



مطالعه تغییرات انتالپی تعامل کیمیاوی با استفاده از انتالپی تفکیک رابطوی در تعامل هایدروجن و ایتلین

پوهنیار عبدالروف فایق

دپارتمنت کیمیا، پوهنځی تعلیم و تربیه، پوهنتون بدخشان

rauf.faiq2016@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-8121-5553>

نویسنده

نشانی برقی

نشانی ارکاید

چکیده

تغییرات انتالپی تعامل کیمیاوی از جمله موضوعات بسیار مهم در ترموکیما به حساب می‌رود. هنگامیکه یک تعامل کیمیاوی به وقوع می‌پیوندد یک مقدار انرژی جذب یا آزاد می‌گردد، مطالعه انرژی‌های آزاد شده یا جذب شده در پروسه تعامل کیمیاوی موضوع مطالعه علم ترموکیما است. این تحقیق به مطالعه تخمینی تغییرات انتالپی تعامل کیمیاوی در تعامل بین مالیکول‌های هایدروجن و ایتلین با استفاده از قواعد جمع‌پذیری انرژی رابطوی و محاسباتی کوانتومی می‌پردازد و در ضمن برای دریافت تغییرات انتالپی تعامل کیمیاوی اطلاعات محاسباتی را با اطلاعاتی تجربی مقایسه می‌کند. این تحقیق از نوع محاسباتی بوده و برای محاسبه تمام اطلاعات از نرم افزار کوانتومی اورکا استفاده شده است. نتایج تحقیق نشان می‌دهد که تغییرات انتالپی محاسبه شده برای تعامل کیمیاوی بین مالیکول‌های هایدروجن و ایتلین برابر $417989/7$ - کیلوژول بر مول است. که با اطلاعاتی تجربی هم‌خوانی خوبی ندارد به علت در نظر نگرفتن انرژی‌های الکترونی و انرژی نقطه صفر نوسانی می‌باشد. در نتیجه از روی اطلاعات تجربی و محاسباتی فهمیده شده که این تعامل یک تعامل حرارت دهنده است.

کلید واژه‌ها: انرژی الکترونی، انتالپی تعامل، انتالپی تفکیک رابطوی و ترموکیما

An Analytical Comparison of The Strengths Of Hydrogen Bonding Among Water, Ammonia, and Hydrogen Fluoride Molecules Was Conducted

Author | **Abdulraouf Faiq**
Email | Chemistry Department, Education Faculty, Badakhshan University
Orcid | Rauf.faiq2016@gmail.com
<https://orcid.org/00000-0001-8121-5553>

Abstract

One of the most crucial subjects in thermochemistry is the enthalpy changes of chemical reactions. a specific quantity of energy is either released or absorbed during a chemical process. Thermochemistry is the study of the energy emitted or absorbed during chemical processes. This study uses quantum calculations and the rules of energy addition to study the estimated enthalpy changes of chemical reactions in the reaction between hydrogen and ethylene molecules. The calculated and experimental data are compared to determine the enthalpy changes of chemical reactions. all of the data for this computational study was calculated using the quantum software ORCA. according to the study's findings, the chemical reaction between hydrogen and ethylene molecules has predicted enthalpy changes of -417989.7 kJ/mol. which, because electron energies and oscillation zero-point energy are not taken into account, does not match well with experimental results. Consequently, it has been determined that this contact is a heating interaction based on computational and experimental data.

Keywords: Electronic energy, reaction enthalpy, dissociation enthalpy and thermochemistry

مقدمه

ترموشیمی با حرارت سروکار دارد که در یک تعامل کیمیاوی یا تغییر فاز جذب یا آزاد می‌شود. اگر در هنگام انجام تعامل کیمیاوی در سیستم منزوی درجه حرارت افزایش یابد، برای برگرداندن سیستم به درجه حرارت آغازی‌اش باید حرارت به محیط جریان یابد چنین تعامل کیمیاوی را تعامل حرارت دهنده می‌گویند و علامه حرارت (q) همیشه منفی است. اگر در هنگام انجام تعامل کیمیاوی در یک سیستم منزوی درجه حرارت کاهش یابد برای برگرداندن سیستم به درجه حرارت آغازی‌اش، حرارت باید از محیط به سیستم جریان یابد چنین تعامل را تعامل حرارت گیرنده می‌نامند و علامه حرارت (q) همیشه مثبت است (آلبرتی، ۱۳۷۴).

