

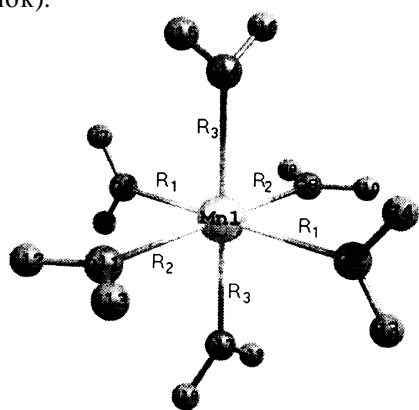
І.І. Захаров, В.В. Бондар, О.І. Захарова, М.Ф. Тюпало

РОЗРАХУНОК ОКИСНЮВАЛЬНО-ВІДНОВНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ АКВАКОМПЛЕКСІВ МЕТАЛІВ ЗМІННОЇ ВАЛЕНТНОСТІ

Неемпіричним квантово-хімічним методом функціонала густини DFT/B3LYP з використанням базису LANL2DZ показана можливість розрахунку окиснювально-відновних потенціалів електрохімічних систем $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$ для перехідних металів — ванадія, хрома, мангана, ферума і кобальта. У розрахунку енергії Гіббса реакції $\text{Me}^{+n} - e \rightarrow \text{Me}^{+(n+1)}$ використана модельна реакція для аквакомплексів у газовій фазі: $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+n} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+(n+1)} + 1/2\text{H}_2\uparrow$. Розраховані значення потенціалів розглянутих окиснювально-відновних систем добре співпадають з експериментальними даними у водному розчині.

Квантово-хімічне моделювання електрохімічних процесів широко використовується в сучасних дослідженнях [1—4]. Так, проведене в роботі [5] DFT моделювання реакцій осадження металів для розрахунку стандартних окиснювально-відновних потенціалів йонів перехідних металів показало високу надійність і відносну точність квантово-хімічного підходу. У даній роботі вперше зроблена спроба квантово-хімічного розрахунку значень окиснювально-відновних потенціалів різних металів $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$.

Неемпіричним методом молекулярних орбіталей (МО) в теорії функціонала густини (DFT) з трьохпараметричним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [6, 7] нами проведені квантово-хімічні розрахунки молекулярних структур і частот коливання октаедричних аквакомплексів перехідних металів четвертого періоду для різних типів симетрії (T_h і D_{2h}). Наявність ефекту Яна-Теллера зазвичай приводить до пониження високосиметричного основного стану комплексу [8]. У даній роботі ми прийняли прямокутну структуру октаедричних комплексів з симетрією D_{2h} (рисунок).



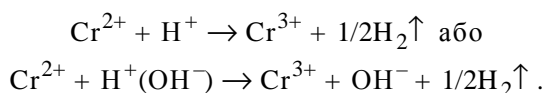
Оптимізована модель розрахунків структур октаедричних аквакомплексів перехідних металів за різними типами симетрії: T_h ($R_1=R_2=R_3$) та D_{2h} ($R_1 \neq R_2 \neq R_3$).

Оптимізація геометричних параметрів молекулярної структури комплексів проведена з використанням ефективного потенціалу LANL2 [9] для внутрішніх (остовних) оболонок атомів перехідних елементів. Для валентних орбіталей в розрахунках використано розширений double- ξ базис (DZ). (Такий варіант розрахунків в комплексі програм Gaussian-92 характеризується абревіатурою B3LYP/LANL2DZ [10]). Заряди атомів розраховувалися на основі аналізу електронної густини по Маллікену. Всі розрахунки аквакомплексів проведені в наближенні “слабкого поля” (з максимальним значенням спіну d -електронів йона перехідного металу) і “сильного поля” (низькоспінового стану).

Попередньо було з'ясовано, що енергія утворення аквакомплексів металів у наближенні “сильного поля” помітно більша, ніж для “слабкого поля”. Всі оптимізовані молекулярні структури аквакомплексів у високоспіновому стані (рисунок) відповідають реальному енергетичному мінімуму (табл. 1) (розрахунок коливального спектру не має негативних значень частот). Так, енергія утворення $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ в “сильному полі” за результатами розрахунків більша за енергію утворення у “слабкому полі” на 0.09 ат.од. (234.23 кДж).

У табл. 2 наведені результати B3LYP/LANL2DZ розрахунків енергетичних параметрів аквакомплексів перехідних металів у різних зарядових станах $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+n}$ (де $n = 2-3$).

