

## 使用从头算方法计算标准氢电极的绝对电极电势

刘宇昂, 武跃超, 黄钧宇, 王涛, 刘晓红\*, 言天英\*

南开大学材料科学与工程学院, 天津 300350

**摘要:** 本文通过设计计算化学实验, 采用量子化学从头算方法, 结合热力学循环, 计算出标准氢电极的绝对电极电势。具体方案为, 通过自洽反应场方法, 计算出质子在水中的溶剂化自由能。在此基础上, 计算出标准氢电极半反应的吉布斯自由能, 并通过能斯特方程计算出其绝对电极电势。通过本实验, 可望加深学生对电极电势、氧化还原反应、能斯特方程、热力学循环、吉布斯自由能及量子化学从头算的理解。

**关键词:** 标准氢电极; 电极电势; 溶剂化自由能; 热力学循环; 团簇-连续介质模型

**中图分类号:** G64; O6

## Computation of Absolute Electrode Potential of Standard Hydrogen Electrode Using *Ab Initio* Method

Yu'ang Liu, Yuechao Wu, Junyu Huang, Tao Wang, Xiaohong Liu\*, Tianying Yan\*

School of Materials Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China.

**Abstract:** This paper presents a computational chemistry experiment designed to calculate the absolute electrode potential of the standard hydrogen electrode (SHE) using quantum chemistry *ab initio* methods combined with thermodynamic cycles. The specific approach involves calculating the solvation free energy of protons in water using the self-consistent reaction field (SCRf) method. Based on this, the Gibbs free energy of the SHE half-reaction is determined, and its absolute electrode potential is calculated using the Nernst equation. This experiment aims to deepen students' understanding of electrode potentials, redox reactions, the Nernst equation, thermodynamic cycles, Gibbs free energy, and quantum chemistry *ab initio* methods.

**Key Words:** Standard hydrogen electrode; Electrode potential; Solvation free energy; Thermodynamic cycle; Cluster-continuum model

氧化还原反应是自然界中普遍存在的基本反应之一, 在生物、物理和化学领域都扮演着至关重要的角色。在物理化学中, 我们通常用氧化还原电势来量化和描述这类反应。然而, 直接测量半电池的绝对电势在实验上往往十分困难<sup>[1]</sup>。因此, 科研人员采用参比电极作为参照, 通过比较两者的电势差来确定目标半电池的相对电极电势。标准氢电极(standard hydrogen electrode, SHE)是最常用的参比电极, 由铂电极、氢气(298.15 K, 1 atm)和质子水溶液(298.15 K, 1 mol·L<sup>-1</sup>)构成, 在标准条件下其电极电势被定义为0 V。通过与SHE的电势差进行比较, 我们就可以确定其它半电池的相对电极电势。同样, 如果已知SHE的绝对电极电势, 即可得到其它半反应的绝对电势。因此, SHE绝对电

收稿: 2024-07-26; 录用: 2025-02-13; 网络发表: 2025-02-21

\*通讯作者, Emails: xhliu@nankai.edu.cn (刘晓红); tyan@nankai.edu.cn (言天英)

基金资助: 2024年教育部产学合作协同育人项目(231000627083210); 南开大学2023年实验教学改革项目(23NKZZYQ11); 国家自然科学基金(22273040)

极电势值的确定,不但具有理论意义,也具有重要实用价值。

由于测量方法和实验条件的不同,文献中报道了不同的SHE的绝对电势值,其范围在4.16 V到4.73 V之间<sup>[2-10]</sup>。国际纯粹和应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)建议使用Trasatti<sup>[11]</sup>在1986年报道的 $4.44 \pm 0.02$  V。理论上,SHE绝对电势的计算依赖于所用模型和理论计算方法。Truhlar等<sup>[5]</sup>计算了一个带有离子-水团簇的质子的绝对溶剂化自由能,并使用Bartmess<sup>[12]</sup>报道的电子积分热容和熵计算出SHE的绝对电势为4.24 V。Isse和Gennaro<sup>[6]</sup>使用热力学学循环计算得到SHE绝对电势为4.281 V。到目前为止,SHE的绝对电势值以及获得该值的最佳方法都没有达成一致,部分原因是方法、假设和重大不确定性过多。这让Trasatti感叹道:“尽管已经有许多讨论,但似乎没有人真正相信其他人的论点<sup>[13]</sup>。”

