

Термодинамические характеристики и квантовая химия

Энтальпия реакции

$$H \approx E_{elec} + E_{vib}^0 + E_{vib}(T) + E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + RT,$$

где E_{elec} - электронная энергия.

Для реакций в газовой фазе используем формулы для идеальных газов:

$$E_{rot} = \frac{3}{2} NkT \quad (NkT - \text{для линейных молекул, где } N - \text{постоянная Авогадро})$$

$$E_{trans} = \frac{3}{2} NkT$$

Энергии колебаний являются функцией $(3N-6)$ колебательных частот молекул:

Энергия нулевых колебаний :

$$E_{vib}^0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i$$

Колебательный вклад в энтальпию (зависит от T)

$$E_{vib}(T) = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)}$$

Знак изменения свободной энергии Гиббса G определяет направление химической реакции. G связана с энтальпией:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Энтропия определяется по формулам

$$S = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} + S_{elec} - nR[\ln(nN_0) - 1], \text{ где } n - \text{число молей молекул, } M - \text{масса молекулы.}$$

$$S_{trans} = nR \left\{ \frac{2}{3} + \ln \left[\left(\frac{2MkT\pi}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{nRT}{P} \right) \right] \right\}$$

$$S_{rot}^{non-linear} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\frac{(\pi g^a g^b g^c)^{\frac{1}{2}}}{S} \right] \right\}, \text{ где } g^a = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a kT} \text{ и } I_a - \text{одна из главных компонент}$$

тензора момента инерции молекул

$$S_{vib} = nR \sum_i \left[u_i (e^{u_i} - 1)^{-1} + \ln(1 - e^{-u_i}) \right] \quad S_{elec} = nR \ln \omega_{elec}, \text{ где } u_i = \frac{h\nu_i}{kT}$$

$$S_{elec} = nR \ln \omega_{elec}, \text{ где } \omega_{elec} - \text{вырожденность электронного состояния}$$