

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСЧЕТОВ *AB-INITIO*

М.Ф.Вигасина, Р.Ю.Орлов

Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова, геологический факультет, г. Москва

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-05-64132)

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/term1

Современный уровень численных методов квантовой химии позволяет рассчитывать энтальпию ΔH_f° и свободную энергию Гиббса ΔG_f° образования веществ, энтропии S , а также энтальпии реакций ΔH_r° и свободные энергии реакции ΔG_r° с точностью, достаточной для исследования поведения веществ в химических реакциях. Иллюстрацией сказанному служат результаты, полученные Дж.Тосселом [1], в работе которого отклонения теоретических значений энтальпии образования $\Delta H_{f,298.15}^\circ$ комплексов двухвалентной ртути от экспериментальных составляют $1 \div 11$ ккал/моль.

В расчетах *ab initio* для всех компонентов реакции подразумевается общий нулевой уровень энергии. Это такое состояние системы, в котором все электроны и ядра бесконечно удалены друг от друга. Уравнение энергетического баланса реакции учитывает при этом перестройку внешних атомных и молекулярных орбиталей в процессе образования химического соединения из участвующих в реакции молекул и атомов. Оно содержит не только термодинамические потенциалы реагентов, но и значения энергий E взаимодействия электронов и ядер. С учетом полной энергии энтальпия реакции определяется выражением: $\Delta H_r = \sum(E+N)_{\text{кон}} - \sum(E+N)_{\text{исх}}$ (1), где суммирование проводится по всем продуктам реакции и всем исходным компонентам. Если величины E и N всех компонентов можно рассчитать методами квантовой химии, то для того, чтобы найти ΔH_f° газообразного соединения в общепринятой термодинамической шкале энергий, необходимо рассмотреть такую реакцию, в которой исходные компоненты представлены простыми веществами, а интересующее нас вещество является единственным продуктом реакции. В таком случае $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ$. Все вышесказанное в равной мере относится и к вычислению энтропии и свободной энергии Гиббса реакций и образования соединений.

Особую сложность представляют случаи, когда в реакции участвуют простые вещества в кристаллическом состоянии, например: C , W и др. Полная энергия $(E+N)$ кристаллического вещества является суммой энергии атомизации и энергий самих атомов, отсчитанных относительно общего нулевого уровня по квантово-химической шкале энергий. Однако, расчет полной энергии кристалла методами квантовой химии не является рутинной процедурой.

В тех случаях, когда имеется реакция с известным значением ΔH_r° или ΔG_r° , и в ней при-

нимает участие единственное кристаллическое вещество, величина его полной энергии может быть определена при использовании энергетических характеристик остальных компонентов, найденных путем квантово-химического расчета: $(E+N)_{\text{крист}} = \sum(E+N)_{\text{кон}} - \sum(E+N)_{\text{исх}} - \Delta H_r$

Полученная таким образом полная энергия кристалла может в дальнейшем использоваться в расчетах других реакций с участием этого кристаллического вещества как одного из компонентов. Рассмотрим реакцию $C_{\text{графит}} + O_2 = CO_2$, с известной энтальпией реакции $\Delta H_{f,298.15K(\text{эксп})}^\circ = -94.1$ ккал/моль [2]. Согласно квантово-химическому расчету $(E+N_{298.15K}^\circ)_{CO_2} = -117774$ ккал/моль, $(E+N_{298.15K}^\circ)_{O_2} = -93904$ ккал/моль. Для полной энергии кристаллического графита получаем величину $(E+N_{298.15K}^\circ)_{\text{краф}} = (H_{298.15K}^\circ + E)_{CO_2} - (E+N_{298.15K}^\circ)_{O_2} - \Delta H_{f,298.15K(\text{эксп})}^\circ = -23776$ ккал/моль.

По аналогичной схеме проведены расчеты с использованием реакций образования молекул C_2 , C_3 , C_5 , CO , CO_2 , C_2O , CH_2 , CH , CH_4 и CH_3 . В результате среднее значение полной энергии кристалла графита составило $(E+N_{298.15K}^\circ) = -23780$ ккал/моль при среднеквадратичном отклонении равном 13 ккал/моль.

