

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

С.А. Пешков, П.А. Пономарева

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И РАВНОВЕСИЕ С КВАНТОВО- ХИМИЧЕСКИМИ ПРИМЕРАМИ

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по программам высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, и по направлению подготовки 04.03.01 Химия

Оренбург
2020

УДК 544.3(075.8)

ББК 24.53я73

Ф48

Рецензент – доцент, кандидат технических наук, Т.Ф. Тарасова

Пешков, С.А.

Ф48 Физическая химия. Химическая термодинамика и равновесие с квантово-химическими примерами [Электронный ресурс] : учебное пособие для обучающихся по программам высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, и по направлению подготовки 04.03.01 Химия / С. А. Пешков, П. А. Пономарева; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. образования "Оренбург. гос. ун-т". - Оренбург : ОГУ. - 2020. - 103 с- Загл. с тит. экрана.

ISBN 978-5-7410-2517-8

В пособие изложены теоретические основы строения вещества, химической термодинамики, химического равновесия, квантовой химии. Показаны логические связи между различными областями знаний о веществах и их превращениях. Оно включает теоретический материал, примеры решения задач, вопросы для самоконтроля.

Целью данного издания является формирование основополагающих знаний, умений и навыков в области физической химии, активизация самостоятельной работы студентов.

Последовательность изложения и объем пособия соответствуют требованиям программы подготовки обучающихся по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, специализация «Аналитическая химия» и по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профиль «Нефтехимия».

Данное пособие может быть полезно и для нехимических специальностей при выполнении химического эксперимента и лабораторных работ.

Пособие будет полезно при выполнении курсовых и дипломных работ. Данным пособием также могут воспользоваться в научной работе обучающиеся, аспиранты и преподаватели.

УДК 544.3(075.8)

ББК 24.53я73

© Пешков С.А.,
Пономарева П.А., 2020

© ОГУ, 2020

ISBN 978-5-7410-2517-8

Содержание

Введение	4
1 Термодинамика и химическое равновесие	5
1.1 Термодинамика.....	5
1.2 Равновесные и неравновесные процессы	13
1.3 Термохимия.....	22
1.4 Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгоффа	32
1.5 Второй закон термодинамики. Энтропия	40
1.6 Характеристические функции. Энергия Гиббса. Химический потенциал....	50
1.7 Третий закон термодинамики	68
1.8 Химическое равновесие.....	71
2 Квантово-химическое моделирование в физической химии	74
2.1 Краткий обзор современных квантовохимических методов компьютерного моделирования.....	74
2.2 Метод Хартри-Фока-Рутана.....	78
2.3 Методы функционала плотности.....	80
2.4 Суперпозиционная ошибка базисного набора	83
2.5 Моделирование низкомолекулярных систем.....	84
2.6 Выбор модели учета сольватационных эффектов (модель поляризуемого континуума)	90
2.7 Моделирование комбинированными методами квантовой химии	91
Список использованных источников	93
Приложение А.....	95
Приложение Б	97
Приложение В.....	99

Введение

Физическая химия – это наука, изучающая строение вещества, механизмы протекания химических реакций. Если рассматривать ее как раздел, то это базовый раздел химии. С помощью физической химии, на основе ее положений и физических опытов мы понимаем, что происходит в химических реакциях, в твердых телах и растворах. Само название говорит нам о том, что все исследования проводятся физическими методами (экспериментальными или теоретическими методами физики). Одним из разделов физической химии является квантовая химия.

Квантовая химия – это раздел теоретической химии, в котором изучают строение вещества и механизмы протекания химических реакций на основе квантовой механики или, по-другому, с помощью вычислительных методов химии. В этом разделе полностью отсутствуют эмпирические методы исследования, а все данные получают с помощью квантово-химических расчетов, то есть теоретически. Таким способом можно рассчитать любую неизвестную величину. Минус такого подхода – сложность, чем больше задача, например, узнать строение молекулы, тем больше переменных будет.

Вычислительная химия – это раздел химии, в котором на основе квантовой химии в различных компьютерных программах производят вычисления свойств атомов и молекул, определяют структуру молекул и кинетику протекания реакций.

В данном учебном пособии содержится описание физической термодинамики и приводятся примеры квантово-химических расчетов некоторых молекул. Пособие состоит из двух глав, разделенных на несколько разделов, в каждом из которых описываются теоретические основы термодинамики, химического равновесия. В некоторых разделах приводятся примеры расчета термодинамических задач с описанием квантово-химических методов решений, с

помощью которых можно выполнить аналогичный эксперименту расчет термодинамических величин.

1 Термодинамика и химическое равновесие

1.1 Термодинамика

Термодинамика – учение о превращении одних форм энергии в другие. Термодинамической системой или просто системой называют тело или группу тел, находящихся во взаимодействии, которые отделены реальной или мысленной контрольной поверхностью от окружающей среды. Существуют три вида систем *открытые, закрытые* и *изолированные*. Первые могут обмениваться как массой, так и энергией с окружающим миром, вторые только энергией, третьи ничем и имеют постоянный объем. Третий случай абсолютизированный вариант, который необходим для описания термодинамических процессов в физической химии. Нигде во вселенной нет такой системы, которая бы не обменивалась ни массой, ни энергией с окружающей средой. *Термодинамические параметры* характеризуют состояние системы к ним относятся: внутренняя энергия системы, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, температура, объем и так далее, то есть любая величина присущая телу изменение которой описывает состояние системы. По-другому в других источниках их называют «функциями состояния», «свойствами системы». Термодинамические параметры делятся на две группы: *интенсивные* и *экстенсивные*. Экстенсивные зависят от массы системы и прямо пропорциональны ей (обладают аддитивностью): $U_{вн}$, G , V , S , H , F . Интенсивные наоборот не зависят от массы, а при взаимодействии веществ выравниваются в системе: P , A , Q , T .

Термодинамика строится на четырех законах (постулатах, началах) – нулевом, первом, втором и третьем.

1.1.1 Нулевой закон термодинамики

Суть нулевого закона (начала) термодинамики – понятие о температуре. Параметр T – это абсолютная температура в кельвинах. Она характеризует среднюю кинетическую энергию движения частицы системы, приходящуюся на одну степень свободы:

$$E = \frac{1}{2} i k t \quad (1)$$

где i – число степеней свободы;

k – постоянная Больцмана;

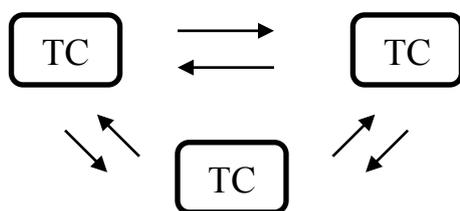
E – средняя кинетическая энергия хаотического движения.

Для одноатомных молекул $i = 3$ (три направления свободного движения), для двухатомных $i = 5$ (свободное движение плюс два вращения), для трехатомных и более $i = 6$ (свободное движение плюс три вращения).

С позиции термодинамики температура – особый параметр. Разница температур двух тел является индикатором направления передачи тепловой энергии – самопроизвольно тепло передается только от более горячего тела к более холодному. Это обстоятельство и фиксирует нулевой закон, который называют законом о существовании температуры.

Две системы, находящиеся в тепловом равновесии с третьей, находятся в равновесии и друг с другом. При этом все три системы характеризуются одинаковым значением определяющего это равенство параметра – температуры. Этот закон был сформулирован в 1931 г. английским физиком Ральфом Говардом Фаулером (1899-1944), членом Лондонского королевского общества, создателем теории нейтронных звезд.

Нулевой закон открыл Фаулер в 1931 г.



Термодинамическое равновесие

1.1.2 Первый закон термодинамики

Внутренняя энергия системы – это сумма потенциальной энергии взаимодействия всех частиц тела между собой и кинетической энергии их движения:

- энергии движения атомов и групп;
- колебательная энергия атомов;
- энергия вращательного и поступательного движения молекул;
- энергия вращения электронов в атомах;
- энергия, заключенная в ядрах атомов;
- энергия ядерно-спинового, механического и электронного взаимодействия.

Она показывает весь запас энергии системы с учетом вычета кинетической энергии движения системы в целом и ее потенциальной энергии положения.

Внутреннюю энергию системы невозможно измерить (узнать абсолютное значение), но возможно определить ее в каком-то процессе.

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (2)$$

Изменение внутренней энергии не зависит от вида и пути протекания процесса, а зависит только от конечного и начального состояния системы. При любом процессе изменение внутренней энергии системы ΔU будет равно количеству сообщенной системе теплоты Q за вычетом механической работы $A_{\text{мех}}$, совершенной системой над окружающей средой.

$$\Delta U = Q - A_{\text{мех}} \quad (3)$$

Если есть какие-то другие формы работы, то уравнение принимает вид:

$$\Delta U = Q - A_{\text{мех}} + A' \quad (4)$$

Существующие формы перехода энергии можно поделить на две группы по принципу передачи энергии от одной системы к другой. В первую группу можно отнести форму передачи энергии путем хаотических столкновений молекул, то есть теплопроводности с одновременным тепловым излучением. Проще говоря молекулы будут ударяться о какую-то преграду (молекулу), терять часть энергии, а другие принимать. Мерой передаваемого таким способом движения является теплота. *Теплота* – форма передачи энергии путем неупорядоченного движения частиц.

T_1	T_2
-------	-------

$$\frac{mv_1^2}{2} > \frac{mv_2^2}{2}$$

Вторая группа включает различные формы передачи энергии общей чертой которых является перемещение больших макроскопических масс под действием каких-либо сил. Например, расширение газа под давлением, поднятие тел. Мерой передаваемого такими способами движения является *работа* – форма передачи энергии путём упорядоченного движения частиц.

$$A = PdV \quad (5)$$

Работа – это сумма произведений действий сил на величины проекций перемещения тел по направлению действия сил.

$$W = F_i l_i \quad (6)$$

Элементарная работа:

$$dW = F_i dl_i \quad (7)$$

Полная работа в системе:

$$dW = PdV + dW' \quad (8)$$

Теплота и работа две различные формы передачи энергии, которые показывают, как энергия передается от одной части материального мира к другой. Они появляются только тогда, когда возникает процесс и имеют смысл для систем состоящих из множества молекул (для одной молекулы понятие теплоты и работы теряют смысл). Поэтому и говорят, что термодинамика рассматривает только макроскопические системы. В статических условиях теплота и работа не существуют, они являются функциями процесса, то есть будут зависеть от пути перехода.

Соотношение (3) и (4) описывают первый закон термодинамики и закон сохранения энергии. Однако, так как мы рассматриваем изолированные системы, то есть те в которых не происходит обмен ни массой, ни энергией, то

$$Q = 0 \text{ и } A_{\text{мех}} = 0$$

Следовательно, и изменение внутренней энергии системы при любых процессах, протекающих в изолированной системе, будет равно нулю ($U = \text{const}$). Это и есть полное определение *первого закона термодинамики*. Проще говоря запас энергии в изолированной системе остается постоянным, а разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных соотношениях. Первый закон термодинамики вводит понятие энтальпии, а также указывает на отсутствие существования вечного двигателя первого рода, такого который бы не затрачивал никакое количество внутренней энергии на механическую работу.

Энтальпия – это количество энергии, которое может быть преобразовано в теплоту при определенном давлении и температуре.

$$H = U + PV \quad (9)$$

Изменение энтальпии показывает *тепловой эффект химической реакции* при неизменном давлении и измеряется в кДж/моль.

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (10)$$

Любая система может совершать работу или над ней могут совершать работу, а также участвует в теплообмене с окружающей средой. Если выразить всю работу, совершаемую системой через W , то уравнение (3) примет вид

$$\Delta U = Q - W \quad (11)$$

Отсюда следует, что

$$Q = \Delta U + W \quad (12)$$

Для бесконечно малых процессов уравнение (12) примет вид

$$\delta Q = dU + \delta W \text{ или } \delta Q = dU + PdV + \delta W \quad (13)$$

dU является полным дифференциалом, а δQ и δW не являются полными дифференциалами, так как их значения зависят от пути протекания процесса.

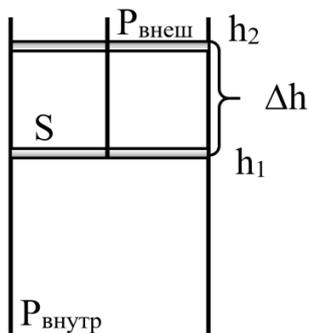


Рисунок 1 – Работа идеального газа

Процессы в системе могут протекать при различных условиях.

Изотермический процесс. $T = \text{const}$. В идеальном газе отсутствуют силы взаимодействия с соседними молекулами, поэтому внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема и давления. В результате U зависит только от температуры. Это же правило можно распространить и на реальные газы при невысоких давлениях. Отсюда $U = \text{const}$, а уравнение (12) принимает вид

$$\delta Q = \delta W = PdV \text{ или } Q = W \quad (14)$$

При изотермическом процессе вся теплота, сообщенная системе, целиком превращается в работу расширения. Используя уравнение Менделеева-Клаперона

$$PV = \nu RT$$

Подставляем в уравнение (7) и проинтегрируем

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (15)$$

Выражение (15) описывает работу изотермического процесса расширения для одного моля идеального газа.

Изохорный процесс. Объем системы остается постоянным $V = \text{const}$. Тогда работа расширения системы $\delta W = PdV = 0$.

При протекании термодинамических процессов единственной работой которых является работа расширения уравнение (12) примет вид:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + PdV \quad (16)$$

Отсюда,

$$\delta Q = dU \quad \text{и} \quad Q = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (17)$$

Следовательно, при $V = \text{const}$ вся теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии.

Изобарный процесс. $P = \text{const}$.

$$PdV = d(PV) \quad (18)$$

$$W = P \int_{V_1}^{V_2} dV = P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1 = P\Delta V = R\Delta T = R(T_2 - T_1) \quad (19)$$

$$W = \nu R dT \quad (20)$$

Отсюда выражение (12) примет вид

$$\delta Q = dU + d(PV) = d(U + PV) = dH \quad (21)$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (22)$$

Вся теплота, сообщенная системе при постоянном давлении, расходуется как увеличение её внутренней энергии, так и на совершение работы против внешнего давления.

Адиабатный процесс. $Q = \text{zero}$. Отсюда выражение (12) примет вид

$$\delta W = -dU \quad (23)$$

При адиабатном процессе вся работа, совершаемая системой, происходит за счет убыли её внутренней энергии.

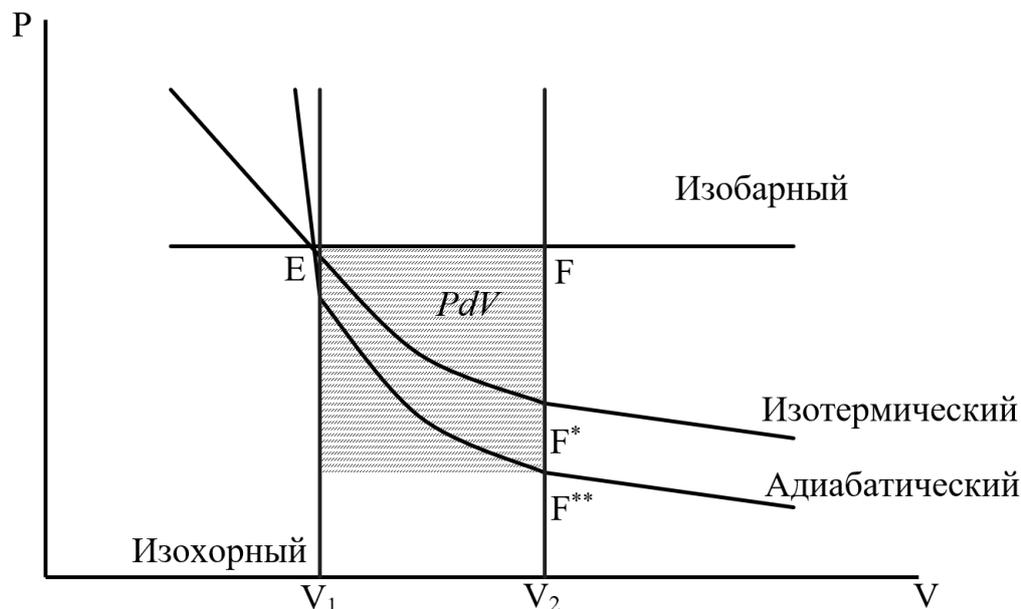


Рисунок 2 – Графическое изображение работы газа

Максимальную полезную работу газ может совершать только при постоянном давлении, то есть в равновесных условиях. Равновесный процесс – это процесс, при котором система очень мало отклоняется от равновесного состояния. Отсюда возникает и обратимый процесс – возможность системы вернуться в исходное состояние.

1.2 Равновесные и неравновесные процессы

Максимальную полезную работу газ может совершать только при постоянном давлении, то есть в равновесных условиях. Равновесный процесс – это процесс, при котором система очень мало отклоняется от равновесного состояния. То есть все процессы происходят бесконечно медленно и через ряд непрерывных состояний, близких к равновесным. Равновесной термодинамическую систему можно назвать, если в ней одновременно будут выполняться несколько условий:

- не происходит изменение макроскопических параметров (для химических реакций достигнуто термическое и механическое равновесие);

- постоянный состав (достигнуто химическое равновесие);
- нет потоков энергии;
- отсутствует момент импульса и так далее.

В реальных системах такого «истинного равновесия» добиться практически невозможно. В некоторых случаях можно лишь почти приблизиться к равновесному процессу. Как пример рассмотрим работу расширения идеального газа в цилиндре с поршнем изображенного на рисунке 2. Если весь процесс расширения и сжатия газа отобразить графически как зависимость давления от объема, то можно выделить три процесса (рисунок 3).

