

过渡态理论对Arrhenius公式的诠释 ——以硝酸异丙酯与自由基反应为例

孙翠红, 许保恩, 刘迎, 杨静, 吕立强*

石家庄学院化工学院, 石家庄 050035

摘要: 大学物理化学教学中, Arrhenius公式阐述了反应的速率常数与温度及活化能的关系, 但是, 单纯从公式的表达式进行讲解, 难免枯燥乏味, 不利于学生理解和掌握。本文以硝酸异丙酯与Cl原子、OH和NO₃自由基反应为例, 基于反应的势能面, 用过渡态理论计算不同温度下反应的速率常数, 直观形象地分析了在不同反应能垒时, 反应速率常数随温度的变化情况, 以期帮助学生从本质上理解Arrhenius公式, 拓宽他们的知识面, 培养其科学探究的意识和能力。

关键词: 动力学; 势能面; 速率常数; 温度

中图分类号: O64; O6

Interpretation of Arrhenius Formula by Transition State Theory: Taking the Reaction of Isopropyl Nitrate with Radicals as an Example

Cuihong Sun, Baoen Xu, Ying Liu, Jing Yang, Liqiang Lv *

College of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China.

Abstract: In the teaching of university-level physical chemistry, the Arrhenius formula elucidates the relationship between the rate constant of a reaction, temperature, and activation energy. However, it is difficult for students to understand and master the formula simply from its expression. Taking the reaction of isopropyl nitrate with Cl atoms, OH and NO₃ radicals as examples, the rate constants of the reactions at different temperatures were calculated based on the potential energy surface by the Transition State Theory. The change trends of rate constants with temperature for the reactions with different energy barriers have been visually analyzed. We hope to help students understand Arrhenius formula in essence by analyzing specific cases, so as to broaden their knowledge and cultivate their scientific inquiry ability.

Key Words: Kinetics; Potential energy surface; Rate constant; Temperature

瑞典化学家Arrhenius根据实验从宏观的角度总结出了化学反应的动力学基本规律——Arrhenius公式(1), 揭示了反应的速率常数与温度的依赖关系。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

他认为, 反应的速率常数 k 与温度 T 的关系取决于反应的活化能 E_a 和指前因子 A 。人们先后运用碰

收稿: 2023-06-27; 录用: 2023-08-24; 网络发表: 2023-09-01

*通讯作者, Email: liqiang_lv@126.com

基金资助: 河北省高等教育教学改革研究与实践项目(2021GJJG541); 河北省教育科学研究“十三五”规划 2020 年度重点资助课题(2002051); 石家庄市教育科学研究“十四五”规划课题(2021250); 石家庄学院一流本科课程(YLKC-202104)

撞理论、过渡态理论、单分子反应的林德曼理论从微观的角度对Arrhenius公式进行解释。高校化学教师围绕Arrhenius公式的形式以及活化能的概念进行了讨论^[1-4]。罗渝然等^[1]介绍了国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC, 1996)推荐的活化能定义,并以基元反应 $D + H_2$ 为例,强调了活化能与诸多相似物理量的区别;黄图伦^[3]在介绍Arrhenius速率方程基础上,从碰撞理论、过渡态理论和托尔曼统计等视角诠释了活化能概念,他认为,对于包含多步反应过程的复杂反应体系,不能简单地仅以活化能大小作依据判断反应的反应速率大小。盛卫群^[4]对Arrhenius公式几种数学表示形式及其意义进行讨论,并对活化能的定义和本质进行详细阐述。鉴于这部分内容的理论性强,不易被学生理解和掌握,本文基于笔者的科研论文“硝酸异丙酯与Cl原子、OH和NO₃自由基反应的机理及动力学”^[5],针对硝酸异丙酯(IPN)与Cl原子、OH和NO₃自由基反应的机理相似但能垒不同,直观形象地讨论并展示了反应速率常数随温度变化情况及其与能垒的关系。