حرارت جذب شده یا آزاد شده توسط تعاملات کیمیاوی که در فشار ثابت انجام می‌شود را می‌توان به خاصیت بنام انتالپی نسبت داد. انتالپی توسط سمبول H نمایش داده می‌شود، تمام جسم خالص دارای انتالپی مشخص است که بنام محتوای حرارتی نیز خوانده می‌شود. بنابراین گروه معینی از تعامل کننده‌ها و محصولات دارای انتالپی می‌باشد و انتالپی تعامل کیمیاوی تفاوت بین انتالپی مواد تعامل کننده و انتالپی مواد محصول است که با سمبول ΔH نشان داده می‌شود که Δ حرف یونانی دلتایی بزرگ است که به معنی تفاوت استفاده می‌شود (مورتیمر، ۱۳۸۰).

انتالپی تعاملات کیمیاوی را می‌توان به روش‌های مستقیم و غیر مستقیم اندازه گیری نمود. در روش مستقیم از کالوری متری استفاده می‌شود. اندازه گیری حرارت تعامل در روش مستقیم در فشار ثابت و حجم ثابت انجام می‌شود. اندازه گیری حرارت تعامل کیمیاوی در فشار ثابت انتالپی تعامل کیمیاوی را می‌دهد و در حجم ثابت انرژی درونی تعامل کیمیاوی را می‌دهد. محاسبه تغییرات انتالپی تعامل کیمیاوی به روش غیر مستقیم از اطلاعات تجربی روش مستقیم استفاده می‌گردد که شامل: ۱- قانون هس (جمع انتالپی‌های تعاملات مختلف) ۲- محاسبه تغییرات انتالپی تعامل از روی انتالپی‌های تشکیل ۳- انرژی‌های متوسط رابطوی محاسبه می‌گردد (سیلی، ۱۹۹۷). رابطه کوولانسی دارای سه خواص مهم در فعالیت کیمیاوی مرکب را دارا است که شامل طول رابطه، انرژی رابطوی و درجه رابطه است. قوی بودن یک رابطه‌ی کوولانسی به قدرت جذب بین هسته و الکترون‌های اشتراکی است که بنام انرژی رابطوی یا انتالپی متوسط رابطه می‌نامند. انرژی لازم برای شکستن یک رابطه که دو اتم را در یک مالیکول دو اتمی متصل کرده است بنام انرژی تفکیک رابطوی یاد می‌کنند. بنابراین، در این تحقیق برای محاسبه تغییرات انتالپی یک تعامل کیمیاوی از انرژی تفکیک رابطوی استفاده می‌شود که توسط محاسباتی کوانتومی بدست آمده است و در آخر تغییرات انتالپی تجربی با محاسباتی مقایسه می‌گردد.

تبیین مسأله

مطالعه تجربی تغییرات انتالپی تعامل کیمیاوی در نبود لابراتوار تحقیقاتی در رشته‌ی کیمیا امکان پذیر نیست. بنابراین، برای بدست آوردن تغییرات انتالپی تعامل کیمیاوی استفاده از روش‌های غیر مستقیم و مدل سازی مالیکولی انرژی رابطوی در نرم افزارهای کوانتومی در خور اهمیت است. بناً برای محاسبه تغییرات انتالپی تعامل کیمیاوی از اطلاعات محاسبه شده در نرم افزار کوانتومی اورکا استفاده می‌شود و در آخر تغییرات انتالپی تعامل محاسباتی با تغییرات انتالپی تعامل تجربی مقایسه می‌شود.