本文基于量子化学从头算方法计算出SHE半反应的吉布斯自由能,然后依据能斯特方程,计算出SHE的绝对电极电势。本文计算方法简单,仅需大学物理化学知识,即可在计算机上使用高斯软件<sup>[14]</sup>进行SHE绝对电势的计算化学实验。该计算化学实验有助于加深学生对于电极电势、氧化还原反应、能斯特方程、热力学循环、溶剂化自由能及量子化学从头算的理解。

## 1 热力学方法

### 1.1 SHE绝对电势的计算

计算SHE绝对电势的半反应可以为<sup>[8]</sup>:



其中, *aq*表示溶液标准态(298.15 K, 1 mol·L<sup>-1</sup>), *g*表示气相标准态(298.15 K, 1 atm)。并且,对于H<sub>2</sub>分子,其电子处于电子能量基态。上式对应的吉布斯自由能为 $\Delta G^*(\text{SHE})$ 。因此,SHE的绝对电极电势 $E^\circ(\text{SHE})$ 可用其电极半反应的吉布斯自由能 $\Delta G_f^*(\text{H}_2)$ ,通过能斯特方程<sup>[2]</sup>计算得到

$$E^\circ(\text{SHE}) = -\frac{\Delta G_f^*(\text{H}_2)}{nF} \quad (2)$$

其中,  $n = 1$ 为式1半电池反应中的电子转移数,  $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} = 96.485 \text{ kJ}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为法拉第常数,对应1 mol电子电量的绝对值。

应该指出的是,式1的电子参考态位于无限远处,与IUPAC采纳的电子参考态位于水/电极界面中水的外表面不同<sup>[11]</sup>。IUPAC的电子参考态的选取基于实验上可测的外电势(或伏打电势)差<sup>[8,11,15]</sup>。因此,式2计算的SHE绝对电势为理论绝对电势<sup>[8,15]</sup>,其与IUPAC建议的SHE绝对电势(4.44 V)<sup>[11]</sup>间相差水的表面电势(0.17 V)<sup>[15]</sup>。

为计算 $\Delta G_f^*(\text{H}_2)$ ,本文设计了如图1中的热力学循环。具体来说,就是把质子从溶液标准态可逆转换到气相标准态,即

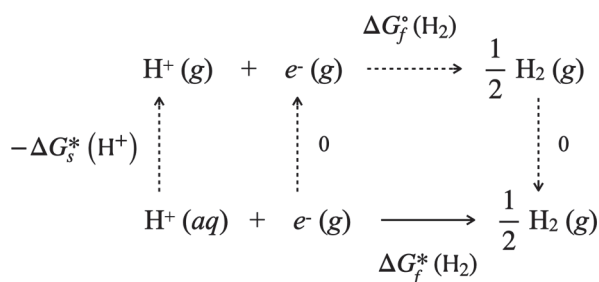


图1 针对SHE绝对电极电势的半反应 $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$ (式1)的吉布斯自由能 $\Delta G^*(\text{SHE})$ 的热力学循环,如虚线箭头所示

其对应的吉布斯自由能为负的质子溶剂化自由能,  $-\Delta G_s^*(\text{H}^+)$ 。接下来, 质子在气相标准态中质子被还原为氢气, 即



注意到式4把式1反应物从其溶液标准态(aq)转换到气相标准态(g), 其对应的吉布斯自由能为  $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2)$ , 可以通过式5计算获得

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) = \frac{1}{2}G_f^\circ(\text{H}_2) - G_f^\circ(\text{H}^+) - G_f^\circ(\text{e}^-) \quad (5)$$

其中  $G_f^\circ(\text{H}_2)$ 、 $G_f^\circ(\text{H}^+)$ 和  $G_f^\circ(\text{e}^-)$ 分别为  $\text{H}_2$ 、质子和电子在气相标准态下的绝对吉布斯自由能。  $G_f^\circ(\text{e}^-)$ 和  $G_f^\circ(\text{H}^+)$ 可以通过热力学计算获得, 详见附录中式A8和A10;  $G_f^\circ(\text{H}_2)$ 可以通过量子化学从头算高斯软件<sup>[14]</sup>计算获得, 详见附录中式A11。

