

X13 大气中 HSO_3^- 异构体的“量子化学后”研究

0613.51

李鸿瑞 居泉* 居冠之*

(南京大学化学系, 南京 210093)

在量子化学计算的基础上,用统计热力学方法,计算了亚硫酸氢根离子的两种异构体 HOSO_2^- (C_s)和 HSO_3^- (C_{3v})的热力学性质及它们相互转化的平衡常数(相对稳定性随温度的变化)等。通过计算数据的回归分析,给出了摩尔焓、摩尔热容等随温度变化的表达式。

关键词:

热力学函数

稳定性

 HSO_3^- 异构体大气
亚硫酸氢根

由于亚硫酸氢根离子是在对流层中 SO_2 氧化为 H_2SO_4 的中间体^[1],被认为是大气化学中的一种重要物质,引起了大气化学与理论化学界的极大关注^[2-6]。它有两种稳定的同分异构体,一种为 HSO_3^- (C_{3v}),其 H 原子与 S 原子直接成键形成 C_{3v} 结构,另一种为 HOSO_2^- (C_s),其 H 原子与 -O 原子成键形成 C_s 结构。由于其 O 与 S 间的 σ 键可以自由旋转,故有无数多旋转异构体,文献[2,3]从中选出两种顺反异构体作为 C_s 的代表。文献[5]用 NMR 测得水溶液、20℃ 时, $[\text{C}_s]/[\text{C}_{3v}] = 5$,说明以 C_s 结构为主。新近^[7]又对其 C_{3v} 、 C_s 结构重新优化,给出其结构参数及振动频率等。但量子化学计算未考虑温度,难于回答一定温度下异构体的相对稳定性^[8]。为此,在量化计算的基础上,对该体系进行统计热力学处理,计算其热力学函数并加以分析,得到了 HOSO_2^- (C_s)和 HSO_3^- (C_{3v})共存、以 HOSO_2^- (C_s)为主、与实验相符的结构。

1 计算细节

将 HSO_3^- 或 HOSO_2^- 看成近独立子非定域体系。用统计热力学方法^[9],忽略电子和核配分函数的贡献,只考虑平动、振动和转动配分函数,计算其摩尔 H_m (焓)、 S_m (熵)、 G_m (吉布斯自由能)和 $C_{p,m}$ (恒压热容)等,得到异构化反应 HSO_3^- (C_{3v}) \rightarrow HOSO_2^- (C_s)的 ΔH_m 、 ΔS_m 、 ΔG_m 及其平衡常数 K_p 。又将 $C_{p,m}$ 和 S_m 的数值对温度 T 回归,给出其解析表达式。计算所用的结构参数及振动频率均来自文献[7]。对 HOSO_2^- ,取它的 C_s 对称—松弛结构。全部计算用自编程序在微机完成。

2 计算结果和讨论

由表 1、2 可知,在相同温度下两种异构体的平动熵 S_i 相等。 HOSO_2^- (C_s)的转动熵 S_r 大于

收稿日期:1997-09-01。 收修改稿日期:1997-01-08。

国家自然科学基金及国家教委博士点基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者:李鸿瑞,男,35岁,山东师范大学化学系,讲师,研究方向:热动力学。

** Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN 47405, USA

$\text{HSO}_3^- (C_{3v})$ 的相应值,这是由于两种异构体的几何结构的转动惯量不同引起的。由于两种异构体的化学键差异,其振动频率不同而致使 $\text{HOSO}_2^- (C_s)$ 的振动熵 S_v 大于 $\text{HSO}_3^- (C_{3v})$ 的相应值。低温下它们的 S_v 都很小,如 200 K 时 $\text{HSO}_3^- (C_{3v})$ 的 S_v 为 2.84 J/mol · K, $\text{HOSO}_2^- (C_s)$ 的 S_v 为 13.18 J/mol · K, 分别占其总熵的 1.1% 和 4.9%, 即低温时可忽略振动熵。但随温度增加的速度 S_v 远大于 S_t 及 S_r ; 在高温时振动熵的贡献就相当可观了,如 2500 K 的 S_v , 分别约占其总熵的 26% 和 29%。

表 1 $\text{HSO}_3^- (C_{3v})$ 的热力学性质Table 1 Thermodynamic Properties of $\text{HSO}_3^- (C_{3v})$ (J/mol · K)

T/K	S_t	S_v	S_r	S_m	$C_{p,m}$
200	155.26	2.84	86.96	245.00	42.18
500	174.31	22.79	98.33	295.43	70.83
1000	188.72	57.00	106.97	352.69	92.71
1500	197.14	82.76	112.03	391.93	100.19
2000	203.12	102.51	115.62	421.25	103.37
2500	207.76	118.37	118.40	444.51	104.98

表 2 $\text{HOSO}_2^- (C_s)$ 的热力学性质Table 2 Thermodynamic Properties of $\text{HOSO}_2^- (C_s)$ (J/mol · K)

T/K	S_t	S_v	S_r	S_m	$C_{p,m}$
200	155.25	13.18	97.22	265.66	56.30
500	174.31	46.09	108.65	329.05	81.94
1000	188.72	84.87	117.29	390.88	95.22
1500	197.14	111.08	122.35	430.58	100.35
2000	203.12	130.79	125.94	459.85	103.05
2500	207.76	146.55	128.72	483.03	104.61