Подобным же образом найдена энергия $(E^*+N_{298.15K}^\circ)$ кристаллического вольфрама (в приближении эффективного основного потенциала SBK[3]) по реакции $W_{\text{крист}} + 2O_2 + H_2 = H_2WO_{4,\text{газ}}$ и величине энтальпии реакции $\Delta H_{f,298.15K(\text{эксп})}^\circ = -216.707$ ккал/моль [4]. Рассчитанные *ab initio* значения полных энергий газообразных реагентов составили $(E+N_{298.15K}^\circ)_{H_2} = -696$ ккал/моль, $(E+N_{298.15K}^\circ)_{O_2} = -93904$ ккал/моль, значение энергии $H_2WO_{4,\text{газ}}$ в базисе SBK – $(E^*+N_{298.15K}^\circ)_{H_2WO_4} = -230830$ ккал/моль. Следовательно, энергия кристаллического вольфрама в приближении эффективного основного потенциала составляет $(E^*+N_{298.15K}^\circ)_W = -42109$ ккал/моль.

Этот результат позволил определить энтальпию образования газообразного WF_4 (термодинамические свойства которого не известны) по реакции: $W_{\text{крист}} + 2F_2 = WF_4$. Согласно квантово-химическому расчету $(E^*+N_{298.15K}^\circ)_{WF_4} = -291836$ ккал/моль, $(E+N_{298.15K}^\circ)_{F_2} = -124705$ ккал/моль. Для энтальпии образования WF_4 , вычисленной по уравнению энергетического баланса (1), получена величина $\Delta H_{f,298.15K}^\circ(WF_4) = -317$ ккал/моль в общепринятой термодинамической шкале энергий.

Полученное при квантово-химическом расчете значение энтропии WF_4 ($S_{298.15\text{K}}^{\circ}(\text{WF}_4) = 83$ кал/моль·град) и опубликованные в литературе [2] значения энтропии кристаллического вольфрама ($S_{298.15\text{K}}^{\circ}(\text{W})_{\text{крист}} = 7.81$ кал/моль·град) и F_2 ($S_{298.15\text{K}}^{\circ}(\text{F}_2) = 48.51$ кал/моль·град), позволили рассчитать энтропию формирования WF_4 : $\Delta S_{\text{f}, 298.15\text{K}}^{\circ}(\text{WF}_4) = S_{298.15\text{K}}^{\circ}(\text{WF}_4) - [S_{298.15\text{K}}^{\circ}(\text{W})_{\text{крист}} + S_{298.15\text{K}}^{\circ}(\text{F}_2)]$; $\Delta S_{\text{f}, 298.15\text{K}}^{\circ}(\text{WF}_4) = 27$ кал/моль·град. Таким образом, свободная энергия образования WF_4 равна $\Delta G_{\text{f}, 298.15\text{K}}^{\circ}(\text{WF}_4) = \Delta H_{\text{f}, 298.15\text{K}}^{\circ}(\text{WF}_4) - T\Delta S_{\text{f}, 298.15\text{K}}^{\circ}(\text{WF}_4) = -325$ ккал/моль.

Все расчеты проводились с использованием пакета программ GAMESS. Равновесные геометрические параметры и частоты колебаний молекул в основном электронном состоянии рассчитывались ограниченным методом самосогласованного поля. Для атомов углерода, водорода, кислорода и фтора использовался трехэкспоненциальный валентный базис с добавлением поляризационных орбиталей d-типа на атомах углерода и кислорода и орбиталей p-типа на атомах во-

дорода. Вольфрам описывался в приближении эффективного остоного потенциала SBK.

1. Tossell J.A. Theoretical studies on the formation of mercury complexes in solution and the dissolution and reactions of cinnabar // *Am.Miner.* 1999. V.84. P.877-883.
2. Robie R.A., Hemingway B.S. (editors) *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15K and at Higher Temperatures.* Washington, 1995. 461 p.
3. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jansen P.G. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth- and fifth-row atoms // *Canadian J. Chem.* 1992. P.612-630.
4. Chase M.W., Jr. *NIST-JANAF Thermochemical Tables* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998. Monograph 9. P.1-1951.