

Tenua 化学动力学模拟软件在大学化学教学中的应用

周丹娜^{1,*} 袁亚男² 杨少杰²

(¹中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430074; ²武汉大学资源与环境科学学院, 武汉 430079)

摘要: 介绍了化学动力学模拟软件 Tenua 的基本功能与使用步骤, 并结合大学化学课程教学内容, 将其应用于常见的 0、1、2 级反应动力学曲线, 单底物酶促反应动力学, 气相可逆反应动力学等内容的教学中。Tenua 的应用不仅增强了学生对动力学中反应速率及其方程表达的理解, 还丰富了课堂教学形式, 提升了感性认识, 激发了学生对反应动力学的学习兴趣。

关键词: 化学动力学; 反应速率方程; 反应级数; 动力学模拟软件
中图分类号: O6; G64

Application of the Chemical Kinetics Simulation Software Tenua in Teaching College Chemistry

ZHOU Dan-Na^{1,*} YUAN Ya-Nan² YANG Shao-Jie²

(¹Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, P. R. China;

²School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, P. R. China)

Abstract: The basic functions and working procedures of Tenua, a software for chemical kinetics simulation, are introduced in this paper. Three examples of using this software in teaching college chemistry are presented. The first example deals with the common kinetic curves of zero, first and second order of reactions respectively. The second one is about single-substrate enzyme-catalyzed reaction, and the third one is about reversible reaction in gas phase. On the one hand, Tenua can enhance the teaching effect of reaction rates and their formulations among the theory for chemical kinetics. On the other hand, Tenua can diversify the form of the class teaching, raise perceptual knowledge to rational knowledge, and inspire students' interests in learning chemical kinetics.

Key Words: Chemical kinetics; Reaction rate equation; Reaction order; Kinetics simulation software

1 引言

化学动力学是大学化学、物理化学、环境化学等课程教学的重点内容之一, 也是化学、生物、环境等学科进行相关研究的重要内容与研究方法。用于化学动力学模拟的程序软件较多, 最早的是用于 VAX 小型计算机的 KINSIM^[1], 后期 KinTec 公司结合其停流反应装置推出 KinTecSim, 再后来 BioKin 公司开发了优越的数值积分动力学软件 Dynafit^[2]。美国的 Wachsstock 博士在约翰霍普金斯医学院做助教时曾经改编 KINSIM 软件, 命名为 HopKINSIM。在此基础上, 2007 年他开发了基于 Java 的化学反应动力学模拟软件“Tenua”^[3]。该软件通过微分方程对化学反应过程进行动力学模拟与数值求解, 从

*通讯作者, Email: zdncug@163.com

基金资助: 国家自然科学基金(41103066)

而获得各个参与化学反应的组分(包括反应物、中间产物与终产物)浓度随反应时间的变化。这个软件的使用者要掌握基本的化学反应动力学微分方程的表达方式。Tenua 是全免费的, 在 Windows、Macintosh 和 Linux 系统中均可运行, 其程序包以 .Jar 为扩展名。Tenua 软件及其用户手册可以从 <http://bililite.com/tenua/> 下载。

2 软件基本功能介绍

2.1 界面及按钮功能介绍

在安装了 Java 的系统中双击 Tenua 图标就能启动, 其界面如图 1 所示。Tenua 程序界面有 4 个下拉菜单, 分别是 File、Edit、Data 和 Help, 前三者分别提供对文件、文本、数据的操作功能, Help 则提供了在线的帮助手册及有关软件版本、开发者及版权的信息。列于下拉菜单行下方的工具栏提供了新建文件、打开文件、保存文件、打印文件、剪切文本、复制文本、粘贴文本、增加数据行、增加数据列、隐藏数据列、显示数据列、启动模拟、停止模拟、帮助等 14 个主要功能按钮, 分别对应下拉菜单的 File、Edit、Data 与 Help。工具栏下方是 6 个标签, 分别是编辑器 “Editor (1)”、初始参数值 “Initial Variable Values (2)”、表格 “Table (3)”、图 “Graph (4)”、最终参数值 “Latest Variable Values (5)”、说明 “Notes (6)”。全部的输入、输出操作都在这 6 个标签界面完成。

