

NHIỆT TẠO THÀNH CỦA CÁC HỢP CHẤT: TÍNH TOÁN LƯỢNG TỬ THAY CHO CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM.

Phan Minh Tân - Nguyễn Thanh Lâm - Minh Tho Nguyễn

Trường Đại Học Kỹ Thuật

(Bài nhận ngày 07/01/1999)

TÓM TẮT : Dùng lý thuyết ab initio molecular orbital hay Density Functional Theory (DFT) để tính nhiệt tạo thành chuẩn của các hợp chất thay cho các phương pháp thực nghiệm rất đắt tiền, cần các chuyên gia sử dụng phổ có trình độ cao và trong một số trường hợp là không thể đo được. Các tính toán cũng có thể được dùng để dự đoán nhiệt tạo thành cho các hợp chất không có giá trị nhiệt tạo thành bằng thực nghiệm. Với sai số vào khoảng ± 5 kJ/mol ngay mức tính CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) // MP2/6-311++G(d,p) và tùy thuộc vào 3 thông số chính: phương trình phản ứng, phương pháp tính và nhiệt tạo thành chuẩn của các chất cơ sở.

ĐẶT VẤN ĐỀ

Nhiệt tạo thành chuẩn của một chất (ΔH_f°) là sự thay đổi enthalpy của một phản ứng trong đó 1 mole chất đó được hình thành từ các phần tử ở cùng điều kiện chuẩn [1]. Việc xác định được nhiệt tạo thành chuẩn có ý nghĩa hết sức quan trọng trong hóa học, khi biết nhiệt tạo thành chuẩn chúng ta có thể so sánh độ bền tương đối của các đồng phân với nhau, chất nào có nhiệt tạo thành chuẩn bé nhất là đồng phân bền nhất và ngược lại; hay chúng ta có thể tính sự thay đổi enthalpy của các phản ứng hay nhiệt phản ứng-lượng nhiệt sinh ra (hay thu vào) bởi 1 lượng tác chất nhất định theo phương trình phản ứng, đại lượng rất cần thiết giúp kiểm soát phản ứng hóa học và cũng là một thông số cần thiết cho các nhà làm thiết kế thiết bị phản ứng; hay chúng ta tính được năng lượng tự do chuẩn ΔG° của phản ứng nếu biết sự thay đổi entropy chuẩn của phản ứng theo phương trình:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (1)$$

Năng lượng tự do chuẩn ΔG° là đại lượng dùng để dự báo chiều hướng phản ứng và dùng để tính hằng số cân bằng K_{eq} .

Tuy nhiên, nhiệt tạo thành chuẩn của 1 chất thường khó xác định được trực tiếp theo định nghĩa bởi vì việc đo vật lý của phản ứng kết hợp là không thể thực hiện được [1]. Thay vào đó, chúng ta dùng phương pháp gián tiếp thông qua giá trị nhiệt phản ứng (ΔE_r) của phản ứng khác theo định luật Hess [1]. Chẳng hạn, xét phản ứng (2):



Có nhiệt phản ứng là ΔE_r , và có nhiệt tạo thành chuẩn của các chất B, C và D lần lượt là $\Delta H_{f,B}^\circ$, $\Delta H_{f,C}^\circ$ và $\Delta H_{f,D}^\circ$ thì nhiệt tạo thành chuẩn của chất X chưa biết được xác định thông qua biểu thức:

$$\Delta H_{f,X}^\circ = \Delta H_{f,C}^\circ + \Delta H_{f,D}^\circ - \Delta E_r - \Delta H_{f,B}^\circ \quad (3)$$

