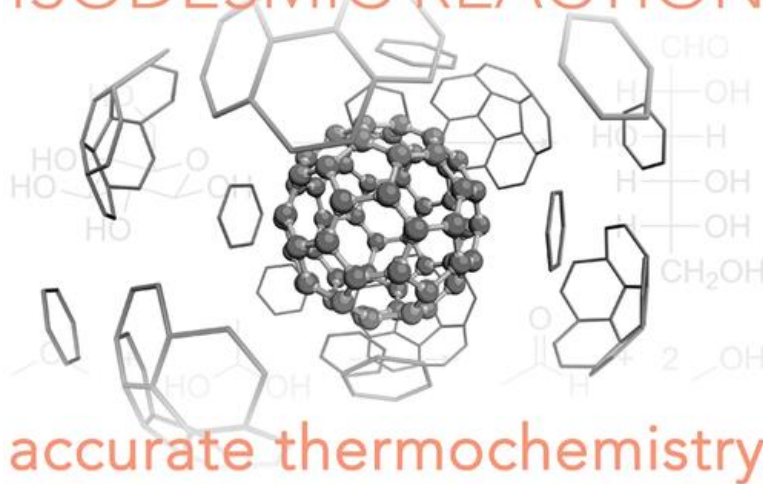


Квантово-химические расчеты в термохимии

ISODESMIC REACTION



Лекция 5

1. Расчет энтальпии образования методом изодесмических реакций
2. Расчет энергий разрыва связей
3. Расчет потенциала ионизации, сродства к электрону и протону, энтальпий образования ионов

Метод изодесмических реакций

Расчет $\Delta_f H^\circ$: использование других реакций вместо атомизации

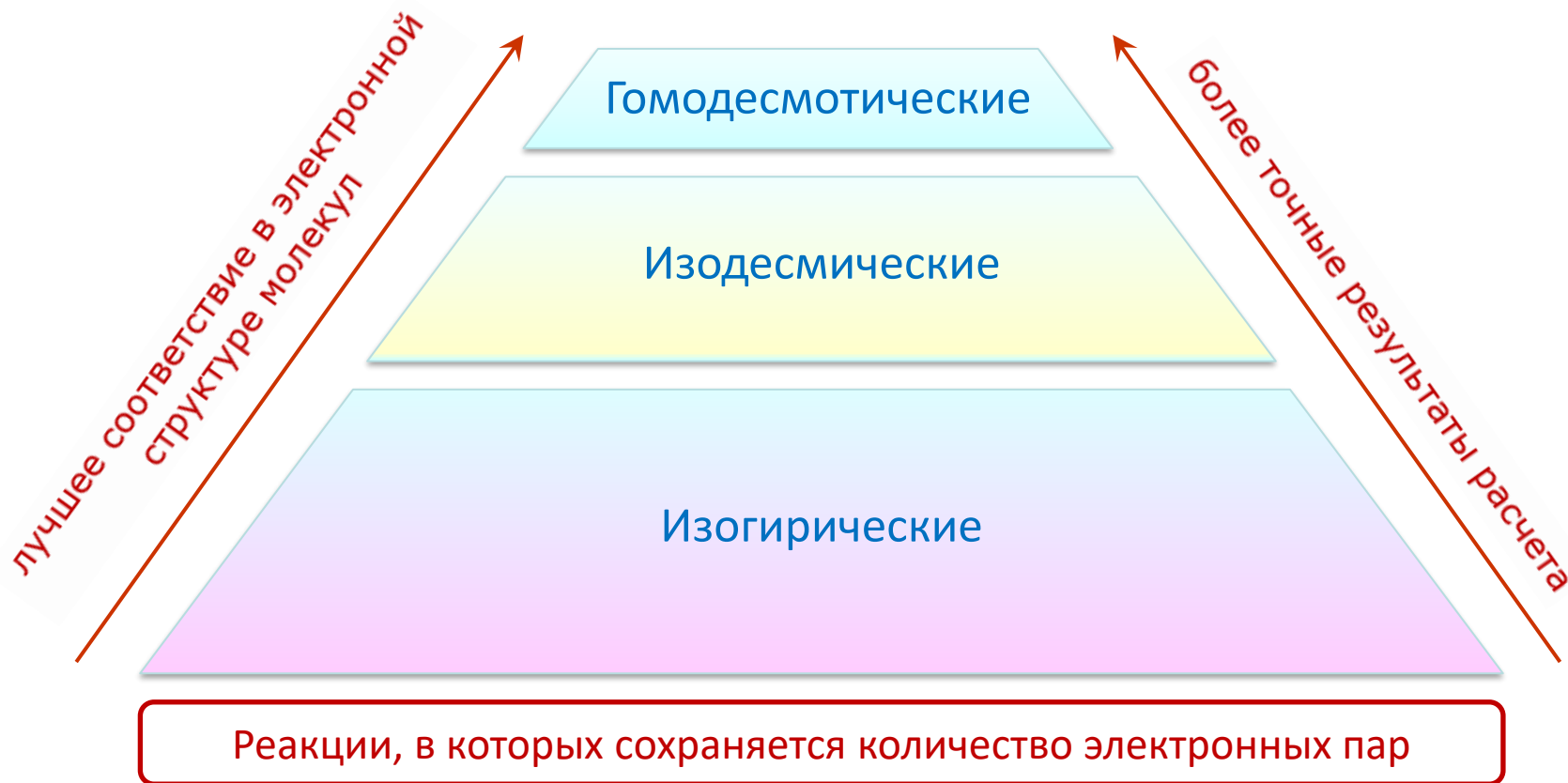
Главная проблема при использовании **реакций атомизации** связана с необходимостью точного учета корреляции электронов при расчете электронной энергии E_0 , поскольку **энергии электронной корреляции существенно различаются в молекуле с закрытой оболочкой и атомах с открытой оболочкой.**

Избежать этой проблемы можно, если вместо реакции атомизации использовать какую-нибудь **другую реакцию, в которой сохраняется количество электронных пар в обеих частях реакции.**

Благодаря сохранению природы связей в таких реакциях, **ошибки, связанные с недостаточно полным учетом корреляционных взаимодействий,** будут примерно одинаково проявляться как в левой, так и в правой частях реакции, а, **следовательно, взаимно компенсироваться.**

Классификация реакций

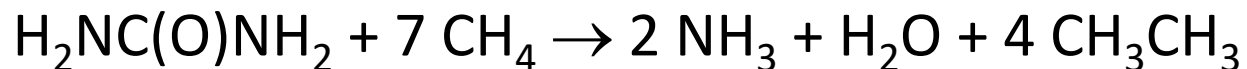
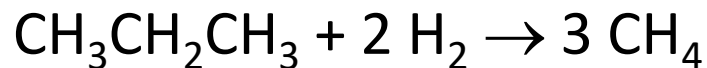
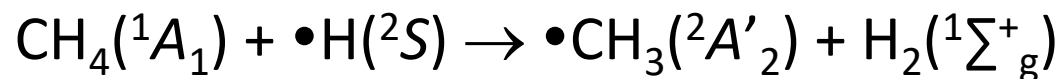
$$\Delta_f H_{298}^\circ$$



Изогирические реакции



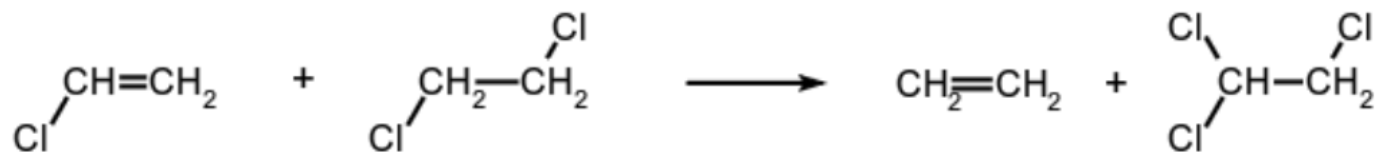
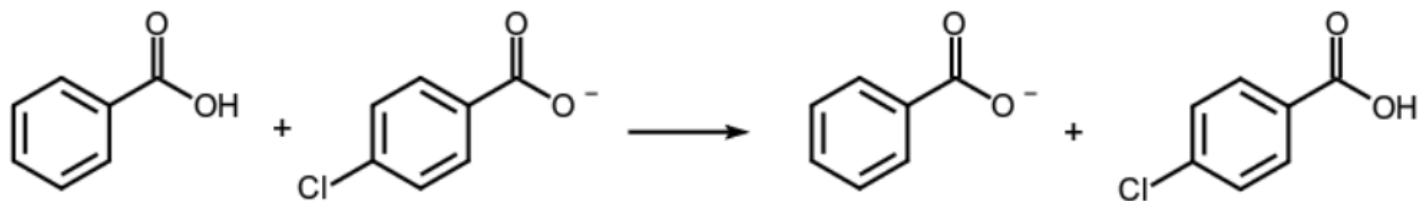
Реакции, в которых сохраняется количество электронных пар



Изодезмические реакции

I U P A C

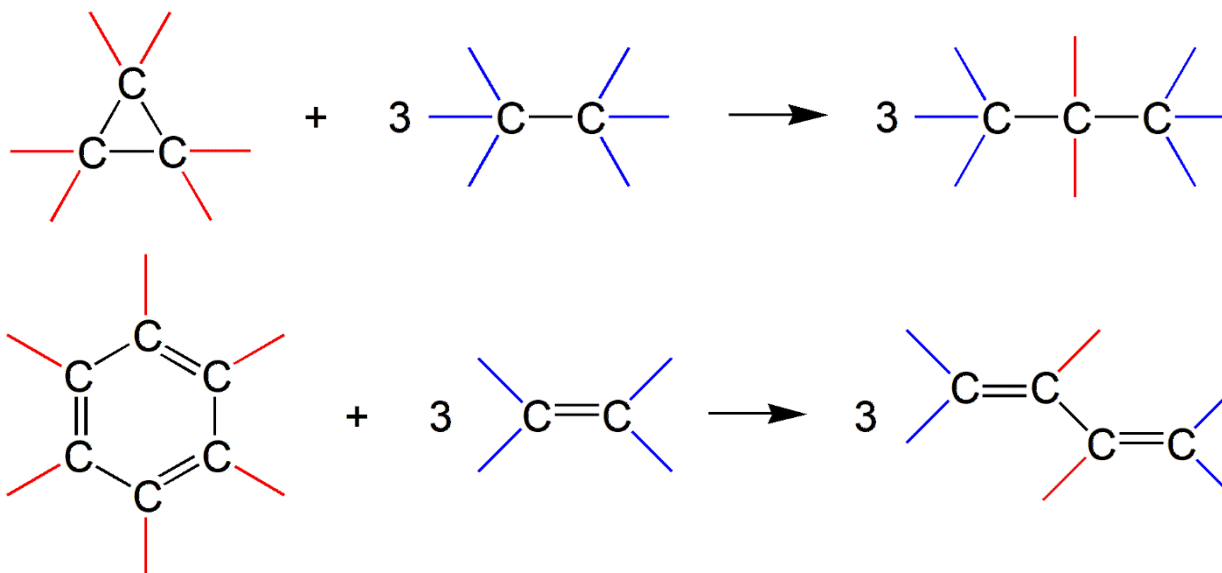
Реакции, в которых сохраняется количество связей
данного типа