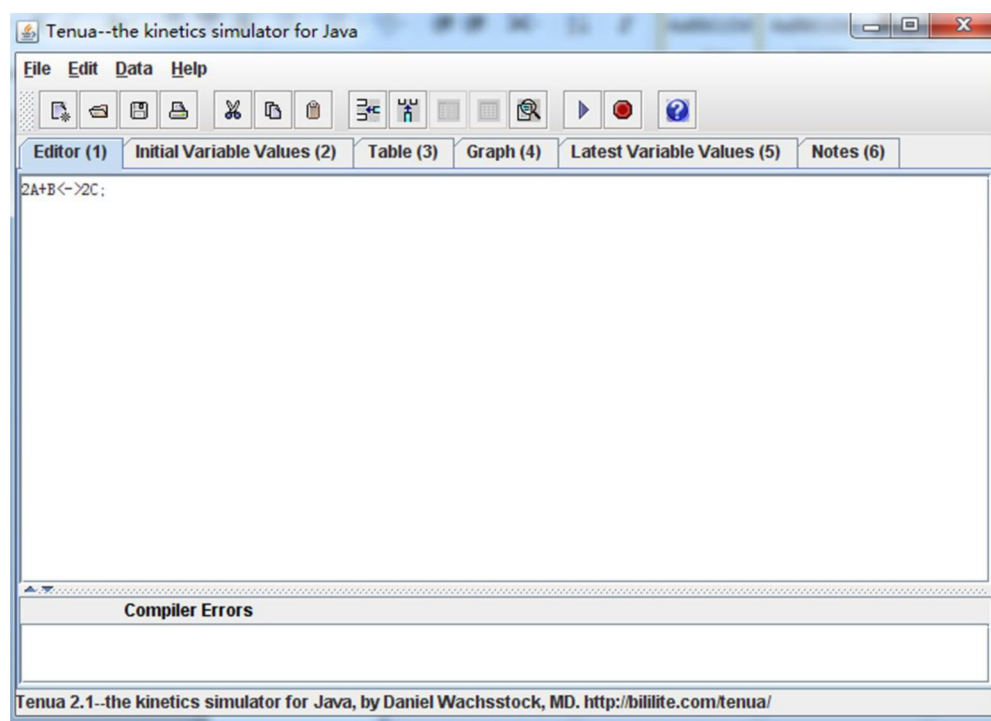


图 1 Tenua 程序界面

2.2 基本操作步骤

使用 Tenua 分为 3 个基本步骤。

第一步, 编写反应机制。Tenua 编辑器的语言是基于 Java 的, 基本的字符代号、数学运算符号等都与一般的 Java 程序相同。Tenua 软件手册中详细描述了几种常见反应的机制编辑文本, 例如酶反应、振荡反应、溶解/离解反应等, 使用者可以根据自己模拟体系的实际情况, 在其基础上进行改编即可使用。

第二步, 设置初始条件。在“Initial Variable Values”标签窗口下输入初始参数值。除非在机制编辑器中特别定义, 程序中各参数的默认单位都是标准单位, 浓度为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 时间为s, 速率常数 k 的单位则与反应级数对应。程序中的计算都是按照无量纲的数值进行的, 不会对不同单位进行自动换算。

第三步, 运行模拟程序。点击工具栏中的三角符号“▶”开始模拟, 分别打开“Table”、“Graph”和“Latest Variable Values”, 可以观察模拟的结果随时间不断改变的过程, 直至完成模拟, 可以很容易获得最后时刻各反应物与产物的浓度。如果模拟计算过程中发现错误需要停止, 可以点击红色原点“●”临时终止。很多时候, 由于反应机制设计不合理、初始参数设置不合理或者时间间隔设置过大等原因, 都可能导致无法完成计算, 提示“Solver failed”错误信息。此时, 必须对可能存在错误的地方进行修正与调整, 才能完成模拟计算。表格数据的编辑功能与Excel或Origin等数据处理软件类似, 例如可以选择、增加行、增加列、复制、删除、重命名等。这样使用者可以直接将Table中的数据复制到Excel或者Origin等数据处理软件中进行作图与编辑, 这样更适于标注各个反应物与产物, 或者增加有关的动力学参数, 表现形式更佳。本文在软件应用举例中, 就是采用这种表现方法。

此外, Tenua 2.0版本软件具备了将实验数据按照一定的动力学模式进行非线性拟合的功能。如图2所示, data是实验获得的实际数据, b是拟合计算得到的数据, 两者十分吻合。使用这种模拟运算的功能时, “Latest Variable Values”标签给出的 k 是符合最小二乘法规则的非线性拟合得到的速率常数结果。当然, 这种动力学拟合对于其他常见的动力学模拟软件(例如DynaFit^[2])或者科学数据处理软件(如Origin)来说都是很容易实现的功能, 并不是Tenua这个软件的强项, 因为它除了给出 k 值外, 并未给出拟合分析的显著性参数(如决定系数 R^2 、残差等)。

