Cl+CH₄ 反应的电子相关、基组与化学反应性

居冠之* 居 泉**

(山东大学理论化学研究室, 济南 250100)

关键词: 热力学和动力学计算, 电子相关和基组, 化学反应性

基元反应 $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ 的热力学、动力学参数曾为许多实验方法所准确测量^[2]. Benson 曾以该反应为标准, 衡量他所建立的动力学实验新方法^[4]. Truhlar 曾对它进行了不同基组及电子相关能校正的量化计算^[1]. 本文在此基础上进行了热力学、动力学计算; 以实验结果为标准, 分析了几种量化计算方案(考虑电子相关否、基组大小)的计算结果对化学反应性(热力学函数、动力学参数)计算研究的适应性, 同时给出了一套达到目前实验精确度的该反应的热力学函数及动力学参数, 完善了它的理论研究.

1 计算简介

用统计热力学方法计算热力学函数^[3], 用过渡态理论计算动力学参数. 其中速度常数^[5]

$$k(T) = \kappa \frac{RT}{Nh} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q_{\text{Cl}}Q_{\text{CH}_4}} \exp(-E^\ddagger/RT) \quad (i)$$

其中 R , N , h 分别为气体常数、Avogadro 及 Planck 常数, $Q^\ddagger$ 、 Q_{Cl} 、 Q_{CH_4} 分别为过渡态及反应物的配分函数, $E^\ddagger$ 为反应势垒, κ 是考虑量子穿透及返回效应的系数, Wigner^[8] 曾对“能垒泄漏”提出 Wigner 校正

$$\kappa = 1 - \frac{1}{24} (h\nu_i/kT)^2 \quad (ii)$$

ν_i 为过渡态反应坐标上的频率. 近来也发展了一些对过渡态理论的校正方法^[9,10], 本文采用 Wigner 校正. 计算所需量化结果取自文献^[1]、^[6]、^[7].

2 计算结果和讨论

1992-04-24 收到初稿, 1992-11-10 收到修改稿. ** 现为美国印地安那大学研究生 国家自然科学基金资助项目

表 1 101kPa 下反应的热力学性质 Table 1 The thermodynamic results obtained from different schemes of quantum chemistry (101kPa)

Scheme	T/K	ΔH kJ·mol ⁻¹	ΔS J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	ΔG kJ·mol ⁻¹	K(T)	10 ² R
(1)	100	22.97	24.76	20.94	1.97E-11	1.97E-9
	298	29.45	37.29	18.34	6.11E-4	6.10E-2
	1000	49.1	47.78	1.33	0.85	46.02
	2000	66.57	45.72	-24.86	4.46	81.69
(2)	100	11.08	24.85	8.60	3.22E-5	3.22E-3
	298	17.53	37.24	6.43	7.46E-2	6.94
	1000	35.78	45.47	-9.69	3.21	76.23
	2000	51.8	42.35	-32.91	7.24	87.86
(3)	100	4.09	24.85	1.61	0.14	12.36
	298	10.54	37.24	-0.56	1.25	55.64
	1000	28.79	45.47	-16.68	7.44	88.15
	2000	44.81	42.35	-39.9	11.02	91.68

2.1 热力学性质

由表 1 知, 在计算温度范围内, 三种方案的 ΔH 为正, 且随温度升高变大, 都为吸热反应, 但三者数值差别较大. 298K 时, 方案 (3) 的为 10.54kJ·mol⁻¹, 较接近实验值 [2] 9.6; 而方案 (1)、(2) 的分别为 29.45 和 17.53. 就本算例看, HF/3-21G 计算没有考虑电子相关能校正, 且基组较小, 比作了校正且基组较大的方案 (2)、(3) 差得多. 此算例提醒人们, 在计算反应热时, 最好考虑电子相关能的影响.

三种方案计算的反应焓变都为正, 并随温度升高增加, 定性一致, 差别虽不大, 但仍是方案 (3) 的接近实验值. 298K 时, 实验值 [2] 上限为 33.47J·K⁻¹·mol⁻¹, 方案 (1)~(3) 的分别为 37.29, 37.24, 37.24. 这意味着基组大小对反应焓影响不大. 对 ΔG° 、平衡常数 $K(T)$ 和转化率 R , 所有结果都是温度升高对反应有利. 它们的数值差别虽较大, 但仍是方案 (3) 与实验较接近.

2.2 动力学性质

由表 2 知, 在三种方案下, 由反应物到过渡态的焓变 $\Delta S^\ddagger$ 都是负的, 且温度越高, 负得越多, 差别虽不太大, 但仍是方案 (3) 与实验值最接近. 298K 时, 实验值 [2] 上限为 103.3J·K⁻¹·mol⁻¹, 方案 (3) 为 109.8, 而方案 (1) 为 112.4. 计算值都高于实验值.

三种方案下的 A 因子都较接近, 并在 100K 以上随温度升高增大, 但仍是方案 (3) 的较接近实验值. 298K 时, 实验值 [2] 为 9.5 ± 0.2 , (1) 的 $\log A$ 为 9.178, (3) 的为 9.313 (在实验误差之内).