Гомодесмотические реакции



Реакции, в которых реагенты и продукты содержат одинаковое число атомов соответствующего состояния гибридизации, а также сохраняется количество связей X–H одинакового типа



Метод изодесмических реакций

- ❑ Метод изодесмических реакций является альтернативой методу реакций атомизации при расчете энтальпии образования
- ❑ Под этим методом обычно подразумевается использование изогирических, изодесмических или гомодесмотических реакций
- ❑ При использовании реакций разного типа, чтобы не конкретизировать их, можно использовать термин «реакции изодесмического типа»

Расчет энтальпии образования додекаэдрана

Реакция атомизации



$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$

Метод	$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{эксп}) - \Delta_f H_{298}^\circ (\text{расч}),$ кДж/моль
W1-F12	9.3
G4	9.8
G3(MP2)//B3LYP	10.5
CBS-QB3	-26.1
CBS-APNO	17.3

Расчет энтальпии образования додекаэдрана

Изогирическая реакция

Сохраняется количество электронных пар в обеих частях реакции



К изодесмической реакцию отнести нельзя:

в левой части уравнения присутствует 30 С–С, 20 С–Н и 30 Н–Н связей,
а в правой – 80 С–Н связей

Расчет энтальпии образования додекаэдрана

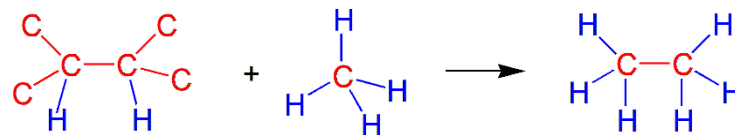
Изодесмическая реакция

Сохраняется количество связей каждого типа в обеих частях реакции



30 C–C и 180 C–H в обеих частях уравнения

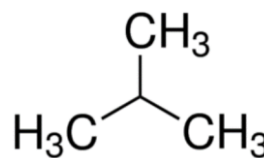
К гомодесмотической реакцию отнести нельзя: связи C–H разного типа присутствуют в обеих частях реакции



Расчет энтальпии образования додекаэдрана

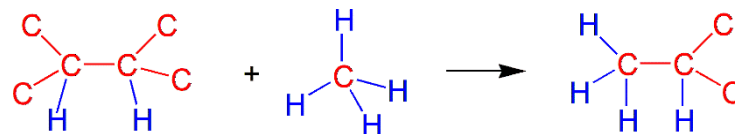
Изодезмическая реакция

Сохраняется количество связей каждого типа в обеих частях реакции



30 C—C и 100 C—H

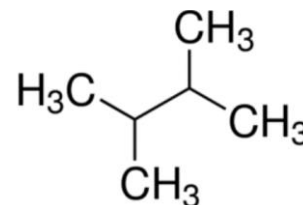
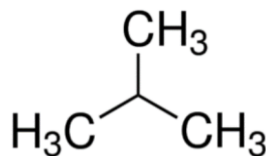
К гомодезмотической реакции отнести нельзя: связи C—H разного типа присутствуют в обеих частях реакции



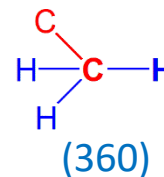
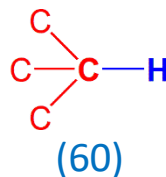
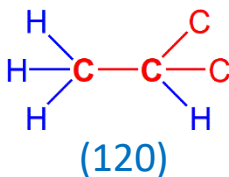
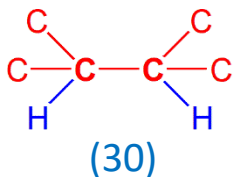
Расчет энтальпии образования додекаэдрана

Гомодесмотическая реакция

Сохраняется одинаковое число атомов соответствующего состояния гибридизации, а также количество связей С–Н одинакового типа



Количество связей С–С и С–Н одинакового типа сохраняется в обеих частях реакции



Расчет энтальпии образования додекаэдрана

Метод G4

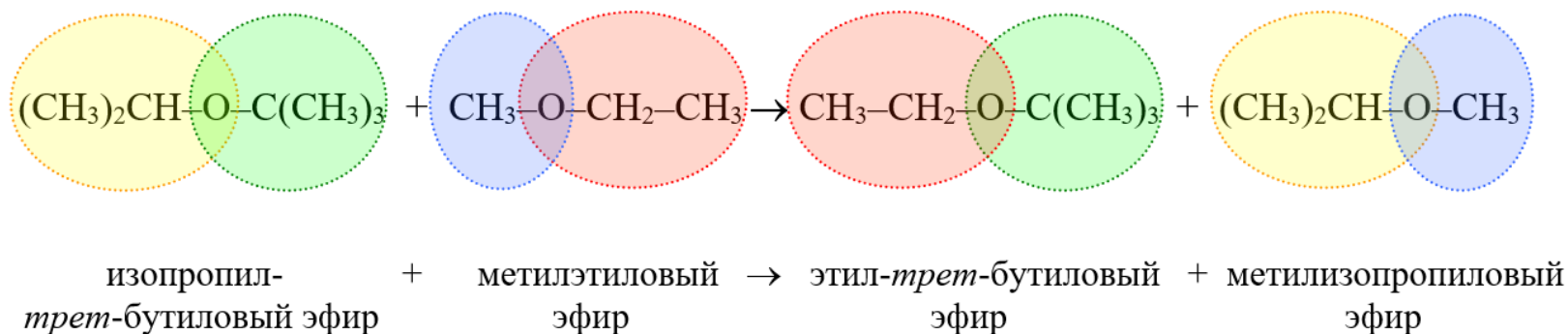
Реакция		Эксп. – расч. кДж/моль
<i>Атомизации:</i>	$C_{20}H_{20} \rightarrow 20 C + 20 H$	9.8
<i>Изогирическая:</i>	$C_{20}H_{20} + 30 H_2 \rightarrow 20 CH_4$ (1)	22.4
<i>Изодесмическая:</i>	$C_{20}H_{20} + 40 CH_4 \rightarrow 30 C_2H_6$ (2)	7.3
<i>Изодесмическая:</i>	$C_{20}H_{20} + 20 CH_4 \rightarrow 10 i-C_4H_{10}$ (3)	1.2
<i>Гомодемотическая:</i>	$C_{20}H_{20} + 40 i-C_4H_{10} \rightarrow 30 C_6H_{14}$ (4)	-14.6

Эталонные соединения

$\Delta_f H_{298}$

CH_4	-74.518 ± 0.044
C_2H_6	-84.01 ± 0.12
C_4H_{10}	-134.50 ± 0.28
C_6H_{14}	-177.61 ± 0.81

Гомодесмотические реакции



- ❑ Сохраняется одинаковое число атомов соответствующего состояния гибридизации, а также количество связей C–H одинакового типа (сохраняется не только количество связей каждого типа, но и их ближайшее окружение)

10 C(sp³) и 2 O(sp³)

7 атомов C, к которым присоединено три атома H

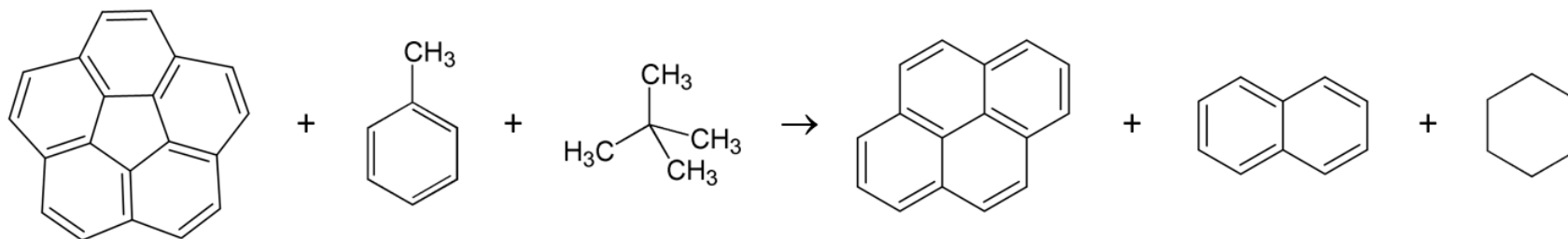
1 атом C, к которому присоединено два атома H

1 атом C, к которому присоединен один атом H

1 атом C без водорода

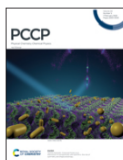
- ❑ Получены надежные экспериментальные данные для всех необходимых эфиров
- ❑ Экспериментальное значение $\Delta_f H^\circ_{298}$ изопропил-*трет*-бутилового эфира воспроизводится даже при использовании метода B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)

