

# 大气中一元酸催化亚硫酸分解反应的 从头算及动力学研究

方升<sup>1</sup>, 刘静静<sup>1</sup>, 段雪梅<sup>1</sup>, 陶福明<sup>2</sup>, 刘靖尧<sup>1</sup>

(1. 吉林大学理论化学研究所理论化学计算实验室, 长春 130023;

2. 加州州立大学富勒顿分校化学与生物化学系, 加利福尼亚 92834, 美国)

**摘要** 采用从头算的理论计算方法, 在 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 水平下, 对甲酸、乙酸、丙酸和硝酸催化亚硫酸分解成二氧化硫和水的微观反应机理进行了理论研究. 结果表明, 这 4 种一元酸均可使亚硫酸分解反应能垒显著降低, 降低幅度由大到小的顺序为丙酸>乙酸>甲酸>硝酸. 其中, 丙酸甚至使反应能垒从裸反应时的 99.84 kJ/mol 降至 27.24 kJ/mol. 在此基础上, 计算了 200~320 K 温度范围内 4 种一元酸催化亚硫酸分解反应的速率常数, 并结合它们在大气中的实际浓度计算了有效速率常数. 结果表明, 在实际大气环境中, 乙酸对亚硫酸分解反应的催化效果最为显著. 当乙酸存在时, 亚硫酸在室温下的大气寿命仅为 0.02 s.

**关键词** 亚硫酸; 一元酸; 催化; 从头算; 速率常数

**中图分类号** O641

**文献标志码** A

近年来, 生产力的迅猛发展所带来的环境污染及生态破坏等全球性问题正在受到广泛关注. 我国是以煤炭为主的能源结构, 因此二氧化硫(SO<sub>2</sub>)导致的煤烟型污染长期存在<sup>[1]</sup>. 硫酸盐是雾霾形成的重要因素, 在重污染期间, 硫酸盐在大气细颗粒物 PM2.5 中的质量占比可达 20%, 是占比最高的单体<sup>[2]</sup>. 研究发现, SO<sub>2</sub>极易溶解于大气细颗粒物表面吸附的水中并发生水解及氧化反应, 雾霾中的硫酸盐主要来自于 SO<sub>2</sub>溶于水后发生的氧化反应<sup>[3]</sup>. 这也是 SO<sub>2</sub>主要的大气沉降方式之一<sup>[4,5]</sup>. 亚硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)作为二氧化硫的水解产物, 最早在 1988 年被 Sülzle 等<sup>[6]</sup>在实验中探测到, 并认为其可在气相环境中稳定存在. 但是, 至今为止还很难从实验分离得到单个的亚硫酸分子. Sinha 等<sup>[7]</sup>通过电离实验得到了质子化的亚硫酸(H<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>+</sup>), 为进一步在实验中分离得到中性的亚硫酸分子提供了依据.

理论计算除了得到 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>分子的结构信息外, 还表明大气中单分子 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>可以通过四元环状的质子转移过渡态分解生成 SO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O. 但是, 此反应的能垒高达 126 kJ/mol<sup>[8]</sup>, 这使单个 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>分子很难在大气环境中发生分解. Voegele 等<sup>[8]</sup>预测了在室温条件下, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>分解反应的半衰期大约为 24 h. Steudel 等<sup>[9]</sup>研究发现, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>分子中的氢和氧原子易与大气中的其它分子通过氢键作用形成稳定的络合物. 如亚硫酸与水团簇形成的 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-5H<sub>2</sub>O 络合物, 在热力学上比二氧化硫的水合物 SO<sub>2</sub>-6H<sub>2</sub>O 稳定. 我们的研究结果<sup>[10,11]</sup>也证实, 亚硫酸可以与水团簇、水合氨团簇、水合硫酸团簇等形成氢键络合物, 这些络合物对大气酸性气溶胶的形成起着一定的作用. 另一方面, 大气中的一些分子与亚硫酸形成氢键络合物后会进一步促进亚硫酸的分解反应. 如水分子与 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>形成 H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 络合物之后, 水又同时作为质子传递者参与到亚硫酸分解反应的质子转移过程中, 使分解反应的能垒显著降低. 尽管如此, 单个水分子催化的亚硫酸分解反应在室温下仍然很难发生.

通过对碳酸的分解<sup>[12]</sup>、三氧化硫<sup>[13,14]</sup>及甲醛<sup>[15]</sup>的水解等反应机理的研究, 证实大气中的酸类也可以作为催化剂来降低质子转移过程的反应能垒<sup>[16]</sup>. 我们的研究结果<sup>[17]</sup>也证实亚硫酸不仅可以作为

收稿日期: 2017-03-20. 网络出版日期: 2017-07-14.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21373098)资助.