1 从Arrhenius公式看反应速率常数 k 与温度 T 及活化能 E_a 的关系

现有物理化学教材对温度与活化能的关系均有不同程度的讨论^[6]。

对式(1)取对数,得到

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

若假定 A 与 T 无关,则得到微分形式

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (3)$$

对于具有不同活化能的两个反应,分别设为反应1和反应2,则有

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_{a,1}}{RT^2}, \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_{a,2}}{RT^2}$$

两式相减,得

$$\frac{d \ln(k_1/k_2)}{dT} = \frac{E_{a,1} - E_{a,2}}{RT^2} \quad (4)$$

若 $E_{a,1} > E_{a,2}$,当温度升高时, k_1/k_2 的比值增加,即 k_1 随温度的增加倍数大于 k_2 的增加倍数。

根据式(2),以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,可得一直线,直线的斜率是 E_a/R 。在一定温度范围内,把 E_a 看做是与温度无关的常数,则 E_a 越大,斜率(绝对值)就越大。分析可知,反应速率常数 k 与温度 T 的关系如下^[6]:

(1) 对于一个给定的反应,在低温范围内反应速率随温度的变化更敏感。

(2) 对于活化能不同的反应,当温度增加时, E_a 大的反应,速率常数增加的倍数比 E_a 小的反应增加的倍数大。

2 过渡态理论中反应能垒 E_0 与Arrhenius公式中活化能 E_a 的比较

过渡态理论:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q^\ddagger}{\sum_B q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (5)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, T 为温度, q^\ddagger 和 q_B 分别为反应中过渡态和反应物的配分函数, R 为摩尔气体常数, E_0 为量子能垒。即在经典能垒的基础上,分别对反应物和活化络合物做零点能修正^[1],为活化络合物与反应物的零点能之差,即0 K时的活化能^[7]。需要说明的是,活化能 E_a 为可测的宏观量、统计量,而量子能垒是微观的、分子水平的量,不可观测。但是,微观量子能量 E_0 是实验活化能 E_a 存在的实质,可以通过过渡态理论中量子能垒 E_0 的大小,来定量解释反应速率常数 k 与温度 T 之间的关系。

3 硝酸异丙酯与Cl原子、OH和NO₃自由基反应的势能面及动力学特征

3.1 硝酸异丙酯与Cl原子、OH和NO₃自由基反应的势能剖面图

“硝酸异丙酯与Cl原子、OH和NO₃自由基反应的机理及动力学”^[5]一文，采用CCSD(T)/M06-2X/6-311++G(*d,p*)方法，结合传统过渡态理论，研究了硝酸异丙酯与Cl原子、OH及NO₃自由基的反应机理和动力学。结果表明，Cl原子、OH和NO₃自由基可提取硝酸异丙酯中叔碳的 α -H原子或甲基的 β -H原子，室温下，以自由基提取 α -H原子为主反应通道。本文以Cl原子、OH和NO₃自由基提取IPN中的 α -H(主反应通道)为研究对象进行讨论。

在IPN + Cl、IPN + OH、IPN + NO₃三个反应中，Cl原子、OH和NO₃自由基分别与IPN形成氢键复合物COM-Cl、COM-OH和COM-NO₃，之后Cl原子、OH和NO₃自由基分别靠近IPN中的 α -H原子，同时C-H键拉长，生成过渡态TS-Cl、TS-OH和TS-NO₃，最终C-H键断裂，分别生成产物HCl、H₂O、HNO₃和(CH₃)₂CONO₂自由基，该自由基很不稳定，随即分解为丙酮和NO₂。M06-2X/6-311++G(*d,p*)方法计算所得各反应体系 α -H提取的反应复合物、过渡态构型如图1所示^[5]。