综上, 根据图1所示的热力学循环: (1) 把质子从溶液标准态(aq)可逆转换到气相标准态(g) (式3), 其对应的吉布斯自由能为负的质子溶剂化自由能,  $-\Delta G_s^*(\text{H}^+)$ ; (2) 电子在气相标准态的绝对吉布斯自由能  $G_f^\circ(\text{e}^-)$ 由附录中式A8给出; (3) 质子在气相标准态下的绝对吉布斯自由能  $G_f^\circ(\text{H}^+)$ 由附录式A10给出。通过图中所示的热力学循环, 式1对应的吉布斯自由能为  $\Delta G^*(\text{SHE}) = -\Delta G_s^*(\text{H}^+) - \Delta G^{\circ\rightarrow\circ}(\text{e}^-) + \Delta G_f^\circ(\text{H}_2) + \Delta G^{\circ\rightarrow\circ}(\text{H}_2) = -\Delta G^*(\text{H}^+) + \Delta G_f^\circ(\text{H}^+)$ (式6)。其中,  $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2)$ (式5)为气相反应式4的吉布斯自由能。因此, 式1对应的SHE半反应的吉布斯自由能为

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) = -\Delta G_s^*(\text{H}^+) + \Delta G_f^\circ(\text{H}_2) \quad (6)$$

其中  $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2)$ 以通过式5计算获得。因此, 只要获得如式3所示的质子在其水溶液中的溶剂化自由能  $-\Delta G_s^*(\text{H}^+)$ , 即可带入式6计算出SHE绝对电势半反应(式1)的自由能, 从而根据式2计算出SHE的绝对电极电势  $E^\circ(\text{SHE})$ 。

## 1.2 质子溶剂化自由能 $\Delta G^*(\text{H}^+)$ 的计算

对于溶剂化自由能的计算, 已经发展出基于连续介质的自洽反应场(self-consistent reaction field, SCRF)方法的隐式溶剂模型, 如基于密度的溶剂化(Solvation Model Based on Density, SMD)模型<sup>[16]</sup>。虽然隐式溶剂模型对于基于偶极-偶极相互作用中性的溶质分子的溶剂化自由能计算较为准确, 但是对于离子的溶剂化自由能计算的准确度相对较差<sup>[17]</sup>。原因在于, 带电的离子与极性溶剂间的电荷-偶极相互作用较强, 而基于平均场相互作用的连续介质溶剂模型难以精确描述离子的溶剂化结构。为此, Pliego和Riveros提出团簇-连续介质模型(cluster-continuum model, CCM)<sup>[17]</sup>, 使用显示溶剂来描述离子的第一溶剂化层结构, 并结合连续介质模型来描述离子第一溶剂化层外的溶剂。因此, CCM不需要额外的热力学假设, 将溶质分子和溶剂分子(通常为第一或前两溶剂化层的溶剂分子)组成的团簇分子“浸入”到连续介质中, 再通过热力学循环去除离子第一溶剂化层分子的贡献, 从而获得离子的溶剂化自由能。该方法既考虑了溶质分子和第一溶剂化层中溶剂分子间的短程作用, 又包含了溶剂效应的长程静电作用, 可以获得较为精确的离子的溶剂化自由能。基于上述考虑, 本文接下来结合CCM与SMD模型, 计算质子在水中的溶剂化自由能。

质子是结构最简单的离子, 在化学中有着非常重要的地位。在水溶液中, 质子以非常快的时间尺度在不同的水分子间跳跃, 其表现形式为水合氢离子( $\text{H}_3\text{O}^+$ )在水溶液中的输运速度超过所有其它的离子。因此, 质子在水中的溶剂化结构相对复杂。并且, 由于  $\text{H}_3\text{O}^+$  与其相邻的水分子间具有非常强的氢键, 其正一价电荷在与其配位的水分子间离域, 从而形成较稳定的Eigen ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ )<sup>[18]</sup>溶剂化结构。在Eigen中, 质子与水结合为水合氢离子( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), 后者再与3个水分子形成氢键, 构成一个典型的质子的溶剂化结构, 如图2所示。Eigen的点群对称性在高斯计算的内坐标输入文件中进行限制性优化, 详见附录3、4。

在本文中, 我们以质子的溶剂化结构Eigen为团簇, 并在此基础上使用CCM方法计算出式3对应的质子的溶剂化自由能  $\Delta G_s^*(\text{H}^+)$ 。本文采用量子化学从头算方法和基组为M05-2X/6-311+G(d,p), M05-