联系人简介: 段雪梅, 女, 博士, 讲师, 主要从事化学反应动力学研究. E-mail: duanxm@jlu.edu.cn

催化剂来促进二氧化硫的水解反应,也可以自催化自身分解反应的发生. 酸类物质中包含的氧原子和氢原子通常可以作为质子受体和给体,这就使酸类物质可以作为质子传递者来促进质子传递过程的发生,而且酸类物质往往表现出比水更好的催化效果. 甲酸是最简单的一元有机羧酸,其在大气中广泛存在,浓度高达  $1.1 \times 10^{11}$  molecules/cm<sup>3</sup>[18],且甲酸已被证实可以促进大气自由基反应[19],烯酮-醇的异构化[20]等一些有机多组分反应中 H(或质子)的迁移[21].此外,与甲酸一样,乙酸、丙酸和硝酸等一元酸都是影响大气环境的常见污染物,但它们对亚硫酸分解反应是否有同样的催化效果没有相关的报道.因此,本文对上述一元酸催化亚硫酸分解反应的反应机理进行了研究,并将它们与水催化的反应进行了比较.

## 1 计算方法

在 MP2/aug-cc-pVDZ 水平上,对所有反应路径上的反应物、中间体、过渡态和产物的几何结构进行了全参数优化. 振动频率分析确认了各驻点性质(所有的局域极小点没有虚频,过渡态有且只有一个虚频),并在相同水平下应用内禀反应坐标(IRC)验证了各反应路径中过渡态连接到正确的反应物及产物.为了得到更精确的能量信息,在优化得到的几何构型基础上,采用 CCSD(T)方法并结合 aug-cc-pVDZ 基组,对所有驻点进行了单点能计算.所有计算均采用 Gaussian 09 程序包[22]完成.速率常数的计算则通过 KiSTheIP 程序[23]包来完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单分子亚硫酸的分解反应

为了与一元酸的催化效果进行对比,在同一水平下对无催化剂及水催化的亚硫酸分解反应进行了理论计算.在 MP2/aug-cc-pVDZ 水平下,亚硫酸有 *cis*-H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 和 *trans*-H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 2 个稳定构象(见图 1).其中 *cis*-H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 是最稳定构象,在 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 水平下,其自由能比 *trans*-H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 低 5.45 kJ/mol.但理论计算表明,*cis*-H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 并不能直接发生分解反应,需要经过一个 S—OH 键旋转的过渡态 TS(图 1)生成 *trans*-H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 后才能发生分解反应,二者发生构象转化的自由能垒为 9.25 kJ/mol.

在无催化剂存在条件下,*trans*-H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 经过一个四元环状过渡态 TS<sub>naked</sub> 发生协同的 S—OH 和 O—H 键的断裂生成络合物 SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O,最终分解生成 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O.相应稳定点的结构信息见图 2.通过势能面示意图(图 3)可见,此反应过程的自由能垒高达 99.84 kJ/mol.与 Li 等[24]的计算结果 112.60 kJ/mol 基本吻合.

### 2.2 水分子和一元酸催化的亚硫酸分解反应

亚硫酸分解反应可以用如下反应式统一表示:



式中,CA 代表催化剂.

当水分子作为催化剂时,各驻点的结构信息和反应势能面信息分别见图 2 和图 3.从图 3 可见,反应开始前水分子首先与 *trans*-H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 通过氢键作用形成反应络合物 INT1,再经过一个六元环状过渡态 TS1 生成产物络合物 PC1,最终分解生成 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O.在 TS1 中 S—OH 键的断裂与双质子转移协同发生.反应的自由能垒为 64.11 kJ/mol,比无催化剂时亚硫酸分解反应的能垒(99.84 kJ/mol)降低了 35.73 kJ/mol.水催化的亚硫酸分解反应类似于甲醛和三氧化硫的水解反应[15,19,25,26],水分子在其中均

