

计算化学视角下的经典热力学教学内容改革

叶同奇*, 王艳青, 王琪, 从怀萍, 孔祥华, 叶跃雯

合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230029

摘要: 随着计算机软硬件技术的提高, 计算化学已越来越成为化学与材料等相关科研领域重要的研究手段, 物理化学作为一门重要的化学基础理论课, 与计算化学有着天然的联系。内能、焓和吉布斯函数等能量类函数既是经典热力学和统计热力学的主要研究内容, 也是贯穿计算化学的一个主线。因此, 在经典热力学能量函数的教学过程中, 以量子统计热力学为基础, 同时介绍它们在计算化学中的意义和计算方法, 可以帮助学生更好地理解 and 把握这些能量函数的本质和应用, 并为本科阶段计算化学的学习打下基础。

关键词: 计算化学; 经典热力学; 教学改革; 密度泛函理论

中图分类号: G64; O6

Reform of Classical Thermodynamics Curriculum from the Perspective of Computational Chemistry

Tongqi Ye*, Yanqing Wang, Qi Wang, Huaiping Cong, Xianghua Kong, Yuewen Ye

School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230029, China.

Abstract: With advancements in computer hardware and software, computational chemistry has become an increasingly important research tool in fields such as chemistry and materials science. As a core subject in chemistry, physical chemistry is inherently connected to computational chemistry. Energy functions, including internal energy, enthalpy, and Gibbs free energy, are central topics in both classical and statistical thermodynamics, and they also play a key role in computational chemistry. Therefore, integrating quantum statistical thermodynamics into the teaching of classical thermodynamic energy functions, while highlighting their significance and computational methods in computational chemistry, can enhance students' understanding of these functions' essence and applications. This approach lays a strong foundation for students' future studies in computational chemistry during their undergraduate years.

Key Words: Computational chemistry; Classical thermodynamics; Teaching reform; Density functional theory

1 前言

1998和2013年的诺贝尔化学奖分别颁给了Walter Kohn、John A. Pople和Martin Karplus、Michael Levitt、Arieh Warshel, 以表彰他们对计算化学做出的巨大贡献。特别值得一提的是Pople不仅有理论上的贡献, 他设计的Gaussian计算程序还极大推动了量子化学计算在化学研究领域的普及。也正是在这些年, CPU (Central Processing Unit)性能的提升和GPU (Graphic Processing Unit)技术的发展, 为量子化学计算和超多分子体系的分子动力学模拟提供了坚实的硬件基础, 使得计算化学在材料设计

收稿: 2024-09-29; 录用: 2024-12-05; 网络发表: 2025-02-28

*通讯作者, Email: yetq@hfut.edu.cn

基金资助: 创新创业教育精品课程(KCCX2207); 新建专业质量提升项目(2022xjzts032); 工科专业化学教学创新团队(2023extd005)

合成、催化剂研发和生物医药技术等诸多研究领域表现出了越来越广泛的应用潜力。在先进仪器可以表征到原子尺度、实验化学越来越深入到分子层面的现状下，化学相关学科的研究范式与二三十年前相比已经有了很大的改变，通过与计算化学相结合，从微观层面和分子机制去理解化学反应和化学现象可以更加有助于发现真正的反应机理和现象背后的本质原因。因此，一个显而易见的现象是我们在阅读科学论文的时候能越来越多地看到计算化学手段的运用。我们在催化、材料和食品化学研究领域分别选取一本代表性期刊(2012年后的*Journal of Materials Chemistry*由*Journal of Materials Chemistry A*代替)，统计涉及计算化学中最广泛应用的密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算方法的论文占全年发文总数的比例(图1)。由图1可见，在以传统催化研究为代表的化学领域，DFT理论的应用正快速增长，截至2023年，涉及DFT理论的论文占比已经接近20%。材料类研究中的应用虽然不及催化领域，但自2016年后也呈现明显的上升趋势。此外，由于自身的学科特点，食品化学研究中DFT理论的应用相对较少，但从2020年开始也在逐渐地增多。