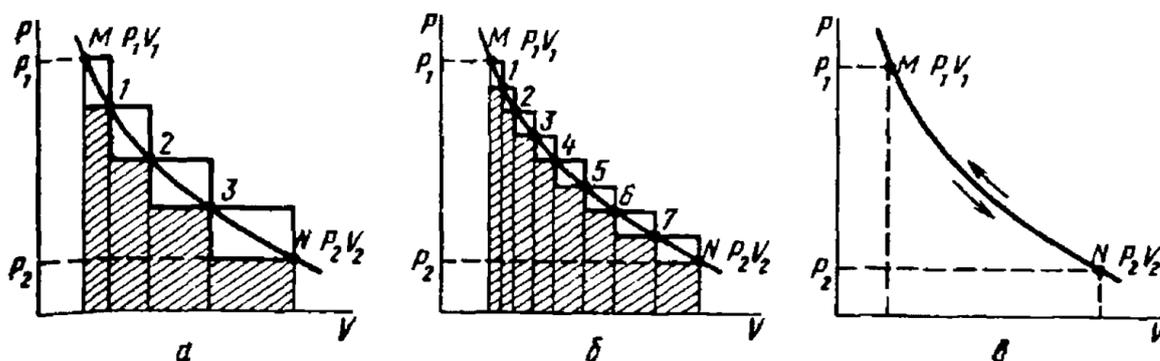


Рисунок 3 – Кривая процесса расширения и сжатия газа при неравновесных (а, б) и квазистатическом (в) процессах

В первом случае при уменьшении давления в системе на некоторую величину одновременно происходит увеличение объема системы. Расширение системы происходит скачкообразно, каждый шаг приводит систему в новое равновесное состояние после уменьшения давления и изменения объема. Таких шагов может быть бесконечно много, и система будет находиться в каком-то равновесном состоянии пока произойдет очередное скачкообразное изменение давления. Точка 4 на первом графике на рисунке 3 показывает конечное равновесное состояние (но возможно и продолжение), точка 0 начальное. Площадь нижней ломаной кривой между точками 0 и 4 и осью абсцисс показывает работу процесса расширения газа.

$$W_{\text{расширения}} = P\Delta V \quad (24)$$

Отсюда возникает и обратимый процесс – возможность системы вернуться в исходное состояние. В этом случае мы будем скачкообразно сжимать газ. Площадь ломаной кривой над линией между точками 0 и 4 как видно из рисунка 3, а больше, чем под кривой, соответственно работа обратного процесса (сжатия газа) всегда больше прямого (расширения газа).

Если вдвое увеличить количество шагов, допустим вдвое или вчетверо уменьшить массу груза, оказываемого давление на поршень, но само общее внешнее давление оставить неизменным, то работа, совершаемая расширением газа в этом процессе несколько увеличиться, а затраченная на сжатие уменьшиться. Количество скачков и соответственно равновесных состояний увеличиться.

Таким образом, чем меньше измениться давление, оказываемое на поршень (на бесконечно малую величину dP), тем меньше будет разность работ $W_{\text{сжатия}} - W_{\text{расширения}}$ и в конечном итоге ломанные кривые совпадут с кривой между начальным и конечным состоянием. При этом полученная работа при расширении газа будет максимальной, а затраченная на сжатие – минимальной. Разность $W_{\text{сжатия}} - W_{\text{расширения}}$ будет стремиться к нулю. В таком случае количество точек между начальным и конечным состоянием будет бесконечно большим. Процесс расширения и сжатия газа превращается в цепь непрерывных равновесных состояний, а сам процесс будет бесконечно медленным. Такой процесс называется *квазистатическим*. Если систему провести сначала в прямом направлении, а затем в обратном и не обнаружится никаких изменений как в системе, так и в окружающей среде, а работа будет совершена без потерь $W_{\text{сжатия}} = W_{\text{расширения}}$, то такой процесс называется термодинамически обратимым.

$$W_{\text{газа}} = \int_0^4 PdV$$

$$\delta W_{\text{газа}} = PdV \quad (25)$$

Теплоемкость – это количество теплоты, сообщаемое или поглощаемое одним молем вещества, необходимое для изменения его температуры от T_1 до T_2 на 1 градус (1 К).

$$Q = \nu C_m T_2 - T_1 = mC(T_2 - T_1) \quad (26)$$

где C – средняя удельная теплоемкость,
 C_m – средняя молярная теплоемкость.

В физико-химических процессах используется молярная теплоемкость (Дж/моль·К). При $\nu = 1$

$$Q = C(T_2 - T_1),$$

$$\text{отсюда} \quad C = \frac{Q}{T_2 - T_1}.$$

Теплоемкость – это экспериментальная величина, для большинства веществ теплоемкости известны при постоянном давлении и температуре от 298 К и внесены в таблицы. По этим табличным данным, возможно легко произвести термохимический расчет, используя удельную среднюю теплоемкость. Примеры приведены ниже.

Если системе, содержащий один моль вещества, передать бесконечно малое количество теплоты δQ , то ее температура повысится на бесконечно малую величину dT .

$$\delta Q = CdT = C(T_2 - T_1) = \frac{T_2}{T_1} CdT \quad (27)$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = (\lim C)_{(T_2-T_1) \rightarrow 0'} \quad (28)$$

В данном случае C показывает истинную молярную теплоемкость. Из уравнения 28 следует

$$C = \frac{1}{T_2-T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad (29)$$

Процесс нагревания или охлаждения системы в большинстве случаев проводят при постоянном давлении или объеме. А так как в этих случаях $\delta Q = dU$ или $\delta Q = dH$, то

$$\frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{\partial U}{\partial T}_V = C_V$$

$$\frac{\delta Q_P}{dT} = \frac{\partial H}{\partial T}_P = C_P$$

Исходя из второго выражения, найдем изменение энтальпии

$$H(T_2) - H(T_1) = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (30)$$

В итоге получается, что, зная зависимость теплоемкости вещества от температуры, можно в некотором температурном интервале вычислить по уравнению 30 изменение энтальпии при нагревании. В качестве базисной температуры используют значения при стандартных и нормальных условиях (0 и 298,15 К). В итоге расчет будет выглядеть следующим образом:

$$H(T) - H(0) = H(T) - H(298) + H(298) - H(0)$$

Высокотемпературные составляющие (разность $H(T_2) - H(T_1)$) в химии используют для расчета тепловых балансов химических реакций. Найдем разность между $C_p - C_v$

$$C_p - C_v = \left. \frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v$$

Полученное выражение связывает C_p и C_v и если в качестве независимых переменных взять объем (V) и температуру (T), то его можно привести к виду

$$C_p - C_v = P + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

$$U = f(V, T) \Rightarrow dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV$$

$$C_p - C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v = P + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

В идеальном газе внутренняя энергия постоянна и, следовательно, не зависит от объема и давления, поэтому выражение примет вид:

$$C_p - C_v = P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$$

Используя уравнение Менделеева-Клаперона можно показать, что в идеальном газе

$$C_p - C_v = R$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{ для одного моля } \frac{PV}{T} = R, \text{ отсюда}$$

$$PV = \nu RT \quad \text{или} \quad \frac{V}{T} = \frac{R}{P} \Rightarrow C_P - C_V = R$$

$$C_p = C_v + R - \text{уравнение Майера}$$

В реальном газе $C_P - C_V$ больше R и чем выше давление газа, тем сильнее будет разность теплоемкостей отличаться от R . В твердом веществе разность $C_P - C_V$ меньше R при обычной температуре и составляет 1 Дж/моль·К. «Величина $(C_P - C_V)$, с понижением температуры уменьшается и в пределе при $T \rightarrow 0$ К стремится к нулю». Для жидкостей и твердых веществ $(C_P - C_V)$ незначительна, так как жидкости и твердые тела не сжимаемы, следовательно, их объем не зависит от температуры.

Теплоемкость очень важная величина, её используют для расчета термических характеристик вещества, при проведении термодинамических расчетов (химического равновесия, тепловых балансов, энтропии и так далее). Но для сложного твердого или жидкого вещества удовлетворительной теории расчета теплоемкости, пока не существует. В данном случае её оценивают приближенно (эмпирически). Примером может служить расчет теплоемкостей по правилу Дюлонга и Пти. Теплоемкость простого твердого вещества примерно равна 25 Дж/моль·К и это правило выполняется для химических элементов с атомной массой выше, чем у калия, при достаточно высоких температурах, близких к температуре плавления. Больцман на основе кинетической теории качественно обосновал это правило ($C_V \approx R$).

Согласно молекулярно-кинетической теории теплоемкость, приходящаяся на одну степень свободы, одинакова и равна $\frac{R}{2}$. Понятие «степень свободы» обширно и включает любые независимые виды движения системы. Как пример, точка обладает тремя степенями свободы (x, y, z), в кристалле к координатам в пространстве добавляется три угла. Для химической системы важны: координаты

атома, расстояние между центрами ядер и два угла деформационный и торсионный угол. Из этого получается, что для химической системы возможно $3N-5$ или $3N-6$ степеней свободы, N – число атомов в молекуле.

Таблица 1 – Связь теплоемкости с молекулярностью системы

Молекулярность	C_V	C_P
Одноатомные	$\frac{3R}{2}$	$\frac{5R}{2}$
Двухатомные	$\frac{5R}{2}$	$\frac{7R}{2}$
Трехатомные	$\frac{6R}{2} = 3R$	$\frac{8R}{2} = 4R$

При неизменности теплоемкостей веществ в химической реакции теплоемкость конкретного соединения будет равна $25n$ Дж/моль·К, где n – число атомов, входящих в молекулу. Открыто это правило было Нейманом и Копом. Оно работает по правилу аддитивности. При вычислении теплоемкости сложного вещества более близких результатов к опытным данным можно ожидать, если принять для легких элементов следующие значения атомных теплоемкостей:

Таблица 2 – Значения атомных теплоемкостей для легких элементов

	С	Н	В	Si	О	F	S	P
C_p	7,53	9,62	11,3	15,9	16,74	20,92	22,59	23,01

Для остальных элементов 25,94 (Дж/моль·К). Правило Неймана-Копа основывается на правиле Дюлонга – Пти

$$C_V = 3R \text{ или } C = \frac{i}{2}R$$

Пример 1. Определить теплоемкость CO_2 по правилу Неймана-Копе

На основании вышеприведенных данных атомных теплоемкостей, находим

$$C_p = 7,53 + 2 \cdot 16,74 = 41,01 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

По правилу аддитивности можно рассчитать теплоемкость вещества в сплаве исходя из теплоемкостей чистых веществ

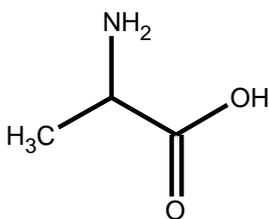
$$C_p = n_1 C_{p1} + n_2 C_{p2}$$

где n – содержание отдельных веществ в сплаве.

Для высококипящих жидкостей есть другое правило $C_p = 32,43n$.

Помимо этого, можно использовать атомно-групповые составляющие теплоемкостей для растворов органических веществ, которые можно найти в справочниках.

Пример 2. Вычислите теплоемкость аминокислоты аланина



Из справочных данных находим, что

$$-\text{CH}_3 = 41,32 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$-\text{COOH} = 79,91 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

$$-\text{NH}_2 = 63,6 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$



$$= 22,68 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$$

Далее по правилу Неймана-Копфа складываем составляющие теплоемкости $C_p = 41,32 + 63,6 + 22,68 + 79,91 = 207,51 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

1.3 Термохимия

Термохимия – раздел термодинамики, изучающий тепловые процессы при протекании химических реакций. С помощью тепловых эффектов химической реакции химики могут понять сколько энергии необходимо для образования одного моля вещества или наоборот сколько ее выделиться при кристаллизации, сгорании вещества. Такая термодинамическая функция называется – *энтальпией*.

Энтальпия – это количество энергии, которое может быть преобразовано в теплоту при определенном давлении и температуре.

$$H = U + PV \quad (31)$$

Изменение энтальпии показывает *тепловой эффект химической реакции* при неизменном давлении и измеряется в кДж/моль.

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (32)$$

Для того чтобы измерить количество теплоты, выделившееся в реакции, необходимо вещества поместить в прочный сосуд – «бомбу» и поместить ее, в емкость со льдом (водой). Теплоемкость воды при нормальных условиях хорошо известна 4183 Дж/(кг·град). Вещества внутри бомбы сгорают в атмосфере чистого кислорода (до высших оксидов), и вся выделившееся энергия передается через стенки сосуда воде. Таким образом можно точно измерить изменение температуры воды на один градус и определить *теплоту(энтальпию) сгорания*. Поскольку объем внутри сосуда постоянный вся теплота выделившееся через

стенки представляет изменение внутренней энергии системы. Существует еще *теплота(энтальпия) образования* – количество энергии необходимой для образования одного моль вещества из простых веществ.

Энтальпия растворения – тепловой эффект при растворении одного моль вещества. Если измерение происходит при стандартных условиях энтальпию называют стандартной – стандартная теплота сгорания, образования и так далее.

Для того, чтобы теплота, выделившаяся при протекании химической реакции, была названа тепловым эффектом химической реакции, необходимо выполнить несколько условий:

- объем или давление в системе должны быть постоянны;
- в системе не может быть никакой другой работы, кроме работы расширения;
- температуры продуктов реакции и исходных веществ должны быть одинаковы;
- количество вещества в системе должно быть постоянно (в соответствии с первым законом термодинамики).

Запись уравнения реакции, включающая тепловой эффект реакции, называется – *термохимическим уравнением*. Тепловой эффект реакции зависит от того какие вещества и в каком агрегатном состоянии вступают в реакцию и не зависит от пути протекания процесса. Такое положение было предложено Гессом на основании экспериментальных данных и называется – *законом Гесса*. Это следствие первого закона термодинамики.

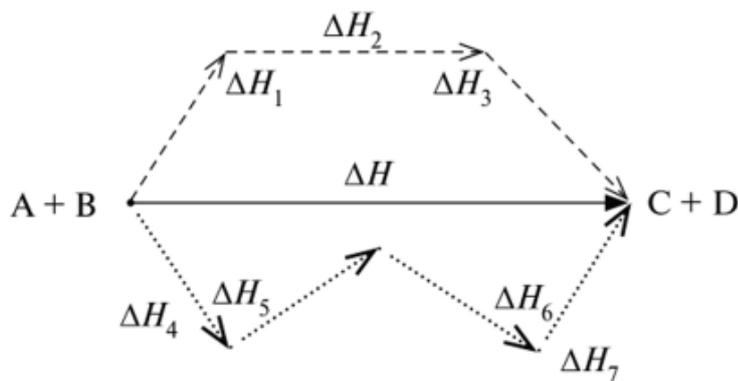


Рисунок 4 – Схема, иллюстрирующая закон Гесса

Из закона Гесса вытекает ряд следствий:

1) Закон Лавуазье-Лапласа: изменение энтальпий реакций, протекающих в прямом и обратном направлении, равны по величине и противоположны по знаку



2) Если совершаются реакции, идущие от разных начальных состояний исходных веществ к одинаковому конечному состоянию продуктов реакции, то разность энтальпий реакций есть энтальпия перехода исходного вещества из одного состояния в другое:



У кристаллических веществ энтальпия образования всегда больше, чем у аморфного, так как при упорядочивании структуры вещества лишняя энергия выделяется.

3) Если совершаются две реакции, идущие от одинаковых начальных состояний исходных веществ к различным конечным состояниям продуктов реакции, то разность энтальпий есть энтальпия перехода продукта реакции из одного конечного состояния в другое конечное состояние.





Тепловой эффект можно указать (вычислить) как для каждого вещества в уравнении, так и в отдельности. В любом случае ΔH характеризует реакцию в целом. Отрицательное значение говорит об *экзотермической реакции* (выделение тепла), положительное – *эндотермическая* (поглощение тепла). Тепловой эффект можно вычислить как экспериментально, так и теоретически по известным энтальпиям этих веществ. Однако, для некоторых реакций точно определить тепловой эффект невозможно, например:



В случае с (а) и (б) может образовываться как хлорноватая (на холоде), так и хлорноватистая (в тепле) кислоты, в реакции (в) помимо угарного газа образуется еще CO_2 .

Энтальпии образования простых веществ приравниваются к нулю. Так как они образованы из отдельных атомов (электронов и протонов) вычислить их энтальпии экспериментально точно невозможно, а сами электроны и протоны не существуют долго отдельно. Для химических элементов одного периода периодической таблицы, энтальпии образования однотипных веществ уменьшаются слева направо вместе с увеличением ковалентного радиуса:

$$\Delta H^0(298)_{\text{NaCl}} = 411,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(298)_{\text{MgCl}_2} = 320,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(298)_{\text{AlCl}_3} = 232,6 \text{ кДж/моль}$$

Для химических элементов одной группы периодической таблицы, энтальпии образования уменьшаются сверху вниз вместе с уменьшением электроотрицательности элемента и ростом его атомной массы (только для неметаллов):

$$\Delta H^0(298)_{\text{KF}} = 562,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(298)_{\text{KCl}} = 436,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(298)_{\text{KBr}} = 392,0 \text{ кДж/моль}$$

Химические элементы похожие по химическим свойствам друг друга в соединениях с другими таким же элементами имеют мало различающиеся тепловые эффекты:

$$\Delta H^0(298)_{\text{FeS}} = 75,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(298)_{\text{NiS}} = 72,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(298)_{\text{CoS}} = 82,4 \text{ кДж/моль}$$

Обобщая все вышесказанное, можно используя закон Гесса вычислить тепловые эффекты других процессов по энтальпиям известных веществ, связанных системой термохимических уравнений.

Помимо эксперимента рассчитать термодинамические величины можно в квантово-химической задаче. На выходе мы получаем не только значения энтальпии, но и много других характеристик (энтропию, энергию Гиббса, нулевую энергию) которые подробно рассматриваются далее. Далее по

уравнению (11) можно рассчитать изменение энтальпии. Абсолютное значение энтальпии, получаемое программой, не имеет смысла. Даже изменение энтальпии для какого-то вещества по уравнению реакции может не совпадать с квантово-химическим расчётом. Отличным результатом считается погрешность в 20 кДж/моль. Все зависит от выбора метода расчёта. Для исследуемой системы необходимо тщательно подбирать базис, функционал, растворитель, модель растворителя и так далее.

