

范德华络合物 $Rg-HCl$ 、 $Rg-ClH$ ($Rg = Ne, Ar$) 异构化的量子化学及热力学的分析

韦吉崇 吴 韬 居冠之*

(南京大学配位化学国家重点实验室, 化学系, 亚微观固态化学研究所, 南京 210093)

何佑秋

(西南师范大学化学化工学院, 重庆 400715)

对标题异构化体系, 在 Gaussian 94 程序的高水平 MP4/6-311G** 下, 进行了全参数几何优化、能量、频率等计算, 得到了它们电子结构的相对稳定性。同时用统计热力学计算了 $Rg-HCl$ 、 $Rg-ClH$ ($Rg = Ne, Ar$) 等异构体的热力学性质及它们的相互转化的平衡常数等。结果表明: 不同构型的稳定性是随实验温度变化的, 两种构型也可在某一温度下共存。这一结果不同于仅通过电子结构能所作出的某异构体较稳定的简单推断, 而是提醒人们对一些弱键体系, 要考虑温度与熵效应的重要性。

关键词: 范德华络合物 稳定性 热力学函数

分类号: O613.1 O641.1

0 引 言

1962 年 N. Bartlett 合成出第一个惰气的化合物, 震动了科学界, 惰性气体不惰了, 因而将其改名为稀有气体^[1]。现已合成出许许多多稀有气体 (Rg) 化合物, 其中 Rg 的卤氢化物 ($RgHX$), 由于它结构简单, 便于了解其分子间作用力的性质和分子间、分子内的动力学细节等, 一直颇受理论、实验化学家和物理化学家等的青睐^[2-7]。 $ArHCl$ 作为原型 Van der waals 络合物, 研究得最多^[3], 近来 $NeHCl$ 也受到了重视^[5]。理论上量化计算已给出 $RgHCl$ 的电子结构能量低于 $RgClH$ 的, 即在 0K 时, $RgHCl$ 较 $RgClH$ 稳定。除了对 $NeHCl$ 做了 MP4/6-311G** 等高级别的、非优化性的单点能量计算外^[5], 一般优化几何构型所用的基组较小, 理论级别也较低。若提高计算方法的理论级别, 加大基组后, $RgHCl$ 是否仍较 $RgClH$ 稳定呢? 且这一相对稳定性是否因温度的变化而改变呢? 实验上, 大概由于实验条件 (如温度、压力等) 不同, 一些谱学测量的精度及相互符合的程度尚不够理想。尽管如此, 分别在 127K 和 240K 温度下, 红外光谱测量的结果, 确认了 $ArHCl$ 和 $NeHCl$ 的存在^[3,7]。那么在相应的温度下, $RgHCl$ 的同分异构体是否可同时存在, 两者的相对含量比如何等, 这对研究体系的性质是非常重要的。上述量化计算的结果能否预言之? 曾如 Davidson^[8] 和 Ju^[9] 等所指出的, 任何化学过程和化学现象都是在一定温度下发生的, 众所周知, Schrodinger 方程不含温度, 由它解得的电子能量, 难于直接回答一定温度下异构体的含量比, 甚至定性的相对稳定性, 以及化学反应的方向性和限度等等, 就我们所知, 均未见文献报道。于是, 我们对 $RgHCl$ 体系做了较高级别的量子化学计算, 并在其量

收稿日期: 2000-04-20。收修改稿日期: 2000-06-10。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29873023)。