Реакции близкие к гомодесмотическим



кораннулен

Issue 5, 2022



From the journal:
Physical Chemistry Chemical Physics

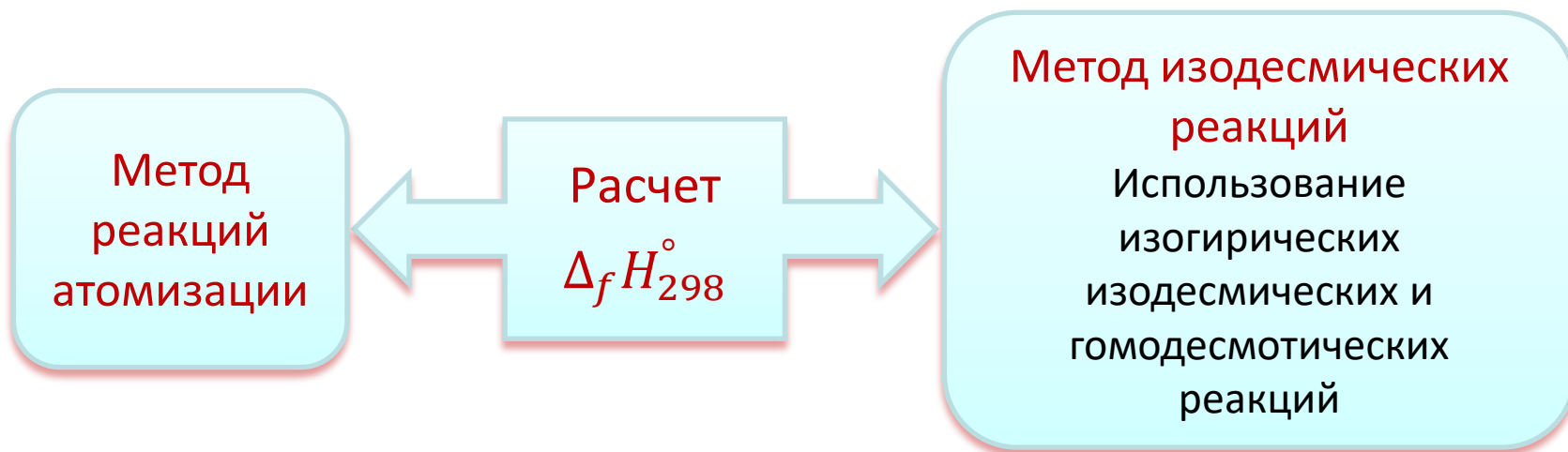
Gas-phase thermochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons: an approach integrating the quantum chemistry composite scheme and reaction generator†

Irina Minenkova,^a Arseniy A. Otlyotov,^b Luigi Cavallo *^c and Yury Minenkov *^{b,d}

Автоматическая генерация реакций для полициклических ароматических углеводородов

- ☐ Рассматривались четыре различных типа атомов углерода в зависимости от состояния гибридизации и типа связи: sp , sp^2 , sp^2 (ароматический) и sp^3
- ☐ Все атомы водорода считались одинаковыми

Два метода расчета энтальпий образования



За счет сохранения в обеих частях изодесмических реакций количества связей каждого типа (а иногда и их ближайшего окружения) происходит компенсация ошибок, связанных с неполным учетом корреляции электронов

Достоинства и недостатки двух методов

Реакции атомизации

Требуется использование теории высокого уровня для расчета электронной энергии (компаративные методы).

Используются значения $\Delta_f H_{298}$ атомов, хорошо известные из эксперимента.

Использование методов, требующих больших компьютерных затрат, приводит к ограничениям на размер молекулы.

Трудоемким является только расчет исследуемой молекулы.

Изодегмические реакции

Использование структурно близких реагентов и продуктов приводит к взаимной компенсации ошибок расчета и позволяет использовать менее точные методы.

Требуются надежные экспериментальные значения $\Delta_f H_{298}$ эталонных соединений, особенно если в реакции их участвует несколько.

Использование более доступных теоретических моделей позволяет проводить расчеты для молекул большого размера.

Метод более трудоемкий, так как часто требуется рассмотреть несколько реакций, а значит выполнить расчеты для нескольких молекул.

Сравнение энтальпии реакций (кДж/моль)

	Реакция	$\Delta_r H$
1	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 7 \text{ C} + 16 \text{ H} + \text{O}$ <i>Реакция атомизации</i>	8898.1
2	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{CH}_3)_3 + 5 \text{ CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{ CH}_3\text{CH}_3 + 2 \text{ CH}_3\text{OH}$ <i>Реакция разделения связей* (изогирическая)</i>	148.2
3	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_4 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_3 + \text{HC}(\text{CH}_3)_3$ <i>Изодегидрическая реакция</i>	43.4
4	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_3$ <i>Гомодегидрическая реакция</i>	0.5

* Молекула превращается в продукты, каждый из которых имеет только одну связь между неводородными атомами

Реакция 4 практически термонеутральная ($\Delta_r H \approx 0$)

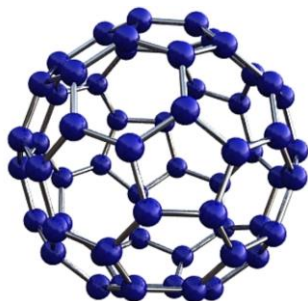
Использование теории среднего уровня с изодесмическими реакциями

B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d,p)

Реакция	$\Delta_r H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$	Δ^*
<i>Реакция атомизации</i> $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5 \rightarrow 12 \text{ C} + 10 \text{ H}$	10422	244.1	-62.1
<i>Реакция разделения связей (~ изодесмическая)</i> $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5 + 14 \text{ CH}_4 \rightarrow 6 \text{ H}_2\text{C=CH}_2 + 7 \text{ CH}_3\text{-CH}_3$	585	184.9	-2.9
<i>Изодесмическая реакция</i> $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{-CH}_3 \rightarrow 2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	2.9	183.2	-1.2

* $\Delta = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{эксп}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{расч})$, кДж/моль

Энтальпия образования фуллерена C₆₀



$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{g}) = 2560 \pm 100 \text{ кДж/моль}$$

(среднее из 6 экспериментальных величин,
NIST Chemistry WebBook)

Теоретический расчет, Karton et al., 2013

Методы

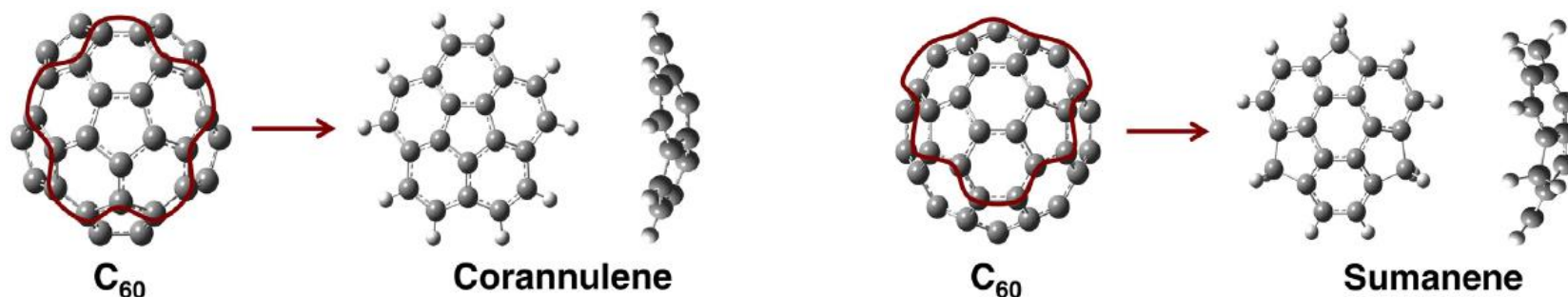
DSD-PBEP86-D3/cc-pVQZ
B2GP-PLYP-D3/cc-pVQZ
MP2/cc-pVQZ
SCS-MP2/cc-pVQZ

Реакции

$\text{C}_{60} + 10 \text{ benzene} \rightarrow 6 \text{ corannulene}$
 $\text{C}_{60} + 10 \text{ naphthalene} \rightarrow 8 \text{ corannulene}$
 $\text{C}_{60} + 10 \text{ phenanthrene} \rightarrow 10 \text{ corannulene}$
 $\text{C}_{60} + 10 \text{ triphenylene} \rightarrow 12 \text{ corannulene}$

$$\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{g}) = 2522 \text{ кДж/моль}$$

Энтальпия образования фуллерена C_{60}



Теоретический расчет, Karton et al., 2016

Метод
G4(MP2) для C_{60}
 W_{1h} для кораннулена и
суманена

Реакции

$$C_{60} + 20 \text{ sumanene} \rightarrow 24 \text{ corannulene}$$
$$C_{60} + 10 \text{ benzene} \rightarrow 6 \text{ corannulene}$$
$$C_{60} + 10 \text{ CH}_4 \rightarrow 10/3 \text{ sumanene}$$
$$C_{60} + 7.5 \text{ C}_2\text{H}_6 + 1.5 \text{ corannulene} \rightarrow 6 \text{ sumanene}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{g}) = 2512 \text{ кДж/моль}$$

Энтальпия образования фуллерена C₆₀

Эксперимент *	Авторы	Расчет *	Авторы
2656	Steele et al., 1992	2522	Karton et al., 2013
2514	Beckhaus et al., 1992	2512	Karton et al., 2016
2507	Kiyobayashi et al., 1993		
2512	Diogo et al., 1993		
2561	Beckhaus et al., 1994		
2589	Kolesov et al., 1996		
2560 ± 10	NIST (среднее 6 измерений)**		

* кДж/моль

**NIST Chemistry WebBook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

Нитросоединения:

