

氢气和氧气生成气态水反应热力学函数的高水平量化计算研究 ——介绍一个计算化学实验

许秀芳*

(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 结合教学实践, 介绍一个面向高年级本科生的计算化学实验。运用量子化学软件 Gaussian 09 及其配套软件 GaussView 和 UltraEdit, 计算 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应的内能、焓、熵、吉布斯自由能等热力学函数的变化值。旨在通过本实验, 使学生初步掌握运用高水平量子化学计算方法进行构型优化、频率计算和能量计算的方法。

关键词: 计算化学实验; 量化计算; Gaussian 09 软件; 热力学函数

中图分类号: G64; O64

High-Level Quantum Chemistry Calculation on Thermodynamic Parameters for Generation of Vaporous Water from Hydrogen and Oxygen

XU Xiu-Fang*

(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: On the basis of teaching practice, we introduce a computational chemistry experiment for high-grade undergraduate students. This experiment uses Gaussian 09, GaussView and UltraEdit softwares to calculate the changes of thermodynamic parameters for generation of vaporous water from hydrogen and oxygen, including the internal energy, enthalpy, entropy and Gibbs free energy. Through this experiment, students will learn how to perform the geometry optimization, frequency calculation and energy calculation with the high-level quantum chemistry calculation methods.

Key Words: Computational chemistry experiment; Quantum chemistry calculation; Gaussian 09 software; Thermodynamic parameter

计算化学是当代化学领域的一门重要学科。1998年, 诺贝尔化学奖授予沃尔特·库恩和约翰·波普尔, 以表彰他们在计算化学领域做出的重大贡献。2013年马丁·卡普拉斯、迈克尔·莱维特及亚利耶·瓦谢尔因他们在开发多尺度复杂化学系统模型方面所做的贡献而获得诺贝尔化学奖, 标志着计算化学的重要作用愈加为人们所重视。计算化学主要基于量子化学和统计力学等理论来研究化学问题, 这两部分内容同时也是物理化学基础课教学中的重点和难点之一。计算化学的研究结果不仅能在分子水平上对实验化学的结果作出合理的解释, 还能对分子的化学性质和化学反应的活性、选择性以及产物分布进行预测。随着计算化学的发展、计算软件的普及和计算机硬件水平的提高, 许多学生对计算

*通讯作者, Email: xxfang@nankai.edu.cn

基金资助: 天津市自然科学基金项目(14JCYBJC20100); 南开大学教育教学改革项目

化学产生了浓厚的兴趣。针对这一现象,国内化学教育工作者进行了积极的应对。很多高等院校纷纷开设了计算化学课程^[1-3],一些从事物理化学教学的教师也有意识地在物理化学基础课中引入计算化学内容,并设计了“甲醛分子的结构和性质的计算化学研究”、“H₂反应势能面的构建”等计算化学实验^[4,5]。笔者在物理化学教学实践中也进行了尝试,将计算化学的原理、方法和应用实例引入物理化学教学内容中,并在此基础上设计了一个面向高年级本科生的计算化学实验—— $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应热力学函数的高水平量化计算研究。该实验具有以下3个特点:(1)使用最新版本的 Gaussian 09 软件进行高水平量化计算,使学生直接接触到计算化学的前沿领域;(2)通过“构建初始构型→编制输入文件→优化几何构型→计算振动频率→计算热力学函数变化值”的链条式一体化设计思路,使学生通过对一个简单反应的计算了解和掌握 Gaussian 软件应用的多个重要方面,具有较高的实用性;(3)选取的 H₂、O₂和 H₂O 具有单键、双键两种共价键形式,且分子结构简单、计算量较小、耗时较短,能够保证在规定课时内完成实验内容。

1 实验目的

- (1) 初步掌握 Gaussian 09 化学计算软件及配套软件 GaussView 和 UltraEdit 的基本使用方法。
- (2) 学习使用密度泛函(DFT)方法和热力学组合方法进行构型优化、频率计算和能量计算的基本过程。