* 通讯联系人, E-mail: gzju@nju.edu.cn。

第一作者: 韦吉崇, 男, 23 岁, 硕士; 研究方向: 电子相关。

化计算的结果上,做了统计热力学计算,从而对化学家关心的问题给出了较接近实际的深入分析,同时提供了一套热力学数据,供实验工作者参考。

1 计算细节

用量子化学 Gaussian-94 程序,首先对研究体系进行 RHF/6-311G** 初步优化,再在 MP4/6-311G** 水平上,进行构型优化,得到几何构型、波函数、能量等。同时做了基组叠加误差较正的計算。我们在同一水平上计算了振动频率,并在此量子化计算结果的基础上,用统计热力学方法计算了它们的热力学函数及异构化平衡常数等。我们的具体计算方案^[10, 11],与 Gaussian-94 中的相同。计算程序是自编的^[10],计算数值结果与 Gaussian 94 的相同。但我们的专用热力学程序,输入初条件数据可以是量子化计算的结果,也可以是实验的,而且温度、压力等,是可控制的。

2 计算结果与讨论

量子化计算结果由表 1 列出,从有关能量和频率知, $RgHCl$ 比 $RgClH$ 稳定,与文献结果定性相符合^[5],但从量化的角度看,似乎该结果更可靠点。至于它们的稳定性程度和随温度的变化,下面再讨论。两对异构体都有一振动频率在 $3050 \pm 5\text{cm}^{-1}$ 左右,与 HCl 的特征基频相近,它们都有两个频率较小的、近似简并的弯曲振动,和一个特低振动基频,显示出三原子 Van der waals 分子的振动特征,又 $NeHCl$ 异构体的频率分别大于相应的 $ArHCl$ 异构体的,这似乎定性表明 Ne 异构体的结合刚性大于 Ar 的。由图 1 的几何参数和电荷分布知,它们都是直线型结构的,其 $H-Cl$ 的键长接近 HCl 键长, RgH 、 $RgCl$ 的键长都很大;它们的电荷分布都为 $Rg^{+\delta}$ 、 $H^{+\delta}$ 和 $Cl^{-\delta}$, $-\delta'' = -(\delta + \delta')$, δ' 与 δ'' 和 HCl 分子中的较接近。于是,从库仑作用看, $RgClH$ 可为直线结构, $RgHCl$ 应为 T 型结构,然量子化计算及实验^[3, 7]表明,它们都是直线型的,这可以从(以 $Ar-ClH$ 异构体为例)表 2 中最高占据分子轨道(HOMO)的成份得到回答。 $RgHCl$ 的 HOMO 可粗略近似为由 $\Pi_{y, Ar}-\Pi_{y, H}-\Pi_{y, Cl}$ 组成的直线三中心大 π 键轨道,其交换作用抑制了库仑排斥作用,也就是一般所说的库仑力、诱导多极矩力和色散力等的平衡,而形成直线构型。总之,以上的分析说明 Rg 与 HCl 可形成直线型的 Van der waals 分子 $RgHCl$ 和 $RgClH$ 。至于它们相对稳定性程度、相互转化以及其随温度的变化等,这些化学界感兴趣的实际问题,必须从统计热力学的计算结果来回答之。

+0.0050	+0.1647	-1.7024	+0.0044	-0.1700	+0.1656	+0.0041	-0.1757	+0.1716				
Ne ————— H ————— Cl	Ne ————— Cl ————— H	Ar ————— Cl ————— H										
2.4626	1.2760		3.3264	1.2763		3.8809	1.2764					
+0.0041	+0.1716	-0.1757	+0.1685	-0.1685								
Ar ————— H ————— Cl	H ————— Cl											
3.0480	1.2764		1.2760									

图 1 $Rg-HCl$ 和 $Rg-ClH$ 几何结构和电荷分布

Fig. 1 Geometrical structures and charge distribution of $Rg-HCl$ and $Rg-ClH$ ($Rg = Ar, Ne$)

统计热力学计算结果由表 3 列出,据表 3 可知,在相同的温度下, $Ar-HCl$ 和 $Ar-ClH$ 有相同的平动熵。 $Ar-HCl$ 的转动熵大于 $Ar-ClH$ 的相应值,这是由于两种异构体的几何结构的转动惯量不同而引起的。由于异构体分子 $Ar-HCl$ 和 $Ar-ClH$ 结合力的差异,其振动频率不同而致使

