

· 师生笔谈 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201601012

www.dxhx.pku.edu.cn

关于一氧化氮生成反应的讨论

陈 喜* 陆娟凤

(中南民族大学化学与材料学院, 武汉 430074)

摘要: 在前线轨道理论课堂教学中, 师生利用该理论讨论了一氧化氮生成反应发生的条件。课后, 教师指导学生利用分子轨道理论计算探索了该反应的机理。通过此次教学活动, 学生加深了对这两个理论的理解, 提升了利用这些理论研究化学问题的能力。

关键词: 一氧化氮生成反应; 前线轨道理论; 分子轨道理论; 量子化学软件

中图分类号: O561.4; G64

Discussion on the Nitric Oxide Formation Reaction

CHEN Xi* LU Juan-Feng

(College of Chemistry and Material Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, P. R. China)

Abstract: In the course of frontier orbital theory, the teacher and students discussed the conditions for the nitric oxide formation reaction, by using this theory. In an extracurricular practice, students testified the reaction mechanism obtained from the course by molecular orbital calculations. The course practice improved students' understanding of these theories and their abilities to apply them to exploration of chemical problems.

Key Words: Nitric oxide formation reaction; Frontier orbital theory; Molecular orbital theory; Quantum chemistry software

在结构化学课程前线轨道理论的授课过程中^[1,2], 笔者给学生介绍了氧气和氮气在通常条件下不能发生化学反应的原因, 引起了学生的兴趣。为了加深对前线轨道理论的理解, 笔者向学生提出了一个问题: 氧气和氮气反应到底是如何进行的? 为了解开这个秘密, 师生间进行了一场讨论。

众所周知, N_2 和 O_2 发生反应是在高温和放电的环境下进行。在这种反应条件下, 部分 O_2 或 N_2 分子将发生裂解, 生成游离的 O 或 N 原子。为了讨论这些物种之间发生反应的条件, 必须先了解它们的外层轨道、能级以及电子排布。根据 N_2 、 O_2 、N 以及 O 的最低能级电子排布, 笔者作出了这 4 个物种的外层分子轨道示意图(图 1)。

化学反应的本质是分子轨道之间发生相互作用。根据前线轨道理论, 最先发生作用的是分子的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)轨道。反应过程中, 电子从一个分子的 HOMO 转移到另一个分子的 LUMO, 且 HOMO 和 LUMO 之间保持对称性匹配, 即按轨道正与正叠加、负与负叠加的方式相互接近。此外, 发生作用的 HOMO 和 LUMO 能级高低必须接近(约 6 eV 以内)。为了便于记忆, 上述内容可以凝练成一句话——前线轨道对称性匹配且能量相近。

*通讯作者, Email: ccnuchen@yahoo.com

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(21273089)

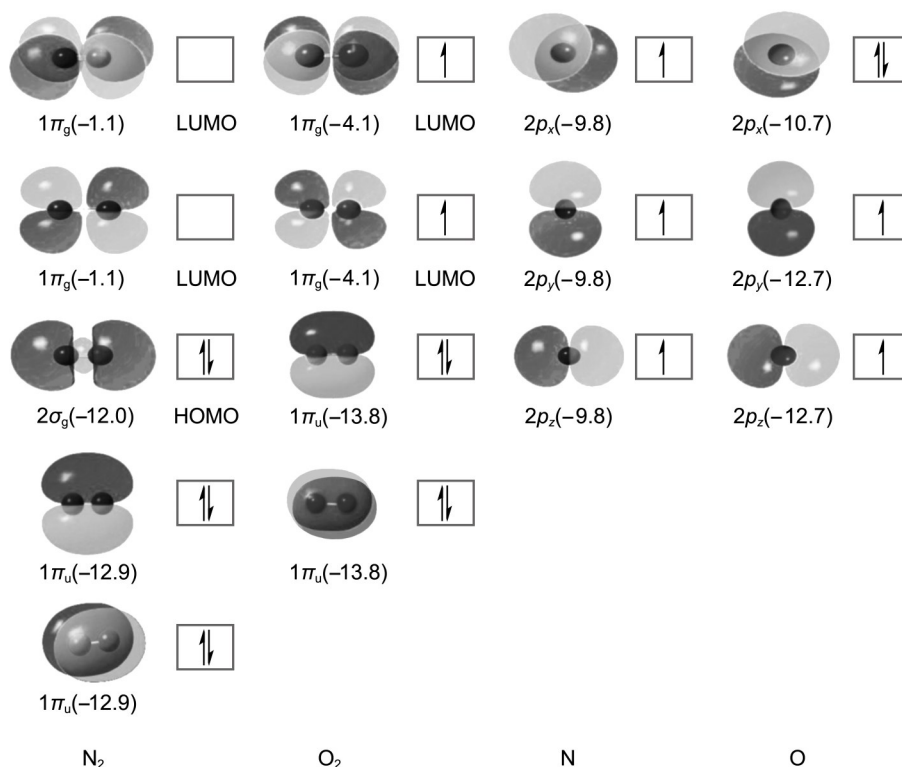


图1 N₂、O₂、N以及O的外层轨道以及能量计算值

能量计算值见括号内数字，单位为eV；轨道能量在B3LYP/6-31+G*计算水平上得到；图中深色区为正值，浅色区为负值；N₂、O₂、N以及O的多重度分别为1、3、4和3。

