

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОФАЗНЫХ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Вигасина М.Ф., Орлов Р.Ю.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет
spectra@geol.msu.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-05-64132)

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-2

В работе представлены результаты ab-initio расчета: равновесной геометрии, колебательных частот, термодинамических характеристик необычной в земных условиях молекулы Si_2O_2 - продукта импактного процесса (частное сообщение О.И. Яковлева, ГЕОХИ); полной энергии кристаллического кремния; термодинамических характеристик водных частиц HF , HCl , Cl^- , F^- ; константы диссоциации HCl .

Расчеты выполнены на базе пакета программ GAMESS [1, 2] в рамках метода Хартри-Фока для систем с замкнутыми электронными оболочками в базисе $\text{DH}+\text{G}^{**}$ и уточнением полученных результатов по теории возмущений Меллера-Плессета 2-го порядка (кроме расчета полной энергии кристалла кремния).

Для молекул Si_2O_2 и SiO , рассчитывались значения полной энергии молекул с учетом величины свободной энергии Гиббса: $E_T^G = E_{\text{обp}} + G_T$ для двух значений температуры - $T=298\text{K}$ и 2000K . Эти величины позволили найти значения свободной энергии Гиббса $\Delta_f G_T^0$ реакции образования Si_2O_2 в газовой фазе $2\text{SiO} = \text{Si}_2\text{O}_2$, а также значение свободной энергии формирования $\Delta_f G_{298}^0$ частицы Si_2O_2 в стандартных условиях. Получены значения (в ккал/моль):

$$\begin{aligned} \text{для SiO} \quad E_{298}^G &= -228473.5, & E_{298}^G &= -228576.5 \\ &\text{для Si}_2\text{O}_2 \quad E_{298}^G &= -456946.2, & E_{2000}^G &= -457124.8 \\ \text{Отсюда: } \Delta_f G_{298}^0 &= +0.8 \text{ ккал/моль}, & \Delta_f G_{2000}^0 &= +28.2 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

Используя значение свободной энергией Гиббса формирования молекулы SiO , равное -30.45 ± 2.01 ккал/моль при комнатной температуре [3], можно рассчитать свободную энергию Гиббса формирования молекулы Si_2O_2 :

$$\Delta_f G_{298}^0(\text{Si}_2\text{O}_2) = -60.9 \pm 4 + 0.8 = -60.1 \pm 4 \text{ ккал/моль}$$

Использование $\Delta_f G_{298}^0(\text{SiO})$ и результатов расчета полной энергии E_{298}^G молекулы O_2 позволило вычислить полную энергию кристаллического кремния $E_{298}^G(\text{Si}_{\text{кр}})$, которая, в свою очередь, может использоваться при расчетах других реакций с участием кристаллического кремния в качестве простого вещества. Расчет проводился при $T=298\text{K}$ в соответствии с реакцией: $\text{Si}_{\text{кр}} + (1/2) \cdot \text{O}_2 = \text{SiO}$, для которой $\Delta_f G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0(\text{SiO})$ и, следовательно,

$$E_{298}^G(\text{Si}_{\text{кр}}) = E_{298}^G(\text{SiO}) - (1/2) \cdot E_{298}^G(\text{O}_2) - \Delta_f G_{298}^0(\text{SiO}) = -181310.8 \text{ ккал/моль}$$

Для расчета термодинамических характеристик водных частиц и реакций была использована предложенная авторами [4] комбинация двух методов. На первом этапе методом EFP - эффективных потенциалов фрагментов [5] строился кластер из 20 модельных молекул воды ("жестких" фрагментов среды) с молекулой исследуемого вещества в центре кластера. Молекулы кластера имитировали воздействие полярного растворителя в ближнем окружении на центральную частицу. Метод EFP учитывает не только эффекты электростатического взаимодействия, но и поляризационные и обменные эффекты в системах с ван-дер-ваальсовыми и водородными связями и применим также к нейтральным частицам, не имеющим дипольного момента. На следующем этапе электростатическое взаимодействие центральной частицы кластера и полярного растворителя за пределами кластера учитывалось с помощью модели "самосогласованного реакционного поля" (SCRF) [6], в рамках которой растворитель рассматривается как бесструктурная среда. Радиус сферической полости в континуальной среде, в которую помещалась частица, определялся в соответствии с размерами кластера, полученного в модели EFP. По этой схеме были рассчитаны значения свободной энергии гидратации молекул HF и HCl , ионов Cl^- и F^- , энтропии гидротированных частиц и свободные энергии Гиббса реакций диссоциации в воде молекул HF и HCl (табл.1).

Таблица 1

 ΔG - в ккал/моль, S - в кал/моль·К.

