

STATISZTIKUS MECHANIKA

A kvantummechanika szinte minden területén alapvető fontosságú szerephez jutnak a *hullámfüggvények* (mint azt korábban láttuk, minden érdekes fizikai-kémiai mennyiség számítható a hullámfüggvényekből megfelelő operátorok és megfelelő algoritmusok segítségével).

Hasonlóan központi szerepet tölt be a statisztikus mechanika területén az *állapotösszeg* (*partition function*, partíciós függvény). Az állapotösszeg teszi lehetővé az összes makroszkópikus mennyiség számítását a statisztikus mechanikában.

Az állapotösszeget egyetlen molekulára általában q -val, N molekulára pedig Q -val jelöljük. Egyetlen molekula állapotösszege definiálható, mint az összes lehetséges kvantummechanikai állapothoz tartozó exponenciális tagok összege:

$$q = \sum_i^{\text{összes állapot}} \exp(-\varepsilon_i / k_B T),$$

ahol T a hőmérséklet (K-ben), és k_B az ún. Boltzmann-állandó (értéke $1.380\,6504(24) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

N molekulára az állapotösszeg:

$$Q = q^N \text{ (különböző részecskék)}$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \text{ (azonos részecskék)}$$

Az állapotösszeg alternatív felírását jelenti, ha az állapotok helyett az összes különböző energiaszintet alkalmazzuk, ekkor természetesen egy g_i ún. degenerációs tényező is megjelenik a kifejezésünkben:

$$q = \sum_i^{\text{összes szint}} g_i \exp(-\varepsilon_i / k_B T)$$

Az állapotösszeg ismeretében felírhatók a termodinamikai függvények. Például az U belső energia és az F ún. (Helmholtz-féle) szabadenergia az alábbiak szerint számíthatók:

$$U = k_{\text{B}} T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{\text{V}}$$

$$F = -k_{\text{B}} T \ln Q.$$

A makroszkópiusan megfigyelhető mennyiségek, mint a P nyomás, vagy az állandó térfogat mellett vett hőkapacitás, C_V , a termodinamikai függvények deriváltjaiként számíthatók:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k_{\text{B}} T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2k_{\text{B}} T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k_{\text{B}} T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V$$

További termodinamikai függvények, úgymint a H entalpia, az S entropia és a G (Gibbs-féle) szabadentalpia, szintén kifejezhetők az állapotösszeg segítségével:

$$H = U + PV = k_{\text{B}} T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k_{\text{B}} T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

$$S = \frac{U - F}{T} = k_{\text{B}} T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + k_{\text{B}} \ln Q$$

$$G = H - TS = k_{\text{B}} T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - k_{\text{B}} T \ln Q$$

A q illetve Q állapotösszegek számításához az összes lehetséges kvantumállapot ismerete szükséges. Általában feltételezzük, hogy a molekula energiája közelíthető, mint a haladó (transzlációs), forgási (rotációs), rezgési (vibrációs) és elektronállapotokat jelentő tagok összege. Néhány kivételtől eltekintve ez meglehetősen jó közelítés. [Például lineáris, nagy-amplitúdójú mozgásokat végző molekulákra a forgási és rezgési szabadsági fokok elkülönítése problematikus. Ha két adiabatikus energiefelület kerül közel egymáshoz (elkerült kereszteződés), úgy a rezgési és elektronmozgási koordináták elkülönítése válik nehézkessé.]

Mint azt például az NMR spektroszkópia tárgyalása kapcsán megismertük, a magspinekhez is kapcsolódnak energiaállapotok. Külső mágneses tér hiányában ezek degeneráltak, s ennek megfelelően egy konstans taggal járulnak hozzá az állapotösszeghez. Minthogy a magspinek nem változnak kémiai reakciók során, ezt a hozzájárulást a továbbiakban elhanyagoljuk.