метод G4 с изодесмическими реакциями

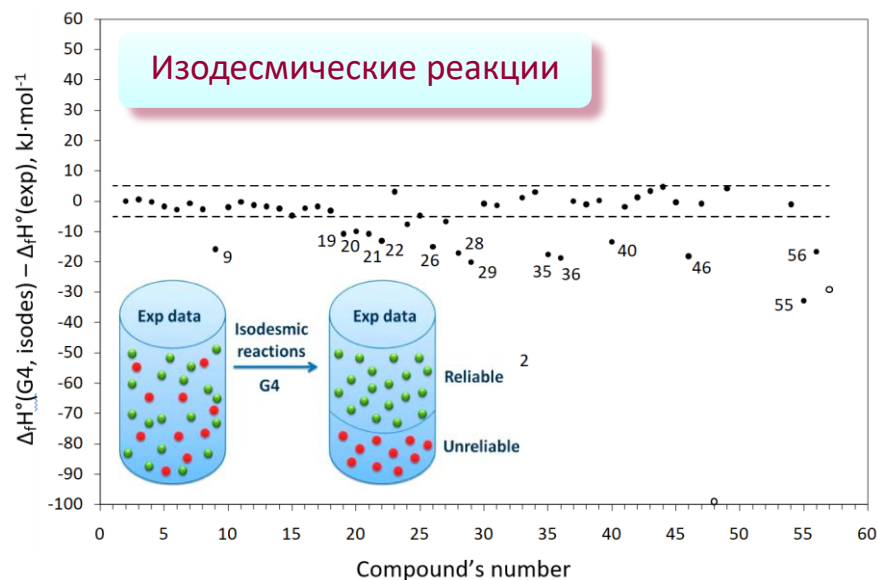
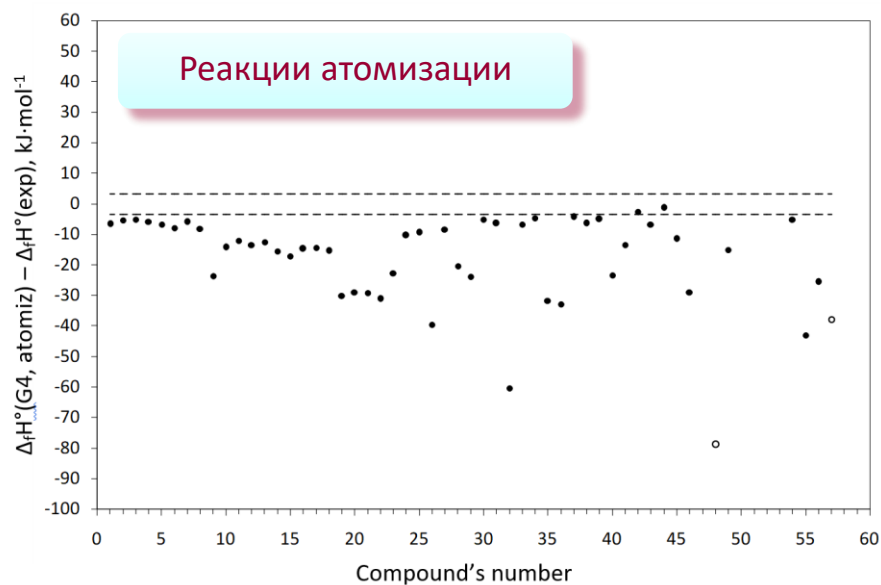
Реакция	$\Delta_f H_{298}^\circ$	Δ^*
<i>Реакция атомизации</i> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2 \rightarrow 3 \text{ C} + 7 \text{ H} + \text{N} + 2 \text{ O}$	-130.2	5.9
<i>Изодесмическая реакция</i> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-123.9	-0.4
<i>Эксперимент:</i>	-124.3 ± 1.3 кДж/моль	

$$*\Delta = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{эксп}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{расч}), \text{ кДж/моль}$$

Нитросоединения:

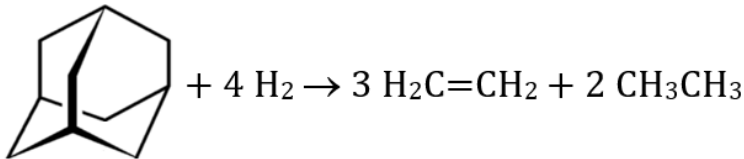
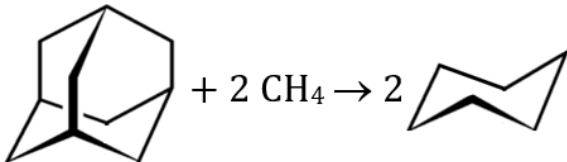
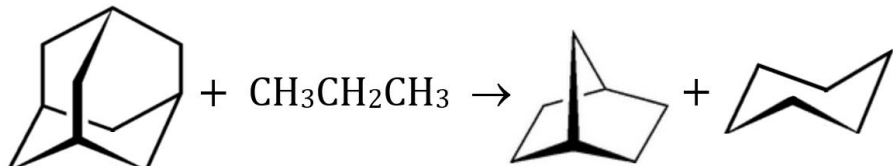
метод G4 с изодесмическими реакциями

- ❑ метод G4 при использовании реакций атомизации занижает значения энтальпий образования на 5-20 кДж·моль⁻¹ (в среднем на 12 кДж·моль⁻¹)
- ❑ метод G4 при использовании изодесмических реакций хорошо воспроизводит экспериментальные данные (если удастся подобрать хорошо сбалансированные реакции)

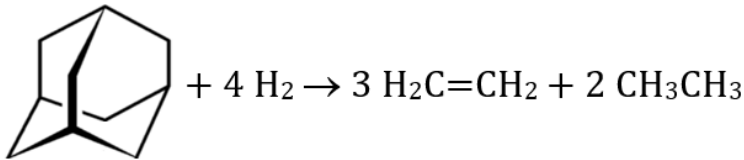
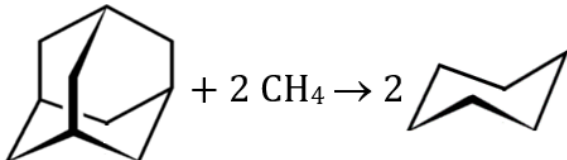
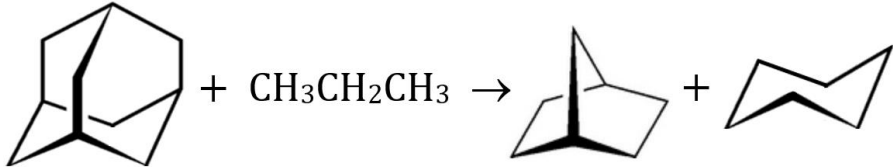


Адамантан:

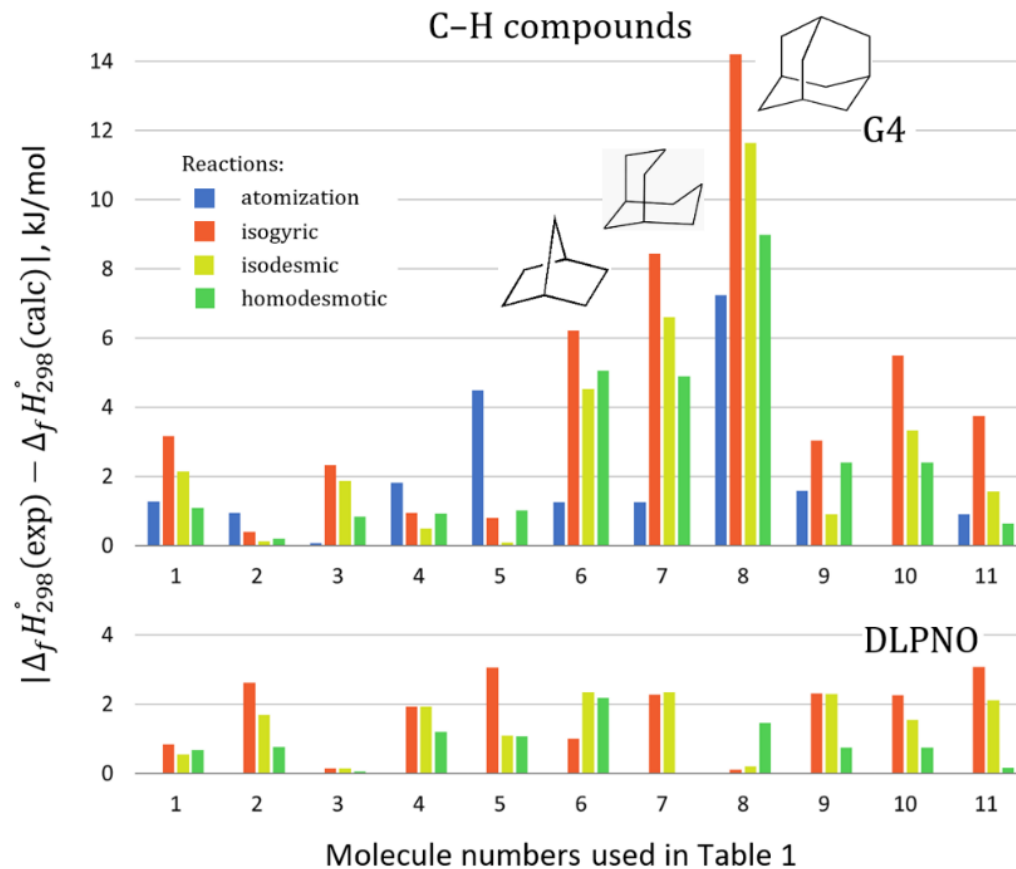
метод G4 с изодесмическими реакциями

Метод	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	эксп – расч
<i>Эксперимент</i>	-132.3 ± 2.2	
<i>Реакция атомизации</i>	-139.5	7.2
<i>Изогирическая реакция</i> 	-146.5	14.2
<i>Изодесмическая реакция</i> 	-143.9	11.6
<i>Изодесмическая реакция</i> 	-138.9	6.6

Адамантан: метод DLPNO-CCSD(T)/CBS с изодесмическими реакциями

Метод	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	эксп – расч
<i>Эксперимент</i>	-132.3 ± 2.2	
<i>Изогирическая реакция</i> 	-132.4	0.1
<i>Изодесмическая реакция</i> 	-132.5	0.2
<i>Изодесмическая реакция</i> 	-133.4	1.1

G4 и DLPNO-CCSD(T)/CBS



Расчет методом изодесмических реакций

$$\sum_i (Reactant)_i = \sum_j (Product)_j$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_j \Delta_f H_{298}^\circ (Product)_j - \sum_i \Delta_f H_{298}^\circ (Reactant)_i \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= \sum_j H_{298}^\circ (Product)_j - \sum_i H_{298}^\circ (Reactant)_i + \Delta(PV) \\ &= \sum_j H_{298}^\circ (Product)_j - \sum_i H_{298}^\circ (Reactant)_i + \Delta n RT \end{aligned} \quad (2)$$

Δn – изменение числа молей газообразных веществ в результате протекания реакции ($\sum n_{\text{Product}} - \sum n_{\text{Reagent}}$)

$$H_{298}^\circ = E_e + \text{ZPE} + [H_{298}^\circ - H_0^\circ]$$


Sum of electronic and thermal Enthalpies =
(в распечатке термохимии Gaussian)

Где брать энтальпии образования для эталонных соединений?

