

专家论坛

补偿效应研究的一个新视角

郭汉贤¹ 林建英² 樊惠玲^{1*}(太原理工大学¹ 省部共建煤基能源高效利用国家重点实验室; ² 生物医学工程学院 太原 030024)

摘要 补偿效应与 Arrhenius 方程关系密切。本文为补偿效应研究提供了新视野。用几何图象分析了 Arrhenius 方程,指出过去认为此方程只表示速率与温度关系是不全面的,忽视了速率常数与活化能关系的研究。从图形看出,指前因子与活化能本身就具有互补关系,虽仅限于每两个不同活化能的情况。反应是一自组织过程。补偿效应的成立有必要条件和充分条件。欲实现补偿效应,从协同学角度考虑, E/T 作为参变量必需小于一阈值,以使反应起活。并有一自变量做系列改变,以使 A/E 随其相似地连续变化,从而连通所有 A/E 的内在联系, $1/T-\ln k$ 图中诸直线交于一点。指数分布是非均匀体系最具有普遍意义的分布函数。概率分析指出,补偿效应是 A/E 在固体表面和内部均呈相似指数分布的产物。对催化反应与非催化反应有普适性。在速率常数中体现为结构分布概率因子及能量分布概率因子。

关键词 Arrhenius 方程 活化能 等动力学关系 序参量 Boltzmann 能量分布律

A New Perspective for the Study of Compensation Effect

Guo Hanxian¹, Lin Jianying², Fan Huiling^{1*}(¹State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, ²College of Biomedical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024)

Abstract Compensation effect is closely related to Arrhenius equation. This paper provides a new perspective for the study of compensation effect. The Arrhenius equation is analyzed by geometric graph. It is pointed out that the relationship between rate and temperature is considered one-sided in the past and the relationship between rate and activation energy is neglected. It can be seen from the graph that the pre-exponential factor and the activation energy themselves are complementary, although only in the case of two different activation energies. Reaction is a self-organizing process. There are necessary and sufficient conditions for the establishment of compensation effect. In order to realize the compensation effect, E/T as a order parameter must be less than a threshold from the perspective of synergetics in order to make the reaction active. And an independent variable makes a series of changes to make A and E change with similar continuous changes, so as to connect all the internal relations of A and E . All the lines in the $1/T-\ln k$ graph intersect at a point. Exponential distribution is the most universal distribution function for heterogeneous systems. The probability analysis shows that the compensation effect is the product of similar exponential distribution of A and E on the surface and inside of the solid. It has universal applicability to catalytic and non-catalytic reactions. In the rate constant, the structure distribution probability factor and the energy distribution probability factor are reflected.

Keywords Arrhenius equation, Activation energy, Isokinetic relation, Order parameter, Boltzmann energy distribution law

补偿效应作为一条化学/化工动力学的基本规律,广泛用于化工、能源、材料、环保等多个领域,是近年来研究的一个热点,具有重大的理论意义及实用价值。但迄今对其是否客观存在和起源

仍有不少质疑^[1]。反应系统多种多样,补偿效应尚缺乏普遍统一的解释。

笔者之前论证了动力学补偿效应,或简称为补偿效应不仅是一条规律,而且是一条化学/化工

* 联系人,樊惠玲 女,博士,教授,主要从事催化净化脱硫的应用基础研究。E-mail: fanhuiling@tyut.edu.cn

国家自然科学基金项目(22078223)资助

2022-08-27 收稿,2022-10-08 接受

动力学的基本规律,可与质量作用定律、Arrhenius 定律(公式)并列^[1]。本文作为该文的一个补充,运用耗散结构理论、协同论和相似论,以图象分析/概率分析/相似分析,从一个新视角对补偿效应进一步做了探讨。再次确认它是一个基本动力学规律,有着普遍统一的解释。