Окиснювально-відновні системи, потенціали яких менші за потенціал водневого електроду, у водному середовищі термодинамічно нестійкі і їх відновлена форма вступає у взаємодію з йонами H^+ і відновлює їх з виділенням молекулярного водню. Наприклад:



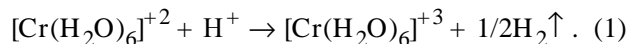
© І.І. Захаров, В.В. Бондар, О.І. Захарова, М.Ф. Тюпало, 2008

Т а б л и ц я 1

Геометричні параметри і заряди на атомах аквакомплексів металів змінної валентності

Аква-комплекс	Розрахований заряд		Тип симетрії	R_1	R_2	R_3
	на металі в комплексі	на молекулі води				
$V(H_2O)_6^{2+}$	1.12	0.146	T_h	2.15	2.15	2.15
$V(H_2O)_6^{3+}$	1.45	0.258	D_{2h}	1.99	2.06	2.06
$Cr(H_2O)_6^{2+}$	1.10	0.15	D_{2h}	2.35	2.10	2.09
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	1.30	0.28	T_h	2.00	2.00	2.00
$Mn(H_2O)_6^{2+}$	1.14	0.143	T_h	2.19	2.19	2.19
$Mn(H_2O)_6^{3+}$	1.33	0.22	D_{2h}	2.15	1.96	1.97
$Fe(H_2O)_6^{2+}$	1.04	0.16	D_{2h}	2.16	2.16	2.12
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	1.32	0.28	D_{2h}	2.05	2.05	2.04
$Co(H_2O)_6^{2+}$	0.98	0.17	D_{2h}	2.14	2.12	2.06
$Co(H_2O)_6^{3+}$	1.22	0.29	D_{2h}	2.04	2.04	2.00

Ця реакція обрана нами як модель квантово-хімічних розрахунків газофазної реакції для аквакомплексів:



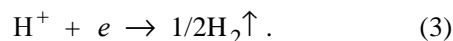
Максимальна робота, яку може зробити система при протіканні реакції при постійному тиску і температурі, дорівнює зменшенню вільної енергії Гіббса ($-\Delta G$). Розраховане значення ΔG служить критерієм можливості мимовільного протікання окиснювально-відновної реакції і дозволяє встановити зв'язок між хімічною та електричною енергією [4]: $-\Delta G = nF\phi$.

Звідси витікає, що для одноелектронного процесу ($n = 1$) в стандартних умовах

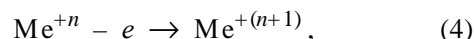
$$\Delta G_{298}^0 = F \cdot \phi^0, \quad (2)$$

де F — число Фарадея, кул; ϕ^0 — різниця потенціалів щодо водневого електроду, В.

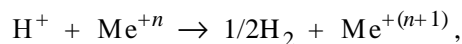
Всі значення електродних потенціалів зазвичай приводяться в довідкових виданнях за водневою шкалою, в якій як еталон прийнято потенціал електродного процесу відновлення водню:



Рівняння окислення металу у випадках, що розглядаються нами, має вигляд:



а для сумарного процесу (3) і (4):



яке відповідає модельній реакції (1).

Оскільки зміна енергії Гіббса напівреакції (3) в стандартних умовах дорівнює нулю, то розраховане ΔG_{298}^0 для реакції (1) характеризуватиме потенціал даного окиснювально-відновного процесу щодо водневого електроду.

Розрахована нами зміна енергії Гіббса в газофазній реакції (1) складає $\Delta G_{298}^0 = -36523.14$ Дж/моль (табл. 2), що відповідно до рівняння (2) дає значення для $\phi^0(Cr^{2+}/Cr^{3+}) = +0.378$ В. Напрямок мимовільного процесу (1) відповідає реакції окиснення Cr^{2+} . У літературі електродний процес зазвичай записується у бік відновлення Cr^{3+}/Cr^{2+} , тому знак $\phi^0(Cr^{2+}/Cr^{3+})$ буде негативний — -0.378 В. Розрахована величина потенціалу мало відрізняється від експериментального значення в рідкій фазі і складає -0.404 В [12].