Az a feltételezés, hogy az energia összeg alakban írható fel, azt jelenti, hogy az állapotösszeg szorzat alakú lesz. Minthogy az entalpia és entrópia hozzájárulások q logaritmusához kapcsolódnak, így a megfelelő szorzat entalpia és entrópia hozzájárulások összegévé változik:

$$\varepsilon_{\text{teljes}} = \varepsilon_{\text{trans}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{elec}}$$

$$q_{\text{teljes}} = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elec}}$$

$$H_{\text{teljes}} = H_{\text{trans}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{elec}}$$

$$S_{\text{teljes}} = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{elec}}$$

Bár minden állapotösszeg esetén a megengedett kvantumállapotokra vonatkozó összegzés a végtelenig tart, az állapotösszeg véges marad.

q_{trans}

A translációs energiára megengedett kvantumállapotok meghatározásához a molekulát egy „dobozba” helyezük el, a potenciál zérus a dobozon belül, s végtelen azon kívül. A doboz alkalmazásának egyetlen célja, hogy a translációs hullámfüggvényt normalizálni tudjuk, a doboz mérete nem érdekes.

A dobozba zárt részecske kvantummechanikai megoldását ismerjük

[energiaértékek: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$, hullámfüggvények: $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$, $n = 1, 2,$

...], a hullámfüggvények az ún. állóhullámok, az energiaszintek pedig egymáshoz közeli. Ezért az összegzést helyettesíthetjük integrálással. Ekkor a haladó mozgásra vonatkozó állapotösszeg hozzájárulás:

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

Ebben a kifejezésben az egyetlen molekuláris paraméter a molekula teljes tömege, M . A V térfogat a részecskeszámától függ. Moláris mennyiségekkel szokás dolgozni, ebben az esetben V az (ideális) gáz egy móljának térfogata.

q_{rot}

A legalacsonyabb rendű közelítés szerint a molekula forgása olyan geometria mellett történik, mely nem függ a J forgási kvantumszámtól (merev rotátor közelítés). A közelítés következő szintje esetén a geometria változhat a forgási energia függvényében, ez egy „centrifugális” torzulásként fogható fel. A centrifugális korrekciók nagyságrendje néhány %. A kétatomos merev rotátor energiaképlete:

$$\varepsilon_{\text{rot}} = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

ahol I a molekula tehetetlenségi nyomatéka (kétatomos molekulákra $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$, ahol r_1 és r_2 a tömegközépponttól vett távolság).

A legkönnyebb kétatomos molekulák kivételével a tehetetlenségi nyomatékok oly nagyok, hogy a forgási szintek szeparációja $k_B T$ -nél sokkal kisebb, ismételten áttérhetünk az összegzés helyett integrálásra, az eredmény

$$q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2 \sigma},$$

a σ szimmetria index (homo/hetero)nukleáris kétatomos molekulára (2/1).

Többatomos molekulákra a tehetetlenségi nyomaték egy 3×3 -as szimmetrikus mátrix, I_1 , I_2 és I_3 fő tehetetlenségi nyomatékokkal. Ekkor a klasszikus mechanikából származó képlet

$$q_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3}.$$

A σ szimmetria index értéke a molekula pontcsoport forgási alcsoportjától függ (H_2O -ra 2, NH_3 -ra 3, C_6H_6 -ra 12, stb.). A q_{rot} számításához szükséges információ: molekulaszervezet (atomi tömegek és koordináták).

q_{vib}

A legalacsonyabb rendű közelítés a harmonikus oszcillátor közelítés. Normál hőmérsékleten az anharmonikus effektus figyelembe vétele néhány %-nyi változást eredményez csupán.

A harmonikus oszcillátor közelítés (k az ún. (kvadrátikus) erőállandó),

$$E(\Delta R) \approx \frac{1}{2} \frac{d^2 E}{dR^2} \Delta R^2 = \frac{1}{2} k \Delta R^2,$$

esetén az energiaképlet

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu,$$

az n rezgési kvantumszám 0-tól a végtelenig fut, a ν rezgési frekvencia két-atomos molekulákra pedig a k erőállandótól és a $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ redukált tömegetől függ.

A haladó és forgó mozgástól eltérően rezgő mozgás esetén az energiaszintek közötti különbség $k_B T$ -hez képest nem kicsi, 300 K körül azzal azonos nagyságrendű. Azaz az összegzés jelen esetben nem helyettesíthető integrálással. Az energiaszintek ekvidisztans elhelyezkedése miatt ugyanakkor a végtelen összeget zárt alakban írhatjuk:

$$q_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h \nu}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{h \nu}{2 k_B T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n h \nu}{2 k_B T}\right)$$

$$q_{\text{vib}} = \exp\left(-\frac{h \nu}{2 k_B T}\right) \left(1 + \exp\left(-\frac{h \nu}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{2 h \nu}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{3 h \nu}{k_B T}\right) + \dots \right)$$

$$q_{\text{vib}} = \exp\left(-\frac{h \nu}{2 k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{h \nu}{k_B T}\right) \right)$$

A végtelen összegben minden tag az előző tagnál egy konstans faktoriall kisebb, így a mértani sor összegképlete alapján elvégezhető az összegzés. Azaz a q_{vib} számításához szükséges információ kétatomos molekulára: erőállandó és atomi tömegek.

