

Materials Studio 和 Matlab 等软件在化学动力学教学中的应用

陈 鑫^{1,*} 李 彪² 姚 军¹ 朱元强¹

(¹西南石油大学化学化工学院, 成都 610500; ²北京大学工学院, 北京 100871)

摘要: 在化学动力学讲授中应用 Materials Studio 和 Matlab 等软件对过渡态理论及稳态近似法等相关知识点进行辅助教学, 使抽象的化学理论变得形象、简单。这有利于培养学生的形象思维能力, 提高了课堂教学效果, 激发了学生对物理化学课程的学习兴趣。

关键词: Materials Studio; Matlab; 化学动力学; 教学

中图分类号: O6; G64

Applications of Materials Studio and Matlab Software Packages in the Chemical Kinetics Teaching

CHEN Xin^{1,*} LI Biao² YAO Jun¹ ZHU Yuan-Qiang¹

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China;

²College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: In teaching chemical kinetics, especially for the transition-state theory and steady-state approximation method, the use of Materials Studio and Matlab software can help visualize the learning of the abstract chemical theory. This facilitates the cultivation of imaginary thinking of the students, enhances the teaching effects, and motivates students' interest in learning physical chemistry.

Key Words: Materials Studio; Matlab; Chemical kinetics; Teaching

近几年来, 随着计算机技术的发展和各种商用软件(如材料模拟软件 Materials Studio 和数学软件 Matlab)的逐渐普及, 涌现出了相当多的计算机辅助化学教学的案例, 这对突破教学难点, 提高课堂教学效率以及激发学生的学习兴趣等方面有积极的作用^[1-4]。笔者所在的教研室主要承担物理化学课程的教学任务。物理化学课程是化学各专业课程中理论性、抽象性较强的一门课程, 且在本科课程体系中兼有服务后续课程与培养理论素养两大功能, 在人才培养体系中担负着桥梁和枢纽的重要作用。因此, 如何提高物理化学课程的教学质量对于学生专业素质的培养至关重要。笔者结合自己的专业研究方向, 将 Materials Studio 和 Matlab 系列软件应用到物理化学课程的教学当中, 将物质结构的创建、各种性质的计算等应用到化学热力学、动力学及电化学等多个章节的讲授中, 使教学内容从抽象到直观、从复杂变得简单, 这增强了学生学习的积极性, 提高了教学质量和教学效果。本文将简述几个 Materials Studio 和 Matlab 软件在化学动力学教学中的应用实例。

*通讯作者, Email: chenxin830107@pku.edu.cn

基金资助: 四川省教育厅教学改革研究项目(X15021301033)

1 应用实例一: 过渡态理论及活化能

在讲述过渡态理论以及催化反应动力学相关知识点时, 为了更加直观地显示催化剂对化学反应速率的影响, 同时也为了便于势能面、马鞍点及活化能等知识点的讲解, 这时可借助于量子化学模拟软件进行相关催化反应的设计并计算。这样可使抽象的教学内容具体化, 学生可以比较轻松地接受那些原来较难理解的知识。我们以物理化学课程所涉及到的 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 燃料电池反应——氧气分子解离成 2 个氧原子为例(方程式为 $\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$), 应用 Material Studio 软件中的 Dmol³ 模块(由国家超算深圳中心提供)进行相关的过渡态结构及催化反应活化能的计算。

众所周知, O_2 分子中的 $\text{O}=\text{O}$ 键键能极大, 在没有催化剂的情况下, O_2 分子的解离能极高, 约为 $500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此 O_2 分子在常规条件下非常稳定。但在燃料电池运行环境下, 由于催化剂铂的催化作用, 可以极大地降低 O_2 分子的解离活化能。计算机模拟步骤如下(催化剂以 Pt_4 团簇为例):

(1) 构造孤立的 O_2 分子与 Pt_4 团簇的结构, 在 GGA-BLYP-DNP 水平下进行结构优化, 得到其基态最稳定结构及键长、键角等主要键参数。

(2) 构造 O_2 分子在 Pt_4 团簇的吸附构象, 并进行结构优化; 之后进行 O_2 分子解离过渡态的寻找、确认, 据此计算解离活化能。所得结果见图 1。