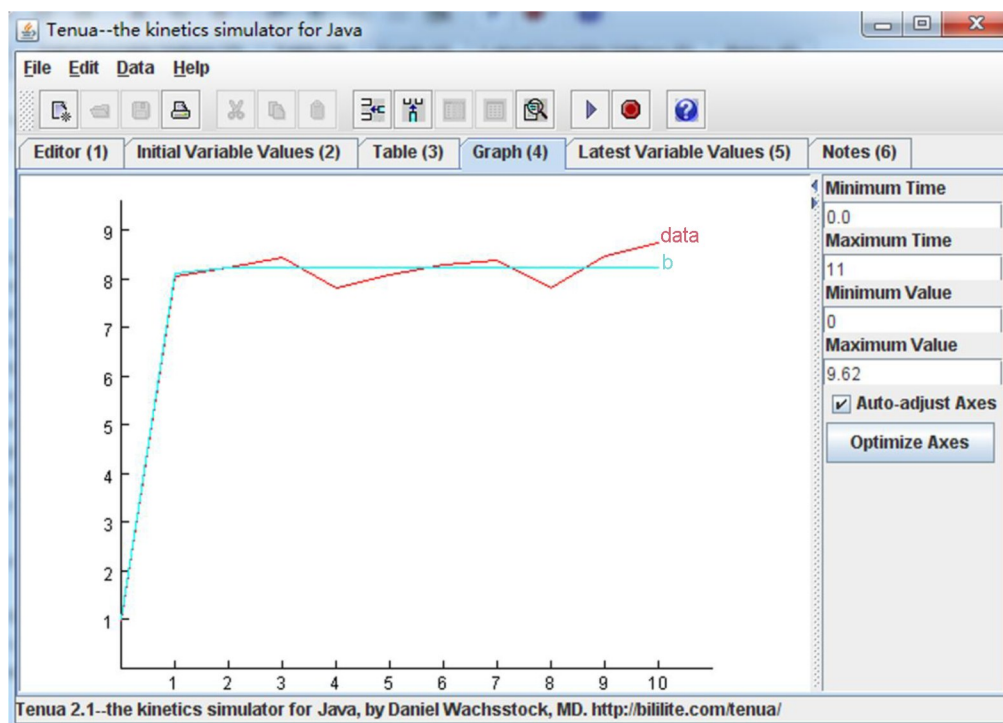


图2 Graph 标签窗口下得到实验数据 data 与拟合曲线 b

3 Tenua 软件的教学应用

3.1 三类常见的级数反应动力学曲线

在进行化学动力学教学时, 常常分先后次序来介绍常见的0级、1级与2级三类不同级数反应动

力学, 并展示各自的典型动力学曲线。如果将三者的动力学曲线放在同一张图上进行对比, 则更能直观说明三者的显著差异。为了达到这个教学效果, 假设如下反应:



为了比较在初始浓度与初始速率相同的情况下, 三类级数反应动力学曲线的差异, 假设反应物 A、C、E、F 的浓度都相同(简单设置为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 速率常数的数值均为 1, 单位因级数不同而不同。在“Editor (1)”窗口编写程序如下:

```
A <-> B; (A 反应生成 B)
rate (+ 1) = 1; (正反应速率为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
C <-> D; (C 反应生成 D)
k(+): 1; (正反应速率常数为  $1 \text{ s}^{-1}$ )
E + F <-> G; (E 与 F 反应生成 G)
k(+): 1; (正反应速率常数为  $1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
satrtTime: 0; (起始时间为 0 s)
endTime: 1; (终止时间为 1 s)
A: 1; C: 1; E: 1; F: 1;
(A、C、E 与 F 的初始浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
*output (输出)
A; B; C; D; E; F; G; (各反应物与产物)
```

设置 timeStep: 0.01 s; epsilon: 0.0010, 模拟计算可得如图 3 所示结果。图 3 直观显示了相同初始浓度的反应物, 经历不同级数的反应, 尽管反应速率常数相同, 但是三种不同级数的反应仅仅是具有相同的初始速率, 随着反应时间的延长, 各自呈现出不同的动力学曲线, 反应速率有明显的不同。同一反应时间, 0 级反应的速率大于 1 级反应大于 2 级反应。这种结果可以看成是与参与反应的分子碰撞几率有关。

