

计算模拟在化学热力学、动力学教学实践中的应用 ——以甲醛解离反应为例

陈广慧^{1,*}, 林旺强¹, 姜昆^{2,*}

¹ 汕头大学化学系, 广东 汕头 515063

² 汕头职业技术学院自然科学系, 广东 汕头 515041

摘要: 化学热力学、动力学是无机化学和物理化学课程的重要内容, 然而这部分知识抽象难懂。我们尝试在教学中将计算模拟与化学热力学、动力学知识点深度融合, 帮助学生加深对知识的理解。在课堂上通过向学生模拟演示甲醛解离反应的化学热力学和动力学过程, 将抽象知识直观、可视化。根据学生反馈发现后续课堂学生的积极性、参与度都有很大的提高。

关键词: 教学改革; 量子化学; 无机化学; 物理化学; 反应势能面; 反应速率常数

中图分类号: G64; O64

Application of Computational Simulation in the Teaching Practice of Chemical Thermodynamics and Dynamics: Taking Isomerization and Dissociation of Formaldehyde as an Example

Guanghai Chen^{1,*}, Wangqiang Lin¹, Kun Jiang^{2,*}

¹ Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, Guangdong Province, P. R. China.

² Department of Natural Science, Shantou Polytechnic, Shantou 515041, Guangdong Province, P. R. China.

Abstract: Chemical thermodynamics and kinetics are the important contents in the course of inorganic chemistry and physical chemistry, but this part of knowledge is difficult to understand. We tried to integrate the computational simulation with the knowledge of chemical thermodynamics and dynamics in order to help students understand the knowledge. In the class, we demonstrated students with the chemical thermodynamics and kinetics process of formaldehyde dissociation reaction, so as to make the abstract knowledge intuitive and visual. According to the students' feedback, we found that the enthusiasm and participation of the students in the subsequent class have been greatly improved.

Key Words: Teaching reform; Quantum chemistry; Inorganic chemistry; Physical chemistry; Potential energy surface; Reaction rate constant

1 课程调研

在多年无机化学、物理化学教学工作中, 经常听到学生抱怨化学热力学、动力学难学。我们做了一项课程调研, 发现大多数学生认为化学动力学难懂的主要原因如下:

收稿: 2019-11-25; 录用: 2020-01-19; 网络发表: 2020-02-06

*通讯作者, Email: ghchen@stu.edu.cn; mathkun123456@126.com

基金资助: 2018 年广东省高等教育教学改革项目(2018-2020)

(1) 对数学运算能力要求较高。化学动力学研究化学反应的速率和机理问题, 涉及不少高等数学知识^[1]。高等数学本身就是很多化学专业学生不太擅长的科目, 再和化学动力学结合在一起, 学生就会产生较强的恐惧心理。

(2) 很多学生反映热力学知识比较抽象, 理解难度较大。化学热力学分析是研究化学动力学反应历程的第一步, 一个反应若是化学热力学自发才会进一步研究其动力学过程^[2]。然而很多学生在化学热力学知识上学习得不深入、基础不扎实, 导致后续的学习遇到瓶颈。

(3) 在学习化学动力学知识中存在很多困难。化学动力学以物理原理和实验技术为基础, 来研究化学体系的反应历程和反应速率问题。其中很多抽象的理论与概念比较晦涩难懂, 尤其是过渡态理论计算速率常数的公式。这需要学生花大量的时间、精力去理解和消化。

为了帮助学生深入理解和运用化学热力学和动力学知识, 我们在课堂上尝试通过演示模拟算例, 对化学反应的热力学和动力学性质进行分析, 以提高学习兴趣并让学生对化学动力学有更直观、更形象的理解。我们以甲醛分子解离反应为例, 采用密度泛函理论^[3] (DFT, density functional theory) 通过量子化学计算建立反应势能面研究该反应的热力学性质、反应机理, 并采用过渡态理论计算反应速率常数。