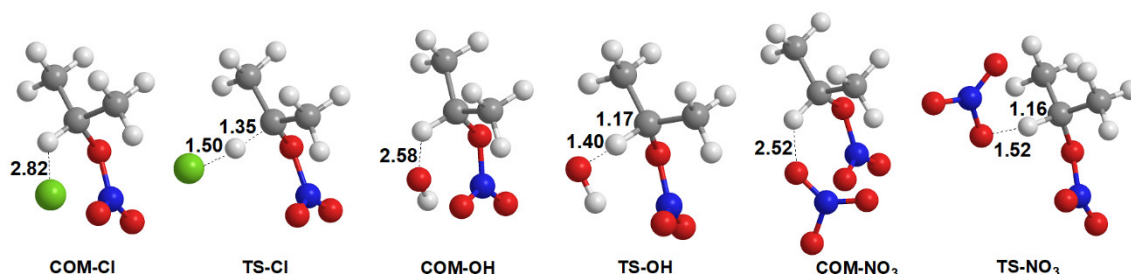


图1 硝酸异丙酯与Cl原子、OH和NO₃自由基反应过程中复合物、过渡态的优化构型(键长: Å)

1 Å = 0.1 nm

进一步采用CCSD(T)/6-311++G(*d,p*)方法计算各驻点的单点能。Gaussian程序计算得到的“电子能量”(ε_{ele})包括四项: 电子的动能、电子与电子间的库仑互斥能、核与核之间的库仑互斥能、电子与核之间的库仑吸引能，即算电子能量的时候是完全忽略核的运动的。但事实上，分子在0 K时仍在平衡位置振动，因此考虑零点能校正(zero-point energy, 简称ZPE)。

$$\text{ZPE} = \sum \frac{1}{2} h\nu_i \quad (6)$$

式中，*h*为普朗克常数， ν_i 为分子的振动频率，对于线性分子，*i*等于3*N* - 5，对于非线性分子，*i*等于3*N* - 6，*N*为分子中的原子个数。

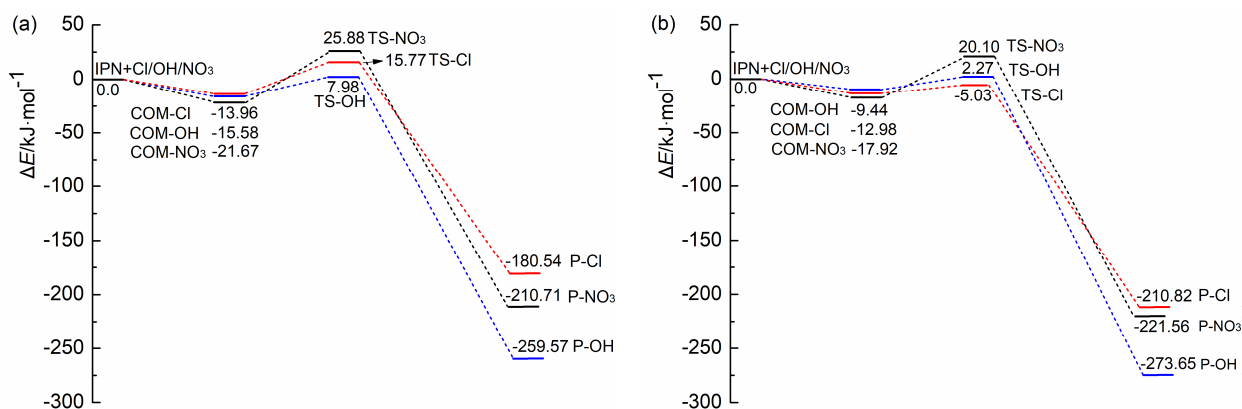
表1所示为IPN + Cl、IPN + OH、IPN + NO₃三个反应体系中反应物、过渡态的电子能量ε_{ele}、零点能ZPE、电子能量和零点能之和，以及过渡态相对于反应物的相对能量(取反应物能量之和为零点，过渡态的相对能量即为反应能垒)。图2(a)为不含零点能校正的势能剖面图，图2(b)为考虑零点能校正后的势能剖面图^[5]。从表1及图2可以看出，不含零点能时，IPN + Cl、IPN + OH、IPN + NO₃三个反应的能垒分别为15.77、7.98和25.88 kJ·mol⁻¹，加上零点能以后，其能垒分别变为-5.03、2.27和20.10 kJ·mol⁻¹。可见，零点能校正对于得到准确的势能面以及可靠的动力学数据是十分必要的，当然，势能面的准确性与所选用的计算方法也有很大关系。