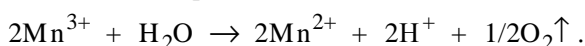
Відзначимо, що в рідкій і газовій фазах переміщення електрона відбувається

Т а б л и ц я 2

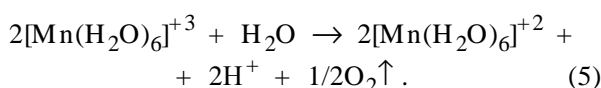
Повні енергії E_{total} , енергії нульових коливань E_0 і ентропії S_{298}^0 аквакомплексів перехідних металів у різних зарядових станах

Аква-комплекс	E_{total} , ат.од.	Тип симетрії	Електронна конфігурація та спін йона у "слабкому полі"	Електронний терм	E_0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
$V(H_2O)_6^{2+}$	-529.531884	T_h	$d^3, s=3/2$	$4A_g$	401.52	492.34
$V(H_2O)_6^{3+}$	-528.960697	D_{2h}	$d^2, s=1$	$3B_{3g}$	415.34	452.79
$Cr(H_2O)_6^{2+}$	-544.472743	D_{2h}	$d^4, s=2$	$5A_g$	397.07	531.05
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	-543.914836	T_h	$d^3, s=3/2$	$4A_g$	414.59	433.91
$Mn(H_2O)_6^{2+}$	-562.110725	T_h	$d^5, s=5/2$	$6A_g$	396.36	519.82
$Mn(H_2O)_6^{3+}$	-561.476921	D_{2h}	$d^4, s=2$	$5A_g$	408.67	466.08
$Fe(H_2O)_6^{2+}$	-581.590621	D_{2h}	$d^6, s=2$	$5B_{1g}$	401.25	510.00
$Fe(H_2O)_6^{3+}$	-580.980305	D_{2h}	$d^5, s=5/2$	$6A_g$	409.18	462.68
$Co(H_2O)_6^{2+}$	-603.212027	D_{2h}	$d^7, s=3/2$	$4B_{3g}$	400.29	503.76
$Co(H_2O)_6^{3+}$	-602.554005	D_{2h}	$d^6, s=2$	$5B_{1g}$	409.70	456.21
H_2	-1.174416	$D_{\infty h}$	—	$1\Sigma_g$	26.65	130.28
O_2	-150.314740	$D_{\infty h}$	—	$3\Sigma_g$	8.66	205.81
H_2O	-76.414316	C_{2v}	—	$1A_1$	54.51	188.82

за різними механізмами. У розчині при зовнішньо-сферному переносі електрон відновника на початку сольватується молекулами розчинника, а потім сольватований електрон реагує з окиснювачем, у той же час у газовій фазі відбувається безпосереднє переміщення електрона до йона і перекриття їх орбіталей [11]. Окиснювально-відновні системи, потенціали яких більше за потенціал кисневого електрода, у водному середовищі термодинамічно нестійкі і їх окиснена форма вступає у взаємодію з молекулами води і розкладає її з виділенням кисню. Наприклад:

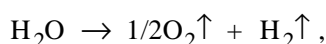


Моделювання цієї реакції відповідає квантово-хімічному розрахунку газофазної реакції для аквакомплексів:

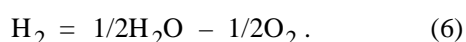


Розрахована нами зміна енергії Гіббса в газофазній реакції (5) складає $\Delta G_{298}^0 = -54617.3$ Дж/моль, що відповідно до рівняння (2) дає значення для $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = +0.566$ В. Напрямок мимовільного процесу (3) відповідає реакції відновлення, а потенціал окиснювально-відновної системи $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ розраховано по рівнянню (5) щодо кисневого електрода.

Оскільки при електролізі води одночасно виділяється кисень і водень:



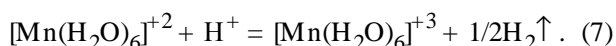
то можна оцінити потенціал кисневого електрода щодо водневого по модельній реакції в газовій фазі:



Розрахована зміна енергії Гіббса в газофазній реакції (6) в рамках методу B3LYP/LANL2DZ складає $\Delta G_{298}^0 = -90017.6$ Дж/моль, що відповідно до рівняння (2) дає значення потенціалу кисневого електрода $\phi^0(\text{H}^+/\text{O}_2) = +0.933$ В.

З урахуванням знайденого нами значення потенціалу кисневого електрода можна визначити потенціал окиснювально-відновної системи $\phi^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = (0.566 + 0.933) = +1.499$ В щодо водневого електрода. Це значення добре співпадає з довідковою величиною для водних розчинів $+1.51$ В [12].

Можна також провести розрахунок потенціалу модельної реакції аквакомплексів щодо водневого електрода:



Для газофазної реакції (7) розраховане нами значення енергії Гіббса складає $\Delta G_{298}^0 = +144632.3$ Дж/моль, що дає значення для $\phi^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}) = -1.499$ В. Тут мимовільний процес направлений у бік відновлення і розраховане значення потенціалу відновлення і розраховане значення потенціалу відновлення співпадає з розрахунком по рівнянню (5).