پرسش‌های تحقیق

سوال اصلی: چطور می‌توان تغییرات انتالپی تعامل کیمیاوی را با استفاده از انرژی تفکیک رابطوی بدست آورد؟

سوالات فرعی

۱. چطور می‌توان انتالپی تعامل کیمیاوی را در تعامل بین هایدروجن و ایتلین بدست آورد؟
۲. چطور انرژی تفکیک رابطوی را در مالیکول هایدروجن از محاسباتی کوانتومی بدست آورد؟
۳. چگونه انرژی تفکیک رابطوی تجربی و محاسباتی را در مالیکول هایدروجن و ایتلین مقایسه نمود؟
۴. کدام پارامترها را در نظر گرفت تا تغییرات انتالپی تعامل محاسباتی با اطلاعات تجربی هم‌خوانی داشته باشد؟

اهمیت تحقیق

در تحقیق حاضر تغییرات انتالپی تعامل کیمیاوی از روش غیر مستقیم تعیین گردیده است. تا نشان داده شود که در عدم موجودیت کارهای تجربی می‌توان از روش محاسباتی کوانتومی استفاده نمود و اطلاعات بدست آمده از روش محاسباتی با اطلاعات تجربی مقایسه نمود. بنابراین، در کیمیای نظری برای بدست آوردن انتالپی تعامل کیمیاوی از روش محاسباتی کوانتومی استفاده می‌گردد و نتایج نزدیک به اطلاعات تجربی را از این روش بدست می‌آورند.

اهداف تحقیق

هدف اصلی: مقایسه تغییرات انتالپی تجربی و محاسباتی تعامل کیمیاوی در تعامل بین مالیکول هایدروجن و ایتلین است.

اهداف فرعی

۱. بررسی مجموعه پایه‌های مناسب برای بدست آوردن تغییرات انتالپی تعامل نزدیک به واقعیت تجربی در تعامل بین مالیکول‌های هایدروجن و ایتلین
۲. دریافت انتالپی تفکیک رابطوی در مالیکول‌های هایدروجن و ایتلین،

۳. مقایسه انتالپی تفکیک رابطوی در مالیکول‌های هایدروجن و ایتلین با اطلاعات تجربی این تعامل؛

۴. انتخاب پارامترها فشار و درجه حرارت استاندارد برای بدست آوردن انتالپی تعامل کیمیای در تعامل بین هایدروجن و ایتلین.

پیشینه‌ی تحقیق

حالت استاندارد یک ماده‌ی خالص (جامد، مایع و گاز) فشار $P=1\text{bar}$ و درجه حرارت $T=298.15\text{K}$ تعریف می‌شود. بسیاری از خواص می‌توانند به صورت جمع مشارکتهای رابطوی کیمیای تخمین زده شوند. اطلاعات تجربی اکثر مرکبات در منابع مختلف علمی کیمیای فزیک موجود است که برای به دست آوردن مقادیر مربوط به اشتراک رابطوها به کار می‌روند. بنابراین، از اشتراک رابطوی برای تخمین خاصیتی از مرکبات که اطلاعات آنها در دسترس نیستند به کار می‌روند. باید تاکید کرد که این شیوه یک روش تقریبی است (لوی، ۱۳۹۶). روش جمع پذیری اشتراک رابطوها برای خواص ترمودینامیکی گازهای ایده‌آل بهترین عملکرد را دارد و معمولاً این روشها به دلیل اثرات غیر قابل پیش بینی جاذبه‌های بین المالیکول نمی‌توانند برای مایعات و جامدات به کار روند. نسبت دادن اشتراک رابطوها به تغییرات انتالپی استاندارد تشکیل ($\Delta_f H^\circ$) به معنی متوسط انرژی رابطوی است.

روش تحقیق

این تحقیق از جمله تحقیق بینادی محض بوده و با استفاده از نرم‌افزار اورکا^۱ ۵/۰۳ انجام شده است. این تحقیق در سطح نظری RIJCOSX TPSSH def2-SVP def2/J D3BJ TIGHTSCF انجام شده است که در ادامه هر کدام از کلید واژه به صورت مختصر توضیح داده خواهد شد. TPSSH تابعی استفاده شده در این تحقیق که یک تابع خالص در روش DFT^۲ نمی‌باشد و در عوض یک محاسبه ترکیبی از DFT و HF^۳ انجام می‌دهد (Staroverov et al., 2003). تقریب RI^۴ را می‌توان برای محاسبات ترکیبی DFT و HF به کار برد. تقریب RI-انتیگرال‌های کولنی را به صورت تقریبی حل می‌نماید. از آن جایکه انتیگرال‌های کولنی در تمام محاسبات موجود می‌باشند، از این تقریب استفاده می‌شود. این تقریب یک تقریب بسیار مهم برای محاسبات DFT است زیرا سرعت محاسبات را افزایش می‌دهد (Neese, 2012). چون در پیش فرض برنامه‌ی اورکا این تقریب کولنی موجود می‌باشد.

