

大气中 $\text{HCO}^+ \rightarrow \text{COH}^+$ 异构化的理论分析

李鸿瑞^{b)} 居 泉^{c)} 陈先阳^{a)} 居冠之^{a)*}

(^{a)}南京大学化学系 配位化学研究所 亚微观固态化学研究所 南京 210093)

(^{b)}山东大学化学系 济南 250014)

(^{c)}Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, 47405, U. S. A.)

摘要 在从头算的基础上,对标题反应进行了统计热力学和含 Wigner 校正的过渡态理论的动力学分析. 给出了 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 及 $200 \sim 2500 \text{ K}$ 温度下的反应物、产物和过渡态的热力学函数及该异构化的平衡常数、速率常数和 A 因子等一套较完整的热力学、动力学参数.

关键词 甲酰氧离子, 稳定性, 异构化

1970 年 Buhl 等^[1]首先发现 HCO^+ 存在于星际介质中. 1975 年 Woods 等^[2]在实验室中制备得到了它. 1982 年确定了 COH^+ 的存在^[3], 并于次年给出了 COH^+ 和 HCO^+ 在星际中的相对含量^[4]. 从而确认了 COH^+ 和 HCO^+ 是星际中的两种基本物质, 是形成外部空间中离子-分子反应的基石, 在分子离子光谱学中占有重要地位, 引起天文、物理、化学界的极大兴趣^[5,6]. 1994 年又对该异构化反应进行了高水平的量化计算^[7], 给出了精确结构参数、振动频率及异构化势垒等. 但量化计算不涉及温度, 其结果仍难以用于分析一定温度下的 HCO^+ , HOC^+ 相对含量. 本文进一步做了统计热力学和过渡态理论动力学计算, 弥补了量化计算的不足, 并分析了温度对物质热力学、动力学稳定性的影响.

1 计算方法

将体系看作独立子理想气体模型. 采用统计热力学方法, 由体系的配分函数计算其热力学量. 用 Wigner 校正的 Eyring 过渡态理论计算反应速率 $k(T)$.

$$k(T) = g(k_B T/h) \exp(\Delta S_m^\ddagger / \Delta R - \Delta H_m^\ddagger / RT)$$

$$\text{其中 } g = 1 + 1/24(h\nu^\ddagger / k_B T)$$

式中 g 称为 Wigner 校正系数, k_B 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, R 为理想气体常数, T 为绝对温度, P 为体系压力, ΔS_m^\ddagger , ΔH_m^\ddagger 分别为反应体系的标准摩尔活化熵和活化焓, ν^\ddagger 为过渡态的虚频率. 全部计算用自编程序在微机上完成. 计算所需数据, 均来自 TZ2P(f, d) + diffCCSD(T) 的计算结果^[7].

* 男, 60 岁, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1996-10-04, 本文为国家自然科学基金(29473104)、国家教委博士点基金资助课题

2 结果与讨论

2.1 体系的热力学性质

由表 1 可知, HCO^+ , COH^+ 及过渡态, 三者有相同的平动熵 S_t . 在相同温度下, HCO^+ 与 COH^+ 的转动熵 S_r 几乎相等, 但过渡态的 S_r 较前两者大得多, 这主要是因为它们的空间结构不同^[7], HCO^+ 和 COH^+ 都是线性分子, 其过渡态的构型是比较松散的三角形, 转动惯量较前者大, S_r 也就大了. 同样的原因也引起三者的振动熵 S_v 的不同. 相同温度下, 过渡态的振动熵最小, 它的振动自由度比 HCO^+ 或 COH^+ 的少两个, 其振动熵也相应地减少两项. 至于 COH^+ 的振动熵比 HCO^+ 的大, 这主要是其振动频率的大小不同引起的. HCO^+ 的四个振动频率为 3224, 2203, 840 及 840cm^{-1} , 而 COH^+ 的为 3484, 1940, 121 及 121cm^{-1} . 就简并的弯曲振动来说, HCO^+ 的频率远大于 COH^+ 的. 由统计热力学可知, 振动频率越大, 其振动配分函数越小, 振动熵就越小. 所以相同温度下, COH^+ 的振动熵大于 HCO^+ 的振动熵. 由于 S_t , S_v 和 S_r 都是随温度升高而增加, 所以摩尔总熵 S_m 也是随温度升高而增加的. 恒压摩尔热容 $C_{p,m}$ 也都随着温度升高而增加.