2X属于明尼苏达泛函系列,是采用广义近似梯度的杂化密度泛函之一<sup>[19]</sup>。6-311G(*d,p*)是基组的名称,6-311G基组是一个三分裂基组。“6”表示每个内层电子使用六个高斯函数来近似其轨道,“311”表示价层的三重分裂结构,“3”表示第一个基函数是三个高斯函数的组合,紧密分布。“1”表示第二个基函数是一个高斯函数,稍微松散。另一个“1”表示第三个基函数也是一个单独的高斯函数,更松散。这种“三重分裂”基组将价层电子划分为三个部分,提供更高的灵活性和更精确的电子分布描述。在6-311G基组的基础上添加*d*轨道和*p*轨道极化函数。在此基础上,利用CCM方法计算质子溶剂化自由能的热力学循环如图3所示。

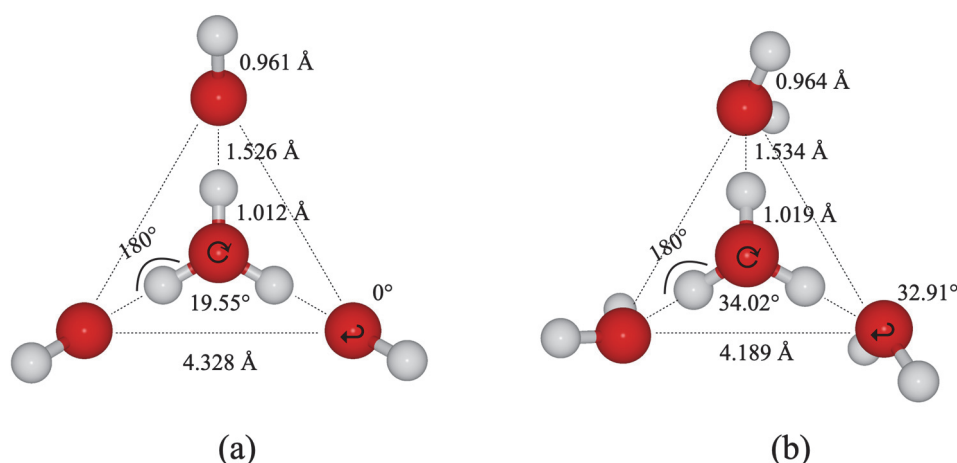


图2 Eigen (H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>)在气相(C<sub>3v</sub>点群) (a)及在溶液相(C<sub>3</sub>点群) (b)中的优化结构,

红球代表氧原子,白球代表氢原子。图中数字标出优化结构的部分键长、键角和二面角。

图中的两种二面角分别为(⊙)中间的氧原子为顶点,与其最接近的三个氢原子顺时针排布所构成的二面角;  
(↻)以右边的氧原子为顶点,与其最接近的三个氢原子中从距离较远的氢原子开始顺时针排布所构成的二面角

参考图3所示的热力学循环,对应的热力学过程为式3,如左边实线箭头所示。实际计算通过由虚线箭头所示的热力学循环实现,相应的吉布斯自由能列在虚线箭头旁边。在此循环中,温度统一为 $T = 298.15$  K, (g)表示气相标准态( $P_0 = 1$  atm), (aq)表示溶液标准态( $c_0 = 1$  mol·L<sup>-1</sup>), (l)表示液相( $c_l = 55.56$  mol·L<sup>-1</sup>), (b)表示气相Ben-Naim态<sup>[20,21]</sup> ( $c_0 = 1$  mol·L<sup>-1</sup>)。

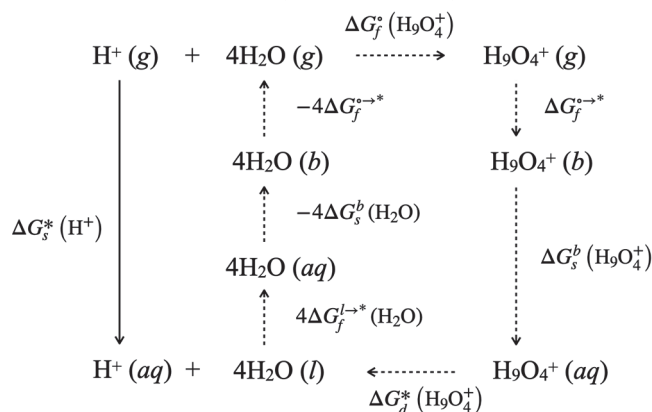
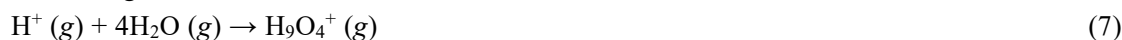