两种异构体的摩尔热容 $C_{p,m}$, 亦随温度升高而增加。在计算温度范围内, $\text{HSO}_3^- (C_{3v})$ 的变化约三倍, $\text{HOSO}_2^- (C_s)$ 的变化约两倍, 这显然亦是结构参数、振动频率的差别造成的。它们在低温时差别较大, 高温时差别小些。两种异构体的平动、转动、振动自由度总数目是相同的, 但出现它们的热容随温度变化的不同及其低温时差别较大的现象, 这显然说明了由“能量按自由度均分原理”得出的热容表示式是不适用于这种结构稍复杂的分子。故如何给出既有理论基础又有物理意义的简明热容表示式, 是令人感兴趣的问题。

现选取满足热力学态函数性质(与途径无关, 闭合回路积分为零及可全微分)的函数形式:

$S_m(T, P) = \sum_n a_n T^n + b \ln P$, n 为零及整数, $P \neq 0$, 进行数值回归分析得到:

$$S_m(\text{HSO}_3^-) = 203.28 + 0.232T - 1.19 \times 10^{-4}T^2 + 3.378 \times 10^{-8}T^3 - 4.281 \times 10^{-12}T^4 \\ - 8.314 \ln(P/101325)$$

$$S_m(\text{HOSO}_2^-) = 210.77 + 0.3137T - 1.958T^2 + 6.907 \times 10^{-8}T^3 - 9.640 \times 10^{-12}T^4 \\ - 8.314 \ln(P/101325)$$

这里, S_m 单位为 J/mol · K, 相关系数为 0.9999, 压力 P 取为标准大气压, 即没对压力进行回归。

$$C_{p,m}(\text{HSO}_3^-) = 12.684 + 0.169T - 1.290 \times 10^{-4}T^2 + 4.57 \times 10^{-8}T^3 - 6.157 \times 10^{-12}T^4$$

$$C_{p,m}(\text{HOSO}_2^-) = 31.522 + 0.155T - 1.403 \times 10^{-4}T^2 + 5.749 \times 10^{-8}T^3 - 8.674 \times 10^{-12}T^4$$

其单位为 J/mol · K, 相关系数为 0.9999。注意这些表示式中的系数是没明确物理意义的, 只是为使回归式的误差最小确定的。至于其系数的物理意义, 仍是有待探讨的重要问题。

表3数据表明该异构化在计算温度范围内的焓变 ΔH_m 为负,是一放热反应;熵变为正,是一熵增反应。在1700 K附近分别达到一最大值,其后随温度升高,变化缓慢。吉布氏自由能变 ΔG_m 和平衡常数 K_p 随温度升高单调减小,在该温度范围内,分别减小了两倍和7个数量级。即随着温度升高 $\text{HSO}_3^- (C_{3v})$ 的热力学稳定性增加, $\text{HOSO}_2^- (C_s)$ 的稳定性降低,但室温下后者比前者稳定得多,与实验相符^[5]。一般来说,异构体的热力学相对稳定性或化学反应性是随温度变化的。故没考虑温度效应的量子化学计算得出的相对稳定性、反应性等是有局限性的,最好再做热力学、动力学计算验证之。

表3 $\text{HSO}_3^- (C_{3v}) \rightarrow \text{HOSO}_2^- (C_s)$ 的热力学函数变化和平衡常数
Table 3 Changes of Thermodynamic Functions and K_p for $\text{HSO}_3^- (C_{3v}) \rightarrow \text{HOSO}_2^- (C_s)$

T/K	ΔH_m	ΔG_m	ΔS_m	K_p
200	-31.36	-35.49	20.66	1.8×10^9
500	-27.19	-44.00	33.62	3.9×10^4
1000	-24.15	-62.34	38.19	1.8×10^3
1500	-23.62	-81.59	38.64	6.9×10^2
2000	-23.70	-100.91	38.61	4.3×10^2
2500	-23.88	-120.19	38.53	3.2×10^2

ΔH_m and ΔG_m : kJ/mol, ΔS_m : J/mol · K

致谢:姚天扬教授的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] Moeller, D.; *Atmos. Environ.*, **1980**, *14*, 1067-1076.
- [2] Barid, N. C.; Taylor, K. F. *J. Comput. Chem.*, **1981**, *2*, 225-230.
- [3] Stroemberg, A., et al *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1129-1133.
- [4] Johansson, L.-G, et al *Acta Cryst. Set B*, **1980**, *36*, 2523-2326.
- [5] Horner, D. A.; Connick, R. E. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2414-2417.
- [6] Shigeni, N. et al. *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 641-644.
- [7] James, A. et al. *J. Mol. Struct. (theochem.)*, **1994**, *304*, 1-11.
- [8] Ju, G. Z., Ge, G. *J. Nanjing Univ.*, **1996**, *32*, 231-523.
- [9] 傅献彩、姚天扬、沈文霞,平衡态统计热力学,高等教育出版社,1994.

POST-QUANTUM CHEMISTRY STUDY ON BISULFITE ION ISOMERS IN ATMOSPHERE

Li Hongrui¹ Ju Quan² Ju Guanzhi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(¹Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014)

(²Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, IN 47405 USA)

Thermodynamic Properties and their conversion equilibrium constants (relative stabilities depending on temperature) etc. of two bisulfite ion isomers have been calculated using thermodynamic method, on the basis of quantum-chemical calculations in the paper. The expressions of their molar entropies and molar heat capacities changing with temperatures have been given by regression analysis on the calculated data.

Keywords: thermodynamic function stability isomers of HSO_3^-