

OH + C₂H₂与OH + C₂H₄加成反应的热力学和动力学

陈德展*

居冠之

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

(山东大学化学学院, 济南 250100)

关键词: 乙烯加成 乙炔加成 热力学 动力学

OH基与乙炔(乙烯)的反应是控制大气中OH基浓度的重要化学反应^[1]。

对反应OH + C₂H₂, 1975年Davis等^[2]用FP-RF技术测定了反应的速率常数。1977年, Perry^[1]又用同样方法对该反应作出了研究, 结果表明, 此反应的速率常数强烈地依赖于压力, 与Davis等人的实验结果不符^[1]。

对反应OH + C₂H₄, Atkinson等人^[3]的实验研究表明, 压力在30.0 kPa以下, 反应的速率常数随压力而改变, 而在30.0—88.4 kPa之间, 与压力无关, 这与前人的结果不同^[3]。

两个反应的产物也因温度不同而异^[4,5]。此外, 上述反应一般是在近101kPa下发生的^[6], 而实验结果大多是在低压下获得的。且目前尚无直接的理论计算结果。为此, 我们在从头算水平上用统计热力学方法^[7,8], 对反应



作了较为全面的热力学和动力学计算, 结果与实验符合甚好。

用Sosa等人^[9]给出的3-21G和6-31G*基的结果分别计算了反应热、自由能变化和速率常数等。结果表明, 用3-21G基计算的结果与实验相差较大。可见, 此计算结果是不可靠的。本文只报告6-31G*基的结果。

1 OH + C₂H₂

表1 OH + C₂H₂反应的热力学和动力学量
Table 1 Thermodynamic and kinetic properties for OH + C₂H₂

T/K	$\Delta H_1^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_1^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_1^\ddagger/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_1/\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$k_1/\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
200	-134.06	-112.01	-94.60	5.77×10^6	1.03×10^5
298.15	-135.52	-100.83	-96.99	9.63×10^6	6.47×10^5
400	-136.57	-88.83	-98.07	1.52×10^7	2.03×10^6
600	-137.49	-64.77	-98.62	3.20×10^7	8.36×10^6
800	-137.40	-40.54	-98.49	5.78×10^7	2.11×10^7
1000	-136.65	-16.36	-98.24	9.32×10^7	4.17×10^7
1200	-135.52	7.66	-97.95	1.39×10^8	7.11×10^7
1400	-134.22	31.34	-97.65	1.96×10^8	1.10×10^8
1600	-132.84	54.89	-97.45	2.62×10^8	1.58×10^8

1990-10-30收到初稿, 1991-03-29收到修改稿。

由表1可见, 反应(1)是放热的。对该反应, 实验测定的反应热是 $-125.52^{[1]}$ 、 $-150.62 \pm 25^{[6]}$ 以及 $-146.26 \pm 21 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此外, Melius等^[9]用BAC-MP4方法计算的反应热是 $-138.91 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可见本文结果与之符合甚好。

A因子随温度升高略有增大。一般而言, 双分子反应的A因子在 10^5 — $10^9 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间^[10]。OH基与乙炔加成反应的A因子符合这一规律。

在计算温度范围内, 反应的速率常数为 10^5 — $10^9 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Perry等^[11]在298.1K, 53.29kPa时, 测定的反应速率常数为 $(4.18 \pm 5.42) \times 10^5 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Michael等^[6]在相同条件下测得结果为 $(4.49 \pm 0.48) \times 10^5 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。我们在不同压力下的计算结果列于表2。可以看出, 反应的速率常数确与压力有关, 本文结果与实验结果符合甚好。

对OH + C₂H₂反应的产物, Kanofsky等^[11]利用交叉分子束-质谱研究认为, 反应产物是C₂H₂O。如果这是唯一路径的话, 那么热速率常数的压力依赖关系也许是不存在的, 反应可在任何温度和压力下产生C₂H₂O和H^[6]。本文结果以及Perry等人的实验结果都证明了OH +

表2 速度常数随压力的变化

Table 2 Pressure dependence of the reactive rate constants^a

OH + C ₂ H ₂ (T = 298K)				OH + C ₂ H ₄ (T = 299.2K)			
p/kPa	10 ⁻⁶ A ₁	10 ⁻⁵ k ₁	10 ⁻⁵ k ₁ (exp.)	p/kPa	10 ⁻⁵ A ₂	10 ⁻⁶ k ₂	10 ⁻⁶ k ₂ (exp. d)
26.7	2.54	1.70	4.09 ± 4.22 ^b	3.33	0.56	0.25	3.19 ± 3.19
40.0	3.79	2.54	4.19 ± 1.08 ^c	9.96	1.65	0.75	4.11 ± 4.09
53.3	5.06	3.39	4.18 ± 5.42 ^b	29.98	4.96	2.26	4.73 ± 4.76
66.7	6.32	4.24	—	53.45	8.85	4.02	4.74 ± 4.76
80.0	7.58	5.09	4.49 ± 1.65 ^c	88.31	14.62	6.64	4.73 ± 4.76

a unit in $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; b from ref. [1]; c from ref. [6]; d from ref. [3].