表 1 HCO^+ , COH^+ 及过渡态的热力学数据

T/K	200	300	500	800	1000	1500	2000	2500
S_t	142.45	150.88	161.50	171.26	175.90	184.33	190.31	194.95
S_v	0.28	1.52	5.61	12.24	16.43	25.76	33.53	40.03
S_r	46.07	49.44	53.69	57.60	59.45	62.83	65.22	67.07
S_m	188.80	201.84	220.79	241.10	251.78	272.92	289.06	302.05
$C_{p,m}$	30.55	34.11	40.20	46.33	49.43	54.63	57.42	58.98
COH^+								
S_t	142.45	150.88	161.50	171.26	175.90	184.33	190.31	194.95
S_v	19.45	25.92	34.47	43.31	48.10	58.03	65.98	72.56
S_r	46.08	49.46	53.70	57.61	59.47	62.84	65.23	67.08
S_m	207.98	226.25	249.67	272.18	283.47	305.19	321.52	334.59
$C_{p,m}$	44.72	45.34	46.58	49.58	51.61	55.52	57.86	59.24
过渡态								
S_t	142.45	150.88	161.50	171.26	175.90	184.33	190.31	194.95
S_v	0.00	0.01	0.32	2.02	3.64	7.871	1.641	4.85
S_r	63.97	69.03	75.40	81.26	84.04	89.10	92.69	95.47
S_m	206.42	219.92	237.22	254.55	263.58	281.30	294.64	305.28
$C_{p,m}$	33.26	33.35	34.88	39.25	41.72	45.42	47.18	48.09

S, C_p 单位为 $\text{J/mol}\cdot\text{K}$.

由表 2 可知, $\text{HCO}^+ \rightarrow \text{COH}^+$ 异构化的焓变 ΔH_m , 自由能变化 ΔG_m 及熵变 ΔS_m , 在表中列出的温度范围内均为正值, 即吸热的非自发过程. 但由于 ΔS_m 随温度升高而增加的速率远大于 ΔH_m 随温度升高而增加的速率, 根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, 高温对该异构化有利. 如从 200 ~ 1000K, 平衡常数 K_p 和转化率 $R\%$ 均增加了约 34 个数量级. 但 K_p 的数值不大, 转化率也很小, 常温下 HCO^+ 的热力学稳定性大于 COH^+ , 即以 HCO^+ 存在为主. 这已经被实验所证实^[4]. 2500K 时的平衡常数为 1.73×10^{-2} , 转化率为 1.7%, 与 HCO^+ 共存的 COH^+ 变得比较可观了. 这种异构体的热力学相对稳定性随温度的变化, 对仅作电子结构能量计算的量子化学方法是难以给出的.

表 2 $\text{HCO}^+ \rightarrow \text{COH}^+$ 的热力学性质

T/K	200	300	500	800	1000	1500	2000	2500
ΔH_m	159.62	160.90	162.61	163.98	164.52	165.23	165.54	165.71
ΔS_m	19.18	24.41	28.87	31.08	31.68	32.28	32.46	32.54
ΔG_m	155.79	153.58	148.17	139.12	132.83	116.81	100.62	84.37
K_p	$2.06\text{E}-41$	$1.82\text{E}-27$	$3.32\text{E}-16$	$8.26\text{E}-10$	$1.15\text{E}-7$	$8.56\text{E}-5$	$2.36\text{E}-3$	$1.73\text{E}-2$
$R\%$	$2.06\text{E}-39$	$1.82\text{E}-25$	$3.32\text{E}-14$	$8.26\text{E}-8$	$1.15\text{E}-5$	$8.56\text{E}-3$	0.24	1.70

$\Delta H_m, \Delta G_m$ 单位为 kJ/mol , ΔS_m 单位为 $\text{J/mol}\cdot\text{K}$.

表 3 $\text{HCO}^+ \rightarrow \text{COH}^+$ 的动力学性质

T/K	200	300	500	800	1000	1500	2000	2500
ΔS_m^\ddagger	17.62	18.08	16.43	13.45	11.80	8.38	6.11	3.23
ΔH_m^\ddagger	304.34	304.44	303.75	301.83	300.35	296.11	291.24	285.94
$\log A$	13.97	14.17	14.31	14.36	14.37	14.37	14.36	14.32
k/s	$6.70\text{E}-66$	$1.71\text{E}-39$	$2.47\text{E}-18$	$2.15\text{E}-6$	$2.11\text{E}-2$	$4.54\text{E}-3$	$2.12\text{E}-6$	$8.39\text{E}-7$
g	5.84	3.15	1.74	1.32	1.19	1.09	1.05	1.03

单位同表 2.