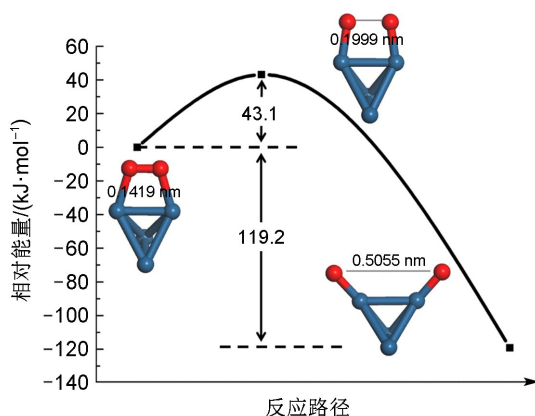


图 1 O_2 分子的解离路径

从图 1 中可以看出, 当 O_2 分子吸附到 Pt 上时, $\text{O}=\text{O}$ 键的键长明显伸长, 由基态结构的 0.1236 nm 伸长到 0.1419 nm , 说明 O_2 分子已经受到较强的活化作用, 在此之后仅需越过 $43.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能垒即可完全解离, 说明 Pt 确实是该反应优良的催化剂。在过渡态结构中 $\text{O}-\text{O}$ 键的距离介于反应物与产物之间, 充分说明过渡态是处于反应物向产物转化的一个无返回点。

应用量子化学模拟软件研究催化剂催化反应动力学的教学实例, 同样可以与物理化学实验中 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 燃料电池系列实验相结合, 探索不同催化剂的催化性能。例如, 按照上述操作步骤进行模拟, 可以得到 Ag 催化 O_2 分子解离的活化能为 $182.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据 Arrhenius 公式, Pt 催化的 O_2 解离的反应速率常数 k_{Pt} 与 Ag 催化的速率常数 k_{Ag} 之比为:

$$\frac{k_{\text{Pt}}}{k_{\text{Ag}}} = \frac{A \exp\left(-\frac{43.1 \times 10^3}{RT}\right)}{A' \exp\left(-\frac{182.9 \times 10^3}{RT}\right)}$$

假定 Pt 催化的反应与 Ag 催化的指数前因子 A 相等, 反应温度为 298 K , 则

$$\frac{k_{\text{Pt}}}{k_{\text{Ag}}} = 3.2 \times 10^{24}$$

二者的催化反应速率相差巨大。因此,选择高效催化剂对于某一特定反应来说至关重要。

2 应用实例二:稳态近似法

在讲述链反应相关知识时,教材上经常以反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$ 为例。由于描述 HCl 生成速率的方程中包含自由基原子 Cl 和 H 的浓度,为了求解方程,一般采用稳态近似法处理自由基 Cl 和 H 的速率方程,即假设:

$$\frac{dc_{\text{Cl}}}{dt} = 0$$

$$\frac{dc_{\text{H}}}{dt} = 0$$

但是很多学生并不能直观地理解或想象为什么这样来假设,这样假设是否合理?这一问题我们可借助于 Matlab 软件模拟动力学方程组来解决。

总包反应的动力学方程组为:

$$\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = -k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} + k_5 c_{\text{HCl}} c_{\text{H}}$$

$$\frac{dc_{\text{Cl}_2}}{dt} = -k_1 c_{\text{Cl}_2} - k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} + k_4 c_{\text{Cl}}^2 + k_6 c_{\text{HCl}} c_{\text{Cl}}$$

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} - k_5 c_{\text{HCl}} c_{\text{H}} - k_6 c_{\text{HCl}} c_{\text{Cl}}$$

$$\frac{dc_{\text{H}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} - k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} - k_5 c_{\text{HCl}} c_{\text{H}} + k_6 c_{\text{HCl}} c_{\text{Cl}}$$

$$\frac{dc_{\text{Cl}}}{dt} = 2k_1 c_{\text{Cl}_2} - k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} - 2k_4 c_{\text{Cl}}^2 + k_5 c_{\text{HCl}} c_{\text{H}} - k_6 c_{\text{HCl}} c_{\text{Cl}}$$

从美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)动力学数据库网站上查得^[5]:

$$k_1 = 8.51 \times 10^{15} \times e^{-234000/RT}$$

$$k_2 = 2.65 \times 10^{13} \times e^{-21370/RT}$$

$$k_3 = 4.822 \times 10^{13} \times e^{-3460/RT}$$

$$k_4 = 1.25 \times 10^{15} \times e^{-6820/RT}$$

$$k_5 = 1.69 \times 10^{13} \times e^{-17290/RT}$$

$$k_6 = 2.84 \times 10^{14} \times e^{-198000/RT}$$

设置初始 H_2 、 Cl_2 的浓度均为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 模拟时间步长为 10^{-5} s , 模拟燃烧温度为 1500 K 。因为总包反应的动力学方程组是非线性常微分方程,我们可以用 Matlab 中微分方程的数值解法来求解各物种浓度随时间的变化。Matlab 中常用的主要是龙格-库塔法使用的 ode 系列函数,其内在主要基于泰勒公式来近似模拟数值解。具体的模拟步骤如下:

(1) 首先定义一个描述以上总包反应的微分函数 kinetic (t, C), t 为时间, C 为浓度。在 Matlab 中编辑 m 文件:

```
function [dC] = kinetic (t,C)
```

```
dC = zeros(5,1); % zeros 函数是用来定义 dC 函数向量的大小
```

```
T = 1500; % 温度
```

```
R = 8.314;
```

```
k1 = 8.51*(10^15)*exp (-234000/R/T);
```

```
k2 = 2.65*(10^13)*exp (-21370/R/T);
```

```
k3 = 4.822*(10^13)*exp (-3460/R/T);
```

```
k4 = 1.25*(10^15)*exp (-6820/R/T);
```

```
k5 = 1.69*(10^13)*exp (-17290/R/T);
```

```
k6 = 2.84*(10^14)*exp (-198000/R/T);
```

```
dC(1) = -k2*C(5)*C(1) + k5*C(3)*C(4); % 定义 dC 向量的各元素
```

```

dC(2) = -k1*C(2) - k3*C(4)*C(2) + k4*C(5)*C(5) + k6*C(3)*C(5);
dC(3) = k2*C(5)*C(1) + k3*C(4)*C(2) - k5*C(3)*C(4) - k6*C(3)*C(5);
dC(4) = k2*C(5)*C(1) - k3*C(4)*C(2) - k5*C(3)*C(4) + k6*C(3)*C(5);
dC(5) = 2*k1*C(2) - k2*C(5)*C(1) + k3*C(4)*C(2) - 2*k4*C(5)*C(5) + k5*C(3)*C(4) - k6*C(3)*C(5);

```

(2) 直接调用ode函数对以上定义的微分方程组进行求解:

```
tspan = [0:10^-7:10^-5];%模拟的时间跨度和步长, 步长为 10^-7 秒
```

```
start0 = [10^-5 10^-5 0 0 0];%初始条件
```

```
[T, Y] = ode45('kinetic', tspan, start0);
```

因为ode45函数是采用四阶、五阶runge-kutta单步算法, 截断误差为 $(\Delta x)^3$ 。它处理的是非刚性的常微分方程, 一般是解决数值解问题的首选方法, 所以我们首先采用ode45函数来模拟。但是结果发现不收敛, 很有可能是微分方程刚性较强的缘故, 于是可以换用解决非刚性微分方程组的ode23s来模拟:

```
[T, Y] = ode23s('kinetic', tspan, start0);
```

得到数据后, 作图2。

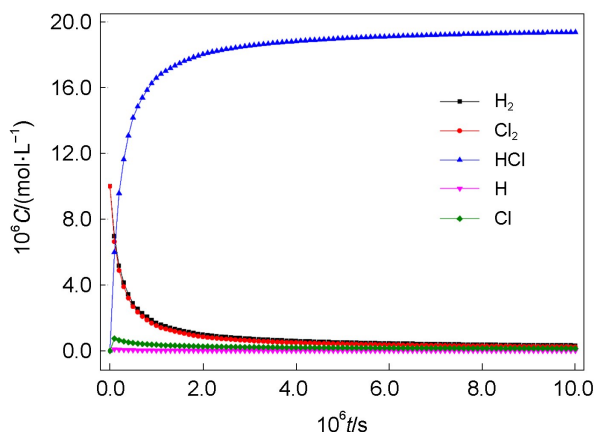


图2 浓度随时间的变化曲线

从图2中我们可以看出H和Cl自由基的浓度基本上可以忽略不计, 因此稳态近似法的处理结果是符合实际情况的。从这个例子可以看出合理运用Matlab软件在理解、模拟和计算物理化学相关的动力学问题方面很有帮助。

总之, 利用计算机辅助软件对提高教学效果, 激发学生的创造力和想象力, 培养学生的物理化学学习兴趣, 都能起到很好的作用。

参 考 文 献

- [1] 侯若冰. 大学化学, 2008, 23 (5), 29.
- [2] 刘晓东, 胡宗球. 大学化学, 2006, 21 (5), 34.
- [3] 裴克梅. 大学化学, 2012, 27 (2), 49.
- [4] 凡素华, 武 海, 张文保. 大学化学, 2011, 26 (2), 45.
- [5] <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>