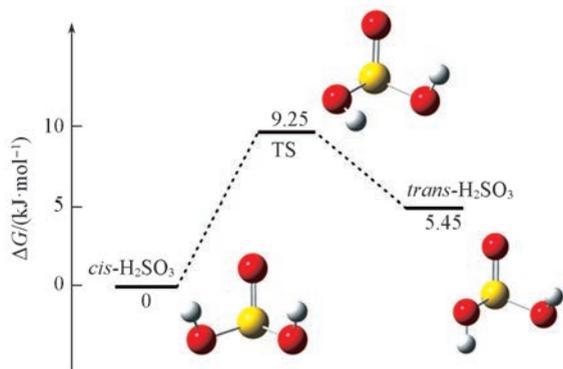
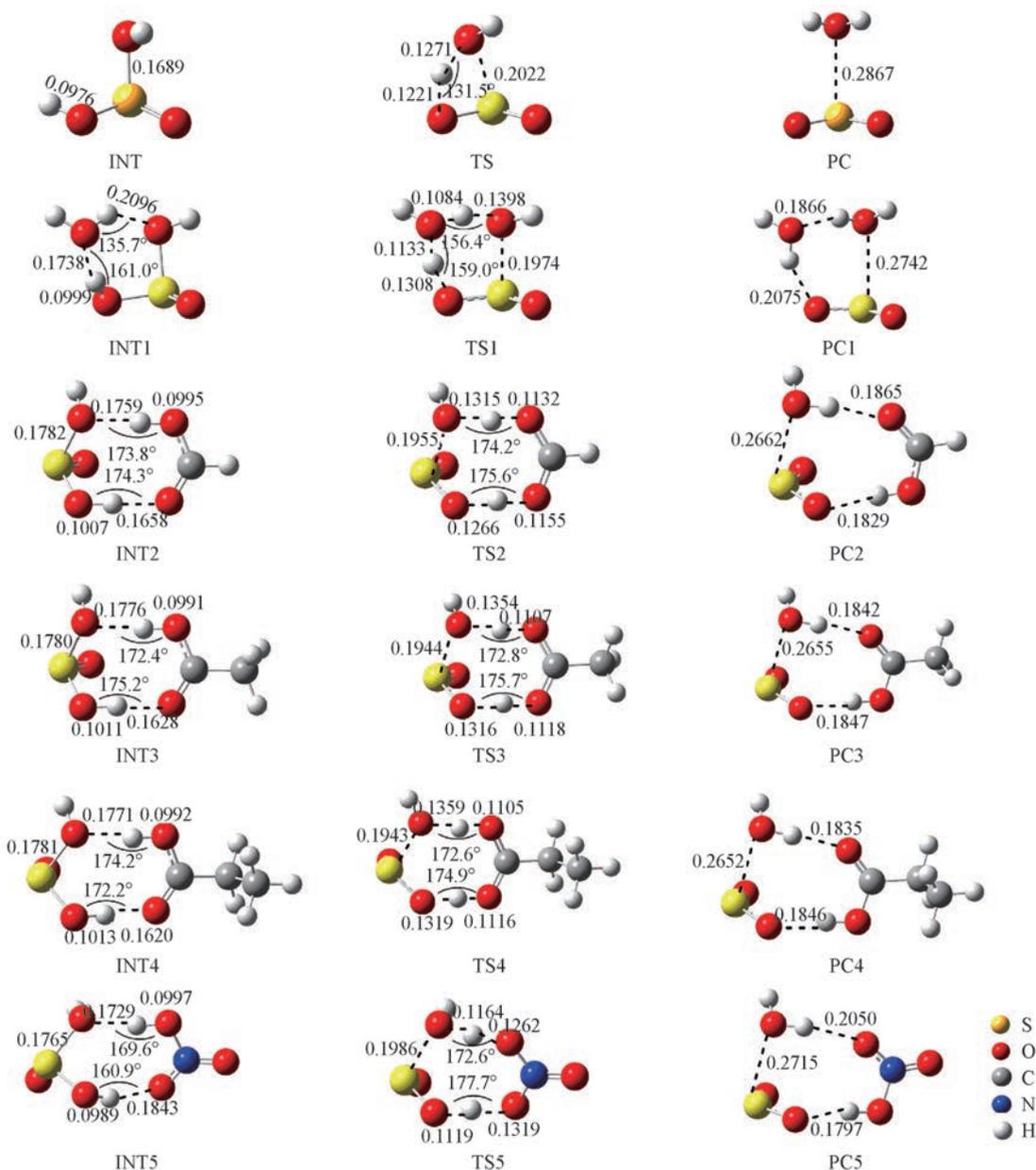


Fig.1 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ-calculated free energy profiles of conformational change of the H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

表现出明显的催化作用. 与四元环状过渡态  $TS_{\text{naked}}$  相比, 六元环的过渡态  $TS1$  释放了一部分的环张力, 促使水催化反应的能垒大幅度降低.



**Fig.2** MP2/aug-cc-pVDZ optimized geometries of the stationary points on the reaction paths of the decomposition of sulfurous acid with formic acid, acetic acid, propionic acid and nitric acid as catalysts, respectively

Bond distances are in nm.

与水分子催化的亚硫酸分解反应类似, 一元酸在参与反应前也先与亚硫酸分子形成氢键络合物 (INT2~INT5), 不同之处在于它们与 *trans*- $H_2SO_3$  分子是通过 2 个分子间的氢键作用形成一个类似八元环的结构 (见图 2)。从图 3 可见, 甲酸、乙酸及丙酸与亚硫酸形成反应络合物 INT2, INT3 和 INT4 时, 分别放热 1.91, 6.18 和 7.18 kJ/mol。而硝酸与亚硫酸形成反应络合物 INT5 时吸热 5.89 kJ/mol。反应络合物形成之后, 再经过类似八元环的双质子转移过渡态 ( $TS2 \sim TS5$ ) 形成产物络合物 ( $PC2 \sim PC5$ ), 最后分解成  $SO_2$  和  $H_2O$ , 对应的反应能垒分别为 30.14, 27.70, 27.24 和 47.49 kJ/mol。

与单分子分解反应能垒 (99.84 kJ/mol) 相比, 一元酸参与反应后, 反应能垒均大幅度降低。与水分子参与反应的能垒 (64.11 kJ/mol) 相比, 甲酸、乙酸和丙酸催化的反应能垒均显著降低, 而硝酸催化