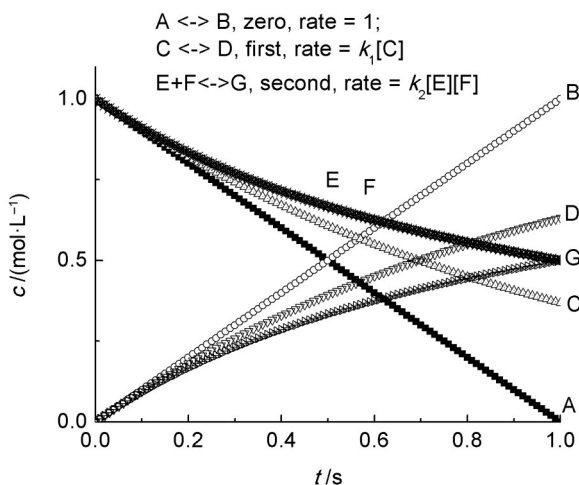


图3 Tenua 软件对三类常见级数反应动力学的模拟曲线

3.2 液相单底物酶促动力学举例

对于某个典型的酶促反应, E 为酶分子, S 为底物分子, ES 为酶与底物的加合物, P 为产物, 反应如式(4)所示:



假设已知的速率常数分别为: $k_1 = 1.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{-1} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 模拟时间为 0–2500 s, 初始浓度分别为 $[\text{E}]_0 = 0.015625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{S}]_0 = 0.0625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(该算例来自美国康奈尔大学电子与计算机工程学院 Advanced Microcontroller Design and System-on-chip (ECE 5760)课程中关于随机性化学反应动力学模拟教案^[4]。)

根据上述酶促反应机制与初始条件, 在“Editor (1)”窗口编写程序如下:

E + S <-> ES; (酶E与底物S结合生成ES)

k(+): 1; (正反应速率常数为 $1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

k(-): 2.5E-4; (逆反应速率常数为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)

ES <-> P + E; (加合物ES分解产生产物P与酶E)

k(+): 4E-3; (正反应速率常数为 $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)

k(-): 0; (逆反应速率常数为0)

satrtTime: 0; (起始时间为0 s)

endTime: 2500; (终止时间为2500 s)

E: 0.015625; (酶E初始浓度为 $0.015625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

S: 0.0625; (底物S初始浓度为 $0.0625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

*output (输出)

E; S; ES; P; (酶、底物、加合物及产物)

设置 timeStep: 50 s; epsilon: 0.0010, 模拟计算可得如图4所示结果。虽然图4的模拟计算结果与文献^[3]给出的结果完全一致, 但图中可以明显看出酶促反应的加合物ES在反应初始阶段形成近似稳态浓度的过程仅为0–500 s, 显然不满足典型的米氏方程动力学(Michaelis-Menten Kinetics)中ES形成的稳态特征(即[ES]基本保持不变), 这是因为在初始参数设置上存在与米氏方程动力学前提条件不一致的地方。根据米氏方程动力学前提条件: $k_{-1} \gg k_2$, $[\text{S}]_0 \gg [\text{E}]_0$, 对初始参数进行了修改, 设置

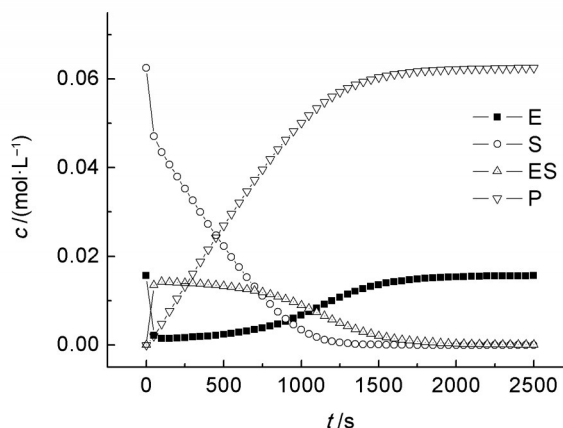


图4 典型液相单底物酶促反应动力学曲线(不满足米氏方程)的模拟计算结果

$k_{-1} = 2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 20k_2 \gg k_2$, $[S]_0 = 0.625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \gg [E]_0 = 0.015625 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他条件不变, 重新模拟得到图5所示结果。图5显示, 经历了很短的一段初始反应阶段后, ES很快就保持了稳态, 并且主要的酶分子E都是以加合物ES的形态而非自由酶分子E形态存在, 这两点完全符合米氏方程动力学特点。这个例子不仅展示了常见酶促反应(或与之类似的固相表面催化反应)动力学曲线特点, 同时也加深了对米氏方程动力学方程前提条件的认识。