图3 应用团簇——连续介质模型计算质子溶剂化自由能 $\Delta G_s^* (\text{H}^+)$ 的热力学循环

根据图3中所示热力学循环,  $\Delta G_s^*(\text{H}^+)$ 可以通过式18计算(附录习题1)。首先考虑气相标准态下质子与水分子形成Eigen, 如图3上方对应的气相反应



该气相反应的吉布斯自由能 $\Delta G_f^\circ(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ 为

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_9\text{O}_4^+) = G_f^\circ(\text{H}_9\text{O}_4^+) - G_f^\circ(\text{H}^+) - 4G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \quad (8)$$

其中 $G_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$ 和 $G_f^\circ(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ 分别为水和Eigen的气相吉布斯自由能, 可以通过量子化学从头算高斯软件<sup>[14]</sup>计算获得, 详见附录中式A12和A15。

因为 $\text{H}^+$ 的净电荷所产生的强电场大部分被其溶剂化层的水分子所屏蔽, 所以使用SMD模型<sup>[16]</sup>可以较为准确地计算出Eigen的溶剂化自由能 $\Delta G_s^*(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ 。具体计算方案如图3右侧所示反应



其中(b)表示气相Ben-Naim态<sup>[20]</sup>, 即理想气体在298.15 K, 浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的状态。使用式9的原因在于SMD模型<sup>[16]</sup>计算的溶剂化自由能对应 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的理想气体分子到 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的理想溶液的转换<sup>[20]</sup>。因此, 与图3所示的气相标准态(g)对应 $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $P_0 = 1 \text{ atm}$ 不同, 气相Ben-Naim态对应 $T = 298.15 \text{ K}$ ,  $c_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其中理想气体的浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 与溶液标准态浓度相同。利用理想气体状态方程,  $PV = nRT$ , 可知在Ben-Naim态下 $c_0 = n/V = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 对应的压强为 $P_b = RT/1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 24.46 \text{ atm}$ 。因此, 式9对应气相标准态的转换( $1 \text{ atm} \rightarrow 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 其吉布斯自由能为

$$\Delta G_f^{\circ \rightarrow *} = RT \ln \frac{P_b}{P_0} = 7.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (10)$$

接下来利用高斯软件<sup>[14]</sup>中的SMD模型<sup>[16]</sup>计算 $\text{H}_9\text{O}_4^+(\text{b})$ 的溶剂化自由能, 对应把Eigen从气相Ben-Naim态(b)可逆转换到液相标准态(aq), 即



其溶剂化自由能 $\Delta G_s^b(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ 为<sup>[21]</sup>

$$\Delta G_s^b(\text{H}_9\text{O}_4^+) = G_f^*(\text{H}_9\text{O}_4^+) - G_f^\circ(\text{H}_9\text{O}_4^+) \quad (12)$$

其中 $G_f^*(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ 为对应SMD模型所计算的水溶液中Eigen最优化结构的绝对吉布斯自由能。应该指出的是, 根据SMD模型<sup>[16]</sup>的定义, 式12计算的 $\Delta G_s^b(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ 为气相Ben-Naim态<sup>[20]</sup> ( $298.15 \text{ K}$ ,  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )  $\rightarrow$  溶液标准态 ( $298.15 \text{ K}$ ,  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的转换。

图3中间虚线对应的反应为



其中第一步反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ 对应从标准态下液相水的浓度 $c_l = 55.56 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 转换为溶液标准态浓度 $c_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。因为溶质和溶剂均为水, 该转换对应想象中的水在其自身水溶液中的参考浓度, 其自由能为

$$\Delta G_f^{\text{l} \rightarrow *} = RT \ln c_0 - RT \ln c_l = -9.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (14)$$

式13的第二步反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{b})$ 对应负的水的自溶剂化自由能 $-\Delta G_s^b(\text{H}_2\text{O})$ , 也使用高斯软件<sup>[14]</sup>中的SMD模型<sup>[16]</sup>进行计算, 即

$$\Delta G_s^b(\text{H}_2\text{O}) = G_f^*(\text{H}_2\text{O}) - G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) \quad (15)$$