三种方案下的速度常数 $k(T)$ 相差非常大, 298K 时, 方案 (1):(2):(3) $\approx 10^{-5} : 10^5 : 10^7$. 2000K 以上时, 三者比较接近. 经过 Wigner 量子穿透效应校正的速度常数 k_w , 都比不校正相应增大, 298K 时, 方案 (3) $k(T)$ 为 3.925E+7, $k_w(T)$ 为 7.365E+7, 实验值为 $(5.983 \pm 0.078)E+7$, 恰在其中. 即对此 H 原子传递反应, 量子穿透效应是必需考虑的.

2.3 结论

通过以上热力学、动力学计算分析可知, 对化学反应性的定性预言, 如放热还是吸热反应, 有否活化能, 是否为阿累尼乌斯型等, 似乎用不考虑电子相关能的 HF/3-21G** 方案, 可达到定性符合; 但欲得到定量的准确的动力学、热力学量的预言, 一定要注意电子

相关和基组大小等问题。目前仅用电子结构能数据估计反应热是要警惕的。此外, 本文表 1、2, 对标题反应提供一套完整的热力学、动力学数据。

表 2 101kPa 下反应的动力学参数 Table 2 The kinetic results obtained from different schemes of quantum chemistry (101kPa)

Scheme	T/K	$\frac{\Delta S^\ddagger}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\log A$	$\frac{k(T)}{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$	$\frac{kW(T)}{\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$
(1)	100	-95.79	9.10	8.64E-33	2.84E-31
	298	-112.4	9.178	2.31E-5	1.08E-4
	1000	-111.9	10.26	1.38E+6	1.83E+6
	2000	-113.5	10.77	5.18E+8	5.60E+8
(2)	100	-95.61	9.11	2.34E-4	2.05E-3
	298	-109.8	9.31	1.09E+5	2.05E+5
	1000	-107.8	10.47	1.57E+9	1.69E+9
	2000	-109.5	10.99	2.23E+10	2.27E+10
(3)	100	-95.61	9.11	9648	8.48E+4
	298	-109.8	9.31	3.93E+7	7.37E+7
	1000	-107.8	10.47	9.06E+9	9.76E+9
	2000	-109.5	10.99	5.36E+10	5.47E+10

参 考 文 献

- 1 Truong T N, Truhlar D G. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**:7137 and its quotation
- 2 Heneghan S P, Benson S W. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1981**, **13**:677 and its quotations
- 3 Hill T L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Addison, 1962
- 4 Benson S W, et al. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1987**, **19**:691
- 5 Eyring H, et al. *The Theory of Rate Processes*, N.Y.:McGraw-Hill, 1941
- 6 Gonzalez C, Schlegel H B. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**:2435
- 7 Hehre W J, et al. *Ab initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley, 1986
- 8 Wigner E P. *Z. Physik. Chem., B*, **1932**, **19**:903
- 9 居冠之, Bowman M J. *分子科学与化学研究*, **1984**(4):545
- 10 Truhlar D G, et al. *Theory of Chemical Reaction Dynamics*. Vol. IV, CRC Press Inc., 1985

Theoretical Study on $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$

Ju Guanshi* Ju Quan

(Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract Using the results of quantum chemistry, thermodynamic and kinetic calculations for this experimentally well studied reaction has been carried out. The adaptability of the computational results of different quantum chemistry schemes (considering electronic correlation or not, and basis size) has been analyzed for the chemical reactivities (thermodynamic functions and kinetic parameters). The calculated results are in good agreement with the experimental ones using the larger basis set and considering electronic correlation, but are bad on the contrary. In addition, a set of exact thermodynamic functions and kinetic parameters has been given.

Keywords: Thermodynamic and kinetic calculations, Electronic correlation and basis size, Chemical reactivities

第五届全国化学动力学会议通知

第五届全国化学动力学会议定于 1994 年 9 月 19 日至 22 日在济南市山东大学举行, 会期四天. 会议征文从本通知发出之日开始, 1994 年 3 月 31 日截止. 本次会议的内容主要包括:

1. 气相、凝聚相和界面反应动力学;
2. 离子、自由基和原子簇反应动力学;
3. 激发态分子的光谱和它们参与的动力学过程;
4. 激光化学和光化学反应动力学;
5. 化学反应动力学的理论研究.

提交会议的论文须送交论文摘要一式二份. 论文摘要须用激光打印机打印在 A4 规格的纸上, 正文在 $14\text{cm} \times 21\text{cm}$ 之内, 四周边幅至少留 3cm. 每篇论文摘要限幅一页, 使用中、英文均可, 排版要工整, 将直接用于印刷. 会议将出版论文摘要, 截止限期以后收到的论文将不能列入会议文集中.

本届会议将由山东大学承办, 有关事宜请与会议筹备委员会联系.

联系人: 顾月姝 蔡政亭
电 话: (0531)8903861 转 2464

通讯地址: 250100 济南市山东大学化学系
传 真: (0531)8906211

第五届全国化学动力学会议筹备委员会
1993 年 10 月 30 日