Пример 1. Вычислить тепловой эффект химической реакции, по следующему уравнению



Находим в справочнике энтальпии отдельных веществ, входящих в реакцию. Энтальпии простых веществ равны нулю, поэтому

$$\Delta H^0_{(\text{H}_2\text{O})} = -241,84 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = -821,3 \text{ кДж/моль}$$

Энтальпия реакции вычисляется в соответствии с *законом Гесса* – тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания

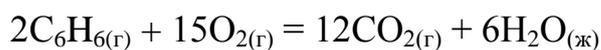
$$\Delta H^0_{(\text{реакции})} = \sum_{\text{пр}} \Delta H^0 - \sum_{\text{исх}} \Delta H^0 \quad (33)$$

Учитывая стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, получаем

$$\Delta H^0_{(\text{реакции})} = ((-821,3) + 3 \cdot 0) - (2 \cdot 0 + 3 \cdot (-241,84)) = -95,78 \text{ кДж/моль}$$

Реакция экзотермическая

Пример 2. Определить энтальпию сгорания бензола



Важно - данная реакция необратима. Находим в справочнике энтальпии образования простых веществ.

$$\Delta H^0_{(\text{H}_2\text{O})} = -285,84 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{C}_6\text{H}_6)} = 82,93 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{CO}_2)} = -393,51 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{реакции})} = (12 \cdot (-393,51) + 6 \cdot (-285,84)) - (2 \cdot 82,93 + 15 \cdot 0) = -6606,02$$

$$\Delta H^0_{(\text{реакции})} = -6606,02/2 = -3303,01 \text{ кДж/моль}$$

Последнее действие необходимо так как мы берем энтальпию для 2 молекул бензола.

То же самое делается и с помощью квантово-химических расчетов. В исходном файле (для программы FireFly) задаем функцию расчета hessian, метод расчета любой.

```
$CONTRL SCFTYP=UHF RUNTYP=HESSIAN MULT=1 icharg=0 $END
```

```
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
```

```
$DATA
```

```
H2O
```

```

C1
OXYGEN      8.0  -0.708395293  -0.157584468  0.189864026
HYDROGEN    1.0  -0.708395293  0.601752532   0.785907026
HYDROGEN    1.0  -0.708395293  -0.916921468  0.785907026
$END

```

После расчета матрицы Гессе на выходе получаем абсолютные значения всех термодинамических величин, но нам важны только энтальпии. Они рассчитываются как термические поправки к полной энергии молекулы. Для вычисления ΔH^0 их необходимо прибавить к полной энергии молекулы (total energy), а затем по уравнению (33) рассчитать энтальпии сгорания

Таблица 3 – выдаваемые теоретические термодинамические результаты расчета для молекулы воды

	E	H	G	CV	CP	S
	KJ/MOL	KJ/MOL	KJ/MOL	J/MOL-K	J/MOL-K	J/MOL-K
ELEC.	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRANS.	3,718	6,197	-36,975	12,472	20,786	144,800
ROT.	3,718	3,718	-10,881	12,472	12,472	48,966
VIB.	59,031	59,031	59,026	0,131	0,131	0,017
TOTAL	66,468	68,947	11,170	25,074	33,389	193,783

$$\text{Total energy} = -75.9853591692$$

$$\Delta H^0_{(\text{H}_2\text{O})} = -75,985359 \text{ а.е.э} + 68,9 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{C}_6\text{H}_6)} = -230,624474 \text{ а.е.э} + 299,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{CO}_2)} = -187,514952 \text{ а.е.э} + 39,9 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{O}_2)} = -149,545838 \text{ а.е.э} + 19,3 \text{ кДж/моль}$$

Необходимо учитывать перевод величин. Полные энергии приводятся в атомных единицах энергии. Одна атомная единица энергии это 2625,5 кДж/моль.

$$\Delta H^0_{(\text{реакции})} = (12 \cdot (-187,499770) + 6 \cdot (-75,959099)) - (2 \cdot (-230,510487) + 15 \cdot (-149,538500))$$

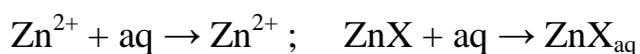
Обратите внимание теперь в уравнении энтальпия кислорода не равна нулю, так как расчет ведется уже с учетом полных энергий молекул.

$$\Delta H^0_{(\text{реакции})} = -1,653355 \cdot 2625,5 = -4340,88 \text{ кДж/моль}$$

Такое большое отличие объясняется плохой моделью расчета, для наилучшего результата нужно тщательно выбирать базис, метод и функционал. Также в данном случае расчет производился в газовой фазе. В целом, такой подход все равно хорошо демонстрирует какая будет реакция, а также вместо энтальпии можно использовать энергию Гиббса и судить о том будет ли вообще протекать такая реакция. Если вещество в своем составе не содержит кислород, то теплоту сгорания можно определять в атмосфере фтора. С помощью квантовой химии можно определять теплоты сгорания, образования и не только их, даже не имея полученных веществ или, когда полученные вещества слишком сложные по строению (полимеры).

Помимо молекул можно определять теплоты образования ионов, теплоты растворения (гидратации), диссоциации.

Пример 3. Определить энтальпии гидратации катиона металла и комплекса квантово-химическими методами.



Аналогично вышеописанным способом получаем термодинамические величины. Здесь необходимо учитывать поправку на растворитель (РСМ), подробнее она разбирается в следующей главе.

$$\Delta H^0_{(r)}(\text{Zn}^{2+}) = -1778,318192 \text{ а.е.э.}$$

$$\Delta H^0_{(aq)}(\text{Zn}^{2+}) = -1779,072969 \text{ а.е.э.}$$

$$\Delta H^0_{(aq)}(\text{ZnX}) = -2425,659262 \text{ а.е.э.}$$

$$\Delta H^0_{(r)}(\text{ZnX}) = -2425,740499 \text{ а.е.э.}$$

$$\Delta H^0_{(\text{гидратации})}(\text{ZnX}) = ((-2425,659262) - (-2425,740499)) \cdot 2625,5 = -213,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{гидратации})}(\text{Zn}^{2+}) = ((-1778,318192) - (-1779,072969)) \cdot 2625,5 = -1982 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Экспериментальное значение } \Delta H^0_{(\text{гидратации})}(\text{Zn}^{2+}) = 2044,3 \text{ кДж/моль}$$

Пример 4. Вычислите значения $\Delta H^0_{(\text{диссоциации})}$ уксусной кислоты



$$\Delta H^0_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = -485,65 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = -485,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{диссоциации})} = -485,65 - (-485,2) = -0,45 \text{ кДж/моль}$$

Аналогично в квантово-химическом пакете программ рассчитываем отдельно для CH_3COOH , CH_3COO^- . Важно, по уравнению все вещества в

растворе, а программа по умолчанию будет считать в газовой фазе, для улучшения расчета необходимо добавить соответствующий растворитель. В данном случае это вода.

\$PCM solvnt=water \$end

$$\Delta H^0_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = -227,419057 \text{ а.е.э} + 152,436 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = -227,715436 \text{ а.е.э} + 187,592 \text{ кДж/моль}$$

ΔH^0 для водорода не учитываем. Программа рассчитывает полную энергию электронов. У H^+ их попросту нет.

$$\Delta H^0_{(\text{диссоциации})} = (-227,419057 - (-227,643986)) \cdot 2625,5 = 740,0 \text{ кДж/моль}$$

Как видим такой подход дает очень некорректные данные, так как здесь не учитывается полная энергия водорода. Однако температурный коэффициент показывает -35,156 кДж/моль. Удачность расчета зависит от выбранной системы, поэтому квантовую химию нельзя принимать как основополагающую игнорируя эксперимент.

1.4 Зависимость теплового эффекта от температуры. Закон Кирхгоффа

Вычислить тепловой эффект реакции при определенной температуре, для которой известны все теплоты образования (сгорания) веществ, не составляет труда. Но иногда необходимо вычислить тепловой эффект реакции при различных температурах. Допустим возьмем уравнение:



Изменение энтальпии этой реакции будет:

$$\Delta_r H^0(T) = \nu_G H_G + \nu_Y H_Y - \nu_F H_F + \nu_D H_D = \sum \nu_i H_i \quad (34)$$

Если продифференцировать уравнение по температуре при постоянном давлении получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H^0(T)_P &= \nu_G \frac{\partial H_G}{\partial T}_P + \nu_Y \frac{\partial H_Y}{\partial T}_P - \nu_F \frac{\partial H_F}{\partial T}_P + \nu_D \frac{\partial H_D}{\partial T}_P \\ \frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H^0(T)_P &= \sum \nu_i \frac{\partial H_i}{\partial T}_P \end{aligned} \quad (35)$$

Отношение $\frac{\partial H_i}{\partial T}$ показывает истинную теплоемкость C_p при $P = \text{const}$, то из выражения (35) получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H^0(T)_P &= \nu C_{pG} + \nu C_{pY} - \nu C_{pF} + \nu C_{pD} = \sum \nu_i C_{pi} \\ \frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H^0(T)_P &= \Delta C_p \end{aligned} \quad (36)$$

Аналогично для реакции, протекающей при постоянном объеме:

$$\frac{d}{dT} \Delta_r U^0(T)_P = \Delta C_V \quad (37)$$

Уравнения (36) и (37) называются уравнениями Кирхгофа. Для химических реакций чаще используют (35) с полным или неполным дифференциалом. В зависимости от знака ΔC_p выделяют несколько вариантов изменения теплового эффекта реакции:

1) при $\Delta C_p > 0$, $\frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H^0(T)_P > 0$ то есть с повышением температуры тепловой эффект реакции тоже увеличивается;

2) при $\Delta C_p < 0$, $\frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H^0(T)_p < 0$ то есть с понижением температуры тепловой эффект реакции тоже уменьшается;

3) при $\Delta C_p = 0$, $\frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H^0(T)_p = 0$ тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

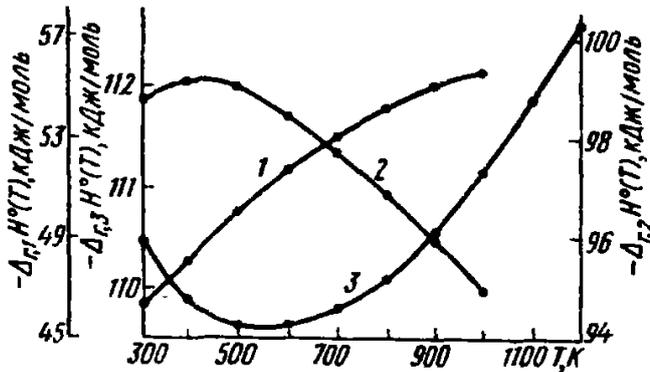
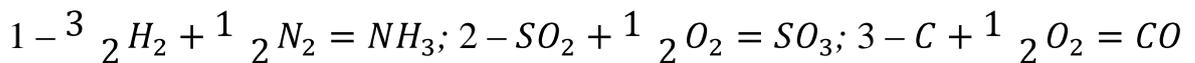


Рисунок 5 – Зависимость теплового эффекта реакции от температуры



Как видно из рисунка 5 для некоторых реакций имеется сложная, нелинейная зависимость теплового эффекта реакции от температуры такая, что ΔC_p может менять свой знак.

Процесс можно изобразить по-другому, на схеме:

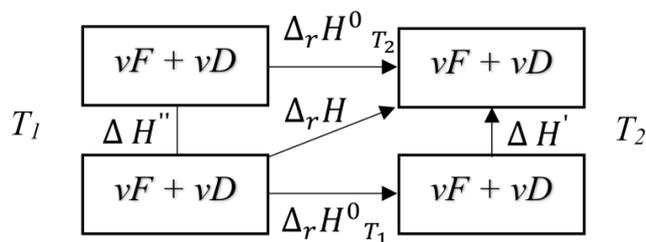


Рисунок 6 – Связь теплового эффекта реакции и температуры ($T_2 > T_1$)

Если выразить через уравнения данную схему, то мы получим интегральную форму уравнения Кирхгоффа:

$$\Delta_r H = \Delta_r H_{T_1}^0 + \Delta H'$$

$$\Delta_r H = \Delta_r H_{T_2}^0 + \Delta H''$$

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta H' - \Delta H'' + \Delta_r H_{T_1}^0$$

$$\Delta H' = (\nu C_{P_G} + \nu C_{P_Y}) \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H'' = (\nu C_{P_F} + \nu C_{P_D}) \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = (\nu C_{P_G} + \nu C_{P_Y} - \nu C_{P_F} - \nu C_{P_D}) \cdot (T_2 - T_1) + \Delta_r H_{T_1}^0$$

При $T_2 - T_1 \rightarrow 0$, будет $\Delta C_{P_i} = \nu_i C_{P_{\text{кон}}} - \nu_i C_{P_{\text{исх}}}$

Отсюда,

$$\Delta_r H^0 T = \Delta_r H^0 0 + \int_0^T \Delta C_P dT \quad (38)$$

Выражение 38 показывает закон Кирхгоффа в интегральной форме. $\Delta_r H^0 T = T_2$, $\Delta_r H^0 0 = T_1$

«Тепловой эффект химической реакции может быть определен при любой температуре, если известен тепловой эффект этой реакции при стандартной или любой другой температуре и разность теплоемкостей конечных и начальных веществ»

$$\Delta C_P = (\nu C_{P_G} + \nu C_{P_Y}) - \nu C_{P_F} + \nu C_{P_D} = \Delta_r H_{T_2}^0 - \Delta_r H_{T_1}^0 \quad (39)$$

Обычно дифференциальную форму используют при незначительном изменении температуры и теплоемкости соответственно, а интегральную наоборот. ΔC_p и ΔC_v температурные коэффициенты теплового эффекта химической реакции. Температурный коэффициент равен разности суммарных молярных теплоемкостей начальных и конечных веществ.

Выразим зависимость теплоемкости от температуры, следующими степенными рядами:

$$\Delta C_{p_G} = a_G + b_G T + c'_G T^2$$

$$\Delta C_{p_Y} = a_Y + b_Y T + c_Y T^2$$

$$\Delta C_{p_{i,k}} = a_{i,k} + b_{i,k} T + c'_i T^2 (c_k T^2) \text{ или } \frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^2 (\Delta c T^2)$$

Тогда зависимость ΔC_p от температуры будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^2 + \Delta c T^2 \quad (40)$$

где

$$\Delta a = \nu C_{p_G} + \nu C_{p_Y} - \nu C_{p_F} - \nu C_{p_D}$$

$$\Delta b = \nu C'_{p_G} + \nu C'_{p_Y} - \nu C'_{p_F} - \nu C'_{p_D}$$

$$\Delta c = \nu C_{p_Y} - \nu C_{p_D}$$

$$\Delta c' = \nu C'_{p_G} - \nu C'_{p_F}$$

Подставим ΔC_p из (40) в уравнение Кирхгоффа для дифференциальной формы, а затем проинтегрируем его:

$$\Delta_r H^0 T = \Delta a dT + \Delta b T dT + \Delta c' T^2 dT + \Delta c T^2 dT$$

$$\Delta_r H^0 T = \Delta a T + \Delta b \frac{T^2}{2} + \frac{\Delta c'}{T} + \Delta c \frac{T^3}{3} + const$$

В итоге, если $T=298\text{K}$, то $const = \Delta_r H^0 298$:

$$\Delta_r H^0 T = \Delta_r H^0 298 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3)$$

Недостатки первого закона термодинамики:

- 1) часть энергии всегда превращается в тепло;
- 2) произвольный процесс может быть использован для получения полезной работы;
- 3) произвольные процессы являются процессами термодинамически неравновесными;
- 4) начальное состояние произвольного процесса менее вероятно, чем любое промежуточное и конечное, то есть вероятность существования системы в начальном состоянии очень мала.

Вывод для уравнения адиабаты.

При адиабатическом процессе $\Delta Q = 0$ в результате работа процесса будет выглядеть следующим образом:

$$W = -\Delta U \tag{41}$$

Как мы помним

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \pm \nu C_V (T_2 - T_1), \quad \Rightarrow \quad dU = \nu C_V dT$$

$$W = PdV$$

Используя уравнение Менделеева-Клаперона можно выразить работу как:

$$dW = \frac{\nu RT}{V} dV$$

Подставляя полученную работу в выражение (41) получим:

$$\nu RT \frac{dV}{V} = -\nu C_V dT, \quad \Rightarrow \quad \frac{C_V dT}{R T} = -\frac{dV}{V}, \quad \Rightarrow \quad \frac{C_V}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}, \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{C_V}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = -\ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \Rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} \frac{C_V}{R} = \frac{V_1}{V_2}, \quad \Rightarrow \quad V_1 \cdot T_1^{\frac{C_V}{R}} = V_2 \cdot T_2^{\frac{C_V}{R}}, \quad \Rightarrow$$

$$V \cdot T^{\frac{C_V}{R}} = const$$

Используя уравнение Майера выразим $\frac{C_V}{R}$:

$$\frac{C_V}{R} = \frac{C_V}{C_p - C_V} \quad \text{и поделим правую сторону на } C_V \Rightarrow \frac{\frac{C_V}{C_V}}{\frac{C_p - C_V}{C_V}} = \frac{1}{j-1} \quad \text{отсюда}$$

следует, что

$$V \cdot T^{j-1} = const$$

$$V^{j-1} \cdot T = const$$

$$dT = \frac{V}{\nu R} dP + \frac{P}{\nu R} dV$$

Возвращаясь к уравнению (41) работа и внутренняя энергия могут соотноситься как:

$$\nu C_v dT = -PdV$$

$$\frac{\nu C_v V}{\nu R} dP + \frac{\nu C_v P}{\nu R} dV = -PdV, \Rightarrow \frac{C_v V}{R} dP = -\frac{C_v P}{R} dV + PdV, \Rightarrow$$

$$\frac{C_v V}{R} dP = -PdV \frac{C_v}{R} + 1, \Rightarrow \frac{C_v dP}{R P} = -\frac{dV}{V} \frac{C_v}{R} + 1, \Rightarrow$$

$$-\frac{dP}{P} = \frac{R}{C_v} \frac{C_v}{R} + 1 \frac{dV}{V}, \Rightarrow -\frac{dP}{P} = 1 + \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}, \Rightarrow$$

$$-\frac{dP}{P} = \frac{C_v + C_p - C_v}{C_v j} \frac{dV}{V}, \Rightarrow -\frac{dP}{P} = j \frac{dV}{V}, \Rightarrow -\ln \frac{P_2}{P_1} = j \ln \frac{V_2}{V_1}, \Rightarrow$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^j, \Rightarrow P_1 V_1^j = P_2 V_2^j, \Rightarrow$$

$$PV^j = const$$

В итоге работа адиабатического процесса делится на:

$$W = \frac{P_1 V_1}{j-1} \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right)^{j-1} \text{ для } 1 \text{ моля}$$

$$W = \frac{\nu P_1 V_1}{j-1} \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{j-1}{j}} \text{ для } \nu \neq 1$$

1.5 Второй закон термодинамики. Энтропия

Все процессы в природе делятся на самопроизвольные и несамопроизвольные. В изолированной системе могут протекать только самопроизвольные процессы. Достигая равновесия такие процессы уже не могут выйти из него так как в изолированных системах отсутствует подвод энергии. Несамопроизвольные процессы требуют затрат энергии для протекания. Поиск условий, при которых будут протекать самопроизвольные или несамопроизвольные процессы, представляет большой интерес для науки.

