

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

**Вигасина М.Ф., Орлов Р.Ю.**

*Геологический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы, Главное здание, 119992, Москва, Россия  
E-mail: spectra@geol.msu.ru*

В работе предложена методика вычисления термодинамических потенциалов образования газообразных веществ с использованием рассчитанной полной энергии кристаллического вещества. Расчеты полных энергий газообразных компонентов реакции выполнены *ab initio* на примере вольфрамсодержащих веществ в два этапа.

Полная энергия кристаллического вольфрама  $(E^{\circ} + H^{\circ}_{298.15})(W)_{\text{крст.}}$  вычислялась по реакции  $W_{\text{крст.}} + 2O_2 + H_2 = H_2WO_4(\text{гв})$  и известной величине энтальпии этой реакции  $\Delta H^{\circ}_{f, 298.15(\text{жон})} = -906.7$  кДж/моль<sup>1</sup>:  $(E^{\circ} + H^{\circ}_{298.15})_{\text{крст.}} = \sum(E^{\circ} + H^{\circ}_{298.15})^{\text{жон}} - \sum(E^{\circ} + H^{\circ}_{298.15})^{\text{исх-1}}$ .  $\Delta H^{\circ}_{f, 298.15}$ . Рассчитанные *ab initio* значения полных энергий газообразных реагентов составили:  $(E^{\circ} + H^{\circ}_{298.15})(H_2) = -2912$  кДж/моль,  $(E^{\circ} + H^{\circ}_{298.15})(O_2) = -392894$  кДж/моль,  $(E^{\circ} + H^{\circ}_{298.15})(H_2WO_4) = -965793$  кДж/моль. В результате, энергия вольфрама в кристаллическом состоянии равнялась  $(E^{\circ} + H^{\circ}_{298.15})(W_{\text{крст.}}) = -176184$  кДж/моль.

Этот результат позволил, в свою очередь, определить энтальпию образования газообразного  $WF_4$  (термодинамические свойства не известны) по реакции между простыми веществами:  $W_{\text{крст.}} + 2F_2 = WF_4$  (1). Согласно квантово-химическому расчету  $(E^{\circ} + H^{\circ}_{298.15})(WF_4) = -1221042$  кДж/моль,  $(E^{\circ} + H^{\circ}_{298.15})(F_2) = -521766$  кДж/моль. Для энтальпии образования  $WF_4$ , вычисленной по уравнению энергетического баланса реакции (1), была получена величина  $\Delta H^{\circ}_{f, 298.15}(WF_4) = -1326$  кДж/моль. Рассчитанное *ab initio* значение энтропии  $WF_4$ , равное  $S^{\circ}_{298.15}(WF_4) = 347$  Дж/моль·град, и опубликованные в литературе<sup>2,3</sup> значения энтропий кристаллического вольфрама и  $F_2$ , равные соответственно,  $S^{\circ}_{298.15}(W_{\text{крст.}}) = 32.68$  Дж/моль·град и  $S^{\circ}_{298.15}(F_2) = 202.97$  Дж/моль·град, позволили рассчитать в соответствии с (1) энтропию формирования  $WF_4$ :  $\Delta S^{\circ}_{f, 298.15}(WF_4) = S^{\circ}_{298.15}(WF_4) - [S^{\circ}_{298.15}(W_{\text{крст.}}) + S^{\circ}_{298.15}(F_2)] = 113$  Дж/моль·град. Таким образом, свободная энергия образования  $WF_4$  оказалась равной  $\Delta G^{\circ}_{f, 298.15}(WF_4) = \Delta H^{\circ}_{f, 298.15}(WF_4) - T\Delta S^{\circ}_{f, 298.15}(WF_4) = -1360$  кДж/моль.

Все расчеты проводились с использованием квантово-химического пакета программ GAMESS<sup>4,5</sup> в рамках ограниченного метода Хартри-Фока. Для атомов водорода, кислорода и фтора использовался базис ДН из библиотеки программы с добавлением поляризационных орбиталей d-типа на атомах фтора и кислорода и орбиталей p-типа на атомах водорода. Для вольфрама было использовано приближение эффективного основного релятивистского потенциала типа SBK<sup>6</sup> ( $E^*$  - значение энергии вольфрама в базисе SBK).

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

<sup>1</sup> Chase M.W., Jr. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1998, Monograph 9, 1-1951.

<sup>2</sup> Глушко В.П. и др. (ред.) *Термохимические константы веществ. Справочник* М:ВИНИТИ, 1974, вып. 7(1), 1-342.

<sup>3</sup> Там же, 1965, вып. 1, 1-145.

<sup>4</sup> Schmidt M.W. et al. *J. Comp. Chem.* 1993, 14, 1347-1363.

<sup>5</sup> Granovsky Alex A. [www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html).

<sup>6</sup> Stevens W.J. et al. *Canadian J. Chem.* 1992, 70, 612-630.