинетики сложных реакций:

;

;

,

где: Е1 и Е2 – энергия активации,

А1, А2 – предэкспоненциальная множитель.

Но в электрохимии скорость это плотность тока и

, то

 (а)

Согласно представлениям Фольмера и Эрдей – Груза энергия активации состоит из двух составляющих:  и - энергия активации, когда S=0, т.е. потенциал не имеет заряд.

 и - энергия активации, когда потенциал заряжен до величины S, т.е. Еа связана с электрическим полям, создаваемым электродным потенциалам.

Т.к. электрохимическая реакция идет не катоде, то естественно скорость прямой реакции увеличивается, а скорость обратной реакции уменьшается, т.е. энергия активации прямой уменьшается на величину  , а энергия активации обратной реакции увеличивается на эту величину  и тогда:  и  (І) .

Ускорению прямой реакции способствует некоторая часть  общей энергии электрического поля , а замедлению обратной - .  - коэффициент переноса, 0<α<1 и тогда (І) перепишем:

 (ІІ)
Поскольку величнина катодного потенциала имеет отрицательный знак, то (ІІ) перепишем:



Подставим эти значения в уравнение (а):

.

При постоянной Т, Р,  и , а также  и  и равны , то:

 (б)

В состоянии равновесия: , т.е.

, то

 .

Подставим  и  в уравнение (б):

 (в)

Так как разность потенциала над током и равновесным равно перенапряжению, то (в) перепишем:

, где  - перенапряжение.

Если через электрохимическую систему проходит значительный ток и система существенно отклонена от равновесного, то , поэтому  можно пренебречь и тогда:

, а .

Преобразуем это уравнение: , тогда  будет:

пусть: 

то,  - уравнение Тафеля, которое было эмпирически получено Тафелем и доказано математически нами. Анализ этого уравнения проходили в общем курсе. Это уравнение носит общий характер, но в каждом конкретном случае оно учитывает все реальные характеристики электрохимических систем.

Литература

1. Оспанова А.К., Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И. Теории и проблемы физической химии. Алматы. Изд-во КазНУ им. Аль-Фараби. 2021. С.191

2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

3.Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2016. – 672 с..25 экз.