Többatomos (N) molekulára a k erőállandó helyét átveszi a szimmetrikus $3N \times 3N$ erőállandó mátrix, mely az energiának koordináták szerinti második deriváltjait tartalmazza. A rezgési normálkoordináták alkalmazása esetén az erőállandó mátrix diagonális alakú, ekkor a rezgési Schrödinger-egyenlet megoldása szétesik $3N$ egy-dimenziós egyenletre. Ebből a rezgési mozgást nem-lineáris(lineáris) molekulára $3N - 6(5)$ egyenlet írja le, három pedig a translációt illetve a rotációt. Ha a PES-en választott stacionárius pont minimum, akkor az erőállandó mátrix minden sajátértéke pozitív.

Mint ahogy többatomos molekulára a teljes rezgési energia felírható mint az egyedi rezgési energiák összege, és az állapotösszeg az egyedi állapotösszegek következő szorzata lesz:

$$q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6(7)} \frac{\exp\left(-\frac{h\nu_i}{2k_{\text{B}}T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_{\text{B}}T}\right)}$$

Tehát a rezgési állapotösszeg számításához csak a rezgési frekvenciák kellene, melyek meghatározhatók az erőállandó mátrix és az atomi tömegek ismeretében.

q_{elec}

Az elektronikus állapotösszeg a kvantum elektronállapotok szerinti összegzést foglal magában. Ezek az elektronállapotok az elektronmozgásra vonatkozó Schrödinger-egyenlet megoldásából adódnak. Az alap és a gerjesztett elektronállapotok közötti energiakülönbség többnyire sokkal nagyobb, mint $k_{\text{B}}T$, azaz ebben az összegzésben többnyire csak az első tagnak van szerepe.

Ha az energia zérus értékét a reaktánsok teljes energiájának megfelelően definiáljuk, úgy az elektronikus állapotösszeg a reaktánsokra és az átmeneti állapotra (TS):

$$q_{\text{elec}}^{\text{reaktans}} = g$$

$$q_{\text{elec}}^{\text{TS}} = g \exp\left(-\frac{\Delta E^{\ddagger}}{k_{\text{B}}T}\right)$$

A ΔE^{\ddagger} tag a reaktánsok és az átmeneti állapot közötti elektronenergia különbség, és g a hullámfüggvény elektronmozgásra vonatkozó degenerációja. A degeneráció lehet a spin részben ($g = \{1, 2, 3\}$ {szingulett, dublett, triplett} állapotokra) vagy a térbeli részben (ekkor pl. $g = 1$ az egy-dimenziós irreducibilis reprezentációkkal (A, B és Σ) jellemezhető állapotokra. A molekulák döntő többsége nem-degenerált alapállapotú hullámfüggvénnyel rendelkezik, így ezekre $g = 1$.

Entalpia és entrópia korrekciók

Ha adott az állapotösszeg, az entalpia és entrópia tagok kiszámíthatók a korábban megismert derivált kifejezések segítségével. Egy mól nem-lineáris molekulára (R az ún. gázállandó) a következő kifejezések adódnak:

$$H_{\text{trans}} = \frac{5}{2} RT$$

$$S_{\text{trans}} = \frac{5}{2} RT + R \ln \left(\frac{V}{N_A} \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right)$$

$$H_{\text{rot}} = \frac{3}{2} RT$$

$$S_{\text{rot}} = \frac{1}{2} R \left[3 + \ln \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3} \right) \right]$$

$$H_{\text{vib}} = R \sum_{i=1}^{3N-6(7)} \left(\frac{h\nu_i}{2k_B} + \frac{h\nu_i}{k_B} \frac{1}{\exp(h\nu_i/k_B T) - 1} \right)$$

$$S_{\text{vib}} = R \sum_{i=1}^{3N-6(7)} \left(\frac{h\nu_i}{2k_B T} \frac{1}{\exp(h\nu_i/k_B T) - 1} - \ln(1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)) \right)$$