- ❑ Active Thermochemical Tables (ATcT):
<http://atct.anl.gov/>
- ❑ *Pedley J.B. Thermochemical data and structures of organic compounds.* – College Station, TX: Thermodynamic Research Center, 1994. – V. I.
- ❑ NIST Chemistry WebBook (National Institute of Standard and Technology)
<http://webbook.nist.gov/chemistry>
- ❑ оригинальные работы

Active Thermochemical Tables (ATcT)

<http://atct.anl.gov/>



ACTIVE THERMOCHEMICAL TABLES

ATcT

[ATcT Home](#)[Thermochemical Data](#)[Contact Info](#)

[Argonne Home > ATcT Home > > Active Thermochemical Tables](#)

[Argonne Home](#)[CSE Division Home](#)

[Active Thermochemical Tables](#)[Energy Measurements and Solution Approaches](#)[Thermodynamic Data](#)[The International Union of Pure and Applied Chemistry](#)[The Scientific Community](#)[The ATcT Approach](#)[Page 6](#)

[version 1.122p \(complete\)](#)[version 1.122o \(complete\)](#)[version 1.122n \(complete\)](#)[version 1.122h \(complete\)](#)[version 1.122g \(complete\)](#)[version 1.122e \(complete\)](#)[version 1.122d \(complete\)](#)[version 1.122b \(complete\)](#)[version 1.122 \(complete\)](#)[version 1.118 \(complete\)](#)[version 1.112 \(complete\)](#)[version 1.110 \(complete\)](#)[version earlyBeta 1.110](#)[version Alpha 1.110](#)

Welcome to the ATcT website!


ATcT are a new paradigm of how to develop accurate, reliable, and internally consistent thermochemical values (such as enthalpies of formation, Gibbs free energies, reaction enthalpies, etc.) for stable, reactive, and transient chemical species by utilizing to the fullest all available experimental and high-level theoretical data. As opposed to traditional sequential thermochemistry (A begets B, which begets C, etc.), ATcT is based on constructing, analyzing, and refining a Thermochemical Network (TN). The ATcT approach propels thermochemistry to a new orbit by rectifying fundamental deficiencies ingrained in the traditional approach. ATcT acts as a unique bridge that efficiently interfaces experiments and theory and integrates the best aspects of both. Finally, ATcT introduce to the scientific community new capabilities that were never available before.

ATcT 1.122p continues to include a **find** functionality, as well as a **provenance analysis** of the enthalpy of formation of each of the ~1600 species (except the elements in their standard states), accessible by clicking on the species name.

ATcT 1.122p includes a number of additional features, such as an **interactive 3D depiction of the target species**, a list of **other highly correlated enthalpies of formation**, as well as a list of **most influential determinations in the TN that include the target species**.

ATcT 1.122p includes an **improved interface** for calculating on the fly the **0 K and 298.15 K reaction enthalpies, bond dissociation enthalpies, gas-phase acidities, proton affinities, etc.**, accessible by clicking the 'Reaction Search' at the bottom of the yellow Find Bar.

You can check out the thermochemical values by selecting "Thermochemical Data" from the navigation bar above.

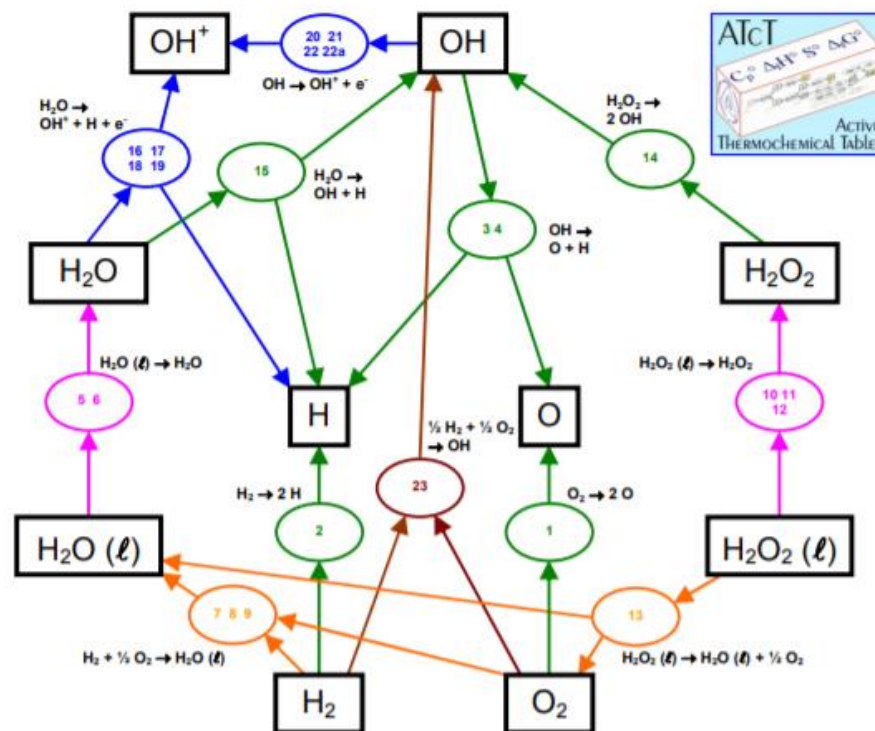


U.S. Department of Energy

U.S. Department of Energy


Privacy & Security Notice | Contact Us

Active Thermochemical Tables (ATcT)



Термохимическая сеть

Active Thermochemical Tables (ATcT)



Argonne
NATIONAL LABORATORY

ACTIVE THERMOCHEMICAL TABLES

ATcT

ATcT Home

Thermochemical Data ▾

Contact Info

Search Argonne ...

Argonne Home > ATcT Home > Thermochemical Data > version 1.122p > ATcT Thermochemical Values ver. 1.122p

Argonne Home

CSE Division Home

ATcT [1, 2] enthalpies of formation based on version 1.122p of the Thermochemical Network [3]

Below is a list of 0 K and 298.15 K enthalpies of formation for all 1727 species included in version 1.122p. This version of ATcT results was generated from an expansion of [version 1.122o \[4\]](#) to include an updated enthalpy of formation for [Hydrazine, \[5\]](#).

The elements in their standard states are listed first; the listing order of the other species follows the actual order from the ATcT solution file, which roughly reflects the number of thermochemically-relevant determinations that include the species in question (highest first). The intent is to convey a very approximate indication of the robustness of the listed values, which is generally higher toward the top of the list and lower toward the bottom.

For species other than elements in their standard states, the **Species Name** acts as a link to the page itemizing the most important contributors to the provenance of its ATcT enthalpy of formation, other highly correlated chemical species, and high-leverage reactions in the Thermochemical Network.

(Please note that, as opposed to traditional sequential thermochemistry where the provenance of a given enthalpy of formation is typically a single measurement, the provenances of ATcT enthalpies of formation, which are obtained by analysing and solving a large Thermochemical Network, are normally quite distributed.)

If you find Active Thermochemical Tables useful in your research, please cite this website as given in Ref. [3], and, if possible, the ATcT approach as given in Refs. [1] and [2].

Find Clear


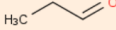


Species:

Exact Matches only: ☒

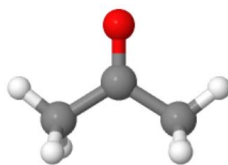
Clear Find

Website functionality credits

Reaction Search

Species Name	Preferred Formula	Image	$\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$	$\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$	Uncertainty	Units	Relative Molecular Mass	ATcT ID
Acetone	<input type="text" value="CH3C(O)CH3 (g)"/>		-200.08	-216.77	± 0.36	kJ/mol	58.0791 ± 0.0025	67-64-1*0
Propionaldehyde	<input type="text" value="CH3CH2CHO (g)"/>		-171.38	-186.79	± 0.25	kJ/mol	58.0791 ± 0.0025	123-38-6*0
Methoxyethene	<input type="text" value="CH2CHOCH3 (g, cis)"/>		-89.0	-106.9	± 1.1	kJ/mol	58.0791 ± 0.0025	107-25-5*2
Acetone enol	<input type="text" value="CH3C(OH)CH2 (g, syn)"/>		-151.8	-169.2	± 1.1	kJ/mol	58.0791 ± 0.0025	29456-04-0*1

Active Thermochemical Tables (ATcT)



Top contributors to the provenance of $\Delta_f H^\circ$ of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g)

The **20** contributors listed below account only for **50.7%** of the provenance of $\Delta_f H^\circ$ of $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g).

A total of **185** contributors would be needed to account for **90%** of the provenance.

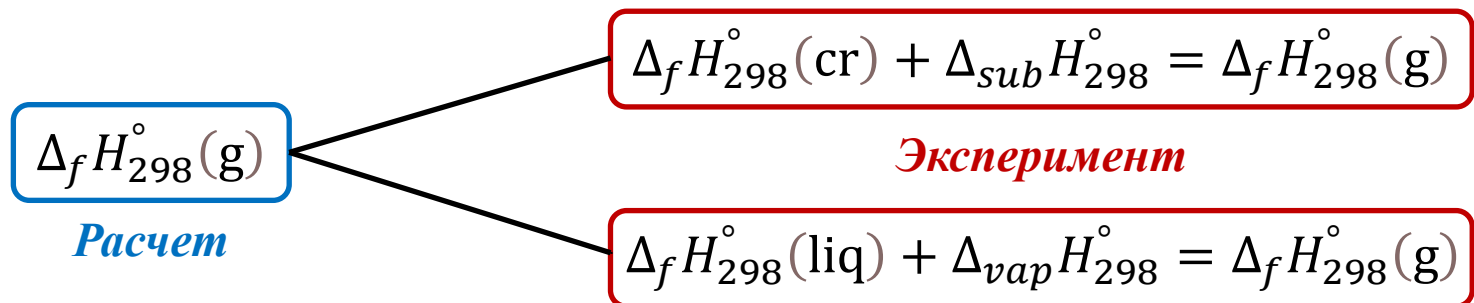
Please note: The list is limited to 20 most important contributors or, if less, a number sufficient to account for 90% of the provenance. The **Reference** acts as a further link to the relevant references and notes for the measurement. The **Measured Quantity** is normally given in the original units; in cases where we have reinterpreted the original measurement, the listed value may differ from that given by the authors. The quoted uncertainty is the a priori uncertainty used as input when constructing the initial Thermochemical Network, and corresponds either to the value proposed by the original authors or to our estimate; if an additional multiplier is given in parentheses immediately after the prior uncertainty, it corresponds to the factor by which the prior uncertainty needed to be multiplied during the ATcT analysis in order to make that particular measurement consistent with the prevailing knowledge contained in the Thermochemical Network.