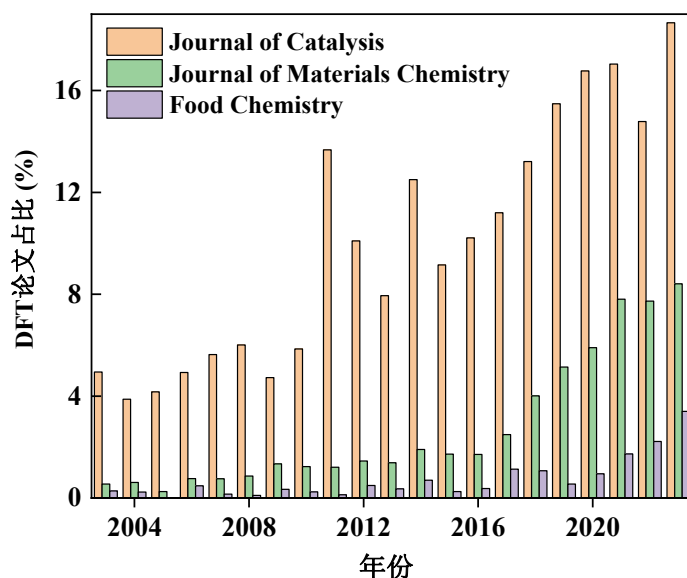


图1 涉及DFT理论的论文在该期刊全年发文总数中的占比

然而，目前在大多数化学和材料等相关专业的课程体系并不存在专门的计算化学教学环节，而实验研究课题组普遍缺乏计算化学的基础，因而虽然想要利用计算化学手段，但往往感觉无从下手，或者错误百出。如论文审稿时经常发现有的作者在计算吉布斯函数时生搬硬套经典文献中的公式 $G = E_{\text{ele}} + \text{ZPE} - TS$ ^[1]，殊不知这个公式的运用是有条件的，这里其实忽略了 $U(T)$ 和 $U(0)$ 之间的差别，错误地运用这个公式说明作者没有准确理解公式中每一项的真正含义，这里的 $E_{\text{ele}} + \text{ZPE}$ 仅相当于0 K下系统的基态能量 $U(0)$ 。事实上包括吉布斯函数在内的“能量”函数主要都是在物理化学课程中学习的，但目前的物理化学教学内容中却看不到计算化学的影子。由此可见，当前物理化学的理论教学内容与科研的实际应用是有所脱节的，反而在物理化学实验教学中，部分高校已经开始有意识地引入计算化学相关内容了^[2,3]。

2 经典热力学的教学内容改革

针对经典热力学的教学内容改革是近年来物理化学教学改革的一个重要议题。2024年7月在沈阳召开的全国物理化学教学研讨会上，南开大学朱志昂教授建议在热力学的教学中，至少安排两个学时介绍基本的统计热力学知识，从而适应化学研究越来越深入到分子层面和微观机制的发展现状。

浙江大学彭笑刚教授在他的《物理化学讲义》中^[4], 将基本的量子理论放在最前面, 然后通过统计热力学从微观过渡到宏观的经典热力学, 从而削弱了物理化学中过重的物理背景, 回归其化学本质。国外也有一些物理化学教材采用类似的编排, 如Stephen Berry等编著的*Physical Chemistry*, 先介绍量子力学和固体物理^[5], 在引出熵概念的时候, 先介绍统计热力学意义上的熵, 再讲解经典热力学理论的熵, 既让读者了解了熵的本质, 又尊重了经典热力学理论的逻辑体系。这些教材为热力学的教学内容改革提供了很好的示范, 但笔者认为, 在计算化学越来越普及的当前形势下, 热力学的教学还可以和计算化学的基础知识进行适当的结合。

2.1 “能量”的概念

计算化学与经典热力学之间一个主要的纽带就是“内能”(或“热力学能”), 而能量也是贯穿整个物理化学的基石性概念。经典热力学主要研究宏观变化过程中热和功的转化和转移, 但这对于研究化学现象的本质并没有太多实质性帮助。特别是单纯 pVT 变化过程中热和功的计算, 并没有作为物理化学的基础内容的必要, 因为在一般理工科专业的前置课程大学物理中已经包含了这部分内容, 而对于化工类专业来说, 他们的后续课程化工热力学中也以解决这类问题为主要目标。因此, 在不对教学计划和时长作较大变动的情况下, 可以采用彭笑刚教授《物理化学讲义》的教学内容安排, 在经典热力学的基础上结合统计热力学介绍能量相关概念, 书中虽然还保留了单纯 pVT 变化过程热和功的计算等其他内容, 但作者建议作为选学内容。在William M. Davis和Clifford E. Dykstra合著的*Physical Chemistry*中则干脆剔除了这部分内容^[6]。考虑到与计算化学相结合, 需要从内能开始对“能量”的每一个具体组成部分进行剖析。