$$H_{\text{elec}}^{\text{reaktáns}} = 0$$

$$H_{\text{elec}}^{\text{TS}} = \Delta E^\ddagger$$

$$S_{\text{elec}}^{\text{reaktáns}} = S_{\text{elec}}^{\text{TS}} = R \ln(g)$$

Lineáris molekulák esetén a forgási tagok kissé különbözőek,

$$H_{\text{rot}}(\text{lineáris}) = RT$$

$$S_{\text{rot}}(\text{lineáris}) = R \left[1 + \ln \left(\frac{8\pi^2 I k_{\text{B}} T}{\sigma h^2} \right) \right]$$

valamint a rezgési tag egyel több hozzájárulást tartalmaz.

A rezgési entalpia két tagot tartalmaz. Az első $h\nu/2$ hozzájárulások összege, ez a zéruspont energia, mely független a hőmérséklettől. A második tag már függ a hőmérséklettől, és azon molekuláktól jövő hozzájárulás, melyek nem a rezgési alapállapotban vannak. Ez a hozzájárulás zérushoz tart, amennyiben a hőmérséklet ahhoz tart, hiszen ekkor a molekulák mind az alapállapotukba kerülnek. A rezgési hozzájárulásnál az összegzés $3N - 6$ -ig tart a reaktánsokra és $3N - 7$ -ig a TS-re (ebben az esetben az egyik normálrezgés a reakciókoordinátává transzformálódik).

Ahhoz, hogy kiszámíthassuk a $\Delta G^\ddagger = G_{\text{TS}} - G_{\text{reaktáns}}$ mennyiséget, szükségünk van ΔH^\ddagger -ra és ΔS^\ddagger -re. $\Delta H_{\text{elec}}^\ddagger$ egyszerűen az átmeneti állapot és a reaktánsok teljes energiája közötti különbség. Egyes komplikált és ritka reakciók kivételével, melyek több különböző degenerációjú elektronállapoton keresztül zajlanak le (pl. szingulett molekulák reakciója triplett TS-en keresztül), $\Delta S_{\text{elec}}^\ddagger$ mindig zérus.

Unimolekuláris reakciók

Unimolekuláris reakciókra $\Delta H_{\text{trans}}^{\neq}$, $\Delta H_{\text{rot}}^{\neq}$, és $\Delta S_{\text{trans}}^{\neq}$ is zérus, míg $\Delta S_{\text{rot}}^{\neq}$ a geometria megváltozása miatt (kissé más tehetelenségi nyomatéka PES két pontjában) zérustól kissé eltérő értékű lehet. A rezgési hozzájárulás, $\Delta H_{\text{vib}}^{\neq}$, többnyire kissé (néhány kcal mol⁻¹-gyel) negatív, minthogy az átmeneti állapotban eggyel kevesebb rezgés van. Az átmeneti állapot általában kissé rendezettebb, mint a reaktáns, ami kissé negatív $\Delta S_{\text{vib}}^{\neq}$ -t eredményez.

Bimolekuláris reakciók

Bimolekuláris reakciókra (két molekula reagál egymással) $\Delta H_{\text{trans}}^{\neq}$ és $\Delta H_{\text{rot}}^{\neq}$ konstans $-4RT$ hozzájárulást adnak. A translációs és rotációs entrópia változások jelentős negatív értékek, $(-30) - (-50)$ e.u., minthogy hat translációs és hat rotációs módus jellemző a reaktánsokra, míg mindössze három az átmeneti állapotra. A hat “hiányzó” állapotból egy a reakciókoordinátára használódik el, míg öt az átmeneti állapot új rezgéseire. Ezek a rezgések $\Delta H_{\text{vib}}^{\neq}$ -t általában néhány kcal mol⁻¹-al, valamint $\Delta S_{\text{vib}}^{\neq}$ -t 5-10 e.u.-val teszik pozitívvá. Bimolekuláris reakciókra az entrópia változás a szabadenergia gátat mintegy 10-15 kcal mol⁻¹-al növeli a “direktben” számított teljes energiához képest.