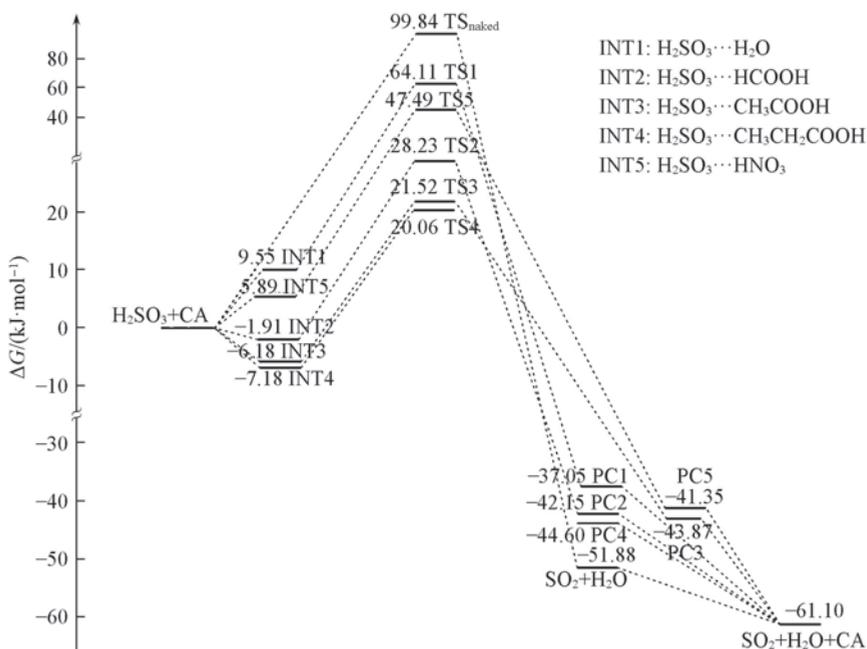


Fig.3 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ-calculated free energy profiles of gas-phase decomposition of  $\text{H}_2\text{SO}_3$  without and with different catalysts

的反应能垒仅降低 16.62 kJ/mol. 一元酸参与反应使反应能垒进一步降低的原因如下：一元酸参与反应所形成的八元环过渡态结构要比单分子分解和水分子参与反应时形成的四元环和六元环过渡态结构稳定，环张力减弱，导致过渡态能量降低；一元酸是比水更强的路易斯酸，能进一步促进反应过程中的质子迁移，最终导致反应能垒的降低。

### 2.3 催化效果分析

甲酸、乙酸、丙酸和硝酸催化的亚硫酸分解反应有相似的反应机理，它们对亚硫酸分解反应的催化效果却不尽相同。硝酸催化的分解反应能垒最高，为 47.49 kJ/mol，比甲酸、乙酸和丙酸催化的反应能垒分别高出 17.35, 19.79 和 20.25 kJ/mol. 乙酸和丙酸的催化效果相近，均优于甲酸。分析反应络合物的结构可见，乙酸和丙酸分子中羰基碳分别与给电子基团的甲基( $\text{CH}_3 \cdot$ )和乙基( $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot$ )相连，而甲酸中羰基碳与氢原子相连。甲基和乙基的给电子作用使羰基氧的电子密度增大，进而增强了羰基氧对亚硫酸氢的吸引作用，促进了质子转移过程中亚硫酸氢向羰基氧原子的转移，使分解反应更易发生。对 4 个络合物(INT2~INT5)进行了 NBO 自然键轨道计算，INT2, INT3 和 INT4 中羰基氧所带的 NBO 电荷分别为  $-0.777 e$ ,  $-0.789 e$  和  $-0.794 e$ ，与之形成氢键的亚硫酸氢上的 NBO 电荷分别为  $0.564 e$ ,  $0.565 e$  和  $0.566 e$ 。由此可见，丙酸的羰基氧和亚硫酸氢之间的氢键作用最强，氢键也最短，仅为 0.1620 nm。乙酸和甲酸的羰基氧与亚硫酸氢形成的氢键键长分别为 0.1628 和 0.1658 nm。而在 INT5 中，亚硫酸氢所带的 NBO 电荷(0.545 e)与其它 3 个络合物中的电荷相近，但与之形成氢键的硝基氧上的 NBO 电荷仅为  $-0.517 e$ 。因此，相比于另外 3 个一元酸，它们之间的氢键作用较弱，氢键键长达到 0.1843 nm。这使硝基氧对亚硫酸氢的吸引比其它 3 个一元酸弱，质子转移也较困难，导致硝酸催化反应的能垒比其它 3 个酸要高。

图 4 给出了 INT2~INT5 4 个络合物中分子间电子给体-受体相互作用的轨道示意图。每个络合物中有两类氢键作用的轨道交叠，这两类轨道分别为：一元酸中 O3 原子 p 轨道上的孤对电子与亚硫酸分子中 O1—H 键的反键轨道[ $\text{LP}(\text{O}3) \rightarrow \delta^*(\text{O}1-\text{H})$ ]及亚硫酸中 O6 原子 p 轨道上的孤对电子与一元酸中 O4—H 键的反键轨道[ $\text{LP}(\text{O}6) \rightarrow \delta^*(\text{O}4-\text{H})$ ]。用来表示分子间相互作用强弱的二阶稳定化能也同时在图 4 中给出。从 INT2 到 INT5,  $\text{LP}(\text{O}3) \rightarrow \delta^*(\text{O}1-\text{H})$  之间相互作用的二阶稳定化能分别为 166.11, 184.83, 190.19 和 76.24 kJ/mol。由于丙酸的  $\text{LP}(\text{O}3) \rightarrow \delta^*(\text{O}1-\text{H})$  之间的相互作用最强，因此，O3 原子上的孤对电子转移到  $\delta^*(\text{O}1-\text{H})$  的倾向是 4 个络合物中最大的。 $\delta^*(\text{O}1-\text{H})$  电子密度的