Самопроизвольные процессы характеризуются следующими параметрами:

- 1) часть энергии всегда переходит в тепло;
- 2) произвольный процесс может быть использован для получения полезной работы;
- 3) произвольные процессы являются процессами термодинамически неравновесными;
- 4) начальное состояние произвольного процесса менее вероятно, чем любое промежуточное и конечно.

На данный момент существует несколько методов изучения самопроизвольных процессов:

- 1) методы основанные на измерении изменения интенсивности факторов;
- 2) методы основанные на изучении энтропии.

Энтропия – мера хаоса, мера неупорядоченности системы, мера необратимого рассеивания системы, критерий, показывающий возможность, направление и пределы протекания термодинамических процессов. Это функция состояния термодинамической системы, применяемая для описания равновесных (обратимых) процессов. Так как она является функцией состояния, она должна быть однозначной, непрерывной и конечной. Понятие энтропии вводится во втором законе термодинамики, формулировок которого значительное число. Все они были получены на основе эмпирического опыта и не противоречат друг другу. Наиболее популярные три формулировки, выведенные Клаузиусом,

Остwaldом, Планком и Кельвином, которые хорошо описывают второй закон термодинамики.

По Клаузиусу: теплота не может передаваться от холодного тела к более нагретому без совершения работы.

По Планку и Кельвину: невозможно полностью превратить в работу теплоту из резервуара, не производя другого действия, то есть, например, не охлаждая тело.

По Остwaldу: невозможно построить такую машину, действие которой сводилось бы к производству работы за счет соответствующего охлаждения теплового источника.

Все формулировки опираются на первый закон термодинамики и говорят о том, что не существует вечного двигателя второго рода. Если применить понятие энтропии к макроскопической системе, то законы в ней будут описываться теорией вероятности. Такая система будет состоять из большого числа частиц и любой самопроизвольный процесс будет протекать в направлении более вероятного состояния. То есть самопроизвольно будут происходить реакции только с увеличением энтропии.

Количественной основой второго закона термодинамики является цикл Карно – это «квазистатический процесс в котором коэффициент полезного действия тепловой машины не зависит от природы рабочего тела, а определяется только интервалом температур, в котором совершается работа».

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (42)$$

По сути, рассматривается работа паровой машины, так как в то время не было кондиционеров, но сейчас этот цикл можно привести и для их работы. Он показывает, что работа может быть получена за счет теплоты, переходящей от более нагретого тела к менее нагретому.

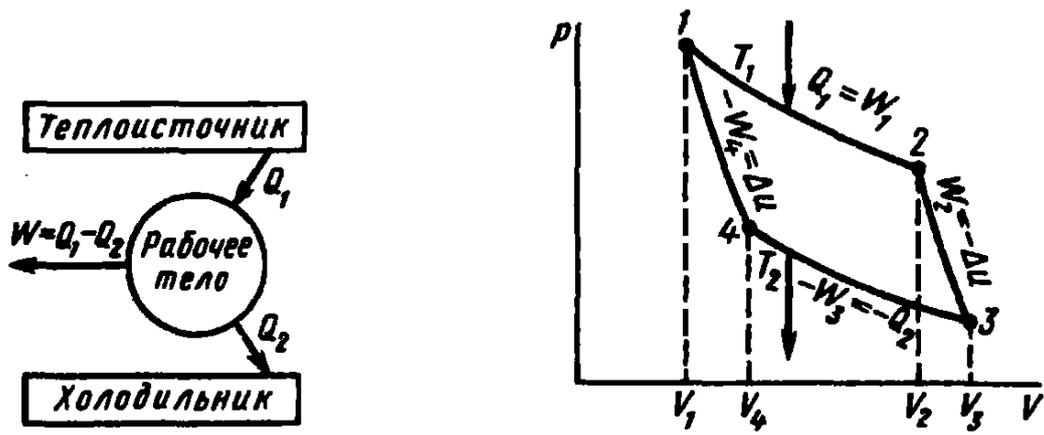


Рисунок 6 – Слева схема перехода теплоты в работу, справа цикл Карно

Цикл Карно состоит из четырех последовательно совершаемых процессов (рисунок 6):

- 1) изотермического сжатия;
- 2) адиабатического сжатия.
- 3) изотермического расширения;
- 4) адиабатического расширения;

Возьмем в качестве рабочего тела 1 моль идеального газа, который находится в цилиндре под поршнем (рисунок 7).

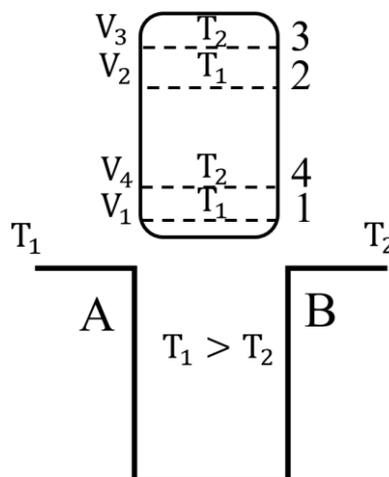


Рисунок 7 – Схема цилиндра с поршнем

На первом этапе происходит изотермическое расширение газа перемещением поршня из положения 1 в положение 2. Цилиндр приходит в соприкосновение с телом **A**, имеющим температуру T_1 . Расширение газа происходит от V_1 до V_2 . Давление меняется от P_1 до P_2 . При этом допускаем, что масса теплоотдатчика так велика, что его температура не изменяется. В данном процессе внутренняя энергия идеального газа не изменяется. Работа расширения A_1 осуществляется за счет поглощаемой теплоты Q_1 .

$$Q_1 = A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Прекращают подачу теплоты в точке 2, то есть тело с температурой T_1 удаляется и цилиндр заключается в абсолютную тепловую изоляцию. Перемещают поршень в положение 3, осуществляют адиабатическое расширение газа до объема V_3 , температура понижается до T_2 . Работа, совершаемая газом над окружающей средой, равна убыли внутренней энергии.

$$A_2 = -\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

На третьем этапе снимается тепловая изоляция с цилиндра и он приводится в контакт с телом **B**. Газ под поршнем подвергается изотермическому сжатию до объема V_4 , давление P_4 . Вся работа A_3 , затраченная на сжатие газа, переходит в теплоту Q_2 , которая отводится в холодильник.

$$-Q_2 = A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Четвертый этап: снова удаляется тело **B**, и цилиндр заключается в абсолютную тепловую изоляцию. Перемещением поршня в положение 1 совершают адиабатическое сжатие газа. Объем становится снова V_1 , давление P_1 , температура доводится до T_1 . Газ переходит в исходное состояние. При этом

внутренняя энергия возрастает на величину, равную затраченной работе сжатия A_4

$$-A_4 = \Delta U \text{ или } A_4 = -\Delta U = -C_V(T_1 - T_2)$$

Рассматриваемый процесс является круговым, поэтому внутренняя энергия газа начального и конечного состояния равны. Общее количество теплоты, полученной газом, равно общему количеству произведенной работы, то есть:

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

$$A_2 = -A_4$$

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_3$$

$$Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Если любой цикл произвольного вида разбить бесконечно большим числом адиабат и изотерм на множество элементарных циклов Карно, отвечающих бесконечно малым количествам теплоты, то для каждого из них можно составить следующее равенство:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0$$

Отношение теплоты процесса к абсолютной температуре называется приведенной теплотой:

$$\frac{\delta Q}{T} = 0$$

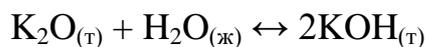
В теории интегралов доказывается: если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то подынтегральное выражение является полным дифференциалом некоторой функции от параметров, определяющих состояние системы.

$$\frac{\delta Q}{T} = dS$$

Клаузиус назвал эту функцию энтропией. Она является математическим выражением второго закона термодинамики для любого квазистатического процесса. Так как это функция состояния, то ее значение определяется начальным и конечным состоянием системы.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{квази}}}{T}$$

Пример 1. Найдите ΔS°_{298} следующей реакции



Используя стандартные энтропии из справочника

$$S^\circ_{(\text{K}_2\text{O})} = 94,1 \text{ Дж/моль}$$

$$S^\circ_{(\text{H}_2\text{O})} = 69,96 \text{ Дж/моль}$$

$$S^\circ_{(\text{KOH})} = 59,41 \text{ Дж/моль}$$

По уравнению (9.2) находим ΔS_{298}^0

$$\Delta S_{(\text{реакции})}^0 = \sum_{\text{пр}} S^0 - \sum_{\text{исх}} S^0 \quad (43)$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot 59.41 - (69.96 + 94.1) = -45.24 \text{ Дж/моль}$$

($\Delta S < 0$) указывает на упорядочивание системы. Однако, реакция идет самопроизвольно и с выделением тепла. Для полного понимания процесса здесь необходимо учитывать ΔH

Пример 2. Определите ΔS_{298}^0 растворения NaCl



$$S_{(\text{Na}^+)}^0 = 58,9 \text{ Дж/моль}$$

$$S_{(\text{Cl}^-)}^0 = 56,5 \text{ Дж/моль}$$

$$S_{(\text{NaCl})}^0 = 72,1 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta S_{(\text{диссоциации})}^0 = (56,5 + 58,9) - 72,1 = 43,3 \text{ кДж/моль}$$

($\Delta S > 0$) процесс протекает самопроизвольно и с поглощением тепла.

Аналогично можно сделать расчет с использованием квантово-химических методов. Однако, если считать эту реакцию в квантово-химическом пакете программ, то значения будут сильно завышены. Так как ионы находятся в растворе, а в программе даже с учетом растворителя все равно расчет ведется в вакууме.

$$S_{(\text{Na}^+)}^0 = -161,602965 \text{ а.е.э}$$

$$S_{(\text{Cl}^-)}^0 = -459,466248 \text{ а.е.э}$$

$$S^0_{(\text{NaCl})} = -621,303804 \text{ а.е.э}$$

$$\Delta S^0_{(\text{диссоциации})} = (-459,466248 + (-161,602965) - (-621,303804)) \cdot 2625,5$$

$$\Delta S^0_{(\text{диссоциации})} = 615,9 \text{ Дж/моль}$$

На основе анализа работы машины Карно и взаимных превращений различных форм энергии друг в друга можно сделать вывод, что любая форма энергии может полностью перейти в теплоту, но теплота преобразуется в другие виды энергии только частично. Отсюда следует, что:

$$U = F + TdS \quad (44)$$

где F – свободная энергия, то есть часть внутренней энергии, которая способна к превращению и совершению работы,

TdS – это связанная энергия, остаток внутренней энергии в виде теплоты, которая не способна превращаться в работу.

Энтропия является экстенсивным свойством и математически объединяет два закона термодинамики для квазистатических процессов:

$$TdS = dU + PdV + \delta W_{\text{квази}}$$

Энтропия представляет собой меру обесценивания энергии.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,303C \log \frac{T_2}{T_1}$$

Полный дифференциал энтропии обратимого термодинамического процесса равен отношению элементарной теплоты к абсолютной температуре.

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta W}{T}$$

$$TdS = dU + \delta W$$

$$dU = TdS - \delta W \quad (45)$$

Выражение (45) есть аналитическое выражение первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов. Это уравнение используется для вычисления ΔS изменения энтропии обратимых процессов. Для необратимых процессов используется неравенство:

$$\frac{\delta Q}{T} < dS$$

Исходя из того, что энтропия изолируемых систем при протекании обратимых процессов возрастает, Клаузиус сделал предположение о том, что увеличение энтропии должно привести к выравниванию температуры во всех частях системы, но это заблуждение. Второй закон термодинамики, с точки зрения молекулярно-кинетической теории, можно сформулировать следующим образом: «все процессы, происходящие в природе, стремятся перейти самопроизвольно от состояния, менее вероятного, к состоянию, более вероятному». Для множества молекул хаотическое движение является наиболее вероятным. Самопроизвольный переход работы в теплоту можно рассматривать как переход системы от упорядоченного к более вероятному состоянию. В данном случае энтропия выступает как мера хаотичности движения частиц, то есть имеет статический характер. Статистическую природу имеют давление и температура. «Давление – это сумма импульсов молекул на единицу поверхности стенки сосуда». «Температура – средняя кинетическая энергия поступательного движения всех молекул».

Как уже упоминалось второй закон термодинамики описывает свойства систем, состоящих из большого числа частиц. Свойства подобных систем нельзя описывать, пользуясь только законами обычной механики. Системы должны изучаться на основе законов механики в сочетании с законами теории вероятности, что позволяет определить большую или меньшую вероятность данного состояния системы. *Термодинамическая вероятность состояния системы* – «это число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию».

$$S = k \ln \Omega \quad (46)$$

Для газов термодинамическая вероятность состояния системы очень велика. При охлаждении газа происходит уменьшение работы и энтропии. Превращение газа в жидкость сопровождается резким уменьшением работы, то есть резко уменьшается мысленное число способов осуществления данного состояния вещества, хаос превращается в полупорядок. Все изменения температуры и увеличение беспорядка, приводят к росту энтропии: растворение соли в воде, плавление, кипение, расширение газов, диффузия. И наоборот процессы кристаллизации, конденсации, отвердевания сопровождаются уменьшением энтропии и поэтому не могут идти самопроизвольно.

При расчете общего изменения энтропии ΔS сложной изолированной системы (процесс, например, происходит в аппарате, находящемся в контакте с окружающей средой) надо учитывать следующие обстоятельства.

1. Общее изменение энтропии ΔS изолированной системы складывается из двух величин: изменения энтропии в результате происходящего процесса (химической реакции, плавления, испарения, возгонки, перекристаллизации и т. д.) $\Delta S_{\text{пр}}$ и изменения энтропии окружающей среды, т. е. теплового источника и приемника теплоты $\Delta S_{\text{т}}$. Таким образом, $\Delta S = \Delta S_{\text{пр}} + \Delta S_{\text{т}}$.

2. При обратимых процессах уменьшение энтропии рабочей части системы, то есть $\Delta S_{\text{пр}}$ равно увеличению энтропии среды, поэтому $\Delta S = 0$.

3. При необратимых процессах увеличение энтропии среды ΔS_T больше уменьшения энтропии рабочей части системы, поэтому суммарная энтропия $\Delta S > 0$.

4. Величину $\Delta S_{\text{пр}}$ можно вычислить по значениям абсолютных энтропий участников рассматриваемого процесса.

5. Точное вычисление ΔS_T не всегда осуществимо вследствие неопределенности приемников и источников тепла.

6. Судить о направлении процесса по величине $\Delta S_{\text{пр}}$ невозможно. О направлении процесса можно судить только по величине ΔS , определяемой по уравнению $\Delta S = \Delta S_{\text{пр}} + \Delta S_T$.

1.6 Характеристические функции. Энергия Гиббса. Химический потенциал

Еще две термодинамические величины, которые необходимо разобрать это энергия Гиббса или химический потенциал и энергию Гельмгольца. В простом обобщенном варианте уравнение *Гиббса-Гельмгольца* записывается следующим образом

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (47)$$

Энергия Гиббса – изобарно-изотермический потенциал, показывающий сколько внутренней энергии, необходимо израсходовать для протекания химической реакции. Проще говоря изменение энергии Гиббса показывает направление протекания химической реакции.

$$\Delta G = G_{\text{пр}} - G_{\text{исх}} \quad (48)$$

Энергия Гельмгольца – изохорно-изотермический потенциал, показывающий работу, совершаемую системой над внешними телами, и определяющий направление и предел протекания самопроизвольных реакций.

Для того чтобы понять откуда берется энергия Гиббса и энергия Гельмгольца необходимо понять, откуда берутся характеристические функции. Допустим самопроизвольный процесс протекает при условиях $V = const$ и $S = const$, отсюда работа будет выглядеть как:

$$\delta W \leq -(dU)_{S,V} \quad (49)$$

Это следует из того, что максимальную полезную работу можно получить только при квазистатическом процессе, а в него не входит работа расширения, отсюда и выражение $\delta W \leq TdS - dU - PdV$ (рисунок АХ), принимает вид (49). Для выражения (49) также верно и

$$W_{\text{квази } S,V} = -(U_2 - U_1)_{S,V} = -(\Delta U)_{S,V}$$

В данном случае полезная работа становится функцией состояния, а для функций состояний мы помним, что их значения определяются только конечным и начальным состоянием системы и не зависят от пути протекания процесса. Теперь работа равна убыли внутренней энергии системы.

$$dU = TdS - PdV \quad (50)$$

Используя свойства полного дифференциала, из выражения (50) получим:

$$\frac{\partial U}{\partial S}_V = T \text{ и } -\frac{\partial U}{\partial V}_S = P \quad (51)$$

В итоге мы выразили термодинамические свойства системы T и P с помощью производных от внутренней энергии. Из последнего выражения

вытекает, что температура является мерой возрастания внутренней энергии системы с увеличением энтропии при постоянном объеме, а давление – мерой убыли внутренней энергии с увеличением объема системы при постоянной энтропии. «Такие функции состояния системы, посредством которых и их производных по соответствующим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы, называются *характеристическими функциями*». Их впервые ввел Массье в 1869 году.