Нами розраховані також аналогічні одноелектронні реакції відновлення V^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} і показано, що розраховані значення окиснювально-відновних потенціалів добре відповідають експериментальним значенням у водному розчині (табл. 3).

Т а б л и ц я 3

Розраховані та експериментальні значення окиснювально-відновних потенціалів (ϕ^0) систем $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$ у водних розчинах

Система $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$	$\Delta_r H^0$	$\Delta_r G_{298}^0$	ϕ^0 , В	
	кДж/моль		Розрахунок	Експеримент [12]
$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	+14.85	+49.68	-0.514	-0.255
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	+46.02	+36.52	-0.378	-0.404
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	-148.03	-144.64	+1.499	+1.51
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	-82.01	-76.70	+0.795	+0.771
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	-208.74	-203.49	+2.100	+1.95

П р и м і т к а. Розрахунки теплоти $\Delta_r H^0$ реакцій $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+(n+1)} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+(n+1)} + 1/2\text{H}_2\uparrow$ проведені з урахуванням енергій нульових коливань: $\Delta_r H^0 = \Delta_r E_{\text{total}} + \Delta_r E_0$. Енергію Гіббса $\Delta_r G_{298}^0$ розраховували по рівнянню: $\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0$.

Таким чином, показано, що для оцінки потенціалу одноелектронних окиснювально-відновних систем у рідинній фазі перехідних металів можна використовувати ab initio квантово-хімічні розрахунки для газофазної реакції аквакомплексів:



РЕЗЮМЕ. Неэмпирическим квантово-химическим методом функционала плотности DFT/B3LYP с использованием базиса LANL2DZ показана возможность расчета окислительно-восстановительных потенциалов электрохимических систем $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$ для переходных металлов: ванадия, хрома, марганца, феррума и кобальта. В расчете энергии Гиббса реакции $\text{Me}^{+n} - e \rightarrow \text{Me}^{+(n+1)}$ использована модельная реакция для аквакомплексов в газовой фазе: $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+n} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+(n+1)} + 1/2\text{H}_2\uparrow$. Рассчитанные значения по-

тенциалов рассмотренных окислительно-восстановительных систем хорошо совпадают с экспериментальными данными в водном растворе.

SUMMARY. By nonempirical quantum-chemical method of density functional theory DFT/B3LYP with use of basis LANL2DZ it is shown an opportunity of calculation of oxidation-reduction potentials of the electrochemical systems $\text{Me}^{+(n+1)}/\text{Me}^{+n}$ for transition metals: vanadium, chrome, manganese, iron and cobalt. In calculation of Gibbs's energy of electrode reaction $\text{Me}^{+n} - e \rightarrow \text{Me}^{+(n+1)}$ was used the model reaction in gas phase: $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+n} + \text{H}^+ \rightarrow [\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+(n+1)} + 1/2\text{H}_2\uparrow$. The calculated values of potentials for the considered oxidation-reduction systems well correspond to experimental data in a water solution.

1. *Похмурський В., Корній С., Копилець В.* // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вип. "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів". -2006. -№ 5. -С. 26—33.
2. *Копилець В., Корній С.* // Там же. -2006. -№ 5. -С. 34—38.
3. *Захаров И.И., Тюпало Н.Ф., Шаповалова И.Н., Та-*

тарченко Г.О. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -2005. -41, № 1. -С. 1—7.

4. *Тюпало М.Ф., Захаров І.І.* // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. вип. "Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів". -2006. -№ 5. -С. 120—126.
5. *Сердюк В.А., Варгальок В.Ф.* // Вестн. Днепропетр. ун-та. Сер. Хим. -2005. -Вып. 11, № 7. -С. 35—37.
6. *Becke A.D.* // Phys. Rev. -1988. -A38. -P. 3098—3100.
7. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Ibid. -1988. -B37. -P. 785—789.
8. *Захаров И.И., Колбасина О.И., Семенюк Т.Н. и др.* // Журн. структур. химии. -1994. -35, № 2. -С. 32—39.
9. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. -1985. -82. -P. 270—310.
10. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 92/DFT, Rev. G.2. -Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1993.
11. *Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповалов В.Н.* Теоретические основы общей химии. -М.: МГТУ, 2003.
12. *Артеменко А.И., Малеванный В.А., Тикунова И.В.* Справочное руководство по химии. -М.: Высш. шк., 1990.

Северодонецкий технологичний інститут Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля

Надійшла 09.02.2007