在N₂和O₂作用过程中，由于氧的电负性大于氮，电子应该从N₂的HOMO轨道转移到O₂的LUMO轨道。然而，学生利用前线轨道理论发现，由于O₂的LUMO轨道(1π_g)和N₂的HOMO轨道(2σ_g)对称性不匹配(图1)，因此N₂和O₂不能直接作用，反应不能发生。

那么，N₂和O₂是如何发生作用生成NO的呢？在继续讨论反应的机理之前，笔者首先给学生介绍前人的研究成果。前苏联科学家泽尔道维奇(Zel'dovich)^[3]通过大量的实验研究发现，高压放电条件下N₂与O₂化合生成NO主要通过以下两个反应来进行：



前线轨道理论也支持上面的结论。从图1可以看出，反应(1)中作为电子接受方的O原子LUMO轨道(2p_z)与作为电子给出方的N₂分子HOMO轨道(2σ_g)对称性是匹配的；反应(2)中作为电子接受方的O₂分子LUMO轨道(1π_g)与作为电子给出方的N原子HOMO轨道(2p_x或者2p_y)对称性也是匹配的。此外，上述的HOMO和LUMO的能量差均小于6 eV。因此，这两个反应均具备发生的条件。反应(1)和(2)交替进行，使反应链得以持续。理论上说，只要空气中有足够多的氧原子或者氮原子，就能引发NO的生成反应，直至氧气或者氮气消耗殆尽。问题到这里得到了解答，但答案不够完美——既然反应能够发生，为什么只有少量的O₂和N₂发生了作用呢？为了找到这个问题的答案，学生需要知晓该反应的另一个决定性因素——能垒。分子轨道理论则是研究反应机理及能垒的有力工具。

在研究反应(1)和(2)的机理和能垒之前，先来了解一下这两个反应的反应物在得失电子前后的键级变化。对于反应(1)，式中反应物O含有2个未成对电子，价电子排布为2s²2p_x²2p_y²2p_z¹，N₂的价电子排布是1σ_g²1σ_u²1π_u⁴2σ_g²。反应中电子从N₂的2σ_g轨道转移到O的2p_z轨道。由于2σ_g属于成键轨道，失去电子

后 N_2 的成键电子数将减少, 但并没有被反键电子数完全抵消。因此, 反应中 N_2 键级将会减小, 但 $N\equiv N$ 叁键不会发生断裂。据此可以推断, 反应(1)将会先生成一个不稳定的 N_2O , 然后 N_2O 再分解成 NO 和 N 。同理, 对于反应(2)也可以推断 N 与 O_2 接触后 $O=O$ 双键也不会马上断裂, 而是生成了一个不稳定的 NO_2 中间体, 然后 NO_2 再分解成 NO 和 O 。

为了证实以上分析, 笔者指导学生利用 Gaussian 03 程序^[4]对反应(1)和(2)进行了理论计算, 结果证实了前面的推断。图2是 B3LYP/6-31+G* 计算水平上得到的反应(1)和(2)各个阶段的结构以及能量。由图2可以看出, 反应(1)和(2)均为两步反应, 与前面利用分子轨道理论分析的结果一致。图2还表明, 反应(1)的能垒很高, 为 $315.72\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而反应(2)的能垒则很低, 仅为 $16.85\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这些数据说明反应(1)的速度将决定 NO 最终的生成速度。一般来说, 常温下能快速进行的反应的能垒不高于 $104.75\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而反应(1)的能垒大大高于此数值, 因此一氧化氮的生成速度将非常的慢。我们的计算合理地解释了氧气和氮气在高温放电条件下产生一氧化氮的收率不高的成因。