^۱. ORCA

^۲. Density Functional Theory (DFT)

^۳. Hartree-Fock (HF)

^۴. Resolution of the identity

RIJCOSX یک تقریب بسیار مهم در پیش فرض اورکا بوده که از ترکیب دو تقریب کولنی RI-J برای حل انتیگرال‌های کولنی و تقریب COSX برای انتیگرال‌گیری انتیگرال تبادلی HF(COSX) تشکیل شده است. این امر سرعت محاسبات را افزایش می‌دهد.

تصحیح پراکندگی تجربی^۵ در برنامه‌ی اورکا توسط طرح تعدیل بک-جانسون^۶ به صورت پیش فرض گنجانده شده است که با کلید واژه‌ی D3BJ! در خطوط فرمان فایل ورودی اعمال می‌گردد. روش‌های DFT شامل پراکندگی می‌شود، بنابراین از یک تصحیح پراکندگی بک-جانسون برای محاسبه انرژی استفاده می‌کنند. به کارگیری تصحیح پراکندگی بک-جانسون در محاسبات بسیار موثر است و انرژی‌های نزدیک به مقادیر تجربی را ارائه می‌کند. همچنین ساختار هندسی بهینه‌شده‌ی مناسب‌تری نسبت به محاسباتی که در آن از تصحیح پراکندگی استفاده نشده است، ارائه می‌نماید (Feldt et al., 2020).

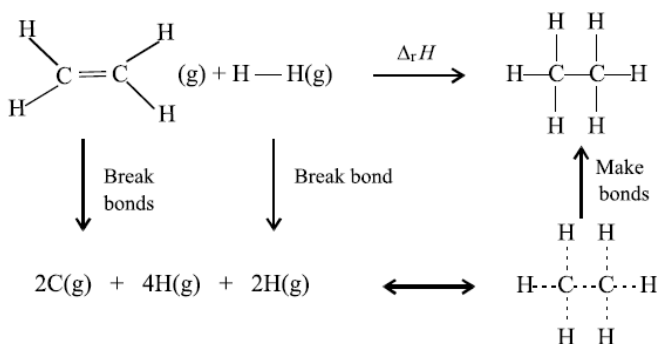
مجموعه پایه‌ی به کار برده شده در این تحقیق، def2-SVP است (Weigend & Ahlrichs, 2005). این مجموعه پایه دارای توابع قطبش برای تمام اتم‌ها است. استفاده از این مجموعه پایه برای بهینه‌سازی هندسی اولیه مفید است و امکان ارائه‌ی ساختار بهتری در کیمیا دارد، ولی نباید به خواص و انرژی‌هایی که از این مجموعه پایه به دست می‌آید اعتماد کرد. به همین دلیل از مجموعه پایه‌ی کمکی def2/J استفاده شد. مجموعه پایه‌ی کمکی در کنار مجموعه پایه‌ی اصلی که برای محاسبه‌ی پوتنشیل‌های کولنی عناصر H الی Rn است برای هر عنصر یک مجموعه‌ی پایه‌ی کمکی برای محاسبه‌ی پوتنشیل‌های کولنی مورد نیاز است (Weigend, 2006).

نتایج و یافته‌ها

در تحقیق حاضر ربط اشتراک رابطوی که در تعامل بین مالیکول‌های هایدروجن و مالیکول ایتلین موجود است به انرژی متوسط رابطوی می‌باشد.

⁵ . The empirical dispersion correction

⁶ . Becke-Johnson



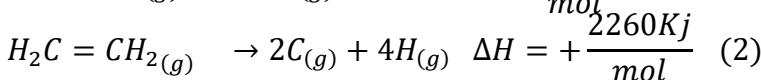
شکل ۱: تعامل بین مالیکول‌های هایدروجن و ایتلین در شرایط استاندارد و تشکیل مالیکول ایتان

در ضمن از روی متوسط انرژی رابطوی که در جدول (۱) به صورت تجربی آورده شده است. برای محاسبه تفکیک رابطه‌ها و تشکیل رابطه‌ها از آن استفاده می‌شود.