3.2 硝酸异丙酯与Cl原子、OH和NO₃自由基反应的动力学特征

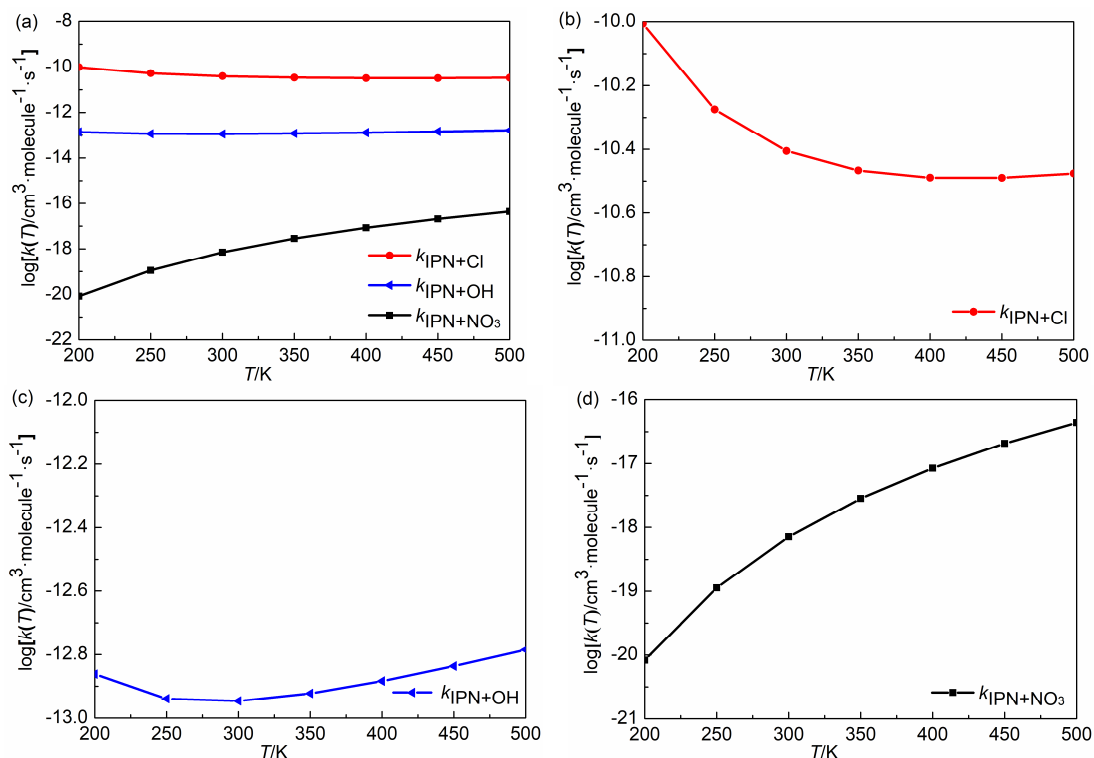
采用传统过渡态理论，结合Eckart隧道效应，计算了200–500 K温度范围内Cl原子、OH和NO₃自由基分别提取硝酸异丙酯IPN的 α -H原子的速率常数*k*，*k*随温度变化曲线如图3所示^[5]。图3(a)将三个反应的速率常数曲线放在一起进行对比；为了更清楚地描述三个反应的速率常数随温度变化趋势，分别将*k*随温度变化曲线绘制于图3(b)、3(c)和3(d)。

表1 IPN + Cl、IPN + OH、IPN + NO₃三个反应体系中反应物、过渡态的电子能、零点能及相对能量

反应体系	IPN + Cl		IPN + OH		IPN + NO ₃	
	R	TS	R	TS	R	TS
$\epsilon_{\text{elc}}/(\text{a.u.})$	-857.5943	-677.6695	-857.5996	-677.6777	-857.5801	-677.6596
$\epsilon_{\text{elc,rel}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.00	15.77	0.00	7.98	0.00	25.88
ZPE/(a.u.)	0.1120	0.1251	0.1123	0.1265	0.1042	0.1229
$\epsilon_{\text{elc}} + \text{ZPE}/(\text{a.u.})$	-857.4823	-677.5444	-857.4872	-677.5512	-857.4759	-677.5368
$(\epsilon_{\text{elc}} + \text{ZPE})_{\text{rel}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.00	-5.03	0.00	2.27	0.00	20.10