Hasonló módon, ahhoz hogy $\Delta G_0 = G_{\text{termék}} - G_{\text{reaktáns}}$ -t számítani tudjunk, szükségünk van ΔH_0 és ΔS_0 értékeire. A fentebb említett, a translációs és rotációs hozzájárulásokra vonatkozó általánosítások teljesülnek ΔH_0 -ra és ΔS_0 -ra is. Az unimolekuláris reakciókra mondottak teljesülnek mindazon reakciókra, melyek bal illetve jobb oldalán azonos számú molekula áll. A rezgési hozzájárulás ΔH_0 és ΔS_0 értékeihez kicsi a molekulák számát megőrző reakciók esetén, minthogy ekkor a rezgési módusok száma a reaktáns illetve a termék oldalon azonos.

Addíciós reakciókra a rezgési módusok száma hattal emelkedik, és a ΔH_0 és ΔS_0 értékeihez való hozzájárulások ismételtén kissé pozitívak, nagyjából néhány kcal mol^{-1} , illetve 5-10 e.u.

Összefoglalva, reakciósebességi és egyensúlyi állandók számításához meg kell határoznunk ΔG^\ddagger és ΔG_0 értékét. Ez megtehető, amennyiben a reaktánsokra, az átmeneti állapotra és a termékekre ismerjük a geometriai, energia és erőállandó adatokat. A translációs és forgási hozzájárulások számítása triviális, míg a rezgési hozzájárulás megköveteli a teljes erőállandó mátrix ismeretét. Ennek számítása sem nevezhető ma már komolyabb feladatnak.

Az eddig elmondottak jelentő számú egyszerűsítő feltételezést tartalmaztak. Nagy-amplitúdójú mozgást (pl. belső forgás, mely esetében a szabad forgás feltevésével élhetünk, ekkor a hozzájárulás RT az entalpiához és $R/2$ az entrópiához) végző rendszerek állapotösszegének számítása bonyolalmakat okozhat. Megjegyzendő, hogy elvileg a direkt összegzés is felmerülhet, amennyiben a kvantummechanikai magmozgás számítást egzaktul meg tudjuk oldani.

TERMOKÉMIA

Molekulák, gyökök és ionok termokémiai tulajdonságainak ismerete a kémia több ágában is alapvető fontosságú, ezek közül kiemelendő az atmoszféra kutatás és az égési folyamatok modellezése. Gyakran a termokémiai adatokon alapuló kinetikai becslések biztosítják az egyetlen valós lehetőséget a gyökökre és rövid élettartamú köztitermékekre vonatkozó sebességi együtthatók és a termékekre vonatkozó eloszlási arányok elméleti meghatározására.

A stabil molekulákra vonatkozó termodinamikai mennyiségek többnyire rendelkezésünkre állnak, s nagy adatbázisokból is elérhetők (pl. <http://www.codata.org/codata/databases/key1.html>, <http://webbook.nist.gov>). Stabil molekulák képződési entalpiái többnyire kalorimetrikus meghatározásokból ismertek, míg a hőkapacitások és entrópiák spektroszkópiai mérésekből származtathatók. Gyökök és köztitermékek esetén ezek a mérések nem vagy csak nagyon nehezen kivitelezhetők. Ezért meghatározásukra mindinkább a modern kvantumkémia eszköztárát alkalmazzák.

A kémiában rendkívül fontos képződési entalpia egy olyan hipotetikus reakció entalpiája, melyben a kérdéses speciesz standard állapotban, standard nyomáson lévő elemeinek reakciója során képződik.

A három fő termodinamikai mennyiség: G , a (Gibbs-féle) szabadentalpia, H , az entalpia, és S , az entrópia. Közöttük a kapcsolat:

$$G = H - TS .$$

A termokémia számára általában fontosabbak a termodinamikai mennyiségek különbségei, mint azok abszolút értékei (ld. még a relatív energiákról mondottakat). A reakciókra vonatkozó alapvető összefüggés:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ .$$

Reakciókban a moláris entalpia változás ($\Delta_r H^\circ$) a moláris belső energia változáshoz ($\Delta_r U^\circ$) az alábbi egyenlettel kapcsolható:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta_r (pV) ,$$

ahol p , V illetve T a nyomás, a moláris térfogat illetve a hőmérséklet. Az ideális gáztörvény alkalmazásával az utolsó tag kifejezhető mint $RT\Delta n$, ahol Δn a reakcióban a mólszám változása. $T/K = 0$ mellett nyilvánvalóan

$$\Delta_r G_0^\circ = \Delta_r H_0^\circ = \Delta_r U_0^\circ .$$

A reakció szabadentalpiájának viszonya az egyensúlyi állandóhoz:

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_T^\circ .$$

A reakció entalpia változása kifejezhető a kindulási anyagok és a termékek képződési entalpiájának („képződéshő”) ismeretében:

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum \Delta_r H_T^\circ(\text{termékek}) - \sum \Delta_r H_T^\circ(\text{reaktánsok}) .$$

A reakció entalpia kiszámítható ezen egyenlet segítségével, vagy meghatározható az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggésének ismeretében a van't Hoff reláció segítségével.