1 结果与讨论

1.1 Arrhenius 方程的图象分析

众所周知,Arrhenius 方程为以下非线性函数

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \tag{1}$$

通常用来表示反应速率与温度的关系。式中, k 为速率常数, E 为活化能, A 为指前因子, R 为气体常数, T 为温度(K)。将该式线性化,在 $\ln k-1/T$ 图中动力学参数 E 及 A 可由直线的斜率及截距得出。

E 及 A 的相互关系是动力学研究经常关注的问题。Arrhenius 方程用分子碰撞理论和绝对速度理论进行解释,默认动力学参数对 E 及 A 或 $\Delta H^\ddagger$ (活化焓)及 $\Delta S^\ddagger$ (活化熵)均是各自独立的。

但需指出,Arrhenius 方程的研究多年来有一个缺陷。这就是注意力主要集中在温度对反应速率的影响上,而对活化能如何影响反应速率考察的不够。实际上,Arrhenius 方程除了给出了反应速率与温度的关系外,也给出了反应速率与活化能的关系。现做 $1/T-\ln k$ 图(见图 1),取 ac 、 ad 两条直线,其斜率为 $-E_1/R$ 、 $-E_2/R$,截距为 $\ln k_1$ 、 $\ln k_2$ 。二者交于 a 点。

当 $1/T=0$ 时, $\ln k = \ln A$

当 $1/T=1/T_0$ 时 $\ln k = \ln k_0$, 令 $\ln k_0 = \ln A_0$ 。

即,两线交点 a 处的坐标为 $(1/T_0, \ln A_0)$ 。

由图发现,若直线 ad 斜率 > 直线 ac 斜率,截距 $\overline{od} > \overline{oc}$ 。如此,两种情况下对应的活化能 $E_2 > E_1$,而指前因子对数值 $\ln A_2 > \ln A_1$ 。显而易见,Arrhenius 方程中 $\ln A$ 与 E 本来并不独立,而是彼此相关,同向增减的。所以,指前因子 A 与 $e^{-E/RT}$ 指数项本质上就有着互补关系。

从直角三角形 abc 中,得关系式

$$\frac{\ln A - \ln A_0}{\frac{1}{T_0}} = \tan \alpha = \frac{E}{R} \tag{2}$$

式中 α 为 $\angle bac$ 或 $\angle bad$ 的夹角。将式(2)改写,得

$$\ln A = \ln A_0 + \frac{E}{RT_0} \tag{3}$$

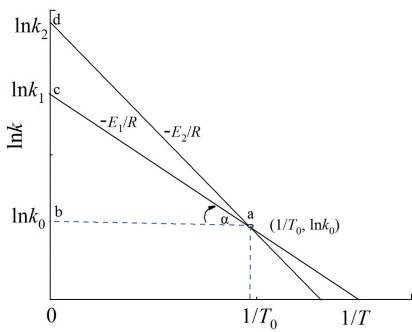


图 1 $1/T \sim \ln k$ 的几何图象分析

Fig. 1 Geometric graph analysis of $1/T \sim \ln k$

式(3)表现出来的简单关系具有类似补偿效应的形式。它意味着在两根直线上指前因子与 $e^{-E/RT}$ 指数项是彼此互补的。Arrhenius 方程隐藏着的这一“秘密”揭示了分子碰撞理论和绝对速度理论存在的问题。Lewis、Eyring 创立这些理论都是以指前因子与 $e^{-E/RT}$ 指数项假设为各自独立为前提的。而未意识到 Arrhenius 方程其实本身就包含着二者互补的成分。但需指出,这仅是两条直线给出的结果,有着局限性。若有 n 条直线,交点数则多至 $n(n-1)/2$ 个。(取 $n=3,4,5$,交点数等于 3,6,10 个)。在这一情况下,尽管每两直线给出的成对动力学参数均是互补的,但多个交点却是无序分散在一个区域中,其坐标 $(1/T_0, \ln A_0)$ 各不相同。故式(3)不能作为一个通式用来描述多交点的 $\ln A-E$ 关系。由 Arrhenius 方程不能直接给出补偿效应。