Contribution (%)	TN ID	Reaction	Measured Quantity	Reference
11.0	3723.2	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (cr,l) + 9/2 O_2 (g) \rightarrow 3 CO_2 (g) + 4 H_2O (cr,l)	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -479.39 \pm 0.10$ ($\times 2.278$) kcal/mol	Snelson 1961
9.9	3723.1	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (cr,l) + 9/2 O_2 (g) \rightarrow 3 CO_2 (g) + 4 H_2O (cr,l)	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -479.25 \pm 0.24$ kcal/mol	Parks 1950a, mw conversion
5.6	5286.1	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) \rightarrow $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ (g) + CH_3 (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = 10.532 \pm 0.006$ eV	Bodi 2015
3.2	5284.1	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) + 4 O_2 (g) \rightarrow 3 CO_2 (g) + 3 H_2O (cr,l)	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -435.42 \pm 0.44$ kcal/mol	Miles 1941, note unc, note old units
3.1	3797.2	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (g) \rightarrow OH (g) + $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$ (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = 11.641 \pm 0.008$ eV	Shuman 2010
2.5	5381.1	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (cr,l) \rightarrow $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g)	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = 9.25 \pm 0.25$ kcal/mol	Nicholson 1954
2.2	3723.3	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (cr,l) + 9/2 O_2 (g) \rightarrow 3 CO_2 (g) + 4 H_2O (cr,l)	$\Delta_f H^\circ(303.15 \text{ K}) = -2006.33 \pm 0.22$ ($\times 9.722$) kJ/mol	Chao 1965, mw conversion
1.9	118.2	1/2 O_2 (g) + H_2 (g) \rightarrow H_2O (cr,l)	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) = -285.8261 \pm 0.040$ kJ/mol	Rossini 1939, Rossini 1931, Rossini 1931b, note H2Oa, Rossini 1930
1.5	5291.9	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) + CH_2CH_2 (g) \rightarrow CH_3CHO (g) + CH_3CHCH_2 (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = 4.84 \pm 0.50$ kcal/mol	Porterfield 2015, est unc
1.3	5385.5	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) + CH_3CH_3 (g) \rightarrow 2 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = -5.18 \pm 0.9$ kcal/mol	Ruscic W1RO
1.0	5385.2	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) + CH_3CH_3 (g) \rightarrow 2 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = -4.92 \pm 1.0$ kcal/mol	Ruscic G4
1.0	5385.4	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) + CH_3CH_3 (g) \rightarrow 2 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = -4.72 \pm 1.0$ kcal/mol	Ruscic CBS-n
0.8	5385.1	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) + CH_3CH_3 (g) \rightarrow 2 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = -4.48 \pm 1.1$ kcal/mol	Ruscic G3X
0.8	3289.1	CH_3CHO (g) + H_2 (g) \rightarrow $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (g)	$\Delta_f H^\circ(355.15 \text{ K}) = -16.752 \pm 0.100$ kcal/mol	Dolliver 1938, note unc
0.7	5293.8	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) + CH_4 (g) \rightarrow CH_2O (g) + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = 18.67 \pm 0.9$ kcal/mol	Ruscic W1RO
0.7	5292.5	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) + CH_2CH_2 (g) \rightarrow CH_2O (g) + $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = 9.28 \pm 0.85$ kcal/mol	Ruscic W1RO
0.6	3719.5	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (g) \rightarrow $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = 4.15 \pm 0.9$ kcal/mol	Ruscic W1RO
0.6	5385.3	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) + CH_3CH_3 (g) \rightarrow 2 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = -4.54 \pm 1.3$ kcal/mol	Ruscic CBS-n
0.6	5292.1	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) + CH_2CH_2 (g) \rightarrow CH_2O (g) + $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = 9.05 \pm 0.90$ kcal/mol	Ruscic G3X
0.6	5292.4	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (g) + CH_2CH_2 (g) \rightarrow CH_2O (g) + $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (g)	$\Delta_f H^\circ(0 \text{ K}) = 9.23 \pm 0.90$ kcal/mol	Ruscic CBS-n

Условия для получения точных значений $\Delta H_f(298\text{ K})$ методом изодесмических реакций

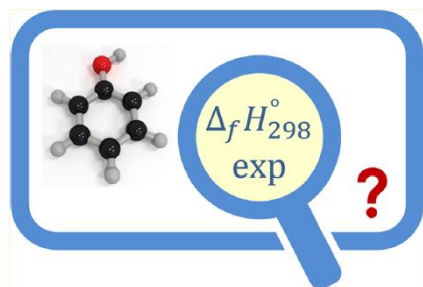
- ❑ В качестве эталонных соединений надо использовать такие, для которых имеются **надежные экспериментальные значения** энтальпий образования
- ❑ По возможности выбирать реакции с хорошим балансом групп (небольшие значения $\Delta_r H$), в которых **сохраняется не только количество связей каждого типа, но и их ближайшее окружение**
- ❑ Использовать квантово-химические **методы достаточно высокого уровня**

Практическое значение расчетов энтальпии образования в газовой фазе



- ❑ Проверка точности экспериментальных величин
- ❑ Проверка взаимной согласованности экспериментальных значений $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{g})$ с использованием изодесмических реакций
- ❑ Рекомендация эталонных значений энтальпий образования для тестирования новых теоретических моделей

Энтальпия образования фенола



J. Phys. Chem. A 2016

Method	$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{g})$ kJ/mol
1961, Cox; 1954 Parks et al. Experiment	-94.6 ± 0.6
2016, Dorofeeva et al. G4, 36 isodesmic reactions	-91.8 ± 2.5
2017, Paulechka et al. DLPNO-CCSD(T)/def2-QZVP	-92.9 ± 1.1
2020, ATcT (Active Thermochemical Tables) Analysis of experimental and calculated data	-93.3 ± 0.6
2022, Verevkin Experiment	-92.5 ± 1.2

Энергии разрыва связей

Гомолитический и гетеролитический разрыв связи

В результате *гомолитического* (радикального) разрыва связи каждый атом получает неспаренный электрон и образуются две частицы, называемые свободными радикалами:



В результате *гетеролитического* (ионного) разрыва связи электронная пара остается у более электроотрицательного атома и образуются две заряженные частицы — катион и анион :



Энергия разрыва связи

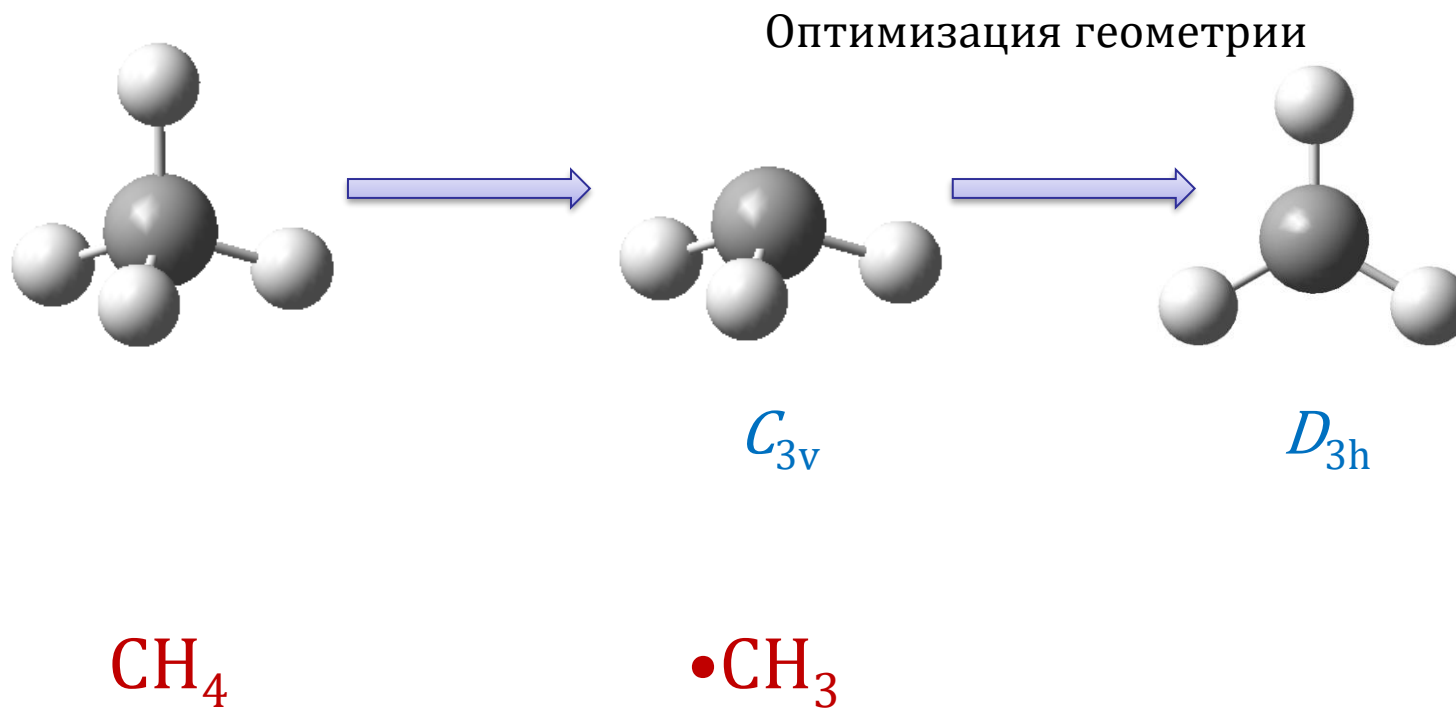
энергия разрыва связи



$$D_0(\text{R} - \text{X}) = \Delta_f H_0^\circ(\text{R}\bullet) + \Delta_f H_0^\circ(\text{X}\bullet) - \Delta_f H_0^\circ(\text{RX})$$

$$D_{298}(\text{R} - \text{X}) = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{R}\bullet) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{X}\bullet) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{RX})$$