A reakció entalpia a hőmérséklettel a következőképpen változik:

$$\Delta_r H_{T_2}^{\circ} = \Delta_r H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^{\circ}(T) dT .$$

Ebben a kifejezésben az utolsó tag az integrált hőkapacitás vagy entalpia inkrementum:

$$\int_0^T \Delta_r C_p^{\circ}(T) dT = \sum [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] \text{(termékek)} - \sum [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] \text{(reaktánsok)}$$

Ezek a mennyiségek vagy kísérletekből hozzáférhetőek, vagy a megismert standard statisztikus mechanikai kifejezések segítségével számíthatóak. A legegyszerűbb esetben a merev rotátor – harmonikus oszcillátor (RRHO) közelítés is alkalmazható. Az RRHO közelítés megfelelő alacsonyabb hőmérsékletekre, illetve nagy amplitúdójú mozgások (pl. belső forgás) hiánya esetén.

A reakció entrópia,

$$\Delta_r S_T^{\circ} = \sum S_T^{\circ}(\text{termékek}) - \sum S_T^{\circ}(\text{reaktánsok}),$$

vagy hőmérsékletfüggő egyensúlyi mérések segítségével határozható meg, vagy számítható standard statisztikus mechanikai kifejezésekkel, a szerkezeti paraméterek és a rezgési frekvenciák ismeretében.

A reakció entrópia hőmérsékletfüggése megadható, mint

$$\Delta_r S_{T_2}^{\circ} = \Delta_r S_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} (1/T) \Delta_r C_p^{\circ}(T) dT .$$

Disszociációs energiák

Az atomizációs energia egy olyan gázfázisú folyamat energia változása, amelyben egy alapállapotú speciesz szétesik az őt alkotó alapállapotú elemekre. Egy háromatomos ABC molekulára az atomizációs folyamat:



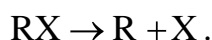
Az ideális gáz közelítés esetén az atomizációs entalpia ($\Delta_{\text{at}}H_T^\circ$) és az atomizációs energia ($\Delta_{\text{at}}U_T^\circ$) kapcsolata

$$\Delta_{\text{at}}H_T^\circ = \Delta_{\text{at}}U_T^\circ + RT\Delta n,$$

ahol Δn az atomizációs folyamat során a mólszám változása.

Az atomizációs energia hasonló jelentésű, de megkülönböztetendő a „kötési energiától”, melyet kvalitatív vagy kvantitatív értelemben gyakran alkalmaznak a fizikai szerves kémiában. Bár a kötési energiákat úgy definiálják, hogy az összes kötésre vonatkozó összegük megegyezzen az atomizációs energiával, az egyedi kötési energiák többnyire az ekvivalens kötésekre vonatkozó „átlagnak” felelnek meg, és nem aktuális termokémiai folyamatok (pl. szekvenciális kötés-hasítás) segítségével definiáljuk őket. Ennek megfelelően a kötésenergiák nem igazán hasznosak képződési entalpiák számításakor. Ettől eltérően kell kezelnünk a „kötésszociációs energiákat” ($\Delta_{\text{d}}U_T^\circ$) és „kötésszociációs entalpiákat” ($\Delta_{\text{d}}H_T^\circ$), melyekre pontos termokémiai definíciók vonatkoznak.