Выражение $dU = f(S, V)$ показывает термодинамический потенциал – внутреннюю энергию. Если $V = 0$ и $S = 0$, то $dS = 0$ и $dV = 0$. Для необратимых процессов, протекающих в прямом и обратном направлении $dU < 0$. Таким образом при $dU = 0$ достигается состояние равновесия. В изохорных-изоэнтروпийных условиях самопроизвольно протекают те процессы, в результате которых внутренняя энергия системы уменьшается. При достижении равновесия U минимальна.



Рисунок 8 – Значение термодинамических функций для самопроизвольных и не самопроизвольных процессов

Теперь рассмотрим процесс при $P = const$ и $S = const$. Опять на основе уравнения $\delta W \leq TdS - dU - PdV$, получаем

$$\delta W \leq (-dU - PdV)_{S,P} = -d(U + PV)_{S,P} = -(dH)_{S,P}$$

В итоге для квазистатического процесса работа будет выглядеть как

$$\delta W_{\text{квази}} = W_{\text{квази } S,P} = -H_2 - H_1 \text{ }_{S,P} = -(\Delta H)_{S,P}$$

В этом случае получается, что полезная работа, для квазистатического процесса, будет равна убыли энтальпии системы. Если взять выражение (50) и продифференцировать его, то получим

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (52)$$

Подставив в это выражение dU из (50), получим

$$dH = TdS + VdP$$

В результате частные производные будут иметь вид

$$\frac{\partial H}{\partial S} \text{ }_P = T \text{ и } \frac{\partial H}{\partial P} \text{ }_S = V$$

Термодинамический потенциал $dH = f(P, S)$ – энтальпия. В изобарно-изоэнтропийных условиях самопроизвольно протекают те процессы, в результате которых энтальпия системы уменьшается. При достижении равновесия энтальпия системы минимальна.

Аналогично для $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$:

$$\delta W \leq TdS - dU = -d U - TS \text{ }_{T,V}$$

Выражение $A = U - TS$ называется *энергией Гельмгольца*. Подставляя ее в предыдущее выражение, получим, что работа для квазистатического процесса будет выглядеть следующим образом

$$\delta W_{\text{квази}} = dW_{\text{квази}} = -d(A)_{V,T} = W_{\text{квази}}|_{V,T} = -A_2 - A_1|_{V,T} = -(\Delta A)_{V,T}$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$\frac{\partial A}{\partial T}_V = -S \text{ и } \frac{\partial A}{\partial V}_T = -P$$

Продифференцируем последние частные производные: левую по объему, а правую по температуре

$$\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} = -\frac{\partial S}{\partial V}_T \text{ и } \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} = -\frac{\partial P}{\partial T}_V$$

$$\frac{\partial S}{\partial V}_T = \frac{\partial P}{\partial T}_V \quad (53)$$

Получаемое выражение есть третье уравнение Максвелла. Такие же аналогичные выражения можно получить и для четырех первых частных производных:

$$\frac{\partial V}{\partial T}_S = \frac{\partial S}{\partial P}_V \text{ - первое уравнение Максвелла}$$

$$\frac{\partial P}{\partial T}_S = \frac{\partial S}{\partial V}_P \text{ - второе уравнение Максвелла}$$

Уравнения Максвелла представляют собой производную энтропии по P и V , но с другой стороны V и P по температуре. С помощью этих уравнений легко записать термодинамическое уравнение состояний:

$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \text{первое ТД уравнение состояния}$$

Можно рассчитать увеличение энтропии при изотермическом расширении системы

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (54)$$

Если учесть производные для S и P от температуры и объема, то энергию Гельмгольца можно записать в виде

$$A = U - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

Это выражение называется *уравнением Гиббса-Гельмгольца*. Оно очень часто используется в термодинамике при независимых переменных T и V . В изохорно-изотермических условиях самопроизвольно протекают те процессы, изменение свободной энергии Гиббса-Гельмгольца в которых отрицательно.

И последнее рассмотрим самопроизвольный процесс при $T = const$ и $P = const$.

$$\partial W \leq -d(U - TS + PV)_{P,T}$$

$$G = U - TS + PV = A + PV = H - TS$$

Функция G называется энергией Гиббса и является функцией состояния. Она, как и энергия Гельмгольца, является экстенсивным свойством системы.

$$\delta W_{\text{квази}} = dW_{\text{квази}} = -d(G)_{P,T} = W_{\text{квази}}_{P,T} = -G_2 - G_1_{P,T} = -(\Delta G)_{P,T}$$

Для нестатического процесса $W < -(\Delta G)_{P,T}$. Продифференцируем выражение $G = A + PV$

$$dG = dA + PdV + VdP$$

Заменим dA выражением $dA = -SdT - PdV$:

$$dG = VdP - SdT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{— четвертое уравнение Максвелла}$$

$$V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \quad \text{— второе ТД уравнение состояния}$$

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

Для квазистатического процесса в закрытой системе при постоянной температуре и давлении:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \Delta H - T\Delta S$$

Отрицательное значение ΔG указывает на смещение равновесия в сторону продуктов реакции, положительное исходных веществ. С помощью ΔG можно установить будет ли вообще протекать химическая реакция.

Пример 1. Вычислите энергию Гиббса образования щелочи



Стандартные значения энергий Гиббса можно найти в справочнике

$$\Delta G^0_{(\text{Na}_2\text{O})} = -378 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_{(\text{H}_2\text{O})} = -237 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_{(\text{NaOH})} = -381,1 \text{ кДж/моль}$$

По уравнению (11) находим ΔG^0

$$\Delta G^0_{(\text{реакции})} = 2 \cdot (-381,1) - ((-237) + (-378)) = -147,2 \text{ кДж/моль}$$

Равновесие смещено в сторону образования щелочи.

По величине ΔG^0 можно судить насколько реакция будет протекать эффективнее.

Пример 2. По величинам ΔG^0 определите каким способом получать хром будет выгоднее.



$$\Delta G^0_1 = (3 \cdot (-569,6) + 2 \cdot 0) - ((-1059) + 3 \cdot 0) = -649,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_2 = (-1582 + 2 \cdot 0) - (-1059 + 2 \cdot 0) = -523 \text{ кДж/моль}$$

Оба значения отрицательные, следовательно, процессы в системе смещены в сторону продуктов реакции, но в первом случае ΔG^0_1 больше значит процесс восстановления оксида до металла с магнием происходит эффективнее.

Значения энергий Гиббса для известных веществ можно получить из справочника, а затем подставив в уравнение (13) рассчитать ΔG образующихся веществ. Но это хорошо можно сделать только для простых реакций, протекающих в одну стадию и с простыми веществами. Вычислить энергии интермедиатов таким способом уже не получится. Так же в таком случае невозможно рассчитать энергию Гиббса сложного синтезируемого вещества из других веществ, которые по своей природе тоже могут быть сложными (органическое многоосновное соединение). На помощь приходит квантово-химическое моделирование. Как и с энтальпией, энтропией получаемые значения энергии Гиббса не являются точными. Они в данном случае вообще могут не совпадать с экспериментом, но по знаку ΔG можно установить будет ли протекать реакция. Это особенно полезно, когда ведется синтез нового неизвестного вещества. Если представить общую энергию как энергию Гиббса, то по рассчитываемым значениям можно построить энергетические диаграммы (рисунок 9), с помощью которых возможно производить поиск катализатора или находить наименее энергозатратные пути протекания реакций.

Квантово-химические расчеты удобно применять для очень большой выборки, а также если молекула большая или найти экспериментальные энергии Гиббса проблематично. Например, необходимо определить какое из веществ лучше образует комплексы с металлом или наоборот.

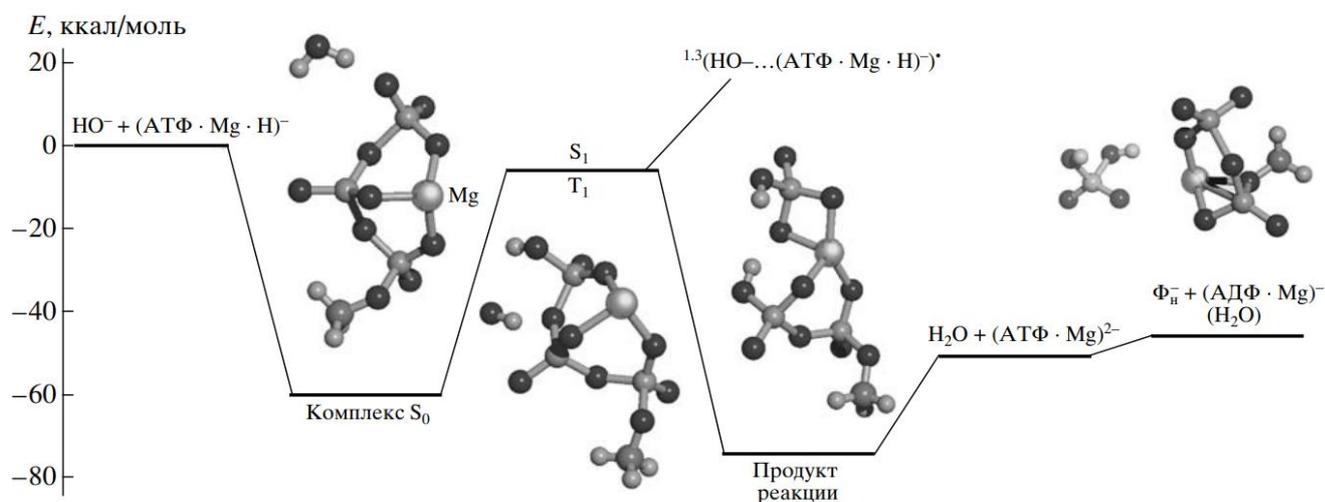
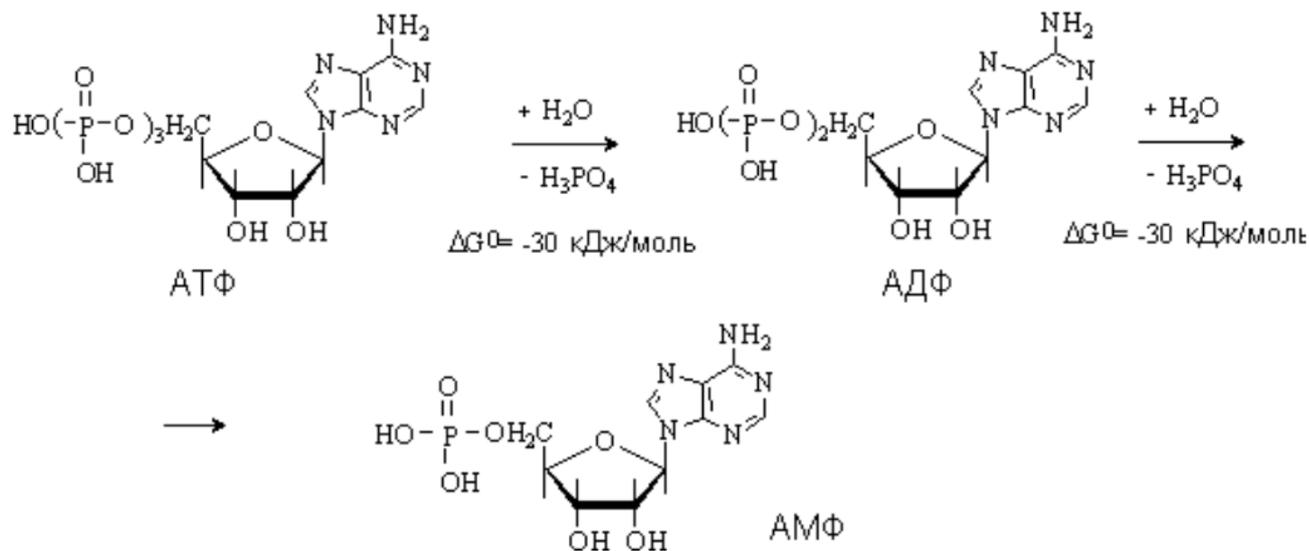


Рисунок 9 – Схема гидролиза АТФ и энергетическая диаграмма, полученная с помощью квантово-химических расчетов¹

Пример 3. Какой из металлов (Zn, Cd, Co, Pb) образует более устойчивые комплексы с аминокислотами исходя из теоретических данных.

С помощью квантово-химических расчетов находим абсолютные энергии G^0 комплексов, отдельно катионов металлов и ионы аминокислот.

¹ Калниньш К. К., Медведев Ю. В., Панарин Е. Ф. Квантово-химический анализ механизма гидролиза АТФ // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук", 2005. – Т. 400. – №. 2. – С. 254-257.

	ZnX, Хартри	CdX, Хартри	CoX, Хартри	PbX, Хартри
MeX	-2425.659262	-6109.196210	-2029.085005	-20162.408540
X ⁻	-323.176213	-323.1762130	-323.176213	-323.176213
Me ²⁺	-1778.318192	-5461.891210	-1381.752901	-19515.215476

Далее по следующему выражению рассчитываем ΔG^0

$$\Delta G^0 = G(\text{MeX}) - (G_{\text{Me}^{2+}} + G_{\text{X}^-})$$

В итоге получаем, с учетом перевода в кДж/моль

ZnX, кДж/моль	CdX, кДж/моль	CoX, кДж/моль	PbX, кДж/моль
-2595,7	-2501,0	-2572,1	-2207,1

Металлокомплексы с цинком должны быть более устойчивые. Если пересчитать эти же значения, но с учетом континуальной модели сольватации (PCM) получим

ZnX, кДж/моль	CdX, кДж/моль	CoX, кДж/моль	PbX, кДж/моль
-241,2	-389,4	-255,2	-325,7

Результаты уже сильно отличаются. Для объяснения данного обстоятельства следует проанализировать энтальпии гидратации металлов в отдельности. Их рассчитывают для нейтральных молекул следующим образом

$$\Delta H^0_{\text{(гидратации)}} = H_{\text{(без PCM)}} - H_{\text{(с учетом PCM)}}$$

	Zn, кДж/моль	Cd, кДж/моль	Co, кДж/моль	Pb, кДж/моль
теория	-1982	-1747	-1928	-1412
эксперимент	-2044,3	-1805,8	-2054	-1479,9

В итоге принятая модель согласуется с экспериментальными данными, а значит корректно описывает выбранные модели. Большая ошибка 60-130 кДж/моль в данном случае не проблема, она может быть уменьшена увеличением базисных функций. Для более точного описания следует еще рассмотреть влияние на координационное окружение молекул растворителя, а также вообще проанализировать координационное окружение. Все металлы имеют разные координационные числа и сравнивать их напрямую не совсем корректно.

	ZnX, Хартри	CdX, Хартри	CoX, Хартри	PbX, Хартри
Без РСМ	-2425.659262	-6109.196210	-2029.085005	-20162.408540
С учетом РСМ	-2425.740499	-6109.280767	-2029.160144	-20162.453044
	= -213,3 кДж/моль	= -222,0 кДж/моль	= -197,3 кДж/моль	= -116,8 кДж/моль

Химический потенциал – это энергия Гиббса, приходящаяся на 1 моль какого-либо вещества в газовой смеси.

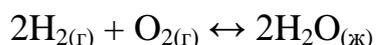
$$\left. \frac{\partial G}{\partial \eta_i} \right|_{T,P,\eta_i} = \mu_i \quad (55)$$

Физический смысл его заключается в следующем: функция G является экстенсивной величиной и характеризует только чистое вещество. μ – интенсивная величина, характеризует вещество, входящее в состав раствора и, следовательно, испытывающее воздействие всех остальных компонентов. Химический потенциал i -го компонента равен приращению изобарного потенциала при прибавлении 1 моль этого компонента к большему объему системы при постоянных P и T . Он может быть рассчитан не только из G , но и из любых других функций. Химический потенциал очень часто используется в химической термодинамике не только для объяснения направления протекания

реакции, но и для многих других процессов: фазовых равновесий, описания электродных потенциалов, растворов.

В общем, энергия Гиббса описывает в какой-то степени «химическое равновесие». Если она равна нулю, реакция не протекает ни влево, ни вправо. Даже в закончившейся визуально реакции химические процессы в системе не останавливаются. Химические реакции при достижении равновесия много раз смещаются то в одну сторону, то в другую. Этот процесс можно сравнить с квазистатическим процессом, когда реакция протекает бесконечно медленно и через ряд состояний близких к равновесным. При достижении состояния равновесия в системе количество исходных веществ и продуктов реакции не меняется.

Пример 1. Определите при какой температуре будет достигнут равновесный процесс для следующей реакции



Из термодинамического справочника находим

$$\Delta H^0_{(\text{H}_2\text{O})} = -285,84 \text{ кДж/моль}$$

$$S^0_{(\text{H}_2\text{O})} = 69,96 \text{ Дж/моль}$$

$$S^0_{(\text{H}_2)} = 130,52 \text{ Дж/моль}$$

$$S^0_{(\text{O}_2)} = 205,8 \text{ Дж/моль}$$

ΔG равновесного процесса равен нулю. Из уравнения (10) выразим T , при этом учитывая $\Delta G = 0$

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H_{\text{равн}}^0}{\Delta S_{\text{равн}}^0}$$

$\Delta H_{\text{равн}}^0$ и $\Delta S_{\text{равн}}^0$ находим по уравнениям (9.1) и (9.2)

Энтропии простых веществ равны нулю поэтому $\Delta H_{\text{равн}}^0$ будет равно $\Delta H_{(\text{H}_2\text{O})}^0$.

$$\Delta S_{\text{равн}}^0 = 2 \cdot 69,96 - (205,8 + 2 \cdot 130,52) = -326,92 \text{ Дж/моль}$$

Не забываем переводить Дж/моль в кДж/моль

$$T_{\text{равн}} = -571,84 / -0,32692 = 1748,7 \text{ К}$$

При таком расчете мы принимаем, что энтропия и энтальпия не зависят от температуры. До 1748,7 К реакция будет идти самопроизвольно с образованием воды, после равновесие сместится в сторону исходных реагентов.