1.2 补偿效应成立的必要/充分条件

欲使补偿效应与 Arrhenius 方程直接建立联系,需要具备必要条件和充分条件。

凡是化学反应都是一个由分子无序碰撞向分子有序重组的转化过程,也就是说是一个分子自组织过程。从协同学^[2]角度看,应该总有一个序参量决定着反应的进行。我们发现,对简单反应来说,Arrhenius 方程中的 E/T 项实质上就扮演着这一角色。活化能 E 是内序参量,取决于反应机理本身,温度 T 是外序参量,属于实验的外部条件。 E/T 是内外序参量的复合。以催化为例,欲使反应开始进行,需升温至一起活温度(阈值)。或降低活化能至一最低活化能(阈值)。通常二者耦合,只要 E/T 达到一阈值时反应便开始起活。这就是补偿效应存在的必要条件,也是 Arrhenius 方程成立的必要条件。如不满足这一条件,补偿效应便无从谈起。

下面讨论补偿效应存在的充分条件。如上节所说,多交点随机分散在一个区域时,补偿效应不会成立。欲使其成立,应使各交点之间建立起有机联系。这样一来,多交点就有连成一条线或变为一个点两个可能。但多交点总是前后无序分散成一个“面”的,所以欲使它们联系起来,不可能有序的连成一线,只能无序的汇成一点。即多交点的坐标满足以下条件:

$$\ln A_{0,1} = \ln A_{0,2} = \cdots = \ln A_{0,n} = \ln A_0 \quad (4)$$

$$1/T_{0,1} = 1/T_{0,2} = \cdots = 1/T_{0,n} = 1/T_0 \quad (5)$$

这就是等动力学关系 (IKR)。

大量实验显示,这一要求在一自变量 ζ 做序列改变时是可以实现的。在这一情况下,式 (3) 便成了补偿效应的通式, T_0 为等动力学温度, A_0 为等动力学指前因子。各直线相交于一点 ($1/T_0, \ln A_0$)。在该点上, $\ln A_0$ 与 E 的变化无关。

以催化反应为例, ζ 可以是催化剂的成分、组成、加工温度、吸附热、原子半径等。活化能和指前因子为 ζ 的函数。并随 ζ 的变动而变化。

若 $f_1(\zeta), f_2(\zeta)$ 为相似函数。取微分式,即

$$\frac{dE}{d\zeta} = f_1(\zeta) \quad (6)$$

$$\frac{d \ln A}{d\zeta} = f_2(\zeta) \quad (7)$$

式 (7) 除以式 (6), 得

$$\frac{d \ln A}{dE} = \frac{f_2(\zeta)}{f_1(\zeta)} = b \quad (8)$$

积分之, 则得常用的补偿效应式

$$\ln A = a + bE \quad (9)$$

式中, b 为相似比例系数, a 为积分常数。与式 (3) 对比, $a = \ln A_0, b = 1/RT_0$ 。

Bligaard 等^[3]用密度函数理论 (DFT) 计算了合成氨催化反应时 $\ln A$ 与 E 随催化剂上 N_2 吸附热的变化关系, Guernalec 等^[4]用 DFT 计算了过渡金属硫化物上甲苯催化加氢的火山曲线和 $\ln A$ 与 E 随金属-硫键能的变化关系。结果均显示 $\ln A, E$ 与 ζ 间存在着相似的变化关系, 为以上补偿效应的论断提供了佐证。不过要注意, 自变量 ζ 的改变是有一定范围的, 过大或过小均可能偏离了补偿效应。研究充分条件应考虑到这一点。

1.3 补偿效应的概率/相似分析

反应都是在数目万亿个分子组成的运动系统中进行的。要深刻理解补偿效应, 动力学研究应同统计学 (概率论) 紧密结合起来。

以基元反应 $AB+C \rightarrow ABC$ (中间过渡络合物)