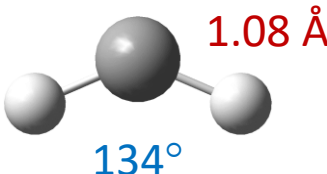
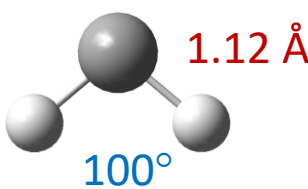
Радикалы



Радикалы и мультиплетность



Молекула и радикалы	Симметрия	Электронные состояния	Мультиплетность (2S+1)
CH_4 <pre> H H ••• C ••• H H </pre>	T_d	\tilde{X}^1A_1	1
CH_3 <pre> • H ••• C ••• H H </pre>	D_{3h}	\tilde{X}^2A_1	2
CH_2 <pre> • H ••• C ••• H • </pre>	C_{2v}	\tilde{X}^3B_1 \tilde{a}^1A_1 (3500 cm^{-1})	3 1
CH <pre> • H ••• C • • </pre>	$C_{\infty v}$	$\tilde{X}^2\Pi$ $a^4\Sigma^-$ (5300 cm^{-1})	2 4

Радикал CH_2

Радикал	Симметрия	Частоты колебаний (см^{-1})*	ΔE (см^{-1})*
CH_2 триплет 	C_{2v}	1084 3134 3374	0
CH_2 синглет 	C_{2v}	1433 2850 2950	3007

* Расчет G4 (B3LYP/6-31G(2df,p))

Радикал СН

Радикал	Симметрия	Частоты колебаний (см ⁻¹)*	ΔE (см ⁻¹)*
СН дублет 1.13 Å 	$C_{\infty v}$	2814	0
СН кватрет 1.09 Å 	$C_{\infty v}$	3078	6151

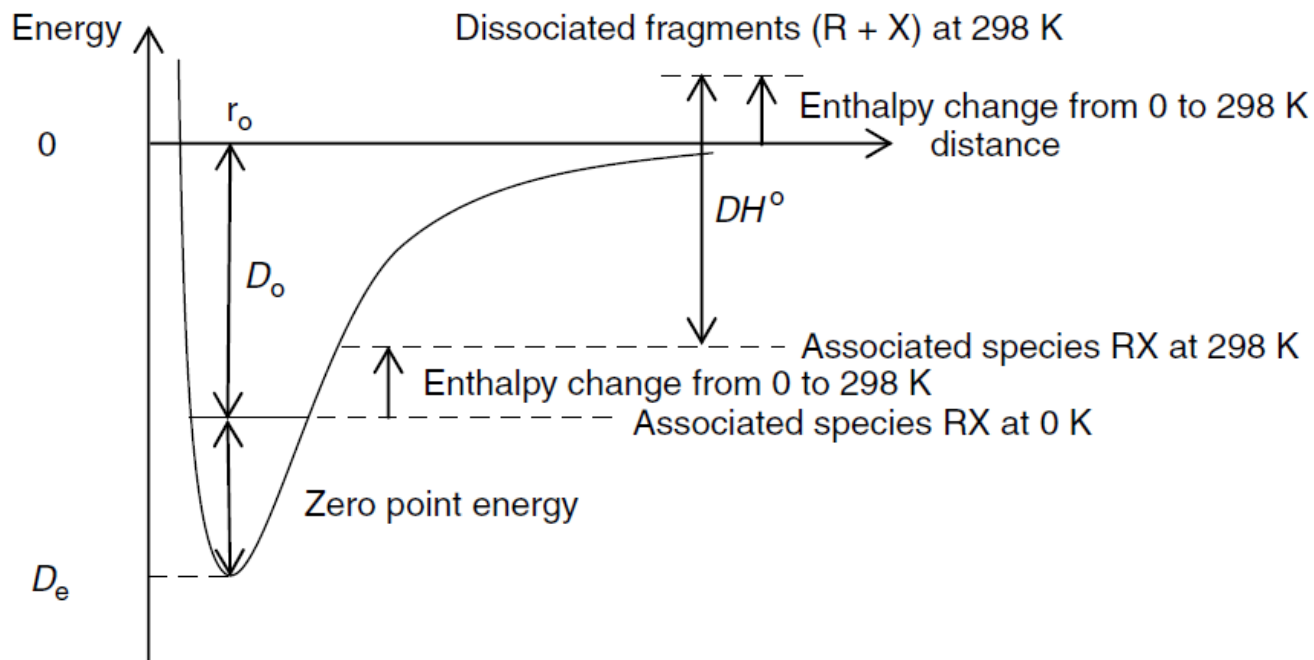
* Расчет G4 (B3LYP/6-31G(2df,p))

Энергия разрыва связи

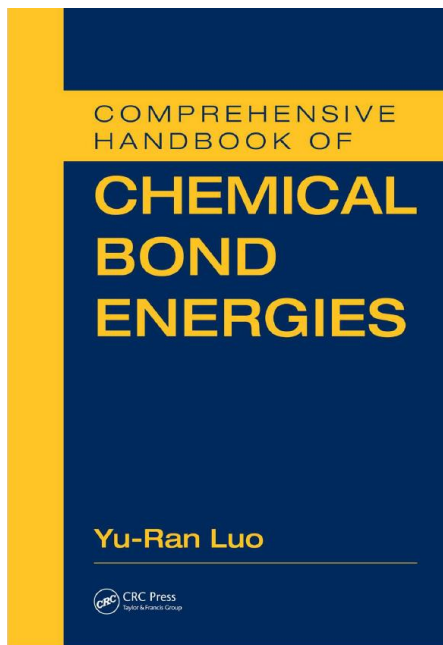
D_0 the bond dissociation energy at 0 K

D_e the electronic energy, i.e., the minimum on the potential energy curve or surface or the well depth.

$D_0(R-X)$ may be determined from D_e , as shown in figure:



Энергия разрыва связи



Энергии связей

- 1) определяются
экспериментальными методами
- 2) рассчитываются на основе
экспериментальных значений
энтальпий образования
- 3) оцениваются из квантово-
химических расчетов

Расчет энергии разрыва связи на основе экспериментальных и теоретических значений энтальпии образования (в кДж/моль)

	Экспериментальные значения из АТсТ		Теоретические значения из расчета G4	
	$\Delta_f H(0\text{ K})$	$\Delta_f H(298\text{ K})$	$\Delta_f H(0\text{ K})$	$\Delta_f H(298\text{ K})$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\bullet$	71.0	55.7	73.9	58.6
$\text{H}\bullet$	216.0	218.0	216.0	218.0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	-74.7	-93.3	-71.8	-90.8
$D(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{H})$	361.7*	367.0	361.8	367.4

*Из экспериментального исследования определено

$$D_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{H}) = 359.1 \pm 0.5 \text{ кДж/моль}$$

M.G. Nix et al., High Resolution Photofragment Translational Spectroscopy Studies of the Near Ultraviolet Photolysis of Phenol, J. Chem. Phys. 2006, 125, 133318.

Расчет энтальпий образования радикалов

- ❑ Радикалы – системы с открытой оболочкой и в связи с этим теоретические расчеты их энергий представляют дополнительные трудности
- ❑ Для расчета энергий радикалов разработаны специальные методы, например, **G3-RAD**, **CBS-RAD**, **G4-SP** и др.
- ❑ Вполне надежную оценку энергий разрыва связей часто дают методы **G3**, **G4** и **CBS-QB3**
- ❑ Самые надежные результаты могут быть получены только при использовании теории высокого уровня с большими базисными наборами

Расчет энергии разрыва связи С-Н в метане

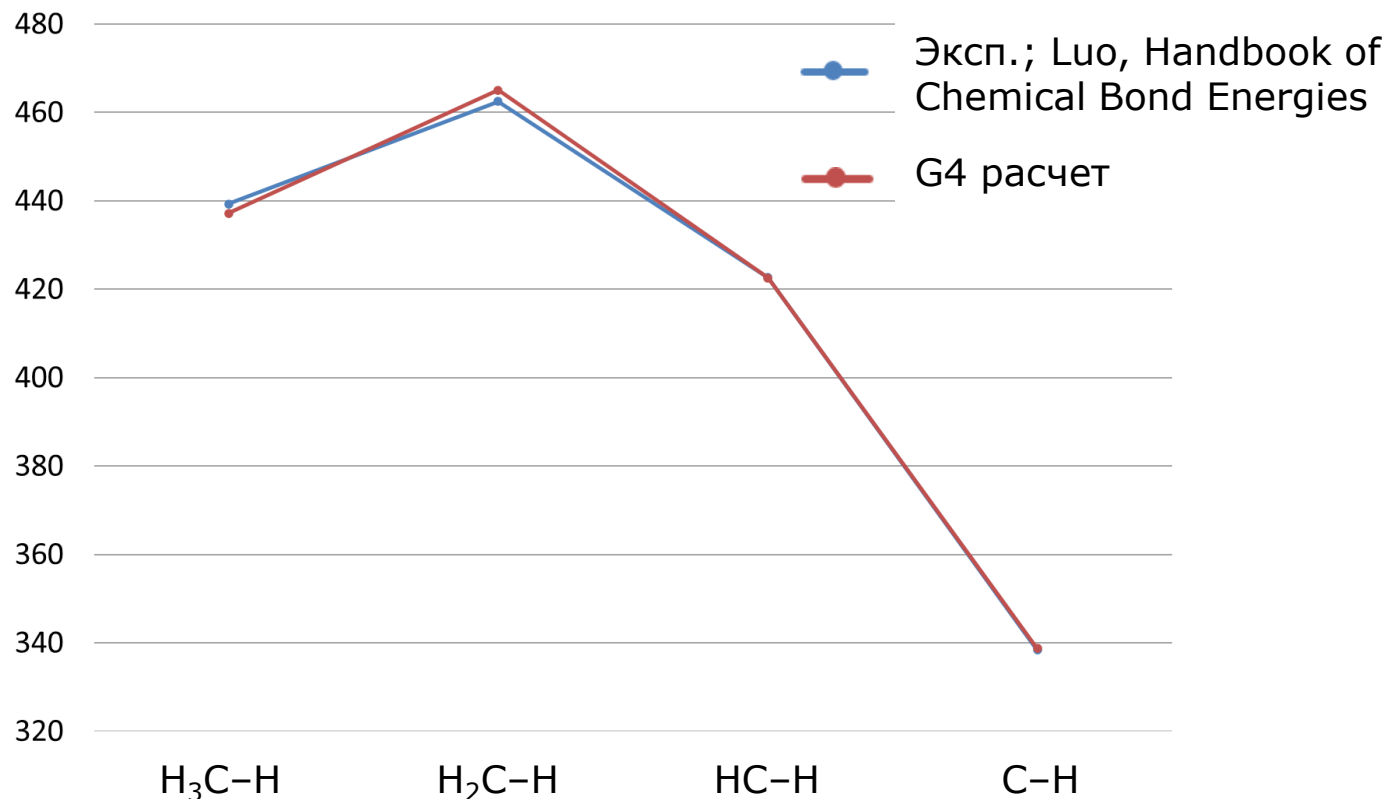
$$D_{298}(\text{H} - \text{CH}_3) = \Delta_f H_{298}^\circ(\bullet \text{H}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\bullet \text{CH}_3) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4)$$