Центр. част.	расчет $\Delta_h G_{298}^0$	литер. $\Delta_h G_{298}^0$	расчет $S_{298, \text{вод.}}^0$	литер. $S_{298, \text{вод.}}^0$	расчет $\Delta_{\text{dis}} G_{298}^0$	литер. $\Delta_{\text{dis}} G_{298}^0$
HF	-1.0	-7.84 ^[11]	15.7	21.93 ^[7]	4.7	4.33 ^[11]
F ⁻	-94.6	-102.49 ^[9]	-4.7	-3.31 ^[11]		
HCl	1.6	-1.80 ^[12]	22.7		-0.7	-0.7 ÷ -10 ^[10]
Cl ⁻	-63.1	-72.71 ^[9]	7.5	13.52 ^[11]		

Свободная энергия Гиббса гидратации частиц рассчитывалась следующим образом:

$$\Delta_h G_{298}^0 (\text{част.}) = E_{298}^G (\text{част.} + 20\text{H}_2\text{O}) - E_{298}^G (20\text{H}_2\text{O}) - E_{298}^G (\text{част. газ.}).$$

Значение энтропии гидратированных частиц в общепринятой термодинамической системе отсчета дается выражением:

$S_{298}^0 (\text{част.}^z \text{ вод.}) = S_{298}^0 (\text{част.}^z + 20\text{H}_2\text{O}) - S_{298}^0 (20\text{H}_2\text{O}) - (-z)S_{298}^0 (\text{H}_{\text{вод.}}^+)$, где $S_{298}^0 (\text{H}_{\text{вод.}}^+) = -92.8$ ккал/моль·К [7]. Следует отметить соответствие эксперименту не только абсолютных значений, но и знаков энтропии, что было невозможно при использовании только модели SCRF.

Свободные энергии Гиббса реакций диссоциации $\text{HX} = \text{H}^+ + \text{X}^-$, где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ рассчитывались по схеме: $\Delta_{\text{dis}} G_{298}^0 = E_{298}^G (\text{X}^- + 20\text{H}_2\text{O}) + E_{298}^G [\text{H}_{\text{aq}}^+] - E_{298}^G (\text{HX} + 20\text{H}_2\text{O})$. Полная энергия сольватированного протона $E_{298}^G (\text{H}_{\text{вод.}}^+) = E_{298}^G (\text{H}_{\text{газ.}}^+) + \Delta_h G_{298}^0 (\text{H}^+)$. Здесь $E_{298}^G (\text{H}_{\text{газ.}}^+)$ - полная энергия протона в газе, которая определялась в соответствии с соотношением: $E_{298}^G (\text{H}_{\text{газ.}}^+) = E_{\text{обр}} (\text{H}_{\text{газ.}}^+) + G_{298}^0 (\text{H}_{\text{газ.}}^+) = G_{298}^0 (\text{H}_{\text{газ.}}^+)$, поскольку энергия образования протона в газовой фазе $E_{\text{обр}} (\text{H}_{\text{газ.}}^+) = 0$. Свободная энергия Гиббса протона в газовой фазе $G_{298}^0 (\text{H}_{\text{газ.}}^+)$ найдена из соотношения:

$$G_{298}^0 (\text{H}_{\text{газ.}}^+) = H_{298}^0 (\text{H}_{\text{газ.}}^+) - T \cdot S_{298}^0 (\text{H}_{\text{газ.}}^+),$$

где $H_{298}^0 (\text{H}_{\text{газ.}}^+) = 1.48$ ккал/моль и $S_{298}^0 (\text{H}_{\text{газ.}}^+) = 26.01$ кал/(моль·К) [8]. Отсюда: $E_{298}^G (\text{H}_{\text{газ.}}^+) = -6.27$ ккал/моль. Свободная энергия Гиббса гидратации протона $\Delta_h G_{298}^0 (\text{H}^+) = -263.98$ (ккал/моль) [9]. Таким образом: полная энергия протона в воде $E_{298}^G (\text{H}_{\text{вод.}}^+) = -270.25$ (ккал/моль).

Приведенное в табл. значение свободной энергии Гиббса реакции диссоциации HF обнаружило хорошее согласие с экспериментальной величиной, что послужило основанием для проведения в том же базисе расчета величины $\Delta_{\text{dis}} G_{298}^0$ для HCl, для которой полученные экспериментально значения константы диссоциации имеют согласно [10] разброс на 7 порядков.

Литература

1. Schmidt M.W., et al. GAMESS version from Iowa State University // J. Comp. Chem. 1993 V.14. P.1347-1363.
2. Granovsky Alex A. URL: <http://www.classic.chem.msu.su/gran/gameess/index.html>
3. Robie R.A., et all. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15K and 1 Bar Pressure and at Higher Temperatures (up to 1800K). Washington. 1995. P.461.
4. Вигасина М.Ф., Орлов Р.Ю. О возможности квантово-химического расчета термодинамических потенциалов реакции гидратации // Геохимия (в печати).
5. Day P.N., et all. An effective fragment method for modeling solvent effects in quantum mechanical calculations // J. Chem. Phys. 1996. V.105. N5. P.1968-1986.
6. Tomasi J., Persico M. Molecular interactions in solution // An Overview of methods based on continuous distributions of the solvent // Chem. Rev. 1994. V.94. P.2027-2094.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов // М.: Высш. школа. 1982. 320 с.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, отв. ред. Глушко В.П. М.: Наука. 1978. Т.1. Кн.2.
9. Tissander M.D., et all. The proton's absolute aqueous enthalpy and Gibbs free energy of solvation from clusterion solvation data // J. Ph. Ch. A. 1998. V.102. N40. P.7787-7794.
10. Pokrovskii Vit. A. Calculation of the standard partial molar thermodynamic properties and dissociation constant of aqueous HCl^o and HBr^o at temperatures to 1000°C and pressures to 5 kbr // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. V.63. N7/8. P.1107-1115.
11. Наумов Г.Б и др. Справочник термодинамических величин // М.: Атомиздат. 1971.
12. Marsh A.R.W., McElroy W.J. The dissociation constant and Henry's law constant of HCl in aqueous solution // Atmos. Environ. 1985. V.19. P.1075-1080.