$\rightarrow A+BC$ 为例。由 AB, C 生成 ABC , 是一分散到聚集, 简单到复杂, 低序到高序, 平动自由度到振动自由度 (自由度减少) 的非自发过程。对数目巨大的系统, 具有耗散结构特征, 熵不是自发的增大, 而是非自发的减小或“负熵”非自发的增大。活化能越小, 越有更多更为有序的中间络合物生成, 活化熵由此就变得越小。所以, 反应过程中活化熵与活化能是同向变化的。Arrhenius 方程的指前因子与 $e^{-E/RT}$ 指数项必然呈互补关系。

凡是物质, 结构与能量是不可分的。没有无结构的物质, 也没有无能量的物质。反应过程中, 络合物的结构及能量是同步变化的。在分子反应的系统中, 能量普遍是不均匀指数分布的。这就是 Boltzmann 能量分布律的起点。

络合物 ABC 在数目巨大的系统中, 不会只是一个简单的结构, 组成它的 A, B, C 原子的间距不断在振动中变动。以 “-” 表示间距, ABC 至少有 $A-B---C, A--B--C, A---B-C$ 三个构型。若将 “-” 再分为半, 半又分为半。则原子间距不同的构型数目更高出许多。可以想见, 在巨大数目分子系统反应进行过程中, 这些分子构型类似于能量也可能是按不均匀指数分布的。二者有着类似的分布概率。

如此, 在反应动力学中, 就会有两个指数函数形式的概率因子, 即结构 (分布) 概率因子及能量 (分布) 概率因子来表征活化熵和活化能对反应速率的贡献。二者彼此补偿, 一是负指数函数, 一是正指数函数。作者对这个问题在前文^[1]中已做了详细论述。只是概率因子的命名略异, 实质相同。

前文^[1]中, 作者进而指出, 补偿效应作为一条化学/化工动力学基本规律, 是大自然中自然指数律与自然互补律在化学反应动力学的具体体现。从统计学角度看, 补偿效应植根于结构/能量指数分布的密度函数。

上述的两个概率因子, 是对整个系统而言, 均是概率的统计积分值。问题: 若系统按同一活化能与活化熵的大小分类, 它们沿系统的每类微区又是如何分布?

Constable^[5]、罗京斯基^[6]、Баландин^[7]、谈世韶^[8]等均曾用活化能指数分布的密度函数 (微分式) 对非均相催化反应的补偿效应进行了数学推导, 给出了理论解释。推导尽管不够严格, 尚待完善, 但其内核是合理的。考虑到自变量序列变动会导致动力学参数连续变化, 活化能 $E \approx$ 活化焓 $\Delta H^\ddagger$ 。故将指数分布的密度函数 (微分式) 推广

到固体表面反应(催化)以及体相反应(非催化)上。分别取为

$$\frac{dS_0}{dE} = b_1 e^{a_{S_0}} \text{ (固体表面)} \tag{10}$$

$$\frac{dV}{dE} = b_1 e^{a_V} \text{ (固体内部)} \tag{11}$$

式中, S_0 为表面积, V 为体积。

对活化熵取相似的分布密度函数(微分式)为

$$\frac{dS_o}{d\Delta S^\ddagger} = b_2 e^{a_{S_o}} \text{ (固体表面)} \tag{12}$$

$$\frac{dV}{d\Delta S^\ddagger} = b_2 e^{a_V} \text{ (固体内部)} \tag{13}$$

以式(10)除以式(12),或式(11)除以式(13),均得

$$\frac{d\Delta S^\ddagger}{dE} = \frac{b_1}{b_2} = b \tag{14}$$

诸式中, a, b_1, b_2 为系数, b 为相似比例常数。积分之,则得出以 $\Delta S^\ddagger - E$ 线性关系表示的补偿效应式如下

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = a_s + bE \tag{15}$$

将式(15)代入 Arrhenius 方程,并加以变换,同样得出补偿效应通式(9)。式中,积分常数 $a_s = \ln A_0 h/k_B T, b = 1/RT_0$ 。 k_B 为 Boltzmann 常数。 h 为 Plank 常数。