То же можно сделать и с помощью квантово-химических расчетов.

	ΔH^0 , а.е.э.	S^0 , а.е.э.
H ₂	-1.099988	-0.983912815
O ₂	-149.532107	-149.3346716
H ₂ O	-75.933782	-75.76625985

$$\Delta H_{\text{равн}}^0 = -355,7 \text{ кДж/моль}$$

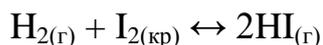
$$\Delta S_{\text{равн}}^0 = -0,23 \text{ кДж/моль}$$

$$T_{\text{равн}} = -355,7 / -0,23 = 1546,4 \text{ К}$$

Еще раз повторимся, для улучшения значений до экспериментальных необходимо тщательно подбирать приближение, в котором мы будем рассчитывать. Большую роль для такой небольшой системы играет базис нежели метод. Хороший базис с большим количеством базисных функций значительно увеличивает время расчёта, но даёт точный результат.

Если реакция не идет при обычной температуре, то с помощью выражения (10) можно вычислить при какой она пойдет

Пример 2. Определите будет ли идти при стандартных условиях реакция получения оксида азота и йодоводорода



$$\Delta H^0_{(\text{NO})} = 90,37 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{NO}_2)} = 33,89 \text{ кДж/моль}$$

$$S^0_{(\text{NO})} = 210,62 \text{ Дж/моль}$$

$$S^0_{(\text{NO}_2)} = 240,45 \text{ Дж/моль}$$

$$S^0_{(\text{O}_2)} = 205,8 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{равн}} = 2 \cdot 33,89 - 90,37 \cdot 2 = -112,96 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^0_{\text{равн}} = 2 \cdot 240,45 - (2 \cdot 210,62 + 205,8) = -146,14 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G^0_{298} = -112,96 - 298 \cdot -0,14614 = -69,41 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0_{(\text{HI})} = 25,94 \text{ кДж/моль}$$

$$S^0_{(\text{H}_2)} = 130,52 \text{ Дж/моль}$$

$$S^0_{(\text{I}_2)} = 116,73 \text{ Дж/моль}$$

$$S^0_{(\text{HI})} = 206,3 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta H^0_{\text{равн}} = 2 \cdot 25,94 = 51,88 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^0_{\text{равн}} = 2 \cdot 206,3 - (116,73 + 130,52) = 165,35 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta G^0_{298} = 51,88 - 298 \cdot 0,16535 = 2,6 \text{ кДж/моль}$$

При обычных условиях оксид азота будет легко окисляться кислородом до диоксида, а вот йодоводородная кислота при обычных условиях образовываться не будет.

$$T_{\text{равн}} = 51,88 / 0,16535 = 313,8 \text{ К}$$

$$313,8 \text{ К} - 273 \text{ К} = 40,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Чтобы реакция началась необходимо поднять температуру до $41 \text{ } ^\circ\text{C}$, тогда значения свободной энергии Гиббса станет отрицательным.

С изменением энергии Гиббса связана константа диссоциации. Она характеризует способность вещества распадаться на ионы. Чем больше константа, тем больше ионов в электролите. Следовательно, он лучше растворяется и лучше проводит ток. Константа диссоциации рассчитывается также, как и константа равновесия.

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K_p \quad (56)$$

В это учебном пособии мы подробно не останавливаемся на химическом равновесии. Однако, так как это значение связано с энергией Гиббса, то его также можно рассчитать с помощью квантово-химических методов и поэтому стоит на этом остановиться поподробнее.

Уравнение для расчета констант диссоциации по термодинамическим величинам выглядит следующим образом

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_d \quad (57)$$

Из этого уравнения выражаем $\ln K_d$

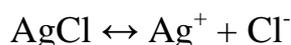
$$\ln K_d = - \frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

где, R – это универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К)

Константа диссоциации характеризует равновесный процесс в системе.

$$K_d = \frac{K^+ A^-}{KA} \quad (58)$$

Пример 1. Вычислите, по справочным данным, произведение растворимости хлорида серебра



$$\Delta G_{(\text{AgCl})}^0 = -109,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{(\text{Ag}^+)}^0 = 77,13 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_{(\text{Cl}^-)} = -131,26 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0_T = (-131,26 + 77,13) - (-109,8) = 55,67$$

$$\ln K_d = -\frac{55,67}{8,314 \cdot 298,5} = -22,43$$

$$K_d = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

В данном случае константа диссоциации является произведением растворимости. В случае, если реакция необратима, а хлорид серебра выпадает в осадок, то это выражение показывает произведение растворимости.

Давайте сравним результаты экспериментально полученных значений с теоретическими.

$$\Delta G^0_{(\text{AgCl})} = -5631,2403 \text{ а.е.э.}$$

$$\Delta G^0_{(\text{Ag}^+)} = -5173,729987 \text{ а.е.э.}$$

$$\Delta G^0_{(\text{Cl}^-)} = -457,487811 \text{ а.е.э.}$$

$$\Delta G^0_T = (-457,487811 + -5173,729987) - (-5631,2403) = 59,1 \text{ кДж/моль}$$

$$\ln K_d = -\frac{59,1}{8,314 \cdot 298,5} = -23,82$$

$$K_d = 4,5 \cdot 10^{-11}$$

Очень неплохой результат. Расхождения в энергиях Гиббса 4 кДж/моль. При увеличении базисных функций можно получить почти точное совпадение с экспериментом.

1.7 Третий закон термодинамики

Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^0(T)$ и теплового эффекта химической реакции $\Delta_r H^0(T)$ от температуры может быть описана уравнениями:

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(0) - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \Delta_r C_p dT + IT$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(0) + \int_0^T \Delta_r C_p dT$$

Постоянная интегрирования I является константой. Её можно рассчитать, зная значение $\Delta_r G^0(T)$ для определенной температуры, рассчитанное по уравнению:

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0 \quad (59)$$

То есть константу равновесия нужно определить только единожды при какой-то температуре. Проблема в данном случае рассчитать или определить эту константу равновесия. Это можно сделать экспериментально или теоретически. Расчёт постоянной интегрирования минуя экспериментальное исследование на рубеже XX в. долгое время привлекал внимание многих физиков и химиков. Ричардс в работах с гальваническими элементами при различных температурах установил, что значения $\Delta_r H^0(T)$ и $\Delta_r G^0(T)$ при низких температурах начинают очень быстро сближаться друг с другом. Нернст, используя это высказал в своей работе постулат, согласно которому «кривые в координатах $\Delta_r G^0(T) - T$ и $\Delta_r H^0(T) - T$ для любого химического процесса в конденсированных системах вблизи абсолютного нуля асимптотически приближаются друг к другу, то есть имеют общую касательную при $T = 0K$ »

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial T} \Delta_r G^0(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial T} \Delta_r H^0(T) \quad (60)$$

Данный постулат справедлив только для кристаллических веществ. Его называют *теоремой Нернста*. Большинство современных методов расчета химического равновесия основываются на третьем законе термодинамики:

«Энтропия любого индивидуального бездефектного кристаллического вещества (идеального кристалла) при абсолютном нуле равна нулю»

$$S_0 = 0$$

Впервые такую формулировку высказал Планк в виде постулата в 1912 году. Эта формулировка справедлива для индивидуальных веществ, представляющих собой идеально построенные кристаллы. В реальности же кристаллические вещества отличаются от идеальных следующим:

- узлы кристаллической решетки могут быть заняты ионами;
- смещением атомов в кристаллической решетке;
- неправильно сориентированными атомами;
- винтовой дислокацией.

То есть для реальных кристаллов $S_0 \neq 0$. Еще третий закон термодинамики можно описать с помощью статистической теории

$$S = k \ln \Omega$$

где k – константа Больцмана,

Ω – статистический вес макросостояния.

Ω , по-другому, термодинамическая вероятность – число микросостояний, при помощи которых реализуется макросостояние.

В 1923 году Льюис и Ренд теоретически доказали, что энтропия при абсолютном нуле для идеальных кристаллов действительно равна нулю.

$$S = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \quad (61)$$

Из этого выражения следует, что если бы C_p сохраняла постоянное значение при различных температурах, то подынтегральная функция должна была увеличиваться до бесконечности при $C_p \rightarrow 0, T \rightarrow 0$.

$$\frac{\partial V}{\partial T} \Rightarrow 0, \quad \frac{\partial P}{\partial T} \Rightarrow 0, \quad \text{при } T \rightarrow 0$$

Объем тела, давление насыщенного пара изменяются так, что их производные стремятся к нулю, следовательно достичь абсолютного нуля невозможно. Никакие процессы не могут снизить температуру тела до абсолютного нуля, следовательно абсолютный ноль недостижим.

Изменение энтропии различных веществ можно определить, зная теплоемкость вещества при определённой температуре, тепловые эффекты и фазовые переходы. Абсолютные значения энтропии можно вычислить по постулату Планка.

$$S_T = \int_0^{T'} \frac{C_{p,T}}{T} dT + \int_0^{T_{\text{пр}}} \frac{C_{p,T}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пр}}}{T_{\text{пр}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{пр}}} \frac{C_{p,T}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p,T}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{p,T}}{T} dT + \Delta S_{\text{ид}}^0 \quad (62)$$

Определение интегральных членов в уравнении происходит графическим способом, зависимость C_p/T (Дж/моль·К) от T или C_p от $\lg T$ (рисунок F).

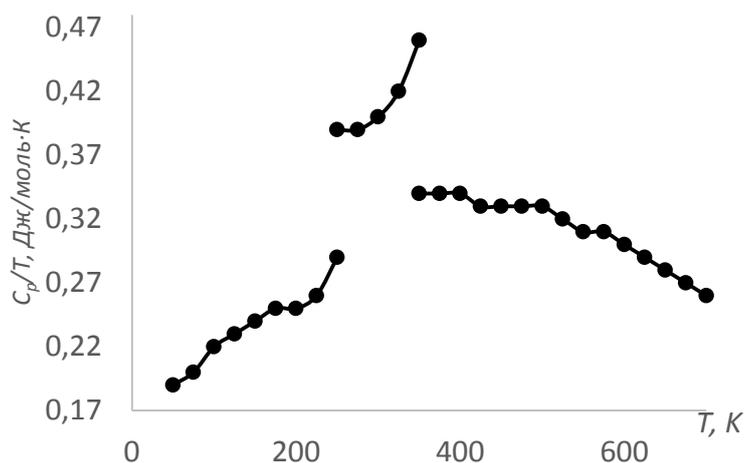


Рисунок 10 – Пример построения графической зависимости C_p/T от T

В итоге, с помощью третьего закона термодинамики, можно рассчитать стандартные энергии Гиббса и константы равновесия при различных температурах.

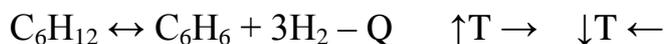
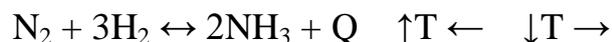
1.8 Химическое равновесие

На химическое равновесие влияют несколько факторов: температура, давление и концентрации реагирующих веществ. При воздействии одного из факторов на систему, она будет «сопротивляться» этому воздействию. Очень хорошо это описал Анри Луи Ле Шателье (1850-1936) французский физикохимик, в последующем его объяснение легло в основу *принципа Ле Шателье - Брауна*, который используется не только в химии, но и в других науках.

«Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия воздействовать каким-либо фактором из вне, то в системе будут протекать процессы направленные против этого воздействия ослабляя его»

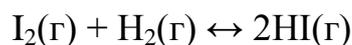
При увеличении температуры экзотермической реакции равновесие будет смещаться в сторону исходных веществ, эндотермической – продуктов реакции.

Уменьшение температуры эндотермической реакции приведет к смещению в сторону исходных веществ, экзотермической – продуктов реакции.

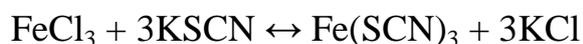


Давление в химической реакции влияет только на газообразные вещества. В данном случае мы не разбираем экстремальные условия, например, 100 ГПа. При таком давлении меняются свойства вещества: вязкость жидкостей, твердые тела претерпевают полиморфные переходы и так далее. Некоторое отклонение от обычного, например, 1- 500 МПа влияет только на газы. Влияние давления на твердые тела и жидкости настолько низко, что можно им пренебречь.

При определении влияния давления необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, стоящие перед газообразными веществами. Если сумма коэффициентов для газов слева и справа остается постоянной, увеличение или уменьшение давления никак не повлияет на химическую реакцию. Увеличение давления смещает химическое равновесие в сторону уменьшения объема, то есть в сторону меньшего числа молей газа (суммы коэффициентов).

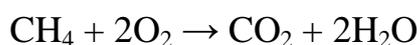


Концентрация веществ влияет прямолинейно. Увеличение исходных веществ должно сместить химическое равновесие в сторону продуктов реакции, увеличение концентрации одного из продуктов в сторону исходных веществ.

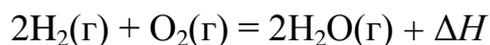


Правило Ле-Шателье – Брауна можно применять только для равновесных систем. Если в системе еще происходят реакции оно неприменимо. К примеру, растворение щелочи — это экзотермический процесс, но при растворении кристаллов раствор должен охлаждаться так, как происходит разрушение кристаллической решетки упорядоченной структуры, это всегда сопровождается затратой энергии. Однако, мы знаем, что процесс растворения идет потому, что сопровождается увеличением энтропии и поэтому может идти самопроизвольно. В данном случае правило Ле-Шателье неприменимо до тех пор, пока не получатся гидраты, то есть система не достигнет равновесия. Растворение кристаллов в воде эндотермический процесс, а их образование экзотермический.

Стоит учитывать, что катализатор на равновесие в реакции не влияет, он лишь ускоряет наступление состояния равновесия. На равновесие реакции также нельзя повлиять если реакция не обратимая.



Но иногда значений энергии Гиббса недостаточно. К примеру реакция



Очень экзотермичная реакция $\Delta G = -476$ кДж/моль, опасная и протекает со взрывом (гремучий газ), но при обычных условиях идет очень медленно (потребуется несколько миллиардов лет). Если просто смешать водород с кислородом ничего не произойдет. Поэтому для того, чтобы полностью описать реакцию необходимо также знать механизм и скорость протекания этой реакции. В физической химии закономерность протекания реакций изучает химическая кинетика.

2 Квантово-химическое моделирование в физической химии

В квантово-химическом моделировании преимущественно рассматривают изолированные системы, т.е. системы в которых отсутствует обмен энергией и массой с окружающей средой. Если рассматривать реальную систему, то любая изучаемая молекула как минимум взаимодействует с такими же соседними молекулами или молекулами растворителя. При моделировании в «идеальном приближении» отсутствует контакт вообще с любыми молекулами, а сам расчет ведется условно в газовой фазе при температуре абсолютного нуля. Это самый простой способ расчета и к нему прибегает большинство ученых так как он не требует глубокого изучения квантово-химических программ, а все параметры устанавливаются по умолчанию. Но данный подход все же позволяет с заданной точностью определить геометрическое строение исследуемых молекул, узнать абсолютные энергии моделируемых веществ. Для большинства задач этого достаточно. Например, провести конформационный анализ и узнать, какая из образующихся форм наиболее вероятна. Но на этом возможности программы не заканчиваются.

2.1 Краткий обзор современных квантовохимических методов компьютерного моделирования

В основе современной квантовой химии лежит уравнение Шредингера для стационарных состояний:

$$H\Psi = E\Psi \quad (63)$$

где \hat{H} – гамильтониан системы, т.е. сумма операторов кинетической и потенциальной энергий;

$\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ – волновая функция для системы из n частиц;

E – полная электронная энергия.

Обычно используют адиабатическое приближение, т.е. предполагают, что ядра неподвижны и Ψ находят только для электронов. Однако даже в этом случае точное аналитическое решение уравнения Шредингера существует только для одноэлектронных систем. Поэтому в квантово-химических расчетах используют различные приближенные методы, наиболее распространенными из которых являются метод самосогласованного поля Хартри-Фока (ХФ ССП, *англ.*: HF-SCF) и метод Кона-Шама, основанный на теории функционала плотности (ТФП, *англ.*: DFT). В этих методах принято допущение о независимости движения электронов друг от друга, т.е. каждый электрон движется в поле атомных ядер и эффективном усредненном поле других электронов.

Независимость (некоррелированность) движения электронов приводит к большим ошибкам результатов расчетов по методу ХФ ССП, особенно полной энергии. Эффективно решить эту проблему позволяет либо усложнение вида волновой функции (методы КВ, МКССП, связанных кластеров), либо усложнение вида гамильтониана (теории возмущений MP2, MP4, MCQDPT2 и т.п.). Несколько особняком в этом ключе стоят методы теории функционала плотности, в которых отсутствует понятие электронной корреляции, и точная энергия молекулы есть следствие знания истинного распределения электронной плотности и соответствующего функционала

$$E^{DFT} = F(\rho) \quad (64)$$

где E^{DFT} – электронная энергия основного состояния в рамках метода DFT,

$F(\rho)$ – функционал электронной плотности.

Однако, точный аналитический вид электронной плотности и истинный функционал известны только для свободного электронного газа. Для реальных

молекул приходится подбирать значения функционалов, что, однако успешно реализовано для большинства прикладных задач. К главным недостаткам методов ТФП можно причислить плохие расчеты слабых межмолекулярных взаимодействий и возбужденных электронных состояний с вырожденными МО. Следует также отметить, что, несмотря на теоремы Хоэнберга-Кона об однозначной взаимосвязи электронной плотности и энергии только для основного состояния системы, возможность расчета возбужденных состояний представлена в рамках теории TD-DFT (теория функционала плотности зависящей от времени).