C₂H₂反应的速率常数与压力有关, 说明反应的产物至少不是唯一的, 生成哪一种产物应与温度和压力等条件有关。

从热力学的角度看, 如果产物C₂H₂O是HO—C≡CH, 那么该反应将吸热约 $41.84 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 若为烯酮式化合物, 反应将放热 $108.78 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[9]。由此可见, 相同条件下生成HOC₂H₂是最有利的。

2 OH + C₂H₄

对OH + C₂H₄反应, 实验估计的反应热分别是 $-121.34^{[12]}$ 、 $-129.70^{[4]}$ 以及 $-133.89^{[13]} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。用BAC-MP4计算的结果是 $-104.18 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[9]。可见, 本文结果与文献[9]的结果非常吻合, 与实验结果相差 16 — $28 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但由于不同实验结果之间相差达 $12 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 考虑到乙烯和乙炔中碳碳键的解离能分别为 606.7 和 $828.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, OH + C₂H₂的反应热约为 $-133.89 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 预计OH + C₂H₄的反应热应为 $-104.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, -129 — $-134 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是不合理的。

表2也同时给出了不同压力下OH + C₂H₄反应的A因子和速率常数。与Atkinson等人^[3]的实验结果比较, 在29.98kPa以下, k₂随压力变化幅度较大; 在29.98—88.31kPa之间, 变化幅度较小。就数值而言, 高压时与实验结果符合较好, 低压时稍有差别。

总之, 从热力学观点看, OH基更易于与乙炔进行自发加成反应。而从动力学角度讲, 在600K以下, OH基与乙烯反应比与乙炔反应的速率大; 而600K以上, 则反之。这是由于叁

表3 OH + C₂H₄反应的热力学和动力学量Table 3 Thermodynamic and kinetic properties for OH + C₂H₄

T/K	$\Delta H_2^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_2^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_2^*/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_2/\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$k_2/\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
200	-103.76	-80.00	-109.20	9.97×10^6	9.60×10^6
298.15	-104.35	-68.20	-111.59	1.66×10^6	7.58×10^6
400	-104.39	-55.73	-111.84	2.91×10^6	9.03×10^6
600	-103.43	-31.67	-110.83	7.38×10^6	1.57×10^7
800	-101.88	-7.99	-109.54	1.53×10^7	2.70×10^7
1000	-99.91	15.23	-108.37	2.76×10^7	4.34×10^7
1200	-97.74	38.16	-107.36	4.48×10^7	6.53×10^7
1400	-95.56	59.29	-106.48	6.78×10^7	9.37×10^7
1600	-93.26	82.76	-105.73	9.69×10^7	1.29×10^8

键比双键结合牢固，通常条件下难以破坏。而高温时，由于加速了热运动以及提高了分子的振-转能量，使乙炔中叁键易于断裂。

参 考 文 献

- 1 Perry R A, Atkinson R A, Pitts J N, Jr. *J. Chem. Phys.*, 1977, 67: 5577
- 2 Davis D D, Fischer S, Schiff R, Walson R T, Bollinger W. *J. Chem. Phys.*, 1975, 63: 1797
- 3 Atkinson R, Perry R A, Pitts J N, Jr. *J. Chem. Phys.*, 1977, 65: 1197
- 4 Smith G P, Fairchild P W, Crosley D R. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81: 2367
- 5 Morris E D, Jr, Stedman D H, Niki, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93: 3570
- 6 Michael J V, Nava D F, Berkowski R P, Payne W A, Stief L J. *J. Chem. Phys.*, 1980, 73: 6108
- 7 居冠之, 陈德展, 邓从豪, 韩俊, 刘若庄. 物理化学学报, 1989, 5: 712
- 8 居冠之, 杨王伟, 马万勇. 化学物理学报, 1989, 2: 7
- 9 Carlos, Sosa, H. Bernhard Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 4193
- 10 姚允斌, 朱志昂. 物理化学教程(下). 长沙: 湖南教育出版社, 1985, 392
- 11 Kanofsky J R, Lucas D, Pruss F, Gutman D. *J. Phys. Chem.*, 1974, 78: 311
- 12 Howard C J. *J. Chem. Phys.*, 1976, 65: 4771
- 13 Cardiner W C Jr. *Combustion Chemistry*. New York, Springer-Verlag, 1984

THERMODYNAMIC AND KINETIC STUDY ON REACTIONS OH + C₂H₂ AND OH + C₂H₄

Chen Dezhan*

(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014)

Ju Guanzhi

(Theoretical Chemistry Laboratory, Shandong University, Jinan 250100)

ABSTRACT

The reactions of OH radical with C₂H₂ and C₂H₄ have been studied with ther-

thermodynamic and kinetic methods based on *ab initio* level. The changes of the thermodynamic function of the reactions were calculated at a range of 200—1600K of temperature. The results indicate that both of the reactions are exothermic, which is 135.60 ± 2.76 and 100.58 ± 7.32 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectively at the cited temperature intervals. The reaction of OH radical with C_2H_2 can proceed easier than with C_2H_4 . Also, the *A* factor and the rate constant of the reactions were calculated with transition state theory. Pressure dependence of the rate constants was found. At 298K, 80.0 kPa, the rate constant k_1 equals $5.09 \times 10^5 \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, the experimental data is $(4.49 \pm 1.63) \times 10^5 \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, at 299.2 K, 88.31kPa, k_2 is equal to $6.64 \times 10^6 \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, and the experimental data is $(4.73 \pm 4.76) \times 10^6 \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, which are in good agreement.

Keywords: Addition on ethylene, Addition on acetylene, Thermodynamic, Kinetic