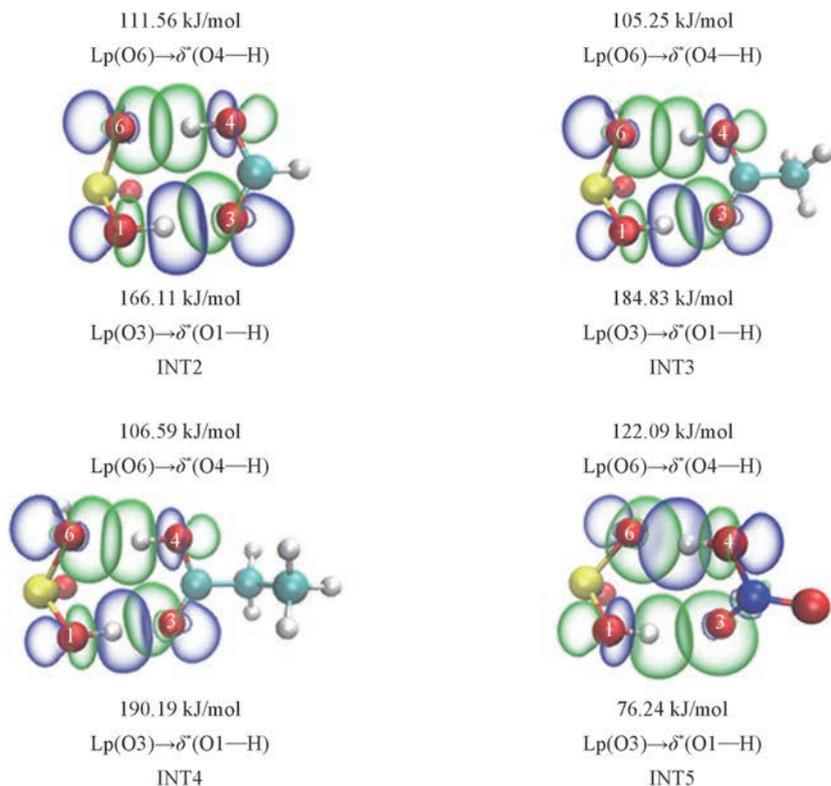


Fig.4 NBO overlaps of donor-acceptor interaction for the reactant complexes INT2—INT5

Isosurface(50 e/nm<sup>3</sup>) are from MP2/aug-cc-pVDZ calculations. Values are the second-order stabilization energies.

增加, 会活化  $\delta(O1-H)$  键, 从而促进了  $O1-H$  键的断裂, 使质子更易于从  $O1$  原子迁移到  $O3$  原子上. 在 INT5 中, 虽然  $LP(O6) \rightarrow \delta^*(O4-H)$  的相互作用较其它 3 个络合物的对应轨道稍强, 但  $LP(O3) \rightarrow \delta^*(O1-H)$  之间的相互作用要弱很多. 因此, INT5 的分解反应过程中质子转移比较困难, 过渡态能垒较高. 综合两类轨道间相互作用能可见, 这 4 种络合物中分子间相互作用强弱的顺序为  $INT4 > INT3 > INT2 > INT5$ , 这与它们发生分解反应能垒由低到高的顺序一致. 因此, 在过渡态均保持八元环结构的前提下, 一元酸与亚硫酸分子之间相互作用的强弱与反应过程中  $O-H$  键断裂难易程度相关联. 这意味着分子间相互作用的增强会促进水解过程中质子的转移, 最终降低亚硫酸分解反应的能垒, 促进分解反应的发生.

同时分析了酸的电离常数 ( $pK_a$ ) 对催化效果的影响. 图 5 给出了催化反应的自由能能垒与 4 种酸实验电离常数的关系. 可以看到, 4 种酸的  $pK_a$  值与其催化反应的自由能能垒之间存在线性关系, 且  $pK_a$  值越小, 自由能的能垒越高. 即酸性越强, 催化效果越弱; 而酸性越弱, 催化效果越显著. 如对于强酸硝酸, 其在电离出氢以后, 硝基的吸电子作用会使硝基氧上的电子密度比较低, 从而降低了其在质子转移过程中接受质子的能力. 相反, 对于弱酸丙酸和乙酸, 它们含有给电子基团乙基和甲基, 这会使羰基氧的电子密度增大, 亲核性增强, 提高了其接受氢质子的能力, 从而增强了催化效果. 通过与 Kumar 等<sup>[12]</sup>研究的碳酸催化分解反应机理相比可以看出, 一元酸的电离常数与碳酸、亚硫酸的催化分解反应能垒均有很好的线性关系.