Az R–X kötés disszociációjára vonatkozó fragmentációs folyamat:



Nyilvánvaló módon a kötésszociációs entalpia és a kötésszociációs energia viszonya:

$$\Delta_{\text{d}}H_T^{\circ} = \Delta_{\text{d}}U_T^{\circ} + RT.$$

Amennyiben $T/K = 0$, $\Delta_{\text{d}}H_0^{\circ} = \Delta_{\text{d}}U_0^{\circ}$, és ezt a mennyiséget szokás az R–X kötésre vonatkozó $D_0(\text{R–X})$ kötésszociációs energiának nevezni. Ahogy megszoktuk, D_0 a zéruspont-energia (E_{zpe}) mértékéig különbözik D_e -től, az egyensúlyi értéktől,

$$D_0(\text{R} - \text{X}) = D_e(\text{R} - \text{X}) - E_{\text{zpe}}(\text{RX}) + E_{\text{zpe}}(\text{R}) + E_{\text{zpe}}(\text{X}).$$

Természetesen amennyiben X atom, úgy $E_{\text{zpe}}(\text{X}) = 0$.

Véges T hőmérséklet esetén preferált a kötésszociációs entalpia ($\Delta_{\text{d}}H_T^{\circ}$) használata, melyet többnyire $D_T(\text{R–X})$ -nek írunk, bár ebben az irodalom nem teljesen egységes.

Képződési entalpiák

Amennyiben a kötődisszociációs energia megmérhető, valamint a disszociációs folyamatban résztvevő többi specieszre a képződési entalpiák ismertek, az adott speciesz képződési entalpiája egyszerűen meghatározható. Az alapvető energetikai összefüggés az $R_1R_2 \rightarrow R_1 + R_2$ disszociációs folyamatra:

$$D_T(R_1 - R_2) = \Delta_f H_T^{\circ}(R_1) + \Delta_f H_T^{\circ}(R_2) - \Delta_f H_T^{\circ}(R_1R_2).$$

A szükséges képződési entalpiák táblázatokból vagy számításokból nyerhetők.

TABLE 1. Enthalpies of formation (kJ mol^{-1}) for selected free radicals at $T(\text{K}) = 298.15$

Radical	McMillen and Golden ¹⁰ (1982)	Gurvich <i>et al.</i> ^{3,4} (1991)	Berkowitz <i>et al.</i> ¹¹ (1994)	Tsang ¹² (1996)	NIST CCCBBB ¹³ (1999)	Kerr and Strocher ¹⁴ (2001–2002)	JPL ¹⁵ (2003)
$\cdot\text{CH}_3$	146.9 ± 0.6	146.3 ± 0.5	146.4 ± 0.4	147 ± 1	146.3 ± 0.5	146.4 ± 0.4	146.7 ± 0.3
$\text{CF}\equiv\text{C}\cdot$	565 ± 4	568.5 ± 5.0	565.3 ± 2.9		568.5 ± 5.0	566.1 ± 2.9	565.3 ± 2.9
$\text{CH}_2=\text{C}\cdot\text{H}$	294.6 ± 8.4	260 ± 10	299.6 ± 3.3	299 ± 5	299 ± 5	300.0 ± 3.4	299 ± 5
$\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{H}_2$	108.4 ± 4.2	107 ± 6	120.9 ± 1.7	119 ± 2	107 ± 6	120.9 ± 1.6	120.9 ± 1.7
$\text{CF}\equiv\text{CC}\cdot\text{H}_2$	340.6 ± 8.4			339 ± 4	339 ± 4	340.6 ± 8.4	
$\text{CH}_2=\text{CHC}\cdot\text{H}_2$	163.6 ± 6.3		170.7 ± 8.8	171 ± 3	171 ± 3	170.7 ± 8.8	166.1 ± 4.3
$(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{H}$	76.2 ± 4.2		90.0 ± 1.7	88 ± 2	76.2	86.6 ± 2.0	86.6 ± 2.0
$(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$	36.4 ± 4.2		51.5 ± 1.7	48 ± 3	39.3	51.8 ± 1.3	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\cdot\text{H}_2$	200 ± 6.3		202.5 ± 6.3	207 ± 4		208.0 ± 2.5	
$\cdot\text{CN}$	435 ± 8	440 ± 5	441.4 ± 4.6		440.3 ± 5.0	441.4 ± 4.6	440 ± 5
$\text{CH}_3\text{C}\cdot=\text{O}$	-24.3 ± 1.7		-10.0 ± 1.3	-12 ± 3	-12 ± 3	-10.0 ± 1.2	-10.0 ± 1.2
$\cdot\text{CH}_2\text{OH}$	-25.9 ± 6.3		-17.1 ± 3.3	-9 ± 4	-17.8 ± 2.6	-17.8 ± 1.3	-11.5 ± 1.3
$\cdot\text{OH}$	39.5	39.4 ± 0.2	39.3 ± 0.2		39.3 ± 0.2	39.3	37.2 ± 0.4
$\cdot\text{NH}_2$	185.4 ± 4.6		188.7 ± 1.3		190.4 ± 6.3	188.7 ± 1.3	186 ± 1
$\cdot\text{SH}$	140.6 ± 4.6	140.4 ± 3.5	143.0 ± 2.9		140.4 ± 3.5	143.0 ± 2.8	142.8 ± 2.9