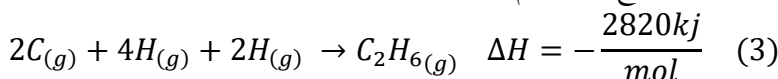
جدول ۱: متوسط انرژی رابطوی بر حسب کیلوژول برمول (Peter Atkins | Julio de Paula, 2014).

نوع رابطه	انتالپی تفکیک (تجربی)	انتالپی تفکیک (محاسباتی)
H - H	436	3051.23
C - H	412	208774.65
C - C	348	208710.34
C = C	612	205218.7

بنابراین، برای نشان دادن اینکه چگونه انرژی‌های رابطوی از اطلاعات تجربی پیدا می‌شوند، پروسه اتمی شدن را در فاز گازی در نظر می‌گیریم. اتمی شدن عبارت از تفکیک یک مرکب به اتم‌های سازنده آن مرکب در فاز گازی است.



در معادله (۱) برای شکستن یک مول رابطه $\text{H} - \text{H}(\text{g})$ در فاز گازی به مقدار ۴۳۶ کیلوژول بر مول انرژی به مصرف رسیده است. هم‌چنین در معادله (۲) برای تفکیک چهار مول رابطه $\text{C} - \text{H}(\text{g})$ به مقدار ۱۶۴۸ کیلوژول بر مول انرژی به مصرف رسیده است و برای شکستن یک مول رابطه $\text{C} = \text{C}(\text{g})$ به مقدار ۶۱۲ کیلوژول بر مول انرژی به مصرف رسیده است. مجموع انتالپی‌های تفکیک در معادله (۲) برابر ۲۲۶۰ کیلوژول بر مول است. سپس در این قسمت از روی اطلاعات تجربی جدول (۱) انتالپی تشکیل استاندارد محصول شکل (۱) را محاسبه می‌نمایم. محصول شکل (۱) در نتیجه جمع نمودن اتم‌های تفکیک شده در معادلات ۱ و ۲ می‌باشد.



در معادله (۳) انرژی تشکیل مرکب ایتان ($C_2H_6(g)$) مجموع انرژی‌های یک مول رابطه‌ی $C - C(g)$ که برابر ۳۴۸ کیلوژول بر مول است و انرژی شش مول رابطه‌ی $C - H(g)$ که برابر ۲۴۸۴ کیلوژول بر مول است که جمع کل انرژی تشکیل ایتان برابر ۲۸۲۰ کیلوژول بر مول است می‌باشد. در ضمن تغییرات انتالپی تعامل کیمیای از جمع پذیری انرژی رابطه‌های یا از انرژی متوسط رابطه‌ها توسط فورمول (۴) محاسبه می‌شود.

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ_{\text{مواد اولیه}} + \Delta_f H^\circ_{\text{مواد محصول}} \quad (4)$$

بنابراین، انتالپی استاندارد تعامل کیمیای شکل (۱) را با استفاده از معادله (۴) قرار ذیل محاسبه می‌گردد.

$$\Delta_r H^\circ = (\Delta_f H^\circ H_{2(g)} + \Delta_f H^\circ C_2H_{4(g)}) + \Delta_f H^\circ C_2H_{6(g)}$$

$$\Delta_r H^\circ = 2696 \text{ kJ/mol} - 2820 \text{ kJ/mol} = -124 \text{ kJ/mol}$$

تغییرات انتالپی محاسبه شده نشان می‌دهد که این تعامل یک تعامل حرارت دهنده است (KAPoor, 2015). بدین ترتیب، همین محاسبات با استفاده از اطلاعات محاسباتی که در جدول (۱) آورده شده است ادامه می‌دهیم. انرژی تفکیک برای اتومی شدن هایدروجن در درجه حرارت مطلق ($T=0$) کالوین و فشار یک اتموسفیر برابر $3051/23$ کیلوژول بر مول است. انرژی برای شکستن یک مول رابطه‌ی $C = C(g)$ برابر $205218/7$ کیلوژول بر مول است. برای تشکیل یک مول رابطه‌ی $C - C(g)$ برابر $208710/34$ کیلوژول بر مول است و انرژی برای یک مول رابطه‌ی $C - H(g)$ است. بناً، تغییرات انتالپی تعامل از اطلاعات محاسباتی توسط معادله (۴) دریافت می‌گردد.