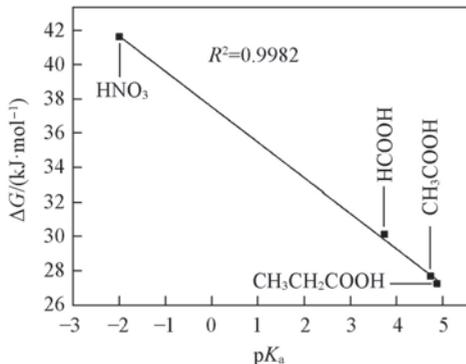
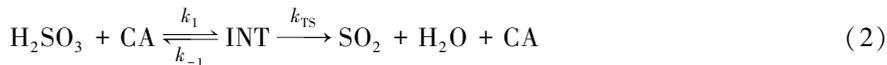


Fig.5 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ-calculated free energy barriers versus  $pK_a$  for the acid-catalyzed  $H_2SO_3$  decomposition

## 2.4 速率常数计算

在 4 种酸的催化反应中, 催化剂首先和底物亚硫酸形成反应络合物, 然后通过一个单分子的反应过程发生亚硫酸分解反应, 反应 R1~R5 表示为



假设中间体 INT1~INT5 与相应的反应物处于平衡状态, 根据稳态近似条件, 则每个反应的总速率常数  $k$  表示为

$$k = k_1 k_{\text{TS}} / (k_{-1} + k_{\text{TS}}) \quad (3)$$

如果  $k_{\text{TS}} \ll k_{-1}$ , 式(3)的速率常数  $k$  则表示为

$$k = K_{\text{eq}} k_{\text{TS}} \quad (4)$$

其中  $K_{\text{eq}}$  通过下式得到:

$$K_{\text{eq}}(T) = k_1/k_{-1} = [Q_{\text{Int}}/(Q_{\text{R1}}Q_{\text{R2}})] \exp[(E_{\text{R}} - E_{\text{Int}})/RT] \quad (5)$$

式中,  $Q_{\text{Int}}$ ,  $Q_{\text{R1}}$  和  $Q_{\text{R2}}$  分别为反应络合物和反应物的总配分函数,  $E_{\text{R}}$  和  $E_{\text{Int}}$  分别为在 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 水平下包含零点能校正的反应物和反应络合物的总能量. 如果  $k_{-1}$  不满足远远大于  $k_{\text{TS}}$  的条件, 则总速率常数通过式(3)计算得到. 其中,  $k_1$  通过刚性球碰撞理论计算获得,  $k_{-1}$  则通过公式  $k_{-1} = k_1/k_{\text{eq}}$  得到. 单分子反应的速率常数  $k_{\text{TS}}$  应用包含 Wigner 校正<sup>[27]</sup> 的过渡态理论 (TST) 计算得到.

表 1 列出了在 200~320 K 范围内 5 个反应的  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_{\text{TS}}$ ,  $K_{\text{eq}}$  和  $k$  值. 从表 1 可见, 在此温度范围内, 甲酸和乙酸催化反应的速率常数依次增大. 其中, 乙酸催化的反应速率常数在  $3.93 \times 10^{-10} \sim 4.38 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  之间, 大约为相同温度下甲酸催化反应的 1.14~1.49 倍, 是丙酸催化反应的  $1.0 \sim 10^2$  倍. 相比于同温度下水催化的反应, 甲酸、乙酸和丙酸催化反应的速率常数有大幅度地增加 (大约增加了 5~9 个数量级). 速率常数大幅提高表明, 甲酸、乙酸和丙酸对亚硫酸分解具有更好的催化效果. 而在此温度范围内, 硝酸催化反应的速率常数在  $1.20 \times 10^{-13} \sim 1.69 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  之间, 比水催化的反应速率常数增加了 4~6 个数量级. 由此可见, 与甲酸、乙酸和丙酸相比, 硝酸对亚硫酸分解的催化效果较弱.

**Table 1 Values of the equilibrium constants ( $K_{\text{eq}}$ ), collision rate ( $k_1$ ), unimolecular rate constant ( $k_{\text{TS}}$ ), and overall rate constant ( $k$ ) for the reactions R1—R5 between 200—320 K**