图2 硝酸异丙酯与Cl原子、OH和NO₃自由基反应的势能剖面图

(a) 不含零点能校正; (b) 含零点能校正


图3 硝酸异丙酯与Cl原子、OH和NO₃自由基反应的速率常数与温度的关系

 (a)为200–500K温度范围内IPN + Cl、IPN + OH、IPN + NO₃反应的速率常数对比图;

 (b)、(c)、(d)分别为IPN + Cl、IPN + OH、IPN + NO₃反应的速率常数随温度变化趋势图

由图3可以看出以下变化趋势:

(1) 图3(a)中, 在200–500 K温度范围内, IPN + Cl、IPN + OH和IPN + NO₃三个反应的速率常数依次减小, 显然, 这是由于三个反应的能垒(−5.03 < 2.27 < 20.10 kJ·mol^{−1})依次升高导致的;

(2) 结合图3(b)、(c)、(d)分析发现, IPN + NO₃、IPN + Cl、IPN + OH三个反应的速率常数在200–500 K温度区间内的变化范围分别为: 8.29×10^{-21} – 4.37×10^{-17} 、 9.86×10^{-11} – 3.34×10^{-11} 、 1.38×10^{-13} – 1.64×10^{-13} cm³·molecule^{−1}·s^{−1}, 即速率常数随温度变化的幅度(斜率)依次为: IPN + NO₃ > IPN + Cl > IPN + OH。这是由于IPN + NO₃反应能垒的绝对值最大, 而IPN + OH能垒的绝对值最小。显然, 这些结论与Arrhenius公式结论是一致的。

(3) 另外, 由图3(b)、(c)和(d)可以看出对于IPN + OH和IPN + NO₃反应, 速率常数随温度升高而增大(200 K时, IPN + OH反应具有较高的速率常数是由于低温下隧道效应显著造成的), 而对于IPN + Cl反应, 速率常数随温度升高而减小, 这是由于IPN + OH和IPN + NO₃反应能垒为正值、而IPN + Cl反应能垒为负值。IPN + Cl反应的速率常数呈现负的温度效应, 很多包含自由基的基元反应具有这种现象, 如克里奇中间体CH₂OO与HCHO、H₂S的反应^[8], 异丁烯醛与OH^[9]、Cl原子^[10]的反应等, 其过渡态的能量低于反应物能量, 反应速率常数均随温度的升高而降低。

4 结语

在“温度对反应速率的影响”教学中, 可以适当增加科研相关的案例教学, 科研反哺教学, 以拓宽学生的知识面, 增强其对于Arrhenius公式和过渡态理论的理解。物理化学教材中的内容, 也应当与时俱进, 如在讨论温度对反应速率常数的影响中, 可以增加反应活化能为负值的情况。

参 考 文 献

- [1] 罗渝然, 俞书勤, 张祖德, 姚天扬, 高盘良. 大学化学, **2010**, *25* (3), 35.
- [2] 兰翠玲, 赵金和, 曹秋娥. 大学化学, **2011**, *26* (6), 71.
- [3] 黄图伦. 化学教育, **2016**, *37* (13), 64.
- [4] 盛卫群. 舟山师专学报, **1996**, No. 1, 82.
- [5] 孙翠红, 吕立强, 刘迎, 王妍, 杨静, 张绍文. 高等学校化学学报, **2022**, *43* (2), 87.
- [6] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 195–196.
- [7] 韩德刚, 高盘良. 化学动力学基础. 北京: 北京大学出版社, 1987: 142–143.
- [8] Long, B.; Wang, Y.; Xia, Y.; He, X.; Bao, J. L.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143* (22), 8402.
- [9] Ochando-Pardo, M.; Nebot-Gil, I.; Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (4), 1180.
- [10] Sun, C. H.; Xu, B. E.; Zhang, S. W. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (20), 3541.