相似论^[9]通常所讨论的“相似”是几何相似及物理(量)相似,包括传质/传热在内。而本文指出,以外,还存在有一大类的化学(量)相似。即在结构-能量的质能关系中,相似既存在于质与能的物理传递,也存在于质与能的化学变化。化学变化的质变表现在原子/分子的重新排列组合,结构序度大小的变化,即活化熵的变化上。能变表现在综合的键力,键能的变化(平动能/振动能/转动能的转变),即活化能的变化上。过去相似论并没有涉及到化学相似的存在。其实,如上所述,补偿效应就是化学相似的体现。没有化学相似,就无所谓补偿效应。根据相似论给出的补偿效应通式适用于均相/非均相反应,非均相催化/非催化反应,具有普适性。

2 结束语

本文对 Arrhenius 方程和补偿效应分别做图形/概率分析。得出以下几点结论:

(1) Arrhenius 方程既表示反应速率与温度的

关系,也表示反应速率与活化能的关系。过去理解有片面性。更多局限于温度的影响。

(2) 方程本身其实就隐含着活化能与指前因子的互补关系。不过,只限于每两个不同活化能的情况。

(3) 补偿效应的存在有必要条件及充分条件。 E/T 作为参变量必需小于一阈值。同时必需有一自变量在做序列变动。

(4) 补偿效应是 A, E 在固体表面和内部均具有相似的指数分布的产物^[10]。对催化反应与非催化反应有普适性。在速率常数中体现为结构分布概率因子及能量分布概率因子。

以上结论突显了分子反应系统中结构/能量的辩证关系和广泛存在的指数分布函数的重要性,为研究补偿效应提供了新视角。理论上诠释了补偿效应的客观存在和起源。下面依此绘制了 Arrhenius 方程与补偿效应的关系图(图 2),供参考。

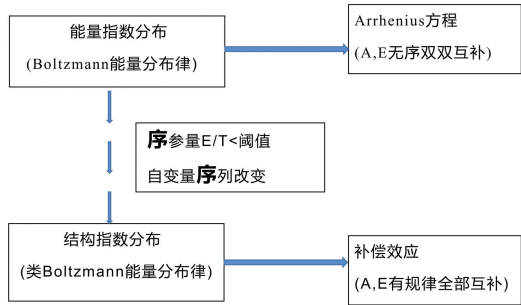


图 2 Arrhenius 方程与补偿效应的关系
Fig. 2 Relation schema between Arrhenius equation and compensation effect

参 考 文 献

[1] 郭汉贤, 王辉, 上官矩 等. 化学通报, 2018, 81(9): 813~827.

[2] H. 哈肯. 协同学—自然成功的奥秘. 上海: 上海科普出版社, 1988.

[3] Bligaard T, Honkala K, Logadottir A A, et al. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 9325~9331.

[4] Guernalec N, Geantet C, Cseri T, et al. Dalton. Transac., 2010, 39: 8420~8422.

[5] Constable F H. Proc. Roy. Soc. A., 1925, 108: 355~378.

[6] C. 3. 罗京斯基. 催化剂基本原理. 北京: 科学出版社, 1956.

[7] A. A. Баландин, Мультиплетная Теория Катализа II, Издательство Московского Университета, 1964.

[8] 谈世韶, 李春虎, 郭汉贤. 催化学报, 1999, 14(3): 101~107.

[9] 戚昌滋. 对应论方法学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988.

[10] 郭汉贤. 应用化工动力学. 北京: 化学工业出版社, 2003.