В методах Хартри-Фока энергия определяется волновой функцией, записываемой в виде детерминантов Слейтера:

$$E^{HF} = F(\Psi); \quad \Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{pmatrix} \quad (65)$$

где N – число электронов в системе,

$\varphi_N(r_N)$ – молекулярные или атомные спин-орбитали.

Электронную плотность молекул удобно аппроксимировать суммой простых функциональных зависимостей распределения электронной плотности одного или двух электронов в пространственных координатах (молекулярных орбиталей φ_m):

$$\rho = \sum |\varphi_m|^2 \quad (66)$$

Молекулярные орбитали (МО), в свою очередь, аппроксимируются линейной комбинацией атомных орбиталей (МО ЛКАО):

$$\varphi_m = \sum_i c_{mi} \chi_i \quad (67)$$

где φ_m – молекулярные орбитали,

c_{mi} – коэффициенты разложения молекулярной орбитали m по атомным орбиталям (АО) χ_i .

МО, как и АО должны удовлетворять условию нормировки:

$$\langle \varphi_m | \varphi_m \rangle = 1 \quad (68)$$

Установлено, что истинное распределение электронной плотности АО и МО описываются довольно сложными функциями, не подходящими для компьютерных расчетов. Поэтому в настоящее время атомные орбитали в разложении МО ЛКАО заменяются базисными функциями Гауссового типа.

В данном учебно-методическом пособии все расчеты приводятся для программного комплекса FireFly, в котором атомные орбитали представляют собой контрактированные базисные функции Гауссового типа:

$$\chi_i = \sum_k x^a y^b z^c N_k e^{-\alpha_k r^2} \quad (69)$$

где N_k – коэффициенты контрактации (вещественные числа),

α_k – орбитальные экспоненты (вещественные числа),

r – расстояние от электрона до ядра;

x, y, z – декартовы координаты электрона относительно ядра;

a, b, c – целые числа, характеризующие угловой момент l атомной орбитали ($a + b + c = l$).

Например, $2p_z$ АО имеет вид:

$$2p_z = \sum_k x N_k e^{-\alpha_k r^2}$$

Контрактированный набор базисных функций также должен удовлетворять условию нормировки:

$$\chi_i \chi_i = \int_k N_k e^{-\alpha_k r^2} \int_k N_k e^{-\alpha_k r^2} = 1 \quad (70)$$

К квантовохимическим методам расчета относят также полуэмпирические методы. Они существенно экономят время расчета, путем упрощения квантовохимической модели, вследствие чего увеличивается вероятность очень больших абсолютных и относительных ошибок результатов. Полуэмпирические методы не претендуют на точность, особенно при расчетах новых или малоисследованных систем, и даже к качественным выводам, сделанным на их основе, следует относиться с осторожностью.

Рассмотрим некоторые аспекты численных методов решения уравнения Шредингера более подробно.

2.2 Метод Хартри-Фока-Рутана

В приближении Хартри-Фока-Рутана уравнение Шредингера переходит в систему алгебраических уравнений для движения каждого отдельного электрона, которую можно записать в матричном виде (их также называют уравнениями ССП) [125]:

$$FC = SCE \quad (71)$$

где F – фокиан (гамильтониан в приближении ССП),

$$F_{ij} = H_{ij} + \sum_{k,l} P_{kl} (ij kl - 0,5 ik jl) \quad (72)$$

$$H_{ij} = \chi_i H_0 \chi_j \quad (73)$$

$$S_{ij} = \chi_i \chi_j \quad (74)$$

$$P_{kl} = 2 \sum_{m=1}^N c_{km} c_{lm} \quad (75)$$

где C_{ij} – матрица коэффициентов разложения МО,

H_0 – гамильтониан остова, описывающий движения одного электрона только лишь в поле ядер,

H_{ij} – матрица одноэлектронных остовных интегралов,

S_{ij} – матрица перекрывания базисных функций χ_i и χ_j ,

P_{ij} – одночастичная матрица электронной плотности (матрица плотности первого порядка), суммирование проводится по всем дважды занятым молекулярным орбиталям m ,

$\langle ij|kl \rangle$ – кулоновский интеграл,

$\langle ik|jl \rangle$ – обменный интеграл,

E_{ij} – матрица одноэлектронных энергий. Диагональные элементы этой матрицы представляют собой собственные значения уравнений ССП и имеют наглядный смысл энергии занятых МО.

Для решения нелинейной системы уравнений применяется метод самосогласованного поля (ССП, англ. SCF), суть которого в следующем. Берется начальный набор коэффициентов C_{mi} , называемый также нулевым приближением. По коэффициентам нулевого приближения строят матрицу F_{ij} ; по ней, находят набор коэффициентов C_{mi} , который используют для построения новой матрицы F_{ij} и т.д., пока матричные элементы F_{ij} и коэффициенты C_{mi} не перестанут изменяться.

Приведенные выше уравнения справедливы для расчетов систем с закрытыми оболочками, где нет неспаренных электронов и каждая МО занята двумя электронами с противоположными спинами. Однако уравнения типа Рутана

были обобщены на системы, имеющие неспаренные электроны. Если электроны со спинами α и β относятся к разным МО, то приближение называется неограниченным методом Хартри-Фока (НХФ, англ. UHF). Уравнения Рутана решаются отдельно для α и β МО. Если допускается двукратное и однократное заполнение орбиталей то приближение называют ограниченным методом Хартри-Фока для замкнутых оболочек (ОХФ, англ. ROHF). В этом случае появляется дополнительный оператор Фока, несколько отличающейся от.

FireFly обладает множеством регулирующих процедуру ССП опций, которые, при необходимости, можно использовать в работе. Например, интерполяция Попла, демпфирование по Дэвидсону матричных элементов Фокиана, прямое инвертирование подпространства итераций по Пулею (Pulay), квазиньютоновская оптимизация МО существенно ускоряют сходимость задачи, а зачастую оказываются просто необходимы.

Все расчеты в приводимые в данном учебно-методическом пособии проводились с использованием ограничения на количество одно- и двухэлектронных интегралов с очень малым значением. Все интегралы меньше 10^{-9} Хартри приравнялись к нулю и не использовались в процедуре оптимизации волновой функции и расчете полной энергии. Учитывая полное число ненулевых интегралов порядка $10^6 - 10^7$, данное приближение не должно сказываться на результатах.

2.3 Методы функционала плотности

Теория функционала плотности (DFT) основана на предположении, что энергия и волновая функция системы однозначно определяется распределением плотностей электронов с различным спином в системе. Такое соответствие обеспечивается функционалом, строгий математический вид которого известен

только для свободного электронного газа. Положения теории DFT опираются на теоремы Хоэнберга и Кона.

Задача поиска функционала и всех свойств молекулярной системы осуществляется подобно методам ОХФ и НХФ с помощью процедуры самосогласования. Аналогами уравнений Хартри-Фока-Рутаана в теории функционала плотности являются уравнения Кона-Шама:

$$KC = SCE \quad (76)$$

где K – оператор Кона-Шама.

$$K = H_0 + J + V_{XC} \quad (77)$$

где H_0 – гамильтониан остова;

J – оператор Кулоновского межэлектронного отталкивания;

V_{XC} – потенциал Кона-Шама;

S – матрица интегралов перекрытия базисных функций;

C – матрица коэффициентов разложения, формирующая вид МО Кона-Шама;

E – энергии орбиталей Кона-Шама.

Потенциал Кона-Шама V_{XC} также называется обменно-корреляционным и обычно разделяется на обменный V_X и корреляционный V_C

$$E_{XC} = E_X(\rho) + E_C(\rho) = \int \rho(r)V_X\rho(r)dr + \int \rho(r)V_C\rho(r)dr$$

где E_{XC} – функционал электронной плотности $\rho(r)$ (энергия Кона-Шама).

Электронная плотность рассчитывается через коэффициенты разложения МО и базисные функции. При этом интегралы $E_X(\rho)$ и $E_C(\rho)$ решаются только численно. Для этого выбирается пространственная сетка интегрирования.

Дальнейшее развитие теории функционала плотности привело к появлению методов расчета возбужденных состояний систем. Данная группа методов использует формализм нестационарной теории функционала плотности TD-DFT. Теоретической основой методов TD-DFT служит теорема Рунге-Гросса, которая утверждает взаимно однозначное соответствие зависящих от времени электронной плотности взаимодействующей системы и внешнего потенциала с точностью до некоторой функции, зависящей только от времени. Поиск решений соответствующих нестационарных уравнений Кона-Шама основан на вариационном принципе, согласно которому для точной электронной плотности $\rho(t)$ вариация функционала действия $A[\rho]$ должна быть равна нулю:

$$A[\rho] = \int dt \left\langle \Psi[\rho](t) \left| i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right| \Psi[\rho](t) \right\rangle$$

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(t)} = 0$$

Если зависящий от времени потенциал достаточно слабый, то можно избежать полного численного решения нестационарных уравнений Кона-Шама и использовать теорию линейного отклика (LR-TDDFT).

Суть метода линейного отклика LR-TDDFT заключается в том, что зависящий от частоты линейный отклик конечной системы на возмущение внешним электромагнитным полем имеет дискретные полюса в точках, соответствующих энергиям возбуждения невозмущенной системы. Касида показал, что задача поиска полюсов функции отклика может быть сведена к решению уравнения на собственные значения, которые могут быть записаны в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \Omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix}$$

где X и Y – матрицы плотности первого порядка (X – отклик плотности с занятых на виртуальные МО, Y – отклик плотности с виртуальных на занятые МО);

Ω – энергии возбужденных состояний системы;

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\varepsilon_i - \varepsilon_a) + (ia|jb) + (ia|f_{xc}|jb);$$
$$B_{ia,jb} = (ia|bj) + (ia|f_{xc}|bj)$$

индексы i, j обозначают занятые, a, b – виртуальные МО.

Численная реализация теории LR-TDDFT позволяет рассчитать энергии возбужденных состояний, силы осцилляторов и вероятности переходов между возбужденными состояниями.

2.4 Суперпозиционная ошибка базисного набора

Расчет слабых межмолекулярных взаимодействий часто предполагает уточнение значений энергий с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE). Суперпозиционная ошибка проявляется при пространственном сближении двух и более систем. Функции базиса одной системы вносят вклад в описание волновой функции другой. Для пространственно разделенных объектов данное уточнение не требуется. Однако при расчете полной системы, например, комплекса, базисные функции, центрированные на ядрах атомов одного вещества, вносят вклад в электронное распределение другого вещества. Это ухудшает расчет энергетических характеристик описываемой системы, так как в полном комплексе энергия описывается лучше, чем по отдельности. При отдалении элементов системы энергия может завышаться. Устранить суперпозиционную ошибку можно просто увеличив базисный набор, но это и увеличит время расчета. Либо можно рассчитать две системы по отдельности, но в тех местах, где были бы

атомы в полной системе оставить базисные функции, центрированные на мнимых атомах (без заряда):

$$\Delta E_{BSSE} = E_{(M \text{ с базисом } X)} + E_{(X \text{ в базисе } M)}$$

где $E_{(M \text{ с базисом } X)}$ – энергия взаимодействия атома M с базисными функциями ядер X . Геометрическое расположение ядер X соответствует длине связи в молекуле X , заряд и электроны на ядрах X отсутствуют;

$E_{(X \text{ в базисе } M)}$ – энергия взаимодействия молекулы X с базисными функциями ядра M . Заряд и электроны на ядре M отсутствуют

2.5 Моделирование низкомолекулярных систем

Если требуется легко получить только геометрические характеристики и термодинамические величины для моделирования небольших систем в основном в настоящее время прибегают к двум методам теории функционала плотности (DFT) и самосогласованного поля (SCF). Методы мульти конфигурационного взаимодействия (MCSCF) и нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT), теории функционала плотности с поправкой на дисперсию (DFT-D), полного конфигурационного взаимодействия (CASSCF) и другие применяют для описания сложных процессов: расчет энергий возбуждений, выделить основное и возбужденное состояние запутанной системы. Их мы описывать в данном пособии не будем.

Наиболее чистое квантовое состояния системы описывает метод самосогласованного поля. Суть метода состоит в нахождении вида волновой функции итерационным способом используя одно из приближений в квантовой химии. Наиболее дорогой с точки зрения компьютерного времени. Скорость расчета зависит от выбранного базиса, сложность от количества элементов

системы. Теория функционала плотности в отличие от метода Хартри-Фока заменяет многоэлектронную волновую функцию на электронную плотность. Для описания электрона в методе самосогласованного поля необходимо 3^N переменных, то есть по три пространственных координат на каждый N -ый электрон. Для теории функционала плотности функция (плотность) состоит лишь из трех пространственных координат. Она описывается эффективным потенциалом, который содержит статистический потенциал и кулоновские эффекты (обменное взаимодействие и электронную корреляцию). В этом случае для расчета помимо базиса еще необходим и функционал.

Базис представляет набор функций необходимый для представления волновой функции в методе Хартри-Фока или теории функционала плотности в систему линейных уравнений для расчета на компьютере. Волновая функция в базисе представлена в виде вектора, элементы которой соответствуют линейной комбинации экспонент в базисной функции. Базисные функции центрируются на ядрах атомов в молекуле. На текущий момент существует несколько базисных наборов которые можно разделить на группы.

1. Минимальные базисные наборы (minimal basis sets). Для каждого атома в молекуле используется только одна базисная функция при расчете каждой орбитали в методе Хартри-Фока. По мере увеличения электронов в атоме к базису добавляются базисные функции p -типа, d -типа и так далее соответствующие первой, второй и далее орбиталям. По мимо этого сложность базисного набора можно повысить, добавляя поляризационные и диффузные функции. Поляризационные необходимы для полного описания поляризации электронной плотности. Это важно при образовании химической связи, особенно с катионами металлов, потому что связи там часто поляризованы. Базисы с включенными поляризационными функциями являются дешевой альтернативой по количеству базисных функций, в сравнении с полными базисными наборами для описания образования химической связи. Они приемлемы для расчета энергетических эффектов химических реакций или учета энергии электронной корреляции. Поляризационные функции имеют более высокие значения l чем в занятой

атомный орбитали для соответствующего атома. Экспоненты для них не могут быть получены из атомных вычислений по Хартри-Фоку, так как эти функции не заселены электронами. Они являются виртуальными, поэтому не влияют на Хартри-Фоковскую энергию, но влияют на корреляционную.

Диффузные функции добавляются для правильного описания слабых межмолекулярных взаимодействий, например, водородных связей, вычисления дипольного момента, поляризуемости. Электроны при описании данных эффектов удалены от ядра. Поэтому диффузные функции важны при рассмотрении анионов, возбужденных состояний атомов, состояний переноса зарядов, энергии сродства к электрону, то есть всех дальнедействующих сил межмолекулярного взаимодействия. В этом случае необходима корректировка поведения валентных орбиталей на дальних расстояниях. Такое достигается добавлением диффузных функций в базисный набор. Это расширение увеличивает гибкость хвостовой части атомных орбиталей. Диффузные функции это гауссианы с очень маленькими экспонентами, медленно спадающие с расстоянием от ядра. Диффузный гауссиан имеет обычно s- и p-тип, однако иногда используются и другие диффузные функции.

Поляризационные функции обозначают добавлением в название базиса символа «*», диффузные «+». Например, 6-31++G или STO-3G*. Примеры минимальных базисов:

– STO-3G

– STO-4G

– STO-6G

2. Валентно-расщепленные базисные наборы (split-valence basis sets). Во время химических превращений именно валентные электроны участвуют в связывании. Поэтому валентные орбитали должны описываться больше, чем одной базисной функцией. Базисные наборы, в которых для каждой валентной орбитали приводится больше одной базисной функции называются валентно-

расщепленными. В соответствии с терминологией базис с двумя базисными функциями для одной орбитали будет называться двухэкспоненциальным (double), с тремя трехэкспоненциальным (triple) и так далее. Самыми большими на сегодняшний момент бывают базисы с пятью базисными функциями на одну валентную орбиталь (5Z).

- DZP (двойной дзета плюс поляризация)
- TZP
- QZP

3. Базисные наборы, разработанные Поплом и его коллегами (*X-YZg*). Относятся также к валентно-расщепленным базисным наборам, но с особым набором простых гауссовых примитивов. *X* обозначает количество экспонент (гауссианов) в базисной функции для основной атомной орбитали. *Y* и *Z* указывают на то, что валентные орбитали составлены из двух или трех базисных функций. *Y* показывает сколько простых гауссовых экспонент существует для первой базисной функции, *Z* для второй. В случае наличия третьей буквы, то она указывает количество гауссианов для третьей. Количество цифр показывает какой это базис двойной, тройной или квадро.

- 3-21G
- 3-21G * - Поляризационные функции на тяжелых атомах
- 3-21G ** - Поляризационные функции на тяжелых атомах и водороде
- 3-21 + G - Диффузные функции на тяжелых атомах
- 3-21 ++ G - Диффузные функции на тяжелых атомах и водороде
- 3-21 + G * - Поляризационные и диффузные функции на тяжелых атомах
- 3-21 + G ** - Поляризационные функции на тяжелых атомах и водороде, а также диффузные функции на тяжелых атомах

- 4-21G
- 4-31G
- 6-21G
- 6-31G
- 6-31G *
- 6-31 + G *
- 6-31G (3df, 3pd)
- 6-311G
- 6-311G *
- 6-311 + G *

4. Корреляционно-согласованные базисные наборы (*cc-pVNZ*). Были разработаны Даннингом и его коллегами. Предназначены для постепенного сближения расчетов после Хартри-Фока с полным пределом базисного набора с использованием эмпирических методов экстраполяции. *cc-p* означает корреляционно-согласованная и поляризованная, а *V* указывает на валентный базисный набор. *NZ*, как и в случае с валентно-расщепленными базисами указывает на количество базисных функций для одной орбитали. Данные базисы состоят из более крупных поляризационных функций *d, f, g* – типа.