2 实验原理

Gaussian 软件是目前使用极为广泛的一款量子化学计算软件。Gaussian 软件最初由诺贝尔奖获得者波普尔等人于 1970 年开发,后经计算化学家不断补充和完善,该程序历经诸多版本,如 Gaussian 94、Gaussian 98、Gaussian 03,目前最新的版本是 Gaussian 09。Gaussian 一般有两种版本,一种应用于 windows 操作系统,一种应用于 Linux 操作系统。一套 Gaussian 软件一般包括用于计算的 Gaussian 和用于图形界面处理的 GaussView 两个组件。Gaussian 软件包含了从头算方法、密度泛函方法、半经验方法、分子力学方法等多种计算方法,具有操作简单、功能强大的特点。使用 Gaussian 09 进行计算的基本过程如下:

- (1) 分子构型的构建。通过 GaussView 或 Chem3D 软件构建化合物的初始构型。
- (2) 计算方法的选取。根据现有的计算条件、模型的大小以及所要解决的问题,选择可行的计算方法,采用 UltraEdit 程序编制输入文件。
- (3) 量化计算。启动 Gaussian 09,使用“File”下拉菜单“Open”命令将编制好的输入文件代入 Gaussian 09 进行构型优化、振动频率计算等,获得分子的平衡几何构型、稳定能态(全部为振动实频而无虚频)、化学反应过渡态(有且只有一个虚频)。
- (4) 计算结果的分析和整理。对计算结果进行分析和整理,一般包括构型描述、能量分析、轨道组成分析、电荷和成键分析等,提取有用的信息。

3 实验设备

Gaussian 09 软件, GaussView 5.0 软件, UltraEdit 软件, CYLview v1.0 软件, 联想台式电脑(i5-4460 4G 500G)。

4 实验步骤

4.1 上机计算

本实验采用 Gaussian 09 程序中的两种方法: B3LYP/6-31G(d,p) 方法和 G4 方法分别计算 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应的热力学函数变化值。

4.1.1 用 B3LYP/6-31G(d,p)方法计算

B3LYP是采用广义近似梯度的杂化密度泛函之一。6-31G(d,p)是基组，表示内层轨道用6个高斯函数(GTO)拟合1个Slater函数(STO)，然后用这个STO拟合1个原子轨道；价层轨道则分为内、外轨，内轨用3个GTO拟合1个STO，外轨用1个GTO拟合1个STO，然后用这2个STO拟合1个价层原子轨道。该实验需要用B3LYP/6-31G(d,p)方法对所计算的分子进行构型优化和频率分析，因此需要在计算执行路径行使用关键词opt和freq，其中opt即是对相应的分子进行构型优化，freq即是对相应的分子进行频率分析。

用B3LYP/6-31G(d,p)方法对H₂O分子进行计算时的输入文件(通常以.gif为后缀名)和说明如表1所示。同理，用B3LYP/6-31G(d,p)方法对H₂和O₂分子进行计算时的输入文件如表2所示。

表1 B3LYP/6-31G(d,p)方法计算H₂O分子的输入文件及各部分的名称和含义

输入文件	各部分的名称	各部分的含义
%chk=water.chk	Link 0 命令行	% Section: 行首以%开始，段后无空行； .chk文件在计算中记录分子几何构型、分子轨道、力常数矩阵等信息
#p B3LYP/6-31G(d,p) opt freq	计算执行路径行	指定计算方法、基组、计算项目； 行首以#开始，段后加空行
H ₂ O	标题行	作业的简要描述，段后加空行
0 1	电荷与多重度	确定电荷与电子自旋状态，段后无空行
O	分子说明部分(此处用的是内坐标格式， 用笛卡尔坐标也可以)	确定分子中各原子坐标，段后通常加空行
H 1 R1		
H 1 R1 2 a1		
R1=0.96		
a1=104.0		

表2 B3LYP/6-31G(d,p)方法计算H₂和O₂分子的输入文件

H ₂ 分子的输入文件	O ₂ 分子的输入文件*
%chk=H2.chk	%chk=O2.chk
#p B3LYP/6-31G(d,p) opt freq	#p B3LYP/6-31G(d,p) opt freq
H ₂	O ₂
0 1	0 3
H	O
H 1 R1	O 1 R1
R1=0.60	R1=1.32