那么, 以上计算出来的数据是否可靠呢? 通过查阅文献, 可以发现反应(1)和反应(2)的活化能分

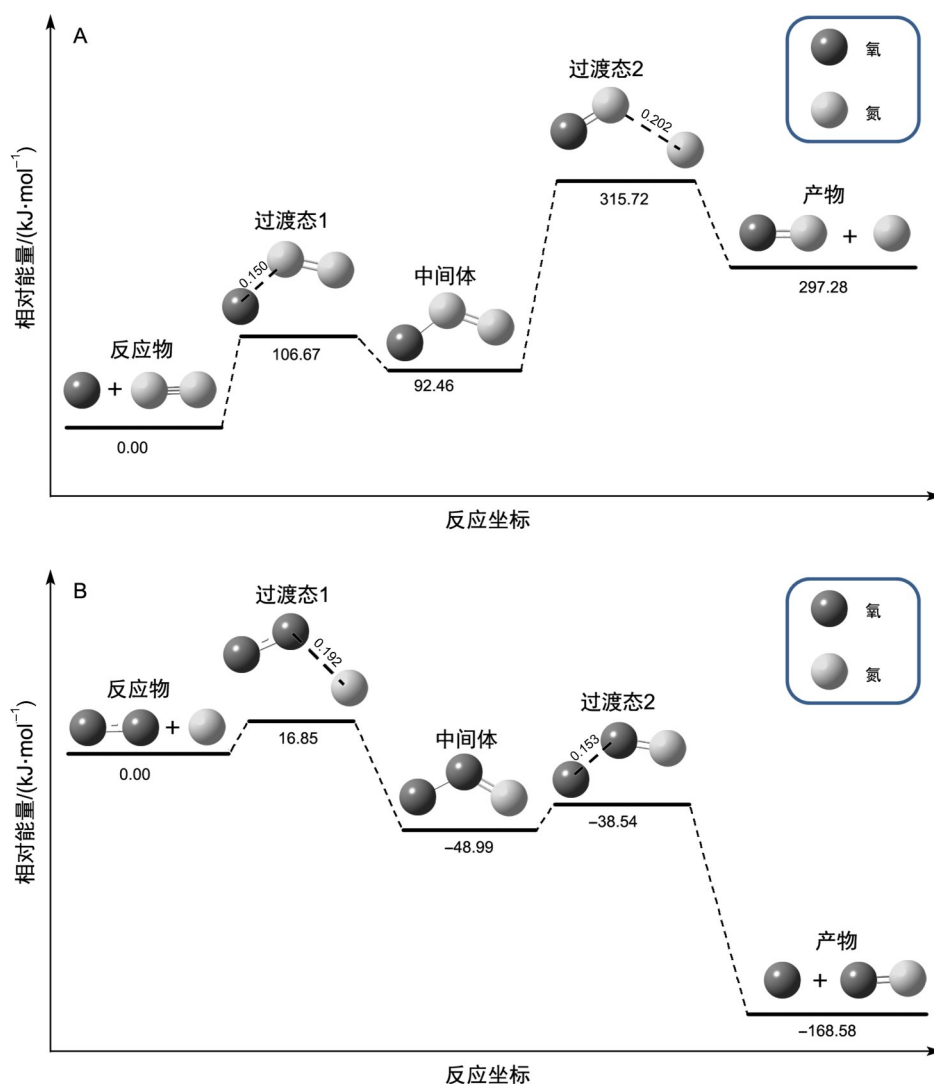


图2 $O + N_2 \rightarrow NO + N$ (A)和 $N + O_2 \rightarrow NO + O$ (B)反应中的分子结构和能量变化

分子结构优化及能量计算均在 B3LYP/6-31+G* 计算水平上完成

键长单位: nm

别为316.81和33.27 kJ·mol⁻¹ [5], 与理论预测的结果基本保持一致。这充分说明了分子轨道计算的可靠性以及前面理论分析的正确性。

通过以上的理论分析和计算实践, 学生对氧气和氮气的反应有了更高层次的认识, 加深了对前线轨道理论和分子轨道理论的理解。与此同时, 学生还学会了利用量子化学软件探索化学反应机理的技巧, 提高了分析和解决化学问题的能力。

分子轨道理论和前线轨道理论是结构化学教学中的重点和难点。由于概念抽象, 需要的数学基础知识多, 学生理解起来较为困难。通过“问题-探索-分析-结论”教学模式, 引发学生的求知欲和探索未知的好奇心, 激发学生主动学习的热情并牢固掌握所学的内容, 在实践中培养他们分析和解决问题的能力, 最终提高其科学素质。

参 考 文 献

- [1] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2007: 168-169.
- [2] 徐光宪, 王祥云. 物质结构. 第2版. 北京: 科学出版社, 2010: 312-313.
- [3] Yan, J. Y. *Handbook of Clean Energy Systems*, 6 Volume Set; John Wiley & Sons: Hoboken, 2015; pp 1074-1075.
- [4] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision A.01; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- [5] Treanor, C. E.; Williams, M. J.; Adamovich, I. V.; Rich, J. W. *J. Thermophys. Heat Transfer*. **1996**, *10* (2), 193.