内能是所有“能量”函数中最基本的概念, 也是唯一一个具有明确物理意义的能量类状态函数。天津大学物理化学教研室《物理化学》第六版中对内能的定义为“系统内部所有粒子全部能量的总和”^[7], 并进一步补充, “包括系统内分子的平动、转动、分子内部各原子间的振动、电子的运动、核的运动的能量, 以及分子之间相互作用的势能等”, 但具体内容要到下册的统计热力学这一章才作更详细的解释, 使得学生在没有学习统计热力学的情况下对内能仅有一个模糊概念, 而不能理解其化学意义。

任何一个化学反应或化学现象的发生都会伴随着能量的传递或转化, 而这一转化与内能的各项有着非常密切的联系, 表1列出了内能中各能量分项(化学中一般不考虑核能, 因此未列出核能)的基本能隙和对应的频谱。从表中可以明显看出, 这些能量分项与化学研究中的各种物理和化学变化息息相关, 因此在计算化学中, 我们会关注每一个能量分项, 这些能量分项也是需要分别计算的。从基本能隙的大小可以让我们理解这一类能量数量级的相对大小以及它所对应的频谱, 同时也可以更好地理解计算化学任务中为什么要计算这一能量项。如在研究红外和拉曼光谱时, 只要考察振动和转动运动就可以了; 在研究势能面和反应路径时, 一般只需要考察DFT理论计算得到的电子能量(有时候也需要考察自由能校正的影响), 涉及过渡态时要通过频率计算考虑振动能, 但转动能和平动能一般忽略不计, 因为它们的能级相对于前两者来说太小了。由此可见, 了解内能的具体组成是运用计算化学解决问题和看懂相关文献的基础。

表1 内能中各能量分项的特点及应用

能量	基本能隙	对应频谱	应用场合
平动能	$\sim 10^{-19} kT$	-	热力学性质、传热、传质
转动能	$\sim 10^{-2} kT$	微波、远红外、红外、拉曼	光谱、热力学性质、分子间相互作用
振动能	$\sim 10 kT$	红外、拉曼	光谱、热力学性质、反应速率、过渡态
电子能量	$\sim 100 kT$	可见, 紫外, 远紫外, X射线	势能面、过渡态、反应路径、激发态

在了解了内能的具体组成部分后，才能准确地理解其他具有能量单位的状态函数如焓、亥姆霍兹函数和吉布斯函数。由于这些“能量”函数是为了方便计算而人为制造出来的组合函数，因此讲解过程一般也是从其定义式出发，如从恒压热引出焓的概念，从自发过程的热力学第一和第二定律引出亥姆霍兹函数和吉布斯函数。考虑到计算化学的需求，在介绍其他热力学函数时，一定要结合其与内能的关系，因此需要讲解的内容至少包括以下两点：

(1) 焓和吉布斯函数等只是状态函数的组合，本身没有明确的物理意义。这一点与内能是有所区别的，内能有着明确的物理意义，焓的定义式虽然表明它没有明确的物理意义，但可以找到它的物理表象，即恒压热，而吉布斯函数却没有明确的物理表象，定义这个函数的出发点仅仅是方便计算。它甚至都不是“能量”，因为不具备能量守恒的特性。

(2) 一般的量子化学计算软件直接计算出来的都是电子能量，要得到我们常用的热力学函数，还需要计算零点振动能ZPE并在指定温度和压力下计算配分函数以进行热力学量校正。由此可见，以“能量”为纽带的经典热力学、统计热力学和量子化学本身就是有机的统一体(图2)。在进行经典热力学教学时，适当介绍统计热力学和量子化学计算的基础知识，是有助于学生从化学本质去理解“能量”概念的。