其中 $G_f^*(\text{H}_2\text{O})$ 对应SMD模型所计算的水分子在水中最优化结构的绝对吉布斯自由能。应该指出的是, 式15所计算的是水的自溶剂化自由能, 其溶液相为想象的 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶质为水的水溶液。利用式14可以将其修正到液态水实际浓度。

式13的第三步反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{b}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 对应从气相Ben-Naim态<sup>[20]</sup>转换到气相标准态, 自由能为 $-\Delta G_f^{\circ \rightarrow *}$ 。同样, 根据SMD模型<sup>[16]</sup>的定义, 式15计算的溶剂化自由能对应气相( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )  $\rightarrow$  溶液( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )的转换。

最后, 图3下方反应为



其中(l)表示液态水。注意到 $H^+(aq)$ ，即 $H^+$ 在其水溶液中，一定是被溶剂化的，所以式16并不会造成 $H^+(aq)$ 溶剂化结构的改变，所以式16对应的自由能为

$$\Delta G_d^*(H_9O_4^+) = 0 \quad (17)$$

综上，通过图3所示的热力学循环，质子的溶剂化自由能为

$$\Delta G_s^*(H^+) = \Delta G_f^o(H_9O_4^+) + \Delta G_f^b(H_9O_4^+) + \Delta G_d^*(H_9O_4^+) + 4\Delta G_f^{l \rightarrow *}(H_2O) - 4\Delta G_s^b(H_2O) - 3\Delta G_f^{o \rightarrow *}(H_2O) \quad (18)$$

上式的具体推导可以参考附录习题1。

注意到质子在水中具有多种可能的溶剂化构象， $H^+(H_2O)_n$  ( $n \geq 0$ )，并且不同的构象对应不同的溶剂化自由能。本文以质子在水中的单一Eigen构象(对应 $n=4$ )为例计算其溶剂化自由能是不完备的。尽管如此，本文中对于量子化学从头计算、热力学循环及溶剂化自由能的计算仍具有教学意义。针对实际体系中的质子溶剂化可能存在非常多种构象，而本文中所应用的量子化学静态计算的方案难以完全考虑，可以使用量子化学从头算的分子动力学模拟(*Ab Initio* Molecular Dynamics Simulation, AIMD)模拟来获得更加准确的质子溶剂化自由能<sup>[15]</sup>。

## 2 实验步骤

根据上节的讨论，SHE的绝对电极电势 $E^\circ(\text{SHE})$ 可通过如式1所示的电极半反应的吉布斯自由能 $\Delta G_f^*(H_2)$ ，通过式2计算得到。根据图1所示的热力学循环， $\Delta G_f^*(H_2)$ 可以通过式6计算。因此，需要得到如式3所示的质子在其水溶液中的溶剂化自由能 $\Delta G_s^*(H^+)$ 及气相半反应式4所示的吉布斯自由能 $\Delta G_f^o(H_2)$ 。其中， $\Delta G_f^o(H_2)$ 可以通过式5计算， $\Delta G_s^*(H^+)$ 可以根据图3所示的热力学循环，通过式18计算。

在本文中，多原子分子及离子的吉布斯自由能计算是使用量子化学从头算高斯软件<sup>[14]</sup>得以实现。电子及质子的气相吉布斯自由能通过热力学公式直接计算。具体实验步骤如下。

### 2.1 电子及质子的气相标准态下的绝对吉布斯自由能

根据附录A1，通过热力学推导，计算出电子及质子气相标准态下的绝对吉布斯自由能 $G_f^o(e^-)$ 和 $G_f^o(H^+)$ 。相关原理和计算见附录1和2，结果如表1所示。

表1  $G_f^o(e^-)$ 和 $G_f^o(H^+)$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$G_f^o(e^-)$ <sup>a</sup>	$G_f^o(H^+)$ <sup>b</sup>
1.69	-26.25

<sup>a</sup>式A8; <sup>b</sup>式A10

### 2.2 $H_2$ 、 $H_2O$ 和Eigen的气相标准态下的绝对吉布斯自由能

构建气相分子及离子的模型的高斯内坐标输入文件，包括 $H_2$ ， $H_2O$ 和Eigen ( $H_9O_4^+$ )。采用M05-2X密度泛函方法及6-311+G(d,p)基组，使用opt关键字对上述分子和离子进行结构优化，计算出最稳定构象，并使用freq关键字进行振动频率计算，检查没有虚频。在此基础上，从高斯计算的输出文件提取出 $G_f^o(H_2)$ 、 $G_f^o(H_2O)$ 和 $G_f^o(H_9O_4^+)$ 。高斯计算的输入文件及相关输出数据见附录3，结果如表2所示。

