

Badania teoretyczne termodynamiki redukcji chlorków tytanu i wanadu

Zygmunt Flisak

Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, Oleska 48, 45-052 Opole
zgf@uni.opole.pl

05.02.2013 r.

Stopnie utlenienia wanadu



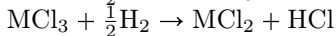
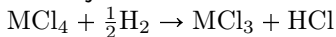
Vanadium

rare metallic element, 1833, named 1830 by Swed. chemist Nils Gabriel Sefström (1787-1845), from O.N. Vanadis, one of the names of the Norse goddess Freyja (see Freya).

[Online Etymology Dictionary,
©Douglas Harper]

Analizowane procesy redox

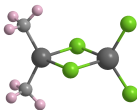
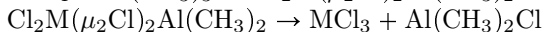
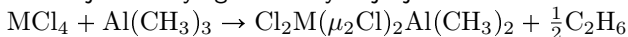
1 Redukcja wodorem



2 Wewnątrzcząsteczkowy proces redox



3 Redukcja trimetyloglinem i dysocjacja



Czy wanad redukuje się łatwiej od tytanu?

Eksperymentatorzy twierdzą, że tak, ale...
... jest mało ilościowych dowodów, takich jak np.
standardowe potencjały elektrod (SEP):

$$\text{SEP}(\text{TiO}_2/\text{Ti}_2\text{O}_3) = -1.383\text{V}$$

$$\text{SEP}(\text{VO}_2/\text{V}_2\text{O}_3) = -0.527\text{V}$$

$$\text{SEP}(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -0.9\text{V}$$

$$\text{SEP}(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0.255\text{V}$$

Bratsch, S. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1989, 18, 1.

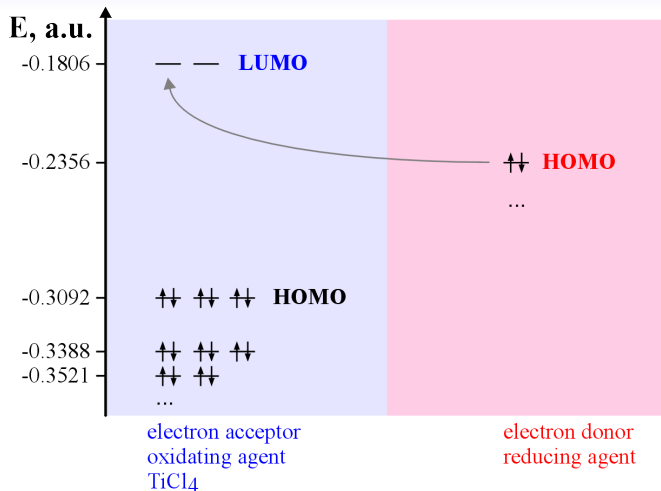
Czy wanad redukuje się łatwiej od tytanu?

Energia procesu redukcji obliczona na poziomie B3LYP/TZP, kcal/mol

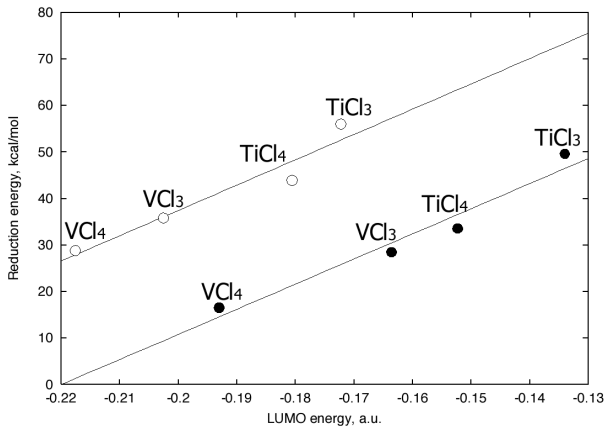
Reakcja / metal	titanium	vanadium
$\text{MCl}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{MCl}_3 + \text{HCl}$	33.61	16.59
$\text{MCl}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{MCl}_2 + \text{HCl}$	49.63	28.50
$\text{MCl}_4 \rightarrow \text{MCl}_3 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$	56.13	39.11
$\text{MCl}_3 \rightarrow \text{MCl}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$	72.15	43.18
$\text{MCl}_4 + \text{Al}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{M}(\mu_2\text{Cl})_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6$	-26.71	-55.60
$\text{Cl}_2\text{M}(\mu_2\text{Cl})_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{MCl}_3 + \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	25.73	30.86