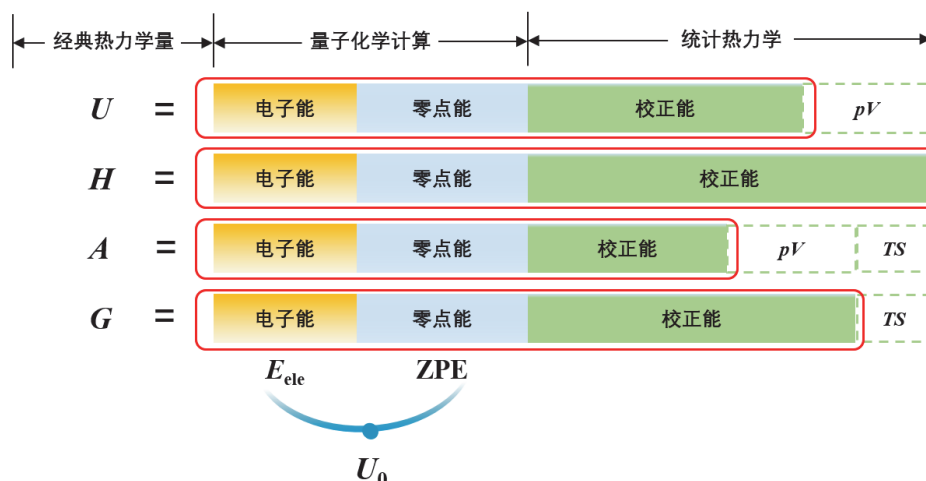


图2 热力学函数的计算及它们的相互关系

2.2 “能量”的计算

如前所述，“能量”是贯穿经典热力学的主线，同时，“能量”的计算又是计算化学的一个主要任务。在经典热力学中引入统计热力学和量子化学计算的基础知识，既可以有助于对热力学基本概念的理解，又可以为计算化学打下基础。由于计算化学涉及的范围太广，物理化学中不可能面面俱到，因此从最基本的能量的角度来说，对计算化学的介绍可以以计算方法和计算公式为主线(表2)，介绍它们之间的区别和联系。

计算化学中“能量”的计算原则是用基态能加上校正能，其中基态能包括电子能量 E_{ele} 和零点振动能ZPE。电子能量通常又叫做“单点能”，包括电子的动能、电子与原子核间的势能、电子之间的相互作用能以及原子核之间的相互作用能。零点振动能则是通过量子化学计算程序得到各振动模式的频率再运用相应的公式计算得到。电子能量和零点振动能直接与分子结构相关，都是由量子化学软件计算得到，它们的加和为分子处于0 K的基态时的能量 U_0 (此时内能、焓和吉布斯函数在数值上相等)。校正能是温度与压力的影响所带来的修正项，由统计热力学通过配分函数计算得到。我们将统计热力学和量子化学计算公式分别列于表2。但为了便于比较，在通常使用的统计热力学计算公式中加上了一个 U_0 项，表明这时采用的是以0 K作为公共能量标度。这时的 U_0 可以对应于量子化学计算

所得到的基态能量(统计热力学没有规定必须要这样做), 而配分函数计算项则对应于计算化学公式中从0 K到任意温度的校正能。

表2 热力学函数的定义与计算

函数	定义式	统计热力学计算(离域子系统)	计算化学计算
U	-	$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + U_0$	$U = E_{\text{ele}} + \text{ZPE} + \Delta U_{0-T}$
H	$H = U + pV$	$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} + U_0$	$H = E_{\text{ele}} + \text{ZPE} + \Delta H_{0-T}$
A	$A = U - TS$	$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + U_0$	$A = E_{\text{ele}} + \text{ZPE} + \Delta A_{0-T}$
G	$G = H - TS$	$G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} + U_0$	$G = E_{\text{ele}} + \text{ZPE} + \Delta G_{0-T}$