表2  $G_f^o(H_2)$ 、 $G_f^o(H_2O)$ 和 $G_f^o(H_9O_4^+)$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$G_f^o(H_2)$ <sup>a</sup>	$G_f^o(H_2O)$ <sup>b</sup>	$G_f^o(H_9O_4^+)$ <sup>c</sup>
-3,072.29	-200,686.59	-803,665.09

<sup>a</sup>式A11; <sup>b</sup>式A12; <sup>c</sup>式A13

### 2.3 气相反应吉布斯自由能

根据表1和表2, 可以计算出第2节中相关气相反应吉布斯自由能, 结果如表3所示。

表3  $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2)$ 和 $\Delta G_f^\circ(\text{H}_9\text{O}_4^+)$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2)$ <sup>a</sup>	$\Delta G_f^\circ(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ <sup>b</sup>
-1,511.59	-889.47

<sup>a</sup>式5; <sup>b</sup>式8

### 2.4 H<sub>2</sub>O和Eigen的溶剂化自由能

应用高斯软件<sup>[14]</sup>, 使用关键字scrf=(SMD, solvent=water), 调用SMD模型<sup>[16]</sup>进行结构优化和频率计算, 获得其在溶液标准态下的绝对吉布斯自由能 $G_f^*(\text{H}_2\text{O})$ 和 $G_f^*(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ 。在此基础上, 计算出水和Eigen的溶剂化自由能 $\Delta G_s^b(\text{H}_2\text{O})$ 和 $\Delta G_s^b(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ , 结果如表4所示。

表4  $\Delta G_s^b(\text{H}_2\text{O})$ 和 $\Delta G_s^b(\text{H}_9\text{O}_4^+)$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$G_f^*(\text{H}_2\text{O})$ <sup>a</sup>	$\Delta G_s^b(\text{H}_2\text{O})$ <sup>b</sup>	$G_f^*(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ <sup>c</sup>	$\Delta G_s^b(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ <sup>d</sup>
-200,725.06	-38.47	-803944.67	-279.58

<sup>a</sup>式A14; <sup>b</sup>式A15; <sup>c</sup>式A16; <sup>d</sup>式A17

需要指出的是, 上面计算的 $\Delta G_s^b(\text{H}_2\text{O})$ 和 $\Delta G_s^b(\text{H}_9\text{O}_4^+)$ 对应从气相Ben-Naim态<sup>[20]</sup> (298.15 K, 1 mol·L<sup>-1</sup>)到溶液标准态(298.15 K, 1 mol·L<sup>-1</sup>)的溶剂化自由能。对于图3所示的热力学循环中气相标准态, 还需要加入式10中的 $\Delta G_f^{\circ\rightarrow*} = 7.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的修正。

### 2.5 质子的溶剂化自由能 $\Delta G_s^*(\text{H}^+)$

通过上面的计算, 可以根据式18获得质子的溶剂化自由能

$$\Delta G_s^*(\text{H}^+) = \Delta G_f^\circ(\text{H}_9\text{O}_4^+) + \Delta G_s^b(\text{H}_9\text{O}_4^+) + \Delta G_d^*(\text{H}_9\text{O}_4^+) + 4\Delta G_f^{\circ\rightarrow*} - 4\Delta G_s^b(\text{H}_2\text{O}) - 3\Delta G_f^{\circ\rightarrow*} = -1078.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (19)$$

其中 $\Delta G_f^\circ(\text{H}_9\text{O}_4^+) = -889.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 来自表3、 $\Delta G_s^b(\text{H}_9\text{O}_4^+) = -279.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 来自表4、 $\Delta G_d^*(\text{H}_9\text{O}_4^+) = 0$ 来自式17、 $\Delta G_f^{\circ\rightarrow*} = -9.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 来自式14、 $\Delta G_s^b(\text{H}_2\text{O}) = -38.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 来自表4、 $\Delta G_f^{\circ\rightarrow*} = 7.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 来自式10。