TABLE 3. Auxiliary thermodynamic values (kJ mol^{-1})

Species	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K})$	$H^\circ(298.15 \text{ K}) - H^\circ(0 \text{ K})$	Reference
C (graphite)	0	0	1.050 ± 0.020	5
H ₂	0	0	8.468 ± 0.001	5
O ₂	0	0	8.680 ± 0.002	5
N ₂	0	0	8.670 ± 0.001	5
F ₂	0	0	8.825 ± 0.001	5
Cl ₂	0	0	9.181 ± 0.001	5
C	716.68 ± 0.45	711.194 ± 0.45	6.536 ± 0.001	5
H	217.998 ± 0.006	216.035 ± 0.006	6.197 ± 0.001	5
O	249.180 ± 0.100	246.795 ± 0.100	6.725 ± 0.001	5
N	472.68 ± 0.40	470.818 ± 0.40	6.197 ± 0.001	5
F	79.38 ± 0.30	77.27 ± 0.30	6.518 ± 0.001	5
Cl	121.301 ± 0.008	119.620 ± 0.008	6.272 ± 0.001	5
CH ₄	-74.60 ± 0.30	-66.630 ± 0.30	10.016	3, 4
CH ₃ I	15.5 ± 0.8			37
CH ₂ O	-108.7 ± 0.5	-104.862 ± 0.5	10.020	3, 4
CH ₂ CO	-47.7 ± 1.6	-44.508 ± 1.6	11.796	39, 40
CH ₃ C(O)H	-165.8 ± 0.4		12.732	37, 38
CH ₃ OH	-201.0 ± 0.60	-190.115 ± 0.60	11.441	3, 4
CH ₃ CH ₂ OH	-234.8 ± 0.5	-217.082 ± 0.5	14.126	3, 4
CO	-110.53 ± 0.17	-113.81 ± 0.17	8.671 ± 0.001	5
H ₂ O	-241.826 ± 0.040	-283.923 ± 0.040	9.905 ± 0.005	5
H ₂ O ₂	-135.88 ± 0.22	-129.890 ± 0.22	11.158	3, 4
NH ₃	-45.94 ± 0.35	-38.946 ± 0.35	10.043 ± 0.010	5

Ionok termokémiája

Az ionokra vonatkozó két alapvető termokémiai mennyiség az ionizációs energia (E_i) valamint az elektronaffinitás (E_{ea}). Ezek a mennyiségek a következő folyamatok segítségével definiálhatók:



és

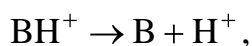


Ennek megfelelően stabil anionokra pozitív EA értékek vonatkoznak.

Ha az átmenet a semleges és a töltött specieszek rezgési alapállapotai között történik, úgy adiabatikus ionizációs ($E_{i,ad}$) és adiabatikus elektronaffinitási ($E_{ea,ad}$) energiákról beszélünk. Világos, hogy például az $AB \rightarrow AB^+ + e^-$ reakcióra $E_{i,ad} = \Delta_r U_0$.

Az adiabatikus mennyiségek mellett beszélhetünk vertikális ionizációs ($E_{i,ve}$) és vertikális elektronaffinitási ($E_{ea,ve}$) energiákról is. Ezeket termokémiai mennyiségeknek nemigen tudjuk megfeleltetni.

A következő reakció,



entalpia változását hagyományosan a B molekula proton affinitásának [$\Delta_{pa} H_T(B)$] nevezzük. Ugyanezen reakció szabadentalpia változását a B molekula gázfázisú bázicitásának [$\Delta_{pa} G_T(B)$] nevezzük.

A $HA \rightarrow A^- + H^+$ reakció entalpia illetve szabadentalpia változását szokás a HA molekula gázfázisú savasságának [$\Delta_{sav} H_T(HA)$ illetve $\Delta_{sav} G_T(HA)$] nevezni. Természetesen ez megegyezik az A^- anion proton affinitásával.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.