目前, 也有不少高校教师将计算模拟应用于化学动力学的教学中, 试图改善课堂教学效果。例如, 陈鑫等老师^[4]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; 周丹娜等老师^[5]结合大学化学课程教学内容, 将化学动力学模拟软件 Tenua 应用于 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; 此外, 张恒等老师^[6]将 DynaFit 软件应用于在已知反应机理、初始浓度和实验数据条件下, 拟合速率常数。

但是, 不同于前面的工作, 本课堂教学改革的创新之处有以下三点:

(1) 对学生进行了课程调研, 深入了解学生在学习中遇到的问题与困难, 并针对性地在本教学实践中一一解决;

(2) 将可视化的计算模拟跟化学热力学与动力学的教学内容紧密结合, 创新课堂表现形式: 教学过程对知识点进行系统地梳理与归纳, 与本次课堂演示深度融合, 以可视化的计算模拟过程让学生更直观、更深入地理解和掌握化学热力学和动力学的内容;

(3) 对学生进行了课后反馈的调查, 充分了解本次教学实践的优点与不足之处, 并对不足之处进行反思, 为今后改善教学实践提供依据和指导。

2 理论基础

化学热力学主要研究物质在各种条件下的物理和化学变化中所伴随着的能量变化, 从而对化学反应的方向和进行的程度作出准确的判断^[7]。课堂教学中的化学热力学部分主要针对甲醛解离反应方向的计算模拟。化学反应方向是通过计算该反应的吉布斯自由能的变化($\Delta_r G$)来判断的, 如果该反应的 $\Delta_r G < 0$, 说明该反应的正方向是热力学自发的反应; 若 $\Delta_r G > 0$, 则说明该反应是热力学不自发的反应, 则不必研究其动力学过程。

化学动力学的基本任务之一就是要计算反应速率, 了解各种因素(如分子结构、温度、压力、浓度、介质、催化剂等)对反应速率的影响, 从而给人们提供选择反应条件、掌握控制反应进行的主动权, 使化学反应按我们所希望的速率进行; 化学动力学的另一个基本任务是研究反应历程。明确了反应历程, 就可以找出决定反应速率的关键所在, 使主反应按照我们所希望的方向进行, 并使副反应以最小的速率进行。目前反应速率计算主要采用碰撞理论和过渡态理论, 用来计算出反应过程中的反应速率常数。

碰撞理论采用硬球模型, 从经典力学的角度进行理论推导。这种理论虽然外部运动的模型清晰, 但却忽视了分子的内容结构和内部运动。在碰撞理论中模型过于简单, 这使得理论准确度有一定的

局限性, 需要实验测定活化能才能求得反应速率常数, 并且计算结果精度较差, 因此没有太大实际应用价值^[8]; 过渡态理论(TST, Transition State Theory)^[9]是目前应用最为广泛的计算反应速率常数的方法, 是 1935 年后由 Eyring (埃林)、Polanyi (波兰尼) 等人在统计力学和量子力学发展的基础上提出来的。其内容是: 化学反应不是只通过简单碰撞就变成产物, 而是要经过一个由反应物分子以一定的构型存在的过渡态, 在形成过渡态的过程中要考虑分子的内部结构、内部运动, 并认为反应物分子不只是在碰撞接触瞬间, 而是在相互接触的全过程中都存在着相互作用, 系统的势能一直在变化。要形成这个过渡态(或称“活化络合物”)需要一定的活化能。活化络合物与反应物分子之间建立化学平衡, 反应的速率由活化络合物转化成产物的速率来决定。反应物分子之间相互作用的势能是分子间相对位置的函数。在反应物转变成产物的过程中, 可以计算出反应势能面(PES, Potential Energy Surface), 从中找出最佳的反应路径。过渡态理论借助于量子力学能够计算反应系统的势能面, 进一步计算出该反应的反应速率常数。原子间相互作用表现为原子间有势能 E_p 存在, 势能 E_p 的值是原子的核间距 r 的函数。势能函数的获得一般有两种方法: 一是采用量子力学进行理论计算; 二是采用经验公式计算, 其中 Morse (莫尔斯) 势是计算双原子分子势能 $E_p(r)$ 常用的经验公式, 如(1)式所示:

$$E_p(r) = D_e \{ \exp[-2a(r - r_0)] - 2\exp[-a(r - r_0)] \} \quad (1)$$

式中 r_0 为分子中原子间的平衡核间距, D_e 为势阱深度, a 为与势阱宽度有关的常数。而我们使用更精确的量子力学的方法进行计算。

过渡态理论单分子反应的反应速率常数的表达式如(2)式所示:

$$k^{\text{TST}} = \sigma \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q_{\text{TS}}}{Q_A} e^{\frac{-\Delta V^\ddagger}{k_B T}} \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{rot, R}} \cdot n_R}{\sigma_{\text{rot, TS}} \cdot n_{\text{TS}}} \quad (3)$$

在(2)式中, $\Delta V^\ddagger$ 为势垒高度, 是过渡态与反应物的势能差; σ 为反应路径简并度, 其表达式如(3)式所示, 其中 $\sigma_{\text{rot, R}}$ 与 $\sigma_{\text{rot, TS}}$ 分别表示反应物和过渡态的转动对称数, n_R 与 n_{TS} 分别表示反应物和过渡态的手性异构体数; Q_{TS} 为过渡态的配分函数(忽略虚频振动贡献); Q_A 为反应物配分函数; Q_{TS} 与 Q_A 计算时均未考虑转动对称数的情况; k_B 为玻尔兹曼常数; h 为普朗克常数。

(2)式可以改写为等价的热力学形式, 如(4)式所示:

$$k^{\text{TST}} = \sigma \frac{k_B T}{h} \cdot \left(\frac{RT}{p_0} \right)^{\Delta n} e^{\frac{-\Delta G^{0,\ddagger}(T)}{k_B T}} \quad (4)$$

$$\Delta G^{0,\ddagger}(T) = G_{\text{TS}}^0(T) - G_{\text{Reactant}}^0(T) \quad (5)$$

(4)式中的标准态活化自由能 $\Delta G^{0,\ddagger}(T)$ 由(5)式计算, 是过渡态的标准态活化自由能与反应物的差值; $G_{\text{TS}}^0(T)$ 与 $G_{\text{Reactant}}^0(T)$ 均不计算虚频贡献; 对于 n 分子反应: $\Delta n = n - 1$; p_0 为标准大气压。

目前反应速率常数的计算除了采用碰撞理论和过渡态理论, 还有轨迹计算和 Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理论。考虑到在无机化学教材中, 没有涉及轨迹计算和 RRKM 理论, 物理化学教材对 RRKM 理论也只是简略介绍。因此课堂教学演示还是选择使用过渡态理论进行计算反应速率常数。

3 课堂演示

我们在课堂上向学生演示甲醛解离反应的热力学和动力学计算模拟过程。热力学模拟部分主要计算该反应的吉布斯自由能变化量 $\Delta_r G$, 从而判断该反应是否热力学自发。动力学模拟部分主要计算该反应的势能面和室温下的反应速率常数, 揭示其反应历程和探究有利于该反应的合适温度。

模拟反应势能面首先要对反应物和生成物分子进行结构优化,并计算其单点能;然后调整反应物分子结构,寻找有且仅有一个虚频的过渡态结构。为了验证过渡态构型是否正确连接反应物、生成物或中间体,需要进行内禀反应坐标(IRC, Intrinsic Reaction Coordinate)计算确认。通过 IRC 计算的反应路径可以看出,沿着过渡态分子虚频振动的方向,能量逐渐降低,分子构型逐渐向着目标产物的构型转化。向学生证明过渡态的虚频是决定反应历程中反应物向生成物转化的关键参数,这也是该教学实践的亮点,仅凭粉笔和黑板是无法向学生展现这样一个动态过程。

反应势能面模拟使用的是 Gaussian 16 程序包^[10]。反应物、生成物、过渡态和中间体分子结构优化使用 B3LYP 泛函^[11]和 6-31G(d)基组^[12];而物种的单点能(E_{sp} , single point energy)计算使用 M06-2X^[13]方法和精度更高的 def2-QZVPP 基组^[14], IRC 计算也是采用 B3LYP 泛函和 6-31G(d)基组。本课程主要针对动力学知识有限的化学专业低年级本科生,因此演示反应速率常数计算的程序是基于过渡态理论较为简单易操作的 KiSThelP (Kinetic and Statistical Thermodynamical Package)程序^[15]。