### 2.6 SHE绝对电极电势 $E^\circ(\text{SHE})$

基于上面的计算结果, 可以根据式6得到SHE电极半反应的自由能为

$$\Delta G_f^*(\text{H}_2) = -\Delta G_s^*(\text{H}^+) + \Delta G_f^\circ(\text{H}_2) = -432.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (20)$$

其中 $\Delta G_s^*(\text{H}^+) = -1078.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 来自式19、 $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) = -1511.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 来自表3。从而根据式2计算出SHE的绝对电极电势为 $E^\circ(\text{SHE}) = 4.49 \text{ V}$ 。根据第1.1节中的讨论, 上面计算 $E^\circ(\text{SHE})$ 为理论绝对电势, 应该加上水的表面电势(0.17 V)<sup>[15]</sup>才可以与IUPAC建议的 $E_{\text{SHE}}(\text{ref}) = 4.44 \text{ V}$ <sup>[11]</sup>相比较。因此, 本文计算的SHE的绝对电势的相对误差为 $\frac{4.49 + 0.17 - 4.44}{4.44} \times 100\% = 5\%$ 。可见, 本文使用量子化学从头算方法及热力学循环对SHE绝对电势的计算是相对合理的。

## 3 结语

应该指出的是, 本文所介绍的计算方案与实验测试是有区别的。因为实验上可测的是水溶液的质子功函数, 或者电极的电子功函数及电极/溶液接触电势差, 所以电子的参考点位于紧贴电极或者溶液界面的外部, 从而测试中包含了质子克服水的表面电势所需做的功<sup>[15]</sup>。本文的遗憾之处在于,

表面电势无法使用文中所用的基于量子化学从头算的静态计算方案获得。针对此,可以应用AIMD模拟来计算水的表面电势。推荐对计算化学,尤其是对计算电化学感兴趣的同学进一步研读Cheng和Sprik发表的论文综述<sup>[15]</sup>。

本文通过设计计算化学实验,采用量子化学从头算方法计算了SHE的绝对电势。具体实验方案为使用CCM方法计算出质子的溶剂化自由能,再通过热力学循环,计算出的SHE电极半反应的标准吉布斯自由能,根据能斯特方程计算得到SHE的绝对电势值。通过本实验的训练,可望加深学生对电极电势、氧化还原反应、能斯特方程、热力学循环、吉布斯自由能及量子化学从头算的理解。同事,本实验也可引导学生设计合理的计算化学实验,从而自主进行半电池绝对电势的计算,包括广泛应用于锂离子电池、钠离子电池中的有机溶剂电解液。

**补充材料:** 可通过链接<https://www.dxxh.pku.edu.cn>免费下载。

### 参 考 文 献

- [1] Lewis, A.; Bumpus, J. A.; Truhlar, D. G.; Cramer, C. J. *J. Chem. Educ.* **2004**, *81* (4), 596.
- [2] Matsui, T.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.; Shigeta, Y.; Sakaki, S. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (1), 21.
- [3] Reiss, H.; Heller, A. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (20), 4207.
- [4] Donald, W. A.; Leib, R. D.; O'Brien, J. T.; Bush, M. F.; Williams, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (11), 3371.
- [5] Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (2), 408.
- [6] Isse, A. A.; Gennaro, A. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (23), 7894.
- [7] Donald, W. A.; Leib, R. D.; Jeremy, T.; O'Brien, J. T.; Williams, E. R. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (24), 5926.
- [8] Fawcett, W. R. *Langmuir* **2008**, *24* (17), 9868.
- [9] Tripkovic, V.; Björketun, M. E.; Skúlason, E.; Rossmeisl, J. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 115452.
- [10] Gomer, R.; Tryson, G. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66* (10), 4413.
- [11] Trasatti, S. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58* (7), 955.
- [12] Bartmess, J. E. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (25), 6420.
- [13] Trasatti, S. *Electrochim. Acta* **1990**, *35* (1), 269.
- [14] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 16*, Revision C.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
- [15] Cheng, J.; Sprik, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (32), 11245.
- [16] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (18), 6378.
- [17] Pliego, J. R.; Riveros, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (30), 7241.
- [18] Eigen, D. R. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3* (1), 1.
- [19] Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2* (2), 364.
- [20] Ben-Naim, A. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82* (7), 792.
- [21] Foresman, J. B.; Frisch, A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 3rd ed.; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2015; pp. 207–210.