$$D_{298}(\text{H}-\text{CH}_3) = 436.2 \text{ кДж/моль (метод G3)}$$

$$D_{298}(\text{H}-\text{CH}_3) = 439.7 \text{ кДж/моль (эксперимент)}$$

Сравнение энергий разрыва связей С-Н в метане

BDE, kJ/mol



Энергии разрыва связей в энергетических соединениях

Стабильность энергетических соединений часто оценивается относительно энергии связи C–NO₂:

$$D_{298}(\text{C–NO}_2) \sim 255 \text{ кДж/моль}$$

		$D_{298}(\text{C–N})$	$D_{298}(\text{N–N})$
CH ₃ –NO ₂	Эксп	254.4	
	Расчет G4	251.9	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{–N–NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Эксп		165.7, 183.3
	Расчет G4	344.9	194.9

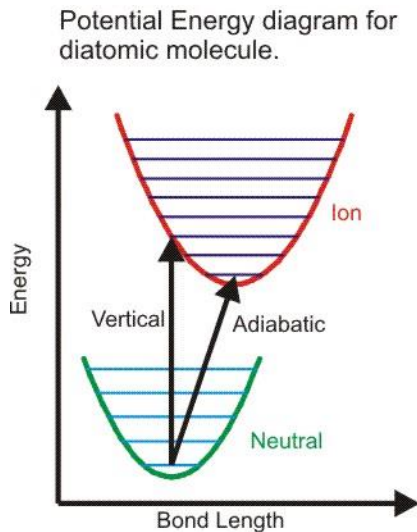
Ионы

Энергия ионизации

Энергия ионизации (ionization energy, **IE**), или потенциал ионизации (ionization potential, **IP**) – энергия, необходимая для отрыва электрона от молекулы или атома



$$IE = E(M^+) - E(M)$$



$$IE_a \rightarrow \Delta_f H(M^+)$$

$$IE_v \geq IE_a$$

Расчет энергии ионизации PH₂



$$\text{IE} = E(\text{PH}_2^+) - E(\text{PH}_2)$$

	Заряд	Спиновая мультиплетность $2S + 1$
PH ₂	0	2
PH ₂ ⁺	1	1

	G3(0) = $E_e + \text{ZPE}$ Хартри	IE = ΔE , кДж/моль	IE = ΔE , эВ
PH ₂ ⁺	-341.98890		
PH ₂	-342.34974	947.4	9.82
IE, эксп.		947.5	9.82

Сродство к электрону

Сродство к электрону – свойство атомов или молекул образовывать прочную связь с электроном. Характеристикой такой связи является энергия сродства к электрону (electron affinity, EA), представляющая собой разность энергии нейтрального атома (или молекулы) и образовавшегося отрицательного иона



$$EA = E(M) - E(M^-)$$

$$EA_a \rightarrow \Delta_f H(M^-)$$

Расчет энергии сродства к электрону PH_2



$$\text{EA} = E(\text{PH}_2) - E(\text{PH}_2^-)$$

	Заряд	Спиновая мультиплетность $2S + 1$
PH_2	0	2
PH_2^-	-1	1

	$G3(0) =$ $E_e + \text{ZPE}$ Хартри	$\text{EA} = \Delta E,$ кДж/моль	$\text{EA} = \Delta E,$ эВ
PH_2	-342.34974	122.5	1.27
PH_2^-	-342.39641		
EA, эксп.		121.6	1.26

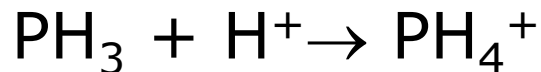
Сродство к протону

Сродство к протону – свойство атомов, молекул или анионов присоединять протон. Мерой сродства к электрону является энергия сродства к протону (proton affinity, **РА**), представляющая собой разность энергии нейтрального атома (или молекулы) и образовавшегося положительного иона



$$PA = E(M) - E(MH^+)$$

Расчет энергии сродства к протону PH_3



$$\text{РА} = E(\text{PH}_3) - E(\text{PH}_4^+)$$

	Заряд	Спиновая мультиплетность $2S + 1$
PH_3	0	1
PH_4^+	1	1

	$G3(0) =$ $E_e + \text{ZPE}$ Хартри	$\text{РА} = \Delta E,$ кДж/моль	$\text{РА} = \Delta E,$ эВ
PH_3	-342.97851	775.4	8.04
PH_4^+	-343.27383		
РА, эксп.		785	8.11

Расчет энергии сродства к протону PH_3

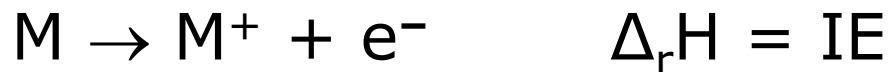
$$PA = E(\text{PH}_3) - E(\text{PH}_4^+)$$

	РА кДж/моль	Эксп. – Расчет кДж/моль
Эксперимент*	785	
G3	775.4	9.6
G4	775.3	9.7
CBS-QB3	779.3	5.7
ROCBS-QB3	779.3	5.7
W1U	777.3	7.7

* NIST Chemistry WebBook

Расчет энтальпии образования ионов

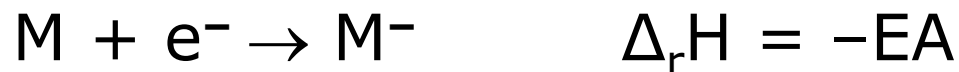
M⁺



$$\Delta_f H(M^+) + \Delta_f H(e^-) - \Delta_f H(M) = IE$$

$$\Delta_f H(M^+) = \Delta_f H(M) + IE - \Delta_f H(e^-)$$

M⁻



$$\Delta_f H(M^-) - \Delta_f H(M) - \Delta_f H(e^-) = -EA$$

$$\Delta_f H(M^-) = \Delta_f H(M) - EA + \Delta_f H(e^-)$$

Энтальпия образования электрона

Ion convention:

Свободный электрон является стандартным состоянием электрона и его энтальпия образования равна 0:

$$\Delta_f H_0(e^-) \equiv 0$$

$$\Delta_f H_{298}(e^-) \equiv 0$$

Электрон игнорируется в расчетах энтальпии образования

Electron convention:

$$\Delta_f H_0(e^-) \equiv 0$$

$$[H_{298}(e^-) - H_0(e^-)] = 5/2RT = 6.197 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H_{298}(M^+) = \Delta_f H_{298}(M) + IE + [H_{298}(e^-) - H_0(e^-)]$$

$$\Delta_f H_{298}(M^-) = \Delta_f H_{298}(M) - EA - [H_{298}(e^-) - H_0(e^-)]$$



Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs or Supplements

Journal of
**Physical and
Chemical
Reference Data**

Volume 17, 1988
Supplement No. 1

Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry

Sharon G. Lias

Center for Chemical Physics, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20899

John E. Bartmess

Department of Chemistry, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee 37996-1600

Joel F. Liebman

Department of Chemistry, University of Maryland, Baltimore County Campus, Baltimore, Maryland 21228

John L. Holmes

Department of Chemistry, University of Ottawa, Ottawa, Ontario K1N 9B4, Canada

Rhoda D. Levin

Center for Chemical Physics, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20899

and

W. Gary Mallard

Center for Chemical Physics, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20899

Задача 4

Рассчитать для предложенной молекулы энтальпию образования по нескольким изодесмическим реакциям. Предварительно, как правило, надо будет определить наиболее стабильный конформер с помощью программы GMMX.

Методы: для конформационного анализа – B3LYP/6-31G(d,p), для расчета энтальпий изодесмических реакций – B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP или G3M2B3.

Результаты представить в Excel файле:

Лист1. Исходные данные для всех соединений, используемых в расчетах

G3MP2B3			
Молекула	Самая низкая частота, см-1	G3MP2 Enthalpy= Хартри	ATcT Hf(298.15 K) кДж/моль
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	142	-269.171581	
CH ₃ CH ₃	314	-79.651017	-84.01
...			
B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP			
Молекула	Самая низкая частота, см-1	Sum of electronic and thermal Enthalpies= Хартри	ATcT Hf(298.15 K) кДж/моль
HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	125	-269.585630	
CH ₃ CH ₃	308	-79.793637	-84.01
...			

Задача 4

Лист2. Результаты расчета энтальпии образования

	trans-2-pentene	Hf(эксп)	Hr	Hf	эксп - расч
	C5H10	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль
	CH3CH=CHCH2CH3	-31.2			
			G3MP2B3		
1	C5H10 + 3 CH4 → C2H4 + 3 C2H6		54.7	-30.8	-0.4
2	C5H10 + CH4 → C4H8 (trans-2-butene) + C2H6		10.6	-31.2	0.0
3	C5H10 + CH4 → C4H8 (cis-2-butene) + C2H6		15.8	-32.3	1.1
4	C5H10 + 2 CH4 → CH3CH=CH2 + 2 C2H6		32.1	-31.1	-0.1
				-31.3	0.1
				среднее	

16 и 23 апреля — практические занятия, комн. 150а