Thực nghiệm cũng dựa vào cách này để tính nhiệt tạo thành chuẩn của các chất, trong các phương pháp thực nghiệm phổ biến nhất vẫn là dùng phổ khối [2]. Ví dụ, xét phản ứng: $AB \rightarrow A^+ + B + e$, đã biết nhiệt tạo thành chuẩn của cấu tử B và cation A^+ , dùng phổ khối đo được nhiệt phản ứng ΔE_r thì nhiệt tạo thành chuẩn của AB sẽ được xác định thông qua biểu thức:

$$\Delta H_{f,AB}^{\circ} = \Delta H_{f,B}^{\circ} + \Delta H_{f,A}^{\circ} - \Delta E_r \quad (4)$$

Tuy nhiên, muốn đo được nhiệt phản ứng ΔE_r , đầu tiên chúng ta phải điều chế được chất AB, vấn đề này trong một số trường hợp không phải là dễ dàng và khả thi đối với các chất chưa biết cách điều chế hay rất kém bền. Ngoài ra, khi đo đòi hỏi phải có máy phổ khối với giá cả không rẻ và con người sử dụng máy là phải có trình độ cao, người sử dụng máy không đơn thuần là chỉ biết vận hành máy mà còn phải là một nhà tổng hợp hữu cơ giỏi nữa!

Tất cả các khó khăn này sẽ được giải quyết ổn thỏa khi dùng phương pháp tính lý thuyết, phương pháp tính nhiệt tạo thành của 1 chất theo lý thuyết ab initio molecular orbital hay Density Functional Theory (DFT) cũng dựa vào phản ứng, giống như các phương pháp khác, chúng ta sẽ tính được giá trị nhiệt phản ứng thay vì dùng thực nghiệm để đo nó. Ưu điểm lớn nhất khi dùng phương pháp tính lý thuyết là: thứ nhất, không cần các máy phổ đắt tiền, chỉ cần 1 máy tính PC cũng được, nếu là Work Station thì tốt hơn, giá cả rẻ hơn nhiều và cũng dễ bảo quản, vận hành và không gian chiếm chỗ cũng ít hơn; thứ hai, ta có thể tính tất cả các chất theo ý muốn, người sử dụng máy không đòi hỏi phải là một nhà tổng hợp hữu cơ giỏi, mà chỉ cần một người biết sử dụng vi tính (biết sử dụng windows vì Gaussian 98 for Windows [3] tất cả dùng trong windows) và có kiến thức về hóa học. Vấn đề còn lại bây giờ của chúng ta là làm thế nào để tính đúng giá trị nhiệt chuẩn của 1 chất thông qua tính nhiệt phản ứng (ΔE_r).

Phương pháp tính:

Xét phương trình phản ứng (2):



Nhiệt phản ứng của phương trình (2) được tính tại nhiệt độ T (K) là:

$$\Delta E_{r,T} = E_{C,T} + E_{D,T} - (E_{X,T} + E_{B,T}) \quad (5)$$

Trong đó: $E_{B,T}$; $E_{C,T}$; $E_{D,T}$ và $E_{X,T}$ là năng lượng của các chất B, C, D và X thu được từ các phương pháp tính theo lý thuyết ab initio molecular orbital hay DFT [3]. Thay $\Delta E_{r,T}$ thu được từ phương trình (5) vào phương trình (3) chúng ta sẽ thu được nhiệt tạo thành chuẩn của chất X.

Tóm lại, trình tự tính toán nhiệt tạo thành của 1 chất bao gồm các bước sau:

1. Chọn phương trình phản ứng.
2. Chọn phương pháp tính cấu hình cân bằng và phương pháp tính năng lượng cùng các basis set tương ứng theo sau.
3. Tra nhiệt tạo thành chuẩn của các chất (B, C và D) đã biết trong các sổ tay hóa lý.
4. Tiến hành các tính toán cấu hình cân bằng và tính toán năng lượng.

5. Tính nhiệt phản ứng thông qua năng lượng tính được ở bước 4 theo phương trình (5).

6. Tính nhiệt tạo thành chuẩn thông qua nhiệt phản ứng và nhiệt tạo thành chuẩn của các chất đã biết theo phương trình (3).