3.1 热力学计算

甲醛解离反应方程式如(6)式所示,这是一个单分子反应。



首先进行热力学分析,采用 Gaussian 16 分别优化反应物和生成物结构,并计算其吉布斯自由能。再由(7)式计算此反应的吉布斯自由能变化量。模拟该反应在 298 K,标准大气压下的 $\Delta_r G$ 。

$$\Delta G = G_{\text{CO}} + G_{\text{H}_2} - G_{\text{HCHO}} \quad (7)$$

$$G = E_{\text{sp}} + G_{\text{T}} \quad (8)$$

反应物和生成物吉布斯自由能可用(8)式进行计算。在这里, G_{T} 为温度校正值,对反应物或生成物分子进行结构优化计算后可得; E_{sp} 为单点能,是对分子优化结构后用精度更高的方法和基组进行能量校正。

根据以上公式的计算数据如表 1 所示。可以看出,甲醛解离反应的自由能变化为 $-30.89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,即 $\Delta_r G < 0$,说明该反应是热力学自发的反应。

表 1 吉布斯自由能计算结果汇总

	E_{sp}/Ha	G_{T}/Ha	G/Ha	$G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
HCHO	-114.509	0.00581	-114.503	-300626.840	
H ₂	-1.169	-0.00134	-1.171	-3074.026	-30.89
CO	-113.330	-0.0141	-113.344	-297583.707	

3.2 动力学计算

动力学计算包括两部分:一是构建甲醛解离反应的势能面,揭示其反应历程;二是计算该反应的反应速率常数^[16]。

对于甲醛解离反应,通过计算发现了两条可能的反应路径^[17,18],其势能面如图 1 所示。反应路径 1 仅经历了一个过渡态,活化能为 $350.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;路径 2 经历了两个中间体和三个过渡态,其中第三步是决速步反应,其活化能为 $428.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。通过对比活化能,发现路径 1 明显小于路径 2 的决速步,因此路径 1 是甲醛解离反应可能性最大的历程。

一般认为,活化能小于 $125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的反应可以在室温下进行,但是该反应的活化能远大于 $125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明室温下正向反应的速率极小,可以认为该反应动力学上不可行。因此,接下来我们探索在什么温度下该反应能够进行,还需要进一步计算反应速率常数。

对于反应速率常数的计算我们采用过渡态理论使用 KiSThelP 程序进行^[15]。从势能面中可以看出,路径 1 是基元反应,也是一级反应。经过计算,室温下反应速率常数为 $k_1 = 6.1726 \times 10^{-49} \text{ s}^{-1}$ 。