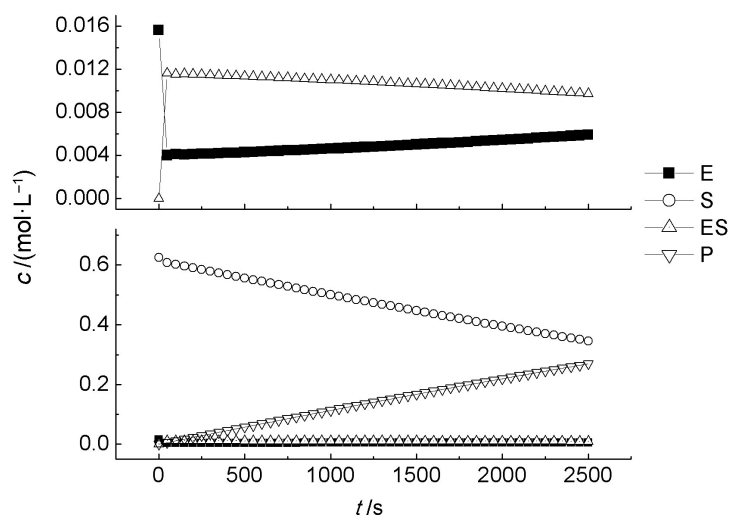


图5 典型液相单底物酶促反应动力学曲线(满足米氏方程)的模拟计算结果

3.3 气相可逆反应动力学举例

除了用于液相反应, Tenua软件也完全可以用于气相反应的动力学模拟。气相中NO与Br₂反应生成NOBr的可逆反应(式(5))是化学动力学教学中常常用到的反应实例, 其298 K下的 $k_1 = 1.68 \times 10^{-38} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [5], $k_{-1} = 3.71 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [6]。这个反应机制虽然简单, 但是在写入Tenua的机制编辑器之前, 需要先将速率常数中的浓度单位($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$)换算为标准浓度单位($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。



在Editor (1)窗口编写程序如下:

2A + B <-> 2C; (2分子A与1分子B反应生成2分子C)

k(+): 4.6; (正反应速率常数为 $4.6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 即 $1.68 \times 10^{-38} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

k(-): 6.2E-2; (逆反应速率常数为 $6.2 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 即 $3.71 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

startTime: 0; (起始时间为0 s)

endTime: 100; (终止时间为100 s)

A: 0.1; (A初始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

B: 0.1; (B初始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

*output (输出)

A; B; C; (反应物A、B, 产物C)

设置timeStep: 2 s; epsilon: 0.0010, 模拟计算可得如图6所示结果, 各组分的浓度单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 如果要表达成气相中化学物质浓度单位的习惯表示形式还需要进一步转换。这也是Tenua软件的一个缺陷。如果在参数设置的界面能够增加单位的选择项, 则能更加简便地用于气相或者固相反应的动

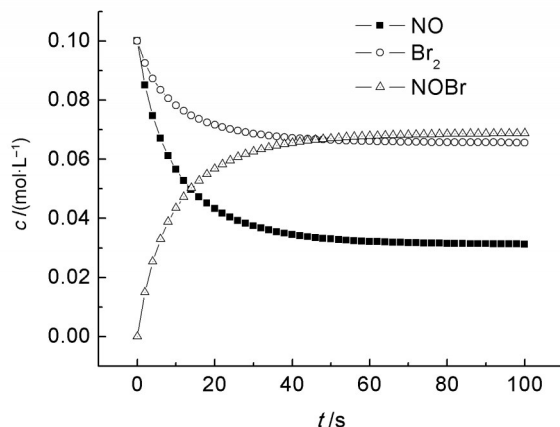


图6 典型气相可逆反应动力学曲线的模拟计算结果

力学模拟。

当然, Tenua 软件不仅适用于化学动力学相关内容的教学, 也能用于包括多个反应的复杂体系的反应动力学机制研究。使用者可以利用实验数据与模拟数据的拟合, 验证所研究的反应体系的化学反应机制, 确定主要反应的动力学参数与适宜的反应物初始浓度水平, 为优化反应体系提供帮助。总之, Tenua 软件在化学动力学教学与研究中大有用武之地。

参 考 文 献

- [1] Wachsstock, D. H.; Pollard, T. D. *Biophys. J.* **1994**, 67 (3), 1260.
- [2] 张 恒, 汪存信. 大学化学, **2010**, 25 (4), 47.
- [3] Wachsstock, D. *The Tenua Users Manual*. <http://bililite.com/tenua/Tenua-manual.html>
- [4] *Advanced Microcontroller Design and System-on-chip (ECE 5760)*. http://people.ece.cornell.edu/land/courses/ece5760/Chemical_Simulation/index.html
- [5] Hippler, H.; Luu, S. H.; Teitelbaum, H.; Troe, J. *Int. J. Chem. Kinet.* **1978**, 10 (2), 155.
- [6] Baulch, D. L.; Duxbury, J.; Grant, S. J.; Montague, D. C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1981**, 10, 1.