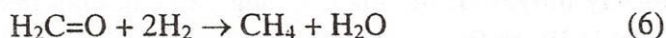
Thảo luận về sai số có thể:

Theo trình tự tính toán như trên, thì sai số phụ thuộc vào các yếu tố sau:

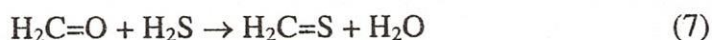
- Chọn phương trình phản ứng.
- Chọn phương pháp tính.
- Nhiệt tạo thành chuẩn của các chất cơ sở.

1. CHỌN PHƯƠNG TRÌNH PHẢN ỨNG:

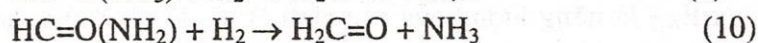
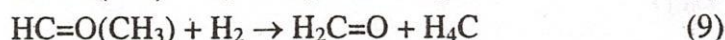
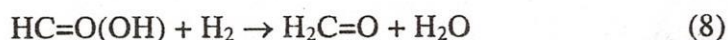
Việc chọn phương trình phản ứng có ảnh hưởng rất lớn đến kết quả vì nhiệt phản ứng thu được thông qua phương trình phản ứng. Việc chọn lựa phương trình phản ứng phụ thuộc nhiều vào kinh nghiệm, nên chọn phương trình phản ứng sao cho cấu hình các chất về 2 phía của phương trình là gần giống nhau, điều này cho phép sai số xảy ra về 2 phía là tương đương nhau và chúng sẽ bị loại trừ lẫn nhau khi tính nhiệt phản ứng $\Delta E_{r,T}$ theo phương trình (5). Ví dụ, phản ứng dưới đây có cấu hình 2 vế không tương đương nhau:



Theo phương trình (6), thu được nhiệt tạo thành chuẩn của aldehyt formic ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) tại 298K là $-124,5$ kJ/mol ở mức tính CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) // MP2/6-311++G(d,p), trong khi giá trị thực nghiệm nhiệt tạo thành chuẩn của $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ở 298K là $-108,5$ kJ/mol theo Lias [2], sai khác nhau 16 kJ/mol. Còn phản ứng dưới đây có 2 vế gần tương đương nhau:



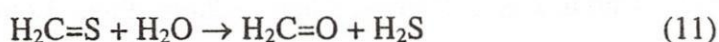
Theo phương trình (7), thu được nhiệt tạo thành chuẩn của $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ tại 298K là $-117,4$ kJ/mol ở mức tính CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) // MP2/6-311++G(d,p), sai khác nhau chỉ 8,9 kJ/mol. Nhưng nếu vẫn giữ nguyên được nối đôi (C=O) như các phương trình phản ứng dưới đây thì sai số sẽ rất bé:



Theo (8), (9) và (10) thu được giá trị nhiệt tạo thành chuẩn của $\text{HC}=\text{O}(\text{OH})$; $\text{HC}=\text{O}(\text{CH}_3)$ và $\text{HC}=\text{O}(\text{NH}_2)$ ở 298K lần lượt là $-381,6$; $-165,3$ và $-190,3$ kJ/mol, trong khi các giá trị thực nghiệm theo Lias [2] là $-378,8$; $-165,8$ và $-192,0$ kJ/mol sai số lớn nhất chỉ 2,8 kJ/mol, một kết quả gần như lý tưởng.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH CẤU HÌNH CÂN BẰNG VÀ PHƯƠNG PHÁP TÍNH NĂNG LƯỢNG:

Theo kinh nghiệm của chúng tôi [4], đã khảo sát qua với rất nhiều hệ và các chất khác nhau thì dùng phương pháp MP2 với các basis set tương ứng là 6-31G(d,p) hay 6-311++G(d,p) để thu được cấu hình cân bằng và sau đó dùng phương pháp CCSD(T) với basis set là 6-311++G(3df,2p) để tính năng lượng thì thu được các kết quả rất tốt, tương thích với thực nghiệm, như các ví dụ cụ thể trong phương trình (7), (8), (9) và (10) với sai số trung bình có thể nhất là ± 5 kJ/mol. Còn nhìn chung (không phải luôn luôn đúng) thì khi tăng phương pháp tính cấu hình cân bằng và phương pháp tính năng lượng cùng basis set tương ứng thì sẽ cải thiện kết quả tính, bù lại, chúng ta sẽ chi nhiều thời gian tính hơn. Như bảng I là kết quả tính toán nhiệt tạo thành của thioaldehyt formic ($\text{H}_2\text{C}=\text{S}$) theo phương trình phản ứng (11) ở các phương pháp tính cấu hình cân bằng khác nhau và các phương pháp tính năng lượng khác nhau:



Chúng ta thấy rằng, giá trị nhiệt tạo thành chuẩn của $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ là khác nhau ở phương pháp và basis set khác nhau, theo chiều tăng phương pháp tính cùng basis set thì nhiệt tạo thành chuẩn là giảm, ngoại trừ cột 3 không tuân theo qui luật này. Giá trị tốt nhất là 121,0 kJ/mol tại mức tính CCSD(T)/AUG-cc-pVQZ // CCSD(T)/6-311++G(d,p), so với kết quả thực nghiệm của Ruscic [5] là 114,4 kJ/mol, sai khác nhau 1 lượng là 6,6 kJ/mol. Tuy nhiên, sự khác nhau giữa các giá trị nhiệt tạo thành chuẩn ở bảng I là không đáng kể, sai khác lớn nhất chỉ là 2,3 kJ/mol. Do đó, không cần thiết phải dùng phương pháp quá cao như tính cấu hình cân bằng tại CCSD(T)/6-311++G(d,p) và sau đó tính năng lượng ở CCSD(T)/AUG-cc-pVQZ mà chỉ cần tính ở mức CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) // MP2/6-311++G(d,p) là đủ tin cậy vì sự sai khác vẫn còn nằm trong giới hạn sai số tính toán là ± 5 kJ/mol.

3. NHIỆT TẠO THÀNH CHUẨN CỦA CÁC CHẤT CƠ SỞ:

Nhiệt tạo thành của phương trình (2) được tính thông qua biểu thức (3):



$$\Delta H_{f,X}^{\circ} = \Delta H_{f,C}^{\circ} + \Delta H_{f,D}^{\circ} - \Delta E_r - \Delta H_{f,B}^{\circ} \quad (3)$$

Nhìn vào biểu thức (3) chúng ta thấy rằng, các giá trị nhiệt tạo thành chuẩn của các chất cơ sở như B, C và D ảnh hưởng trực tiếp lên giá trị nhiệt tạo thành chuẩn của chất X. Ví dụ, để tính nhiệt tạo thành chuẩn của dithioformic acid, chúng ta xét phương trình phản ứng:



Thì giá trị nhiệt tạo thành của dithioformic acid là 110,2 kJ/mol ở 298K từ mức tính CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) // MP2/6-311++G(d,p) với giá trị nhiệt tạo thành của $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ được chọn là $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{C}=\text{S}) = 117,7$ kJ/mol [6]. Nhưng nếu chọn $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{C}=\text{S}) = 105$ kJ/mol theo Lias [2] thì $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HC}=\text{S}(\text{SH})) = 97,5$ kJ/mol; còn nếu chọn $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{C}=\text{S}) = 114,4$ kJ/mol theo Ruscic [5] thì $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HC}=\text{S}(\text{SH})) = 106,9$ kJ/mol.