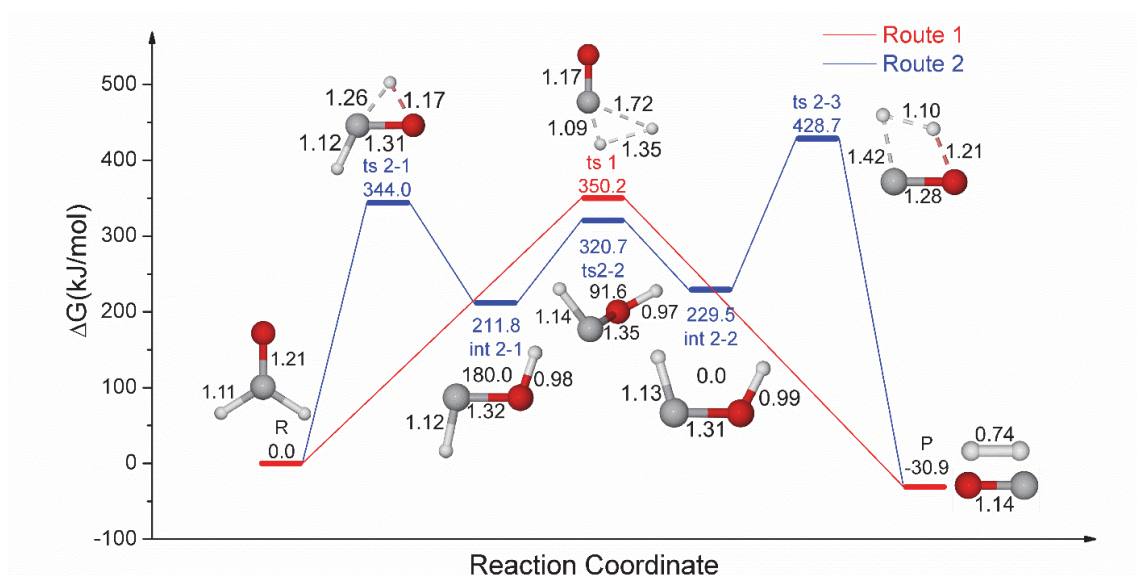


图 1 甲醛解离反应势能面(PES)

分析势能面(PES)可知, 甲醛解离反应的最可行路径 1 的活化能为 $350.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。一般认为小分子反应的活化能与温度无关, 因此当设定反应时间和转化率后, 根据如(9)式所示的一级反应的反应速率常数计算公式^[19]就可以算出某温度下的反应速率常数。再通过如(10)式所示的阿伦尼乌斯公式定积分式, 就可以算出相应的反应温度, 相应的计算结果如表 2 所示。

$$k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y} \quad (9)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10)$$

式(9)中, y 为转化率, t 为反应时间, k_2 为所求温度下的反应速率常数; (10)式中, k_1 为室温下的反应速率常数, 为 $6.1726 \times 10^{-49} \text{ s}^{-1}$; E_a 为活化能, 为 $350.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; T_1 为室温, 为 298 K ; T_2 为所求温度, 单位为 K 。

表 2 反应温度计算结果汇总

t	y	k_2/s^{-1}	T_2/K	$T_2/^\circ\text{C}$
10 min	0.9	3.84×10^{-3}	1176	903
10 min	0.99	7.68×10^{-3}	1199	926
1 h	0.9	6.40×10^{-4}	1120	847
1 h	0.99	1.28×10^{-3}	1141	868
24 h	0.9	2.67×10^{-5}	1033	760
24 h	0.99	5.33×10^{-5}	1050	777

从表 2 可以看出, 若要让甲醛解离反应在 10 min 内转化率达到 90%, 则反应温度就要达到 903°C 以上。若反应时间为 24 h 转化率达到 90%, 则反应温度至少为 760°C 。

通过该分子模拟教学实践, 我们主要向学生传授了有关化学热力学与动力学四个知识点:

(1) 利用反应吉布斯自由能变化($\Delta_r G$)判断反应的反应方向;

(2) 通过 Gaussian 16 程序计算反应势能面, 直接观察反应历程。同时, 过渡态的虚频是决定反应历程中反应物向生成物转化的关键参数;

(3) 通过反应势能面(PES)计算活化能, 利用 KiSThelP 程序进而计算出反应速率常数;

(4) 考虑温度对反应速率的影响, 采用阿伦尼乌斯公式的定积分式直接计算出反应温度。

针对调研中学生反馈的问题, 在教学过程中也逐一解决:

(1) 针对学生反映数学运算能力差的问题: 本次教学实践首先通过计算机的模拟计算, 简化了学生的公式计算, 让学生对化学热力学和动力学产生兴趣。再利用阿伦尼乌斯公式进行反应温度的计算, 指导学生推导该公式的定积分式, 并要求学生利用该公式独立计算不同反应时间与转化率下的反应温度, 帮助学生提高数学计算能力。

(2) 针对学生反映化学热力学知识抽象、理解难度大的问题: 甲醛解离反应涉及到的化学热力学原理是利用反应吉布斯自由能的变化($\Delta_r G$)判断化学反应进行的方向。我们首先采用 Gaussian 16 程序模拟计算化学反应的 $\Delta_r G$, 让学生们了解模拟计算 $\Delta_r G$ 的过程; 再要求学生根据反应中各物种的标准摩尔生成吉布斯自由能, 计算出该反应的 $\Delta_r G$, 将两者进行对比, 讨论计算值与实验值的误差。