*因为O₂(g)的基态是三重态，所以在相应的输入文件中其多重度为3

4.1.2 用 G4方法计算

G4方法是热力学组方法之一，该类方法是专门用来高精度计算热力学量的方法。该类方法是一套过程的组合：包括中低级别优化构型、振动分析以获得热力学校正量、在高级别下做单点计算并进行适当经验校正或外推，整套过程自动完成，因此热力学组方法不用指定基组和关键词。

用G4方法对H₂O分子进行计算时的输入文件及说明如表3所示。

同理，用G4方法对H₂、O₂分子进行计算时的输入文件如表4所示。

表3 G4方法计算H₂O分子的输入文件及各部分的名称和含义

输入文件	各部分的名称	各部分的含义
%chk=G4-H2O.chk	Link 0 命令行	% Section: 行首以%开始, 段后无空行; .chk 文件在计算中记录分子几何构型、分子轨道、力常数矩阵等信息
#G4	计算执行路径行	指定计算方法; G4方法不用指定基组和关键词; 行首以#开始, 段后加空行
H ₂ O	标题行	作业的简要描述, 段后加空行
0 1	电荷与多重度	确定电荷与电子自旋状态, 段后无空行
O -4.01143807 -0.96405227 0.00000000	分子说明部分(此处用的是笛卡尔坐标)	确定分子中各原子坐标, 段后通常加空行
H -3.05143807 -0.96405227 0.00000000		
H -4.33189265 -0.05911644 0.00000000		

表4 G4方法计算H₂和O₂分子的输入文件

H ₂ 分子的输入文件	O ₂ 分子的输入文件
%chk=G4-H2.chk	%chk=G4-O2.chk
#G4	#G4
H ₂	O ₂
0 1	0 3
H 0.00000000 0.00000000 0.30000000	O 0.00000000 0.00000000 0.58080000
H -0.00000000 0.00000000 -0.30000000	O -0.00000000 0.00000000 -0.58080000

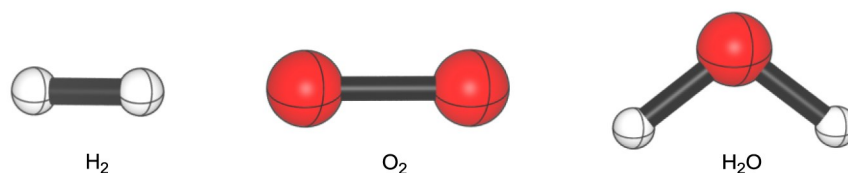
4.2 结果输出

计算结束后用 GaussView 或 UltraEdit 软件打开 *.out 输出文件查看全部的计算结果。

5 数据处理

5.1 B3LYP/6-31G(d,p)方法计算出的结果

(1) 在 CYLview v1.0 中打开 *.out 格式的输出文件, 可以得到 B3LYP/6-31G(d,p) 方法优化出的 H₂、O₂ 和 H₂O 分子的三维结构(图1)。

图1 H₂、O₂和H₂O分子的三维结构图

(2) 在 UltraEdit 软件中打开 *.out 格式的输出文件, 选择热力学函数的理论预测值(表5)。

表5 B3LYP/6-31G(d,p)方法计算出的H₂(g)、O₂(g)和H₂O(g)的内能U、焓H、吉布斯自由能G和熵S^{*}

分子	U/(kJ·mol ⁻¹)	H/(kJ·mol ⁻¹)	G/(kJ·mol ⁻¹)	S/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
H ₂	-3061.34613	-3058.86766	-3097.70405	130.13176
O ₂	-394649.13657	-394646.65810	-394707.79287	204.85762
H ₂ O	-200576.46927	-200573.99079	-200630.27101	188.58488

*因为在输入文件的计算执行路径中没有设定温度和压强, 程序默认计算的是 298.15 K、101325 Pa 下的热力学数据。

根据表5中的输出结果, 可以计算 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应在298.15 K、101325 Pa下的焓变为:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m &= \sum \nu_B H_m(\text{B}) \\ &= H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - H_m(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} H_m(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= -200573.99079 - (-3058.86766) - \frac{1}{2} \times (-394646.65810) \\ &= -191.794 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

类似地, 可以计算出该反应的其他热力学函数的变化值分别如下:

$$\Delta_r U_m = -190.555 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r G_m = -178.671 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r S_m = -43.976 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5.2 G4方法计算出的结果