需要注意的是, 在量子化学计算中, 电子能量的零点是假设核与电子都没有动能, 且所有电子和原子核都被分离到无穷远距离时的能量。这样计算出来的电子能量即使在0 K时, 其绝对值也非常大, 且采用不同精度方法得到的数值也有很大的差异, 这个差异甚至主导了对热力学函数计算的误差, 因而这个数值本身并没有什么化学意义, 只有通过求差得到与所研究的问题相对应的量的时候才能体现出意义, 如反应的能垒、焓变等。以甲醛的热力学函数计算为例, 图3为Gaussian软件计算结果及相应的说明^[8], Gaussian分别计算了电子能量 E_{ele} 、零点振动能ZPE和各热力学函数在实际温度和压力条件下的校正量, 由它们相加可分别得到各热力学函数值。由显示的数值可以看出, 电子能量的绝对值远大于其他能量的计算值, 因此这个数值对一般的化学研究来说并没有什么意义, 只有当甲醛经历一个化学变化后, 对变化前后的 $U(T)$ 进行求差得到的 ΔU 才是一个有意义的数值。目前这些计算过程可以很方便地通过量子化学计算软件Gaussian来实现, 国产的Shermo也是专门针对这一需求而开发的程序包, 在较新版本的VASPKIT中则集成了Shermo程序包, 这些软件都为热力学函数的计算提供了很大的方便。

Gaussian 输出	说明
Zero-point correction= 0.026838 (Hartree/Particle)	ZPE
Thermal correction to Energy= 0.029705	$\text{ZPE} + \Delta U_{0-T}$
Thermal correction to Enthalpy= 0.030649	$\text{ZPE} + \Delta H_{0-T}$
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.005829	$\text{ZPE} + \Delta G_{0-T}$
Sum of electronic and zero-point Energies= -114.473634	$U(0) = E_{\text{ele}} + \text{ZPE}$
Sum of electronic and thermal Energies= -114.470767	$U(T) = E_{\text{ele}} + \text{ZPE} + \Delta U_{0-T}$
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -114.469823	$H(T) = E_{\text{ele}} + \text{ZPE} + \Delta H_{0-T}$
Sum of electronic and thermal Free Energies= -114.494643	$G(T) = E_{\text{ele}} + \text{ZPE} + \Delta G_{0-T}$

图3 Gaussian计算甲醛热力学函数的输出及相应说明

3 结语

事实上, 关于在物理化学中引入计算化学相关内容的讨论由来已久, Martini等^[9]在课程作业中要求学生用Gaussian软件计算苯甲醇的热能、热容等物理量对温度的依赖性, 并通过绘图直观地体会平动、转动和振动对热容的贡献度。Johnson等^[10]在将计算化学知识和相关软件引入物理化学的教学后, 对学生进行了问卷调查, 结果表明, 对于所采用的计算软件, 仅有16%的学生表示难以掌握, 而认为软件的运用对于理解理论知识没有帮助的仅有15%。我们在近两年的物理化学教学中, 给学生布置了计算对苯二甲酸的热力学参数或甲烷燃烧反应的焓变与吉布斯函数变的开放作业, 虽然没

有限定用什么软件进行计算,但每年都会有一些同学通过自学Gaussian和Orca等软件采用量子化学手段进行计算^[11]。因此,我们认为在经典热力学的教学内容中引入一些量子化学计算的基础知识是完全可行的,不仅有利于学生加深对化学反应过程“能量”的理解,增强物理化学的学习兴趣,也有利于在将来的科研工作中顺利地读懂相关文献,甚至于解决相关的计算化学问题。

参 考 文 献

- [1] Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886.
- [2] 刘宇昂, 刘晓红, 李姝, 叶世海, 李国然, 言天英. 大学化学, **2023**, *38* (9), 227.
- [3] 鲁聪颖, 仲非, 袁振宇, 李帅兵, 李佳瑶, 刘杰文, 胡贤阳, 孙莉群, 李睿, 胡美娟. 大学化学, **2024**, *39* (3), 283.
- [4] 彭笑刚. 物理化学讲义. 北京: 高等教育出版社, 2012.
- [5] Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J. *Physical Chemistry*, 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, UK, 2000.
- [6] Davis, W. M.; Dykstra, C. E. *Physical Chemistry*, 2nd ed.; CRC Press: New York, NY, USA, 2011.
- [7] 天津大学物理化学教研室. 物理化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [8] Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.; *et al.* *Gaussian 09*, revision b.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2010.
- [9] Martini, S. R.; Hartzell, C. J. *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 1201.
- [10] Johnson, L. E.; Engel, T. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 569.
- [11] 叶同奇, 王琪, 叶跃雯, 王艳青, 周红洋, 孔祥华. 大学化学, **2024**, *39* (3), 167