- *cc-pVDZ* - двойной дзета
- *cc-pVTZ* - тройной дзета
- *cc-pVQZ* - четверной дзета
- *cc-pV5Z* - пятикратный дзета
- *aug-cc-pVDZ* - расширенные версии предыдущих базовых наборов с добавленными диффузными функциями.
- *cc-pCVDZ* - двойная дзета с корреляцией ядра

Более дорогие в плане стоимости времени расчета по сравнению с валентно-расщепленными базисными наборами.

Таблица 4 – Пример увеличения сложности расчета. Данные взяты из открытых источников.

СС-pVDZ	[2s 1p] → 5 функций	[3s 2p 1d] → 14 функций	[4s 3p 1d] → 18 функций
СС-pVTZ	[3s 2p 1d] → 14 функций	[4s 3p 2d 1f] → 30 функций	[5s 4p 2d 1f] → 34 функции

5. Поляризационно-согласованные базисные наборы. Специально разработаны для теории функционала плотности на основе корреляционно-согласованных базисов. Так как теория функционала плотности демонстрирует более быструю сходимость, чем в методах волновой функции, то потребовались некоторые корректировки в корреляционно-согласованных базисных наборах.

pc-n

augpc-n

6. Базисные наборы описывающие полное (реальное) пространство. Их называют еще натуральными базисами. Чрезвычайно большие и сложные для расчета базисные наборы. Количество базисных функций расширяется до бесконечности. Здесь каждая орбиталь может описываться множеством базисных функций с большим количеством экспонент. Обычно такие базисы применяют для расчета свойств очень маленьких молекул (двух атомных газов, простых веществ, оксидов).

Существуют и другие базисные наборы, которые мы не разбираем в этом пособии, каждый из них создан специально для лучшего описания каких-либо эффектов в определенном методе: Карлсруэвские базисные наборы (включают в себя основные потенциалы), оптимизированные по полноте базисные наборы (используют для расчета только одного свойства заложенного в базисе), плоские волновые базисы (для описания плотности валентного заряда).

2.6 Выбор модели учета сольватационных эффектов (модель поляризуемого континуума)

Взаимодействие заряженных частиц с растворителем абсолютно необходимо для получения результатов, имеющих физический смысл. Ввиду сложности исследуемых систем в работе почти никогда не рассматриваются прямые взаимодействия молекул воды с заряженными частицами (специфическая сольватация), а моделируется электростатическое взаимодействие растворенных частиц с полем, создаваемым растворителем (неспецифическая сольватация). В настоящее время в литературе описаны несколько моделей теоретического учета влияния эффектов неспецифической сольватации, например, модель поляризуемой среды Томаси (Polarizable Continuum Model, PCM) [146] или ее более современный вариант – IEFPCM. Континуальная модель подразумевает квантово-химическое рассмотрение молекулы, помещенной в окружение непрерывной, однородной, диэлектрической или частично проводящей изотропной среды с заданной диэлектрической проницаемостью ϵ . В рамках такой модели молекула располагается в некоторой полости, как правило, состоящей из сфер, центрированных на атомах, диэлектрическая проницаемость внутри полости принимается равной единице ($\epsilon = 1$), а вне ее ϵ . Молекулярные заряды между атомами индуцируют на поверхности полости зарядовое распределение. Таким образом, задача сводится к нахождению точного решения электростатической задачи об определении энергии взаимодействия точечных зарядов с окружающим их однородным непрерывным диэлектриком с заданной диэлектрической проницаемостью ϵ . Энергию электростатического взаимодействия между наведенными и молекулярными зарядами учитывают в гамильтониане системы в качестве дополнительного члена. Такие сферы обыкновенно строятся пропорционально ван-дер-ваальсовым радиусам соответствующих атомов, при этом при построении полости можно учитывать размер молекул растворителя, в качестве универсального масштабирующего

множителя принято полученное для воды значение 1,2. При описании межатомного пространства предлагается добавление дополнительных сфер, которые обращают внутрь межатомного пространства, либо помещают между атомами. Оказалось, что в последнем случае вычисления проводить гораздо легче. Реализованный подход называется GEPOL и используется в программном пакете Gaussian-09 в качестве стандартного. Модель поляризуемого диэлектрического континуума (IEFPCM) является одной из наиболее распространенных континуальных моделей, позволяющих адекватно описывать полярные растворители ($\epsilon \geq 5$).

2.7 Моделирование комбинированными методами квантовой химии

Иногда схема расчета требует больших затрат вычислительных ресурсов. Особенно сильно это проявляется при исследовании достаточно больших моделей, например, ферментов. Выходом из этой проблемы может стать использование комбинированных методов квантовой механики и молекулярной механики (QM/MM) или ONIOM. Суть такого подхода заключается в разложении сложной молекулы, такой как белки, на несколько молекулярных слоев. Для описания внешнего окружения не требуются точные методы, поэтому его расчет может быть выполнен в рамках полуэмпирического метода. Описание атомов, которые непосредственно участвуют в реакции, и их ближайшего окружения выполняют уже в рамках более точного неэмпирического метода расчета. В результате для расчета требуется гораздо меньше мощности ЭВМ, а сами результаты не уступают по точности при полном расчете аналогичным неэмпирическим методам. Расчет энергии для двухуровневой схемы ONIOM является достаточно простым и осуществляется по формуле:

$$E_{\text{ONIOM}} = E_{\text{high(Q)}} + E_{\text{medium (F)}} - E_{\text{medium(Q)}}$$

где $E_{\text{high}(Q)}$ – энергия реагирующей подсистемы (квантовая часть), рассчитанная на высоком уровне точности,

$E_{\text{medium}(F)}$ – энергия всей системы, рассчитанная на низком уровне,

$E_{\text{medium}(Q)}$ – энергия реагирующей подсистемы, рассчитанная также на низком уровне.

Список использованных источников

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: учеб. для хим. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – 7-е изд., стер. – М. : Высш. шк., 2009. – 528 с.
2. Ермаков, А. И. Квантовая механика и квантовая химия: учеб. пособие для вузов / А. И. Ермаков. – М. : Юрайт, 2010. – 556 с.
3. Степанов Н.Ф., Квантовая механика и квантовая химия – М.: Мир, Изд. МГУ 2001. – 519 с.
4. Мелешина А.М. Курс квантовой механики для химиков: Учеб. пособие, 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1980, 2002. – 215 с.
5. Соколов А.А., Тернов И.М., Жуковский Б.Ч. Квантовая механика. – М.: Наука, 1979. – 6 с.
6. Фларри Р. Квантовая химия – М.: Мир, 1985. – 472 с.
7. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии – М.: Мир, 1979. – 504 с.
8. Мелешина А.М. Курс квантовой химии – Воронеж: Воронеж, унта. 1981. – 198с.
9. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул – М.: Высш. шк., 1979, 2001. – 407 с.
10. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе / Н.Г. Ярышев, Д.А. Панкратов, М.И. Токарев и др. – М. : Прометей, 2012. – 159 с.
11. Фейнман Р. Квантовая механика и интегралы по траекториям. – Рипол Классик, 2013. – 390 с.
12. Елютин П. В., Кривченков В. Д. Квантовая механика с задачами – М.: Наука, 2001. – 336 с.

13. Менский М. Б. Квантовая механика: новые эксперименты, новые приложения и новые формулировки старых вопросов //Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. – №. 6. – С. 631-648.

14. Барановский В. И. Квантовая механика и квантовая химия. – Санкт-Петербург: Лань 2017. – 428 с.

Приложение А (обязательное)

Пример файла INPUT для запуска расчета в программе FireFly

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=optimize MULT=1 icharg=0 $END
$CONTRL DFTTYP=B3LYP $END
$SYSTEM TIMLIM=30000 MEMORY=190000000 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 DIFFS=.t. $END
$DATA
H2O
C1
OXYGEN      8.0  -0.708395293  -0.157584468  0.189864026
HYDROGEN    1.0  -0.708395293   0.601752532  0.785907026
HYDROGEN    1.0  -0.708395293  -0.916921468  0.785907026
$END
```

В группе команд **\$CONTRL** находятся основные ключи для выбора метода, расчета, мультиплетности и так далее.

SCFTYP выбор метода ограниченного/неограниченного Хартри-Фока
RHF ограниченный Хартри-Фок для замкнутых оболочек, с количеством электронов на каждой орбитали не более 2. Таким образом канонические уравнения, описывающие пространственные орбитали, полностью симметричны, а собственные значения оператора Ψ приобретают значения 0 или 1.

RoHF ограниченный Хартри-Фок для незамкнутых оболочек. Те же условия, но количество электронов не ограничено. Предполагается, что все занятые орбитали заняты двумя электронами с антипараллельными спинами. Исключение верхние орбитали с электронной конфигурацией s^1

UHF неограниченный Хартри-Фок. Орбитали являются собственными функциями оператора S_z , отсюда разные спины имеют разные координатные

функции. Спиновая плотность может распределяться в любом диапазоне от 0 до 1 и может быть не целым числом.

RUNTYPE выбор способа расчета.

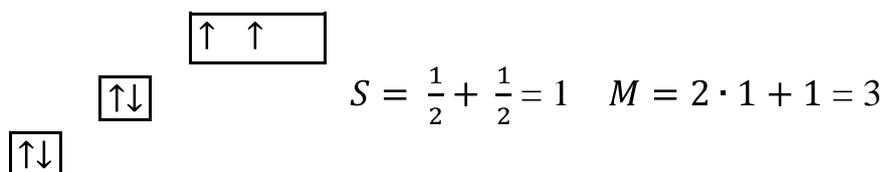
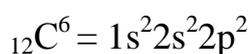
Optimize оптимизация всех геометрических параметров, за исключением замороженных координат, до равновесных состояний.

Energy расчет только одной указанной точки на поверхности потенциальной энергии.

Hessian гармонический колебательный анализ. Позволяет получить термодинамические данные, ИК-спектры, энергию нулевой точки.

MULT мультиплетность рассчитывается по формуле

$M = 2S + 1$, где S количество свободных спинов. Например, атом углерода



Мультиплетность для основного состояния углерода - триплет.

ICHARG показывает заряд молекулы, иона.

DFTTYPE если указать это значение, то расчет будет идти в методе теории функционала плотности. По умолчанию указан метода самосогласованного поля.

DFTTYPE=B3LYP значение за знаком равно указывает функционал по которому будет идти расчет.

В группе **\$SYSTEM** указываются системные значения, в зависимости от возможностей компьютера, кластера.

TIMLIM=30000 MEMORY=190000000 ограничение по времени расчета в секундах и оперативной памяти в байтах.

\$BASIS выбор базиса для расчета. Функционал программы ограниченный, но многие базисы возможно сгенерировать самостоятельно. Есть специализированные базы данных в которых размещают все известные базисы, например, <https://www.basissetexchange.org>

\$DATA координаты (в декартовых) и атомы для расчета

Приложение Б (обязательное)

Контрольные задания

1. Расчет электронных характеристик и индексов электронной структуры бензильного радикала.
2. Расчет коэффициентов не связывающей МО нечетного АУ на примере бензильного радикала.
3. Расчет электронных характеристик и индексов электронной структуры бензола.
4. Записать детерминант Слейтера для атома углерода, молекулы бензола и бензильного радикала.
5. Расчет и сравнение электронных характеристик молекул этилена C_2H_4 и формальдегида $H_2C = O$ в приближении Хюккеля.
6. Расчет и сравнение электронных характеристик молекул этилена C_2H_4 и формальдегида $H_2C = O$ в приближении Хюккеля.
7. Расчет электронных характеристик и индексов электронной структуры бутадиена и его аниона, катиона.
8. Записать детерминант Слейтера для атома кислорода, молекулы бутадиена и его аниона, катиона.
9. Расчет и сравнение электронных характеристик и индексов электронной структуры аллильного радикала и его аниона, катиона.
10. Расчет электронных характеристик и индексов электронной структуры циклопентана и его аниона, катиона.
11. Записать детерминант Слейтера для атома азота, молекулы Циклопентана и его аниона, катиона.
12. Расчет и сравнение электронных характеристик молекулы циклобутана и его аниона, катиона в приближении Хюккеля.

13. Расчет электронных характеристик и индексов электронной структуры Фульвена и его аниона, катиона.

14. Записать детерминант Слейтера для атома бора, молекулы Фульвена и его аниона, катиона.

15. Расчет и сравнение электронных характеристик молекулы циклопропана и его аниона, катиона в приближении Хюккеля.

Приложение В (обязательное)

Вопросы для самоподготовки

1. Система. Виды систем.
2. Термодинамические параметры. Интенсивные и экстенсивные свойства.
3. Обратимые и необратимые процессы.
4. Теплота и работа.
5. Понятие о термодинамическом равновесии. Равновесные и неравновесные процессы.
6. Функции состояния и функции процессов.
7. Газовые законы.
8. Критические параметры. Коэффициент сжимаемости. Вириальные коэффициенты.
9. Модель идеального газа.
10. Уравнение состояния. Уравнение состояния идеального газа.
11. Уравнение Ван-дер-Ваальса, его вывод и особенности. Критический коэффициент сжимаемости. Построение Максвелла.
12. Уравнение Берггольма, уравнение Дитеричи, уравнение Каммерлинг-Оннеса (вириальное).
13. Принцип соответственных состояний.
14. Первый закон термодинамики.
15. Внутренняя энергия, энтальпия.
16. Соотношение между термодинамическими функциями.
17. Теплота и работа расширения идеального газа в различных процессах (вывод).
18. Работа адиабатического процесса и уравнение адиабаты.
19. Теплоемкости и их свойства. Выражения для c_p и c_v в общем виде.
20. Термохимия. Тепловой эффект химической реакции.

21. Закон Гесса и его следствия.
22. Стандартные состояния и стандартные теплоты реакций.
23. Теплота сгорания. Теплоты образования.
24. Использование закона Гесса и его следствий в расчетах тепловых эффектов химических реакций.
25. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Формула Кирхгофа.
26. Зависимость теплоемкости от температуры и расчеты тепловых эффектов реакций.
27. Второй закон термодинамики. Различные формулировки.
28. Энтропия как функция состояния.
29. Цикл Карно. Эффективность.
30. Термодинамическая шкала температур.
31. Неравенство Клаузиуса.
32. Энтропия фазового перехода в равновесных условиях. Правило Трутона.
33. Изменения энтропии при расширении идеального газа и при нагревании и охлаждении вещества.
34. Изменение энтропии как критерий самопроизвольности течения процесса в изолированной системе.
35. Измерение энтропии.
36. Третий закон термодинамики. Теорема Нернста. Постулат Планка.
37. Абсолютные значения энтропии и методы ее расчета.
38. Фундаментальные уравнения Гиббса. Характеристические функции.
39. Энергия Гельмгольца. Максимальная работа.
40. Энергия Гиббса. Максимальная полезная работа. Стандартная мольная энергия Гиббса.
41. Уравнение Максвелла. Использование уравнения Максвелла для вывода различных термодинамических соотношений.
42. Свойства энергии Гиббса.
43. Зависимость энергии Гиббса от температуры.

44. Зависимость энергии Гиббса от давления.
45. Энергия Гиббса реакции, общий случай химической реакции.
46. Экзергонические и эндергонические реакции.
47. Равновесия с участием идеальных газов.
48. Термодинамика реальных газов. Летучесть. Определение и методы ее вычисления.
49. Термодинамическая константа равновесия. Соотношение между константами равновесия.
50. Общее условие равновесия. Условия химического, фазового, термического и механического равновесия.
51. Влияние давления на положение равновесия. Принцип Ле-Шателье.
52. Влияние температуры на положение равновесия. Уравнение Вант-Гоффа. Расчет константы равновесия при различных температурах.
53. Влияние рН на положение равновесия. Уравнение Хендерсона – Хассельбаха.
54. Химический потенциал, его общее определение. Зависимость от давления и концентрации для идеальных газов.
55. Уравнение на собственные функции (С.Ф.) и собственные значения (С.З.).
56. Свойства С.Ф. и С.З. эрмитовых операторов.
57. Вариационный принцип. Секулярные уравнения.
58. Приближения Хюккеля.
59. Предпосылки возникновения квантовой механики.
60. Уравнения Шредингера (стационарное и не стационарное).
61. Постулаты квантовой механики
62. Многоэлектронный атом. А.О Слейтера. Виды атомных базисов.
63. Волновая функция (В.Ф.) в квантовой механике. Интерпретация Де Бройля, Бора, Шредингера, Борна. Физический смысл В.Ф. Условия, налагаемые на функцию.

64. Решение для радиальной части атома водорода. Присоединенный полином Лагерра. График зависимости радиальной функции от радиуса для различных $A.O.$ атома водорода.

65. Гомоядерные молекулы. Распределение энергетических уровней МО.

66. Средние значения в квантовой механике. Частица в потенциальной яме с бесконечно высокими стенами.

67. Молекула водорода в методе МО.

68. Проблема гетероатомов. Изменение секулярных уравнений в методе Хюккеля. Параметры Стрейтвизера.

69. Гармонический осциллятор.

70. Альтернантные и не альтернантные углеводороды.

71. Расчет коэффициентов не связывающей МО не четных альтернантных углеводородов на примере Бензильного радикала.

72. Движение свободной частицы.

73. Радиальная и угловая часть в атоме водорода.

74. Операторы и действия над ними. (определение, примеры, линейные, самосопряженные, обратные, унитарные, операторы в квантовой механике)

75. Приближения в квантовой химии.

76. Метод валентных связей (В.С.) Молекула водорода по Гайтлеру-Лондону..

77. Принцип суперпозиции. Принцип неопределенности Гейзенберга. Условия одновременного наблюдения двух физических величин. Интегралы движения.

78. Спин электрона. Операторы спина. С.Ф. и С.З. оператора S_z . С.З. оператора S^2 .

79. Элементарная теория представлений. Представления Дирака. Перевод состояний из одного представления в другое и перевод операторов из одного представления в другое при помощи преобразований Дирака.

80. Метод МО. Правила построения В.Ф. в методе МО.

81. Атом водорода. Сферическая система координат. Разделение переменных в уравнении Шредингера для атома водорода. А.О. атома водорода, примеры. Форма облаков А.О. атома водорода.

82. Представление операторов в матричном виде.