表 1 不同构型的能量及频率

Table 1 Energies and Frequencies of Different Structures

species	energy/(kJ · mol ⁻¹)		frequency/cm ⁻¹		
Ne-HCl	-1546419.04	54.6480	102.2519	102.6593	3057.959
Ne-ClH	-1546418.42	53.5694	103.3105	103.4891	3047.8574
Ar-HCl	-2591975.58	31.1098	80.3272	80.9442	3049.0923
Ar-ClH	-2591974.91	25.1910	54.4320	57.0142	3046.6318
HCl	-1208420.79	3049.9678			

表 2 Ar-HCl 和 Ar-ClH 前沿轨道 HOMO 的组成和能量

Table 2 Energies(a. u.) and Components of HOMO in Ar-HCl and Ar-ClH

species	orbital	energy/a. u.	components of HOMO
Ar-HCl	HOMO	-0.4781	
Cl			-0.3351(7P _z) - 0.0800(8P _z) + 0.2413(9P _z) + 0.5968(10P _z) + 0.3367(11P _z) - 0.0133(12D ₋₁)
Ar			+ 0.0040(7P _z) + 0.0006(8P _z) - 0.0048(9P _z) - 0.0068(10P _z) - 0.0053(11P _z) - 0.0005(12D ₋₁)
Ar-ClH	HOMO	-0.4775	
Cl			-0.3350(7P _z) - 0.0800(8P _z) + 0.2413(9P _z) + 0.5968(10P _z) + 0.3368(11P _z) - 0.0133(12D ₋₁)
Ar			+ 0.0018(7P _z) + 0.0002(8P _z) - 0.00187(9P _z) - 0.0041(10P _z) - 0.0009(11P _z) - 0.0002(12D ₋₁)
H			+ 0.0245(4P _z)

表 3 Ar-HCl 和 Ar-ClH 的热力学性质

Table 3 Thermodynamics of Ar-HCl and Ar-ClH

Ar-HCl								
T/K	50.00	100.00	200.00	300.00	500.00	800.00	1000.00	1500.00
S _t /(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	125.6321	140.0391	154.4469	162.8750	173.4930	182.2626	187.901	196.3289
S _v /(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	15.4316	30.5462	46.6962	56.6726	69.3556	81.2670	87.1660	98.5491
S _r /(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	63.0221	68.7853	74.5484	77.9196	82.1669	86.0740	87.9300	91.3021
S _m /(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	204.0850	238.9539	275.6915	297.4669	325.0155	350.6035	362.991	386.1792
C _{p,m} /(kJ · mol ⁻¹)	47.6982	51.1606	53.5508	54.0630	55.0601	56.0650		58.2987
				53.8336				
Ar-ClH								
T/K	50.00	100.00	200.00	300.00	500.00	800.00	1000.00	1500.00
S _t /(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	125.6312	140.0319	154.4469	162.875	173.4930	183.263	187.901	196.3289
S _v /(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	21.6273	37.5462	54.4741	64.52	77.2395	89.1640	95.0667	106.6544
S _r /(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	61.5330	67.2961	73.0593	76.4305	80.6777	84.5856	86.4409	89.8121
S _m /(J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	208.7961	244.8815	281.9802	303.825	331.410	357.012	369.408	392.2954
C _{p,m} /(kJ · mol ⁻¹)	50.5412	53.0904	53.8002	53.9359	54.1043	55.0990	56.0793	58.3076

Ar-ClH 的振动熵大于 Ar-HCl 的相应值。就简并的弯曲振动来说 Ar-HCl 频率大于 Ar-ClH。由统计热力学可知, 振动频率越大, 其振动配分函数越小, 振动熵越小。所以相同温度下, Ar-ClH 的振动熵大于 Ar-HCl。由于 S_t、S_v、S_r 都是随温度升高而增大的, 所以摩尔熵也随着温度升高而增加。