Flisak, Z. *J. Phys.Chem. A* **2012**, *116*, 1464.

Redukcja jako przeniesienie elektronu



Redukcja a poziom energetyczny orbitala LUMO



Flisak, Z. *J. Phys.Chem. A* 2012, 116, 1464.

Badania teoretyczne termodynamiki redukcji chlorków tytanu i wanadu

Benchmarkowanie redukcji I

Energia redukcji chlorków tytanu(IV) i tytanu(III) wodorem oraz w procesie wewnątrzcząsteczkowym, kcal/mol

metoda	$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 \rightarrow$	$\text{TiCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$	$\text{TiCl}_4 \rightarrow$	$\text{TiCl}_3 \rightarrow$
BP86/TZP	43.95	56.01	65.63	77.69
TPSS/TZP	44.86	57.36	65.09	77.59
M06/TZP	46.06	61.46	67.57	82.97
B3LYP/TZP	33.61	49.63	56.13	72.15
CASPT2/ANO-L-VTZP	48.05	^{a)}	72.05	^{a)}
CCSD(T)/aVDZ	34.71	49.89	61.29	76.47
CCSD(T)/aVTZ	35.13	50.68	58.94	74.49
eksperyment	31.44	50.14	53.50	72.20

^{a)} nie obliczano

Chase, M. W. J. *Phys. Chem. Ref. Data, Monogr.* 1998, 9, 1.

Flisak, Z. *J. Phys.Chem. A* 2012, 116, 1464.

Benchmarkowanie redukcji II

Energia redukcji chlorków wanadu(IV) i wanadu(III) wodorem oraz w procesie wewnątrzcząsteczkowym, kcal/mol

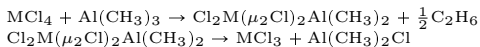
method	$\text{VCl}_4 + \text{H}_2 \rightarrow$	$\text{VCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$	$\text{VCl}_4 \rightarrow$	$\text{VCl}_3 \rightarrow$
BP86/TZP	28.84	35.85	50.52	57.52
B3LYP/TZP	16.59	28.50	39.11	51.03
CCSD(T)/aVDZ	15.69	24.06	42.27	50.64
CCSD(T)/aVTZ	17.07	26.51	40.89	50.32
eksperyment	Brak danych			
a) nie obliczano				

Flisak, Z. *J. Phys.Chem. A* 2012, 116, 1464.

Benchmarkowanie redukcji III

Energia redukcji tetrachlorku metalu trimetyloglinem wraz z dysocjacją,
kcal/mol

Method	Redukcja	Dysocjacja	Redukcja	Dysocjacja
	M=Ti		M=V	
BP86/TZP	-15.90	26.40	-23.36	30.62
B3LYP/TZP	-26.71	25.73	-55.60	30.86
CCSD(T)/aVDZ	-33.10	34.98	-57.21	40.04



Flisak, Z. *J. Phys.Chem. A* 2012, 116, 1464.

Podziękowania

- W. Andrzej Sokalski, Szczepan Roszak, Krzysztof Szczegot, Krystyna Czaja, Teobald Kupka, Akinobu Shiga, Roland Lindh, David Dixon, Kirk A. Peterson, Erik van Lenthe
- Centra superkomputerowe:



WCSS

WCSS

CYFRONET



Dziękuję za uwagę