2.2 体系的动力学性质

在表 3 中, $\Delta S_m^\ddagger, \Delta H_m^\ddagger$ 分别为摩尔活化熵及活化焓, g 为 Wigner 校正因子, A 为指前因子, k 为速率常数. 由该表可知, ΔS_m^\ddagger 和 g 随温度升高而变小, $\log A$ 几乎不随温度变化, 从指前因子表达式

$$A = g k_B T / h \cdot \exp(\Delta S_m^\ddagger / R) = (\Delta k_B T / h + h \nu^{\ddagger 2} / 24 k_B T) \exp(\Delta S_m^\ddagger / R)$$

看出, 既有随温度增加的项, 也有随温度减小的项, 二者综合调节, 致使在 200~2500K 温度范围内 $\log A$ 几乎为一常数. 这意味着在该温度范围内, 其异构化为典型 Arrhenius 型的反应. 低温时 g 因子较大, 这就校正了过渡态理论未考虑的穿透效应, 而产生的低温时计算结果偏低的缺陷. 随着温度的升高, 速率常数迅速地增加, 由 200~2500K, 增加了约 73 个数量级. 2500K 时为 $8.39 \times 10^7 \text{s}^{-1}$, 其速率确实相当大了. 从动力学上看, 高温时 HCO^+ 转化为 COH^+ 的现实性是非常大的. 这种异构体的动力学相对稳定性, 也是仅作电子结构能量计算的量化方法所无法回答的.

3 结论

综上所述, 在常温下, HCO^+ 的稳定性远大于 COH^+ , 但随着温度的升高, $\text{HCO}^+ \rightarrow \text{COH}^+$ 的异构化速率猛增, 热力学允许的转化率也相当可观, 高温下 HCO^+ 的稳定性下降, 而 COH^+ 的稳定性相对增加了. 所以当判断同分异构体的相对稳定性时, 必须考虑温度的影响. 它再次表明, 我们曾指出过的仅作电子结构能量的量化计算^[8], 不考虑温度的影响, 就去预言异构体的稳定性乃至反应性, 是非常危险的.

对该体系来讲, 目前测定它们的物理、化学性质是较困难的, 本文提供的热、动力学数据, 可供实验工作者参考.

References

- 1 D. Buhl, L. E. Snyder, *Nature*, **1970**, 228, 267.
- 2 R. C. Woods, T. A. Divon, P. G. Szanto, *Phys. Rev. Lett.*, **1975**, 35, 1269.
- 3 C. S. Gudeman, R. C. Woods, *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 48, 1344.
- 4 R. C. Woods, C. S. Gudeman, W. M. Irvine, *Astrophys. J.*, **1983**, 270, 583.
- 5 C. S. Gudeman, R. Saykally, *J. Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1984**, 35, 387.
- 6 E. D. B. Janet, J. F. Michael, *Int. J. Quan. Chem. Symp.*, **1989**, 23, 371.
- 7 Y. Yukio, A. R. Claude, H. F. Schaefer, *J. Chem., Phys.*, **1994**, 101, 9845.
- 8 G. Z. Ju, G. Ge, *Journal of Nangjing University*, **1996**, 32(2), 231(in Chineses).

Theoretical Analysis of the Isomerization $\text{HCO}^+ \rightarrow \text{COH}^+$ in the Atmosphere

LI Hong - Rui^{b)} Ju Quan^{c)} CHEN Xian - Yang^{a)} Ju Guan - zhi^{a)} *

(^{a)} *Department of Chemistry, Institute of Coordination Chemistry, Institute of Mesoscopic Solid State Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093*

(^{b)} *Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan, 250014*

(^{c)} *Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, 47405, U.S.A.)*

Abstract On the basis of *ab initio* calculations, the titled isomerization has been analysed using Thermodynamics and Transition State Theory (TWT) with Wigner correction. The thermodynamic functions of the reactant, product and transition state, and the equilibrium constants, rate constants and A factor of the isomerization have been given, at normal pressure and at the temperature range from 200~2500K.

Keywords formyl cation, stability, isomerization