表4数据表明该异构化反应在计算温度范围内的焓变为正, 是一吸热反应, 熵变为正, 是一增熵反应。但由于 ΔS_m 随温度升高而增加的速率大于 ΔH_m 随温度升高而增加的速率, 根据公式“ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ”可知, 高温对该异构化反应有利。如在低温 50K 时, 平衡常数 K_p 和转化率分别为 0.5378 和 36.46%, 异构体中, Ar-HCl 占优势, 但 Ar-ClH 在此温度下与其共存, 这是显而易见的。而温度升至 100.00K 转化率达 51.32%, 可知 Ar-ClH 的含量比 Ar-HCl 的还稍多一点。温度升至 1000K, 平衡常数为 2.062 而转化率高达 66.69%, 在两种异构体中 Ar-ClH 占绝对优势。即温度升高 Ar-HCl 的稳定性减少, 而 Ar-ClH 的稳定性增加。高温时 Ar-ClH 比 Ar-HCl 稳定, 这不同于量子化学计算得出的结论。

表4 Ar-HCl→Ar-ClH 的热力学函数变化和平衡常数

Table 4 Changes of Thermodynamic Functions and Equilibrium Constant of Reaction Ar-HCl→Ar-ClH)

T/K	50.00	100.00	200.00	300.00	500.00	800.00	1000.00	1500.00
$\Delta H_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.4663	0.5489	0.5973	0.6140	0.6276	0.6357	0.6393	0.6446
$\Delta G_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.2309	-0.0439	-0.6605	-1.2976	-2.5698	-4.4906	-5.7726	-8.9797
$\Delta S_m / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	4.7066	5.9276	6.2888	6.3586	6.3947	6.4079	6.4116	6.4162
K_p	0.5738	1.0542	1.4877	1.6797	1.8555	1.9643	2.0023	2.0545
R%	36.46	51.32	59.80	62.68	64.98	66.27	66.69	67.26

由表5可知, Ne-HCl→NeClH 异构化反应在计算温度范围内的焓变 ΔH_m 为正, 是一吸热反应; 熵变 ΔS_m 为负, 是一熵减反应。温度升高, ΔH_m 与 ΔS_m 变化不大。根据式“ $K_p = \exp(-\Delta H/RT + \Delta S/R)$ ”, 由于 ΔH 变化很小, 熵变及温度变化起决定作用, 这里温度效应起主导作用。吉布斯自由能变 ΔG_m 和平衡常数 K_p 随温度升高单调增大。50.00K 时, 为 0.6747 kJ·mol⁻¹, K_p 为 0.1973, 其转化率为 16.48%, 室温时约为 1.1242 kJ·mol⁻¹, K_p 为 0.6372, 转化率为 38.92%, 说明 Ne-ClH 在混合物中占有相当大的比例。由此可知, 随着温度的升高 Ne-HCl 的热力学稳定性降低, 而 Ne-ClH 的稳定性增加。这与 Ar-HCl→Ar-ClH 异构化反应稳定性变化趋势是一致的。

表5 Ne-HCl→Ne-ClH 的热力学函数变化和平衡常数

Table 5 Changes of Thermodynamic Functions and Equilibrium Constant of Reaction Ne-HCl→Ne-ClH)

T/K	50.00	100.00	200.00	300.00	500.00	800.00	1000.00	1500.00
$\Delta H_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.5865	0.5845	0.5829	0.5822	0.5819	0.5836	0.5863	0.5947
$\Delta G_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.6747	0.7637	0.9437	1.1242	1.4857	2.0277	2.3884	3.2877
$\Delta S_m / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1.7629	-1.7918	-1.8040	-1.8066	-1.8076	-1.8051	-1.8022	-1.7953
K_p	0.1973	0.3992	0.5670	0.6372	0.6995	0.7372	0.7503	0.7683
R%	16.48	28.53	36.18	38.92	41.16	42.44	42.87	43.45