Reaction	T/K	$K_{\text{eq}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1})$	$k_{\text{TS1}}/\text{s}^{-1}$	$k/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$		
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	200	$6.96 \times 10^{-19}$	$3.77 \times 10^{-1}$	$2.63 \times 10^{-19}$		
	220	$1.70 \times 10^{-19}$	$4.67 \times 10^0$	$7.96 \times 10^{-19}$		
	240	$5.36 \times 10^{-20}$	$3.75 \times 10^1$	$2.01 \times 10^{-18}$		
	260	$2.04 \times 10^{-20}$	$2.17 \times 10^2$	$4.42 \times 10^{-18}$		
	280	$9.05 \times 10^{-21}$	$9.66 \times 10^2$	$8.73 \times 10^{-18}$		
	298	$4.82 \times 10^{-21}$	$3.11 \times 10^3$	$1.50 \times 10^{-17}$		
	300	$4.52 \times 10^{-21}$	$3.51 \times 10^3$	$1.59 \times 10^{-17}$		
320	$2.49 \times 10^{-21}$	$1.08 \times 10^4$	$2.69 \times 10^{-17}$			
Reaction	T/K	$K_{\text{eq}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1})$	$k_1/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$k_{-1}/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$k_{\text{TS2}}/\text{s}^{-1}$	$k/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +HCOOH	200	$1.95 \times 10^{-13}$	$3.45 \times 10^{-10}$	$1.77 \times 10^3$	$2.55 \times 10^6$	$3.44 \times 10^{-10}$
	220	$1.48 \times 10^{-14}$	$3.62 \times 10^{-10}$	$2.45 \times 10^4$	$8.17 \times 10^6$	$3.58 \times 10^{-10}$
	240	$1.75 \times 10^{-15}$	$3.78 \times 10^{-10}$	$2.16 \times 10^5$	$2.15 \times 10^7$	$3.66 \times 10^{-10}$
	260	$2.94 \times 10^{-16}$	$3.94 \times 10^{-10}$	$1.34 \times 10^6$	$4.84 \times 10^7$	$3.63 \times 10^{-10}$
	280	$6.43 \times 10^{-17}$	$4.08 \times 10^{-10}$	$6.35 \times 10^6$	$9.69 \times 10^7$	$3.46 \times 10^{-10}$
	298	$1.97 \times 10^{-17}$	$4.21 \times 10^{-10}$	$2.14 \times 10^7$	$1.67 \times 10^8$	$3.16 \times 10^{-10}$
	300	$1.75 \times 10^{-17}$	$4.23 \times 10^{-10}$	$2.42 \times 10^7$	$1.77 \times 10^8$	$3.12 \times 10^{-10}$
	320	$5.65 \times 10^{-18}$	$4.37 \times 10^{-10}$	$7.73 \times 10^7$	$2.98 \times 10^8$	$2.27 \times 10^{-10}$

Continued

Reaction	T/K	$K_{\text{eq}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1})$	$k_1/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$k_{-1}/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$k_{\text{TS3}}/\text{s}^{-1}$	$k/(\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$	200	$4.04 \times 10^{-13}$	$3.93 \times 10^{-10}$	$9.75 \times 10^2$	$1.56 \times 10^6$	$3.93 \times 10^{-10}$
	220	$2.84 \times 10^{-14}$	$4.12 \times 10^{-10}$	$1.45 \times 10^4$	$5.27 \times 10^6$	$4.11 \times 10^{-10}$
	240	$3.17 \times 10^{-15}$	$4.31 \times 10^{-10}$	$1.36 \times 10^5$	$1.45 \times 10^7$	$4.27 \times 10^{-10}$
	260	$5.05 \times 10^{-16}$	$4.48 \times 10^{-10}$	$8.89 \times 10^5$	$3.42 \times 10^7$	$4.37 \times 10^{-10}$
	280	$1.06 \times 10^{-16}$	$4.65 \times 10^{-10}$	$4.40 \times 10^6$	$7.12 \times 10^7$	$4.38 \times 10^{-10}$
	298	$3.14 \times 10^{-17}$	$4.80 \times 10^{-10}$	$1.53 \times 10^7$	$1.27 \times 10^8$	$4.28 \times 10^{-10}$
	300	$2.77 \times 10^{-17}$	$4.82 \times 10^{-10}$	$1.74 \times 10^7$	$1.34 \times 10^8$	$4.26 \times 10^{-10}$
	320	$8.66 \times 10^{-18}$	$4.97 \times 10^{-10}$	$5.74 \times 10^7$	$2.34 \times 10^8$	$4.00 \times 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	200	$1.32 \times 10^{-15}$	$4.29 \times 10^{-10}$	$3.24 \times 10^5$	$2.29 \times 10^6$	$3.75 \times 10^{-10}$
	220	$7.95 \times 10^{-17}$	$4.49 \times 10^{-10}$	$5.65 \times 10^6$	$7.26 \times 10^6$	$2.53 \times 10^{-10}$
	240	$7.73 \times 10^{-18}$	$4.69 \times 10^{-10}$	$6.07 \times 10^7$	$1.90 \times 10^7$	$1.12 \times 10^{-10}$
	260	$1.09 \times 10^{-18}$	$4.89 \times 10^{-10}$	$4.50 \times 10^8$	$4.27 \times 10^7$	$4.23 \times 10^{-11}$
	280	$2.04 \times 10^{-19}$	$5.07 \times 10^{-10}$	$2.49 \times 10^9$	$8.56 \times 10^7$	$1.69 \times 10^{-11}$
	298	$5.51 \times 10^{-20}$	$5.23 \times 10^{-10}$	$9.49 \times 10^9$	$1.48 \times 10^8$	$8.01 \times 10^{-12}$
	300	$4.81 \times 10^{-20}$	$5.25 \times 10^{-10}$	$1.09 \times 10^{10}$	$1.56 \times 10^8$	$7.42 \times 10^{-12}$
	320	$1.37 \times 10^{-20}$	$5.42 \times 10^{-10}$	$3.95 \times 10^{10}$	$2.65 \times 10^8$	$3.61 \times 10^{-12}$
$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HNO}_3$	200	$2.02 \times 10^{-16}$	$3.33 \times 10^{-10}$	$1.65 \times 10^6$	$8.37 \times 10^2$	$1.69 \times 10^{-13}$
	220	$2.83 \times 10^{-17}$	$3.50 \times 10^{-10}$	$1.24 \times 10^7$	$5.30 \times 10^3$	$1.50 \times 10^{-13}$
	240	$5.62 \times 10^{-18}$	$3.65 \times 10^{-10}$	$6.50 \times 10^7$	$2.45 \times 10^4$	$1.37 \times 10^{-13}$
	260	$1.46 \times 10^{-18}$	$3.80 \times 10^{-10}$	$2.61 \times 10^8$	$8.88 \times 10^4$	$1.29 \times 10^{-13}$
	280	$4.66 \times 10^{-19}$	$3.95 \times 10^{-10}$	$8.48 \times 10^8$	$2.67 \times 10^5$	$1.24 \times 10^{-13}$
	298	$1.92 \times 10^{-19}$	$4.07 \times 10^{-10}$	$2.12 \times 10^9$	$6.33 \times 10^5$	$1.22 \times 10^{-13}$
	300	$1.76 \times 10^{-19}$	$4.08 \times 10^{-10}$	$2.33 \times 10^9$	$6.92 \times 10^5$	$1.21 \times 10^{-13}$
	320	$7.57 \times 10^{-20}$	$4.22 \times 10^{-10}$	$5.57 \times 10^9$	$1.59 \times 10^6$	$1.20 \times 10^{-13}$