在UltraEdit软件中打开*.out格式的输出文件, 选择热力学函数的理论预测值列于表6。

表6 G4方法计算出的 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的内能 U 、焓 H 、吉布斯自由能 G ^a

分子	$U/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
H_2	-3060.44033	-3057.95923	-3096.79563
O_2	-394550.40727	-394547.92880	-394609.03469
H_2O	-200573.52083	-200571.03973	-200627.29632

^a因为在输入文件的计算执行路径中没有设定温度和压强, 程序默认计算的是298.15 K、101325 Pa下的热力学数据。

根据表6中的输出结果, 可以计算 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应在298.15 K、101325 Pa下的焓变为:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m &= \sum \nu_B H_m(\text{B}) \\ &= H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - H_m(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} H_m(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= -200571.03973 - (-3057.95923) - \frac{1}{2} \times (-394547.92880) \\ &= -239.116 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

类似地, 可以计算出该反应的其他热力学函数值分别如下:

$$\Delta_r U_m = -237.877 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r G_m = -225.983 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

文献给出的量热实验测定结果^[6]为: 298.15 K、101325 Pa下反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m = -241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可见, G4方法计算出的 $\Delta_r H_m$ 结果(-239.116 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)与实验测定值更接近。

需要说明的是, 本实验的计算对象为真空的中分子, 因此高水平计算的结果也有可能与实验测定值之间存在微小的差异。另一方面, 量子化学计算的精度取决于所用的方法和基组, 不同方法和基组得到的计算结果在某些情况下差异会很大, 应结合实际体系和所具备的实验条件选择适合的方法和基组。

6 思考题

(1) 初始构型的构建以及对计算方法和基组的选择很大程度上决定了量化计算的准确性和耗时。那么构建合理的初始构型方法有哪些? 如何选择适合的计算方法和基组?

(2) 试列举除热力学函数外, Gaussian程序计算还能给出哪些物理化学性质的信息?

7 实验时间安排

本实验是面向大三下学期或大四上学期已学习过物理化学课程中量子化学和统计力学相关知识

的学生开设的探索性实验。实验用时5课时，具体为：简要介绍量子化学计算的相关知识，1课时；介绍Gaussian 09、GaussView 5.0、UltraEdit软件的使用方法，如何编制输入文件以及如何查看输出文件，2课时；上机计算并完成数据的计算与整理，2课时。课后学生独立完成实验报告。

8 实践效果

笔者在多年的物理化学教学中，一直坚持理论教学和实践教学相结合的教学方法。针对目前物理化学教学中学生普遍存在对量子化学和统计力学部分内容“复杂、难学、实用性低”的看法，笔者进行了在物理化学教学中引入计算化学内容的尝试，如有意识地介绍计算化学与化学其他学科相结合的最新研究进展，并将实验室的计算资源向学生开放，让学生通过计算化学实验了解如何运用物理化学基础知识解决科学问题。实践证明，开设“ $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应热力学函数的高水平量化计算研究”等计算化学实验，在物理化学教学内容中引入计算化学的原理、方法和应用实例，不但加深了学生对物理化学知识的理解，而且有利于锻炼学生将物理化学基本知识运用到具体科学研究中的能力，提高学生的整体素质。很多学生在进行过计算化学实验后，对物理化学产生了浓厚的兴趣，并在后来的毕业论文(设计)和研究生阶段选择了物理化学和计算化学方向。同时一些选择有机化学、无机化学、材料化学方向的学生也基于计算化学实验的经历，在毕业论文(设计)和研究生阶段有意识地将计算化学方法应用于自身的科研工作中，取得了很好的效果。

参 考 文 献

- [1] 李中华, 陈 刚. 大学化学, **2008**, 23 (1), 11.
- [2] 李中华, 陈 刚, 刘佳雯. 大学化学, **2009**, 24 (3), 5.
- [3] 张楸森. 化学教育, **1984**, 5 (1), 45.
- [4] 王溢磊. 大学化学, **2014**, 29 (5), 66.
- [5] 袁汝明, 傅 钢, 韩国彬. 大学化学, **2011**, 26 (3), 47.
- [6] 朱志昂, 阮文娟. 物理化学. 第5版. 北京: 科学出版社, 2014: 418.