$$\Delta_r H^\circ = 1043368.6 \text{ kJ/mol} - 1461358.3 \text{ kJ/mol} = -417989.7 \text{ kJ/mol}$$

نتایج محاسبات کوانتومی هم نشان می‌دهد تعامل بین مالیکول‌های هایدروجن و ایتلین یک تعامل حرارت دهنده می‌باشد. اینکه مقدار عددی تغییرات انتالپی تعامل کیمیای محاسباتی با تجربی همخوانی خوبی ندارد به علت اینکه در محاسبات از جمع نمودن انرژی الکترونی و انرژی نقطه صفر نظر می‌گردد ولی در اطلاعات تجربی انرژی‌های الکترونی و نقطه صفر نوسانی در نظر گرفته می‌شود. بنابراین، تغییرات انتالپی تعامل کیمیای محاسباتی نسبت به تغییرات انتالپی تعامل تجربی بسیار کوچکتر است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه نشان داده شد که تغییرات انتالپی محاسبه شده از قواعد جمع پذیری رابطه‌ها و انتالپی تفکیک رابطه برای تعامل کیمیای بین مالیکول‌های هایدروجن و ایتلین یک روش تقریبی و تخمینی است و اطلاعاتی محاسباتی که از نرم افزار کوانتومی اورکا برای تفکیک و تشکیل رابطه‌ها بدست آمد، نتایج روش تخمینی تجربی را تایید نمی‌کند. زیرا که در روش تخمینی تمام

اطلاعات انرژی‌های الکترونی، انتقالی، چرخشی، انرژی نوسانی و انرژی نقطه صفر نوسانی در نظر گرفته می‌شود. اطلاعاتی محاسباتی انرژی‌های الکترونی و نقطه‌ی صفر نوسانی را در نظر نمی‌گیرند به همین علت تغییرات انتالپی محاسباتی برای تعامل کیمیاوی مالیکول‌های هایدروجن و ایتلین خیلی کوچکتر از تغییرات انتالپی تجربی می‌باشد. بنابراین، نتایج محاسباتی نشان داد که این تعامل یک تعامل حرارت دهند است.

پیشنهاده‌ها

برای تحقیق تجربی و نظری در علوم ساینسی، محققان نیاز اشد به مواد و وسایل لابراتواری دارند. که موارد ذیل طور فشرده برای مسئولین پیشنهاد می‌گردد:

۱. تهیه مواد و وسایل لابراتواری در رشته کیمیا؛
۲. تهیه و ترتیب یک باب لابراتوار محاسباتی برای شبیه‌سازی در سطح دیپارتمنت کیمیا یا در سطح نهاد؛
۳. تهیه لابراتوار تحقیقاتی در رشته کیمیا برای محققان.

منابع

- Feldt, M., Martín-Fernández, C., & Harvey, J. N. (2020). Energetics of non-heme iron reactivity: Can: ab initio calculations provide the right answer? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(41), 23908–23919. <https://doi.org/10.1039/d0cp04401f>
- KAPoor, k l. (2015). *A Textbook of Physical Chemistry* (Fifth Edit). McGraw Hill Education (India) Private Limited,.
- Neese, F. (2012). The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(1), 73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
- Peter Atkins | Julio de Paula. (2014). *PHYSICAL CHEMISTRY Thermodynamics, Structure, and Change* (D. Q. Heidi Bamatter (ed.); Tenth Edit). Jessica Fiorillo.
- Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., Tao, J., & Perdew, J. P. (2003). Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *Journal of Chemical Physics*, 119(23), 12129–12137. <https://doi.org/10.1063/1.1626543>
- Weigend, F. (2006). Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(9), 1057–1065. <https://doi.org/10.1039/b515623h>
- Weigend, F., & Ahlrichs, R. (2005). Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18), 3297–3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
- آلبرتی، ر. ا. (۱۳۷۴). شیمی فیزیک (اول). مرکز نشر دانشگاهی.
- سیلبی، ر. ا. و. آ. و. ر. ج. (۱۹۹۷). شیمی فیزیک (دوم).
- لوین، ا. (۱۳۹۶). شیمی فیزیک ۱ (ششم). انتشارات فاطمی.
- مورتمبر، ج. (۱۳۸۰). کیمیای عمومی ۱ (هشتم). نشر علوم دانشگاهی.