综上所述, 低温 (50K) 时, Ar-HCl(Ne-HCl) 的稳定性大于 Ar-ClH(Ne-ClH), 这与量化学计算结论符合。随着温度的升高, Ar-HCl→Ar-ClH 与 Ne-HCl→NeClH 异构化反应猛增, 热力学允许的转化率相当可观, 随温度升高时, Rg-HCl 的稳定性下降, 而 Rg-ClH 的稳定性相对增加了。所以判断同分异构体的相对稳定性时必须考虑温度的影响。它再次表明, 我们曾经指出过的仅作电子结构能量的量化计算^[9, 12-14], 不考虑温度的影响, 就去预言异构体的稳定性以及反应性, 是危险的。

参 考 文 献

[1] Wuhan University(武汉大学), Jilin University(吉林大学) et al *Inorganic Chemistry*, Vol. 2(无机化学(下册)),

- 3rd Edn., Beijing: High Education Press, 1994, p223.
- [2] Chatasinski G., Szczesniak M. M. *Chem. Rev.*, **1994**, **94**, 1723.
- [3] Huston J. M., Howard B. J. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**, 4237.
- [4] Howard B. J., Pine A. S. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, **122**, 1.
- [5] Subramanian V., Sivanesan D., Ramasami T. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **295**, 312.
- [6] Huston J. M., Howard B. J. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**, 4237.
- [7] Lovejoy C. M., Nesbitt D. J. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **147**, 491.
- [8] Davidson E. R. *Israel. J. Chem.*, **1993**, **33**, 243.
- [9] Ju Guan-Zhi, Liu Wen-Jian *J. Mol. Sci.*, **1993**, **9**, 129.
- [10] JU Guan-Zhi(居冠之), Yang Yu-Wei(杨玉伟), Ma Wan-Yong(马万勇) *Huaxue Wuli(J. Chem. Phys.)*, **1989**, **2**, 7.
- [11] JU Guan-Zhi, MA Wan-Yong *Int. J. Quant. Chem.*, **1988**, **S22**, 343.
- [12] LI Hong-Rui(李鸿瑞), JU Quan(居泉), JU Guan-Zhi(居冠之) *Wuji Xuaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**(4), 393.
- [13] PEN Jian-Bo(彭建波), WU Tao(吴韬), CHEN Xian-Yang(陈光阳), JU Guan-Zhi(居冠之) *Wuji Xuaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, **15**(2), 196.
- [14] JU Guan-Zhi(居冠之), GE Guang-Lu(葛广路) *Nanjing Daxue Xuebao(J. Nanjing University Natural Science)*, **1996**, **33**, 231.

The Thermodynamic and Quantum Chemical Analysis of Isomerization of Van Der Waals Complexes Rg-HCl, Rg-ClH (Rg = Ne, Ar)

WEI Ji-Chong WU Tao JU Guan-Zhi

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Department of Chemistry, Institute of Mesoscopic Solid State Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

HE You-Qiu

(Chemistry and Chemistry Engineering College, Southwest Normal University, Chongqing 400715)

For the isomeric system in the title, using the high-level mp4/6-311G** of Gaussian 94 we have optimized their structures with full parameters, also we have computed their energies and frequencies. Their relative stability is obtained on the basis of energies of their electron structures. Meanwhile, we computed thermodynamic functions of Rg-HCl and Rg-ClH as well as equilibrium constant k of transformation reaction. All the results indicated that stabilities of different structures are dependent of experimental temperature, Rg-HCl and Rg-ClH may coexist with each other at certain temperature. The conclusion obtained is different from that derived from superficial analysis of energy of electronic structure, it reminds us that we shall take into account temperature and entropic effect while we deal with some weak-bond systems.

Keywords: van der waals complexes stability thermodynamic functions