Như vậy, giá trị nhiệt tạo thành chuẩn của các chất cần tính chịu ảnh hưởng rất nhiều bởi các giá trị nhiệt tạo thành của các chất cơ sở, với các giá trị nhiệt tạo thành chuẩn của các chất cơ sở là khác nhau thì thu được các kết quả là khác nhau. Thông thường, tất cả các giá trị nhiệt tạo thành của các chất cơ sở được tra trong các quyển sổ tay hóa lý, như quyển của Lias [2] chẳng hạn. Tuy nhiên, do điều kiện lịch sử nên không phải tất cả các giá trị đó là đúng, có một số giá trị còn đang trong giai đoạn tranh cãi như giá trị nhiệt tạo thành của thioaldehyt formic, theo Lias [2] là 105 kJ/mol ở 298K, còn theo thực nghiệm gần đây của Ruscic [5] là 114,4 kJ/mol, trong khi kết quả tính toán lý thuyết của chúng tôi dựa vào phương trình (11) với mức tính rất cao CCSD(T)/AUG-cc-pVQZ // CCSD(T)/6-311++G(d,p) là 121,0 kJ/mol. Sai khác 16 kJ/mol so với giá trị của Lias [2] và 6,6 kJ/mol so với Ruscic [5]. Ở đây cũng cần chú ý rằng, tài liệu của tác giả Lias [2] là quyển sổ tay các thông số hóa lý cơ bản được tập hợp từ các tạp chí đáng tin cậy như J. Chem. Phys., J. Phys. Chem., Chem. Phys. Letters, J. Am. Chem. Soc., ...

KẾT LUẬN:

Tóm lại, việc dùng phương pháp tính toán theo các lý thuyết ab initio molecular orbital hay Density Functional Theory (DFT) thay cho các phương pháp đo bằng thực nghiệm là hết sức có ý nghĩa vì giảm được rất nhiều chi phí về thiết bị cũng như con người. Các giá trị nhiệt tạo thành chuẩn của các chất là hoàn toàn có thể xác định bằng các phương pháp tính lượng tử, với độ chính xác là tùy thuộc vào 3 yếu tố chính:

- Chọn phương trình phản ứng: sao cho 2 vế của phương trình phản ứng có cấu hình gần giống nhau.
- Chọn phương pháp tính: theo kinh nghiệm của chúng tôi, dùng phương pháp MP2 với các basis set 6-31G(d,p) hay 6-311++G(d,p) để thu được cấu hình cân bằng và sau đó dùng phương pháp CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) để tính năng lượng thì thu được kết quả rất tốt, với sai số có thể là ± 5 kJ/mol.
- Giá trị nhiệt tạo thành chuẩn của các chất cơ sở: tra theo các quyển sổ tay hóa lý.

HEATS OF FORMATION OF COMPOUNDS: QUANTUM CALCULATIONS INSTEAD OF EXPERIMENTAL METHODS

Phan Minh Tan - Nguyen Thanh Lam - Minh Tho Nguyen

ABSTRACT : Using ab initio molecular orbital theory or Density Functional Theory to calculate standard-heats of formation of compounds instead of experimental methods which are expensive, needing high educational experts on spectro-scopie methods and in several cases are not been able to measure. Calculations can also be used to predict heats of formation for compounds for which these quantities are not experimental available. With an error of ± 5 kJ/mol at CCSD(T)/6-311++G(3df,2p) // MP2/6-311++G(d,p) level and depending on three main factors: working reactions, calculating methods and standard-heats of formation of basis compounds.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. J. Owelllette and J. D. Rawn, Organic Chemistry, Prentice Hall, 1996.

[2] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin and W. G. Mallard, *J. Chem. Ref. Data*, 17, Suppl. 1, 1988.

[3] J. B. Foresman and E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian, Inc., 1994; *Gaussian 98W*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA 15106 U. S. A., 1998; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1994.

[4] M. T. Nguyen and L. G. Vanquickenborne; M. Sana and G. Leroy, *J. Phys. Chem.*, 97, 5225, 1993.

[5] B. Ruscic and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, 98, 2568, 1993.

[6] Nguyen Thanh Lam, Master Thesis, 1998.