(3) 针对学生反映化学动力学学习困难的问题: 本次教学实践运用化学动力学中的过渡态理论, 通过动态展示虚频振动模式、反应坐标能量最小路径与反应历程, 直观形象地向学生介绍相关动力学知识, 加深了对过渡态理论公式(3)和(5)的理解, 为学生节省不少时间与精力理解这部分内容。

4 学生反馈与教学反思

该甲醛解离反应计算模拟教学实践, 紧密联系化学热力学与动力学知识。通过本次教学实践, 对受众学生的调研, 得到反馈如下:

(1) 普遍认识到化学热力学、动力学知识的重要性, 在科研中应用范围广;

(2) 采用直观的计算模拟手段教学, 加深了对化学动力学知识理解。与之前的课堂学习情况对比, 学生的积极性与参与度都有很大的提高, 学习效果大大改善, 对相关知识的运用能力也普遍增强;

(3) 对科研产生了兴趣, 并对计算模拟有了一定感性认识。不少本科生开始申请进入课题组参与科研工作, 也有学生因此在大四选择进入计算模拟课题组进行毕业设计。

根据反馈信息我们也进行了反思: 本次教学实践与课程知识点紧密结合, 加强了学生对知识的理解和应用的能力为成功之处。同时, 也有一些学生认为教学中提出了一些课本上还没有学过的新的概念, 例如单点能、内禀反应坐标(IRC)等, 增加了理解难度。因此, 我们在下一阶段的教学实践中会尽全力克服此缺点, 要提前对相关新概念进行解释。

日后我们将致力于找出更多合适、简单易懂的计算模拟例子应用于其他内容的教学实践, 并考虑尝试将这一教学手段应用至其他化学专业的基础课程中, 例如结构化学、量子化学计算等, 希望通过辅助可视化计算模拟的课堂演示对化学专业课程进行教学改革, 提升教学效果, 培养学生学习兴趣以及对科研的探索精神, 更重要的是, 希望能实现化学基础课程与计算化学有机结合的目标。

参 考 文 献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(下册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 154-156.
- [2] 宋天佑, 程鹏, 王乔乔, 徐家宁. 无机化学(上册). 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 31.
- [3] Robert, G.; Parr, S. R.; Gadre, L. J. *Proc. Nati. Acad. Sci. USA* **1979**, 76 (6), 2522.
- [4] 陈鑫, 李彪, 姚军. 大学化学, **2016**, 31 (6), 80.
- [5] 周丹娜, 袁亚男, 杨少杰. 大学化学, **2016**, 31 (9), 91.
- [6] 张恒, 汪存信. 大学化学, **2010**, 25 (4), 47.

-
- [7] 李佳成, 刘桂芝, 张凤. 无机化学. 哈尔滨: 哈尔滨地图出版社, 2009: 19.
- [8] 韩克利, 孙本繁. 势能面与分子碰撞理论. 长春: 吉林大学出版社, 2009: 20–23.
- [9] 罗渝然. 化学通报, **1983**, No. 10, 8.
- [10] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* *Gaussian 16*, Revision A.03. Gaussian: Wallingford, CT, USA, 2016.
- [11] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2), 1372.
- [12] Geerlings, P.; Proft, F. D.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (5), 1793.
- [13] Zhao, Y. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *119* (5), 525.
- [14] Pipek, J.; Mezey, P. G. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (9), 4916.
- [15] Canneaux, S.; Bohr, F.; Henon, E. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35* (1), 82.
- [16] 侯文华. 大学化学, **2007**, *22* (3), 28.
- [17] Branko, S. J. *J. Mol. Struct.-Theochem.* **1997**, *418*, 11.
- [18] James, B. F.; AEleen, F. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 3rd ed.; Wallingford: CT, USA, 2015; pp. 256–258.
- [19] 靳福全. 大学化学, **2013**, *28* (2), 77.