为进一步分析标题反应对大气环境的影响, 计算反应通道的有效速率常数非常必要. 有效速率常数可通过  $k^{\text{eff}} = k[\text{M}]$  来计算<sup>[12]</sup>, 其中,  $[\text{M}]$  代表大气中一元酸的真实浓度. Vereecken 等<sup>[28]</sup> 总结了物种在大气环境中的浓度, 其中水的浓度约为  $2.4 \times 10^{17} \sim 6.1 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup>. 甲酸与乙酸浓度分别为  $1.3 \times 10^{11}$  和  $1.1 \times 10^{11}$  molecules/cm<sup>3</sup><sup>[18]</sup>, 而丙酸的浓度仅为  $1.4 \times 10^7$  molecules/cm<sup>3</sup><sup>[29]</sup>. 在 298 K 时水浓度为  $2.4 \times 10^{17}$  molecules/cm<sup>3</sup> 时, 水催化反应的有效速率常数  $k_{\text{RI}}^{\text{eff}}$  为  $3.6 \text{ s}^{-1}$ . 相同温度下甲酸、乙酸和丙酸催化反应的有效速率常数分别为 14.3, 47.1 和  $3.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . 由此可见, 虽然丙酸可以使亚硫酸分解的能垒大幅度降低, 但由于大气环境中丙酸的浓度比水的浓度约小 10 个数量级, 这就减弱了在实际大气反应中丙酸对亚硫酸分解反应的催化效果. 而乙酸催化反应的有效速率常数为水催化的 10 倍之多, 因此在实际大气环境中, 乙酸对亚硫酸分解的催化效果要更显著.

大气环境中物种的大气寿命对评估其对大气环境的影响有重要意义. 在此, 估算了亚硫酸在甲酸和乙酸环境下的大气寿命. 假定大气中亚硫酸全部通过一元酸催化来完成降解且初始反应浓度相同, 则其反应速率可表示为

$$r = \frac{dc}{dt} = k(c_0 - c)^2 \quad (6)$$

式中,  $c_0$ ,  $c$  分别为亚硫酸的初始浓度及反应  $t$  时被消耗的浓度. 对式(6)做定积分, 可得:

$$\int_0^c \frac{dc}{(c_0 - c)^2} = \int_0^t k dt \quad (7)$$

即

$$\frac{1}{c_0 - c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad (8)$$

当亚硫酸被消耗一半( $c=c_0/2$ )时, 大气寿命 $\tau=t_{1/2}=1/kc_0$ . 在 298 K, 并且甲酸和乙酸分别存在的环境中, 计算得到亚硫酸的大气寿命仅为 0.07 和 0.02 s. 这表明在甲酸和乙酸浓度较高的污染区域, 亚硫酸极易发生分解反应.

### 3 结 论

在 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ 水平下, 对甲酸、乙酸、丙酸和硝酸催化的亚硫酸分解反应进行了微观反应机理和动力学研究. 并与单分子亚硫酸分解及水催化的亚硫酸分解反应相比. 结果表明, 这 4 种一元酸均使亚硫酸分解反应的自由能垒显著降低, 催化效果由强到弱的顺序为丙酸>乙酸>甲酸>硝酸. 速率常数的计算结果表明, 甲酸、乙酸和丙酸催化亚硫酸分解反应的速率常数比水催化反应的速率常数提高了 5~9 个数量级, 而硝酸催化反应的速率常数比水催化反应的速率常数高 4~6 个数量级. 考虑到一元酸在大气中的实际浓度, 计算了亚硫酸分解反应的有效速率常数. 由于乙酸在大气中的浓度远大于丙酸, 因此乙酸对亚硫酸分解的催化效果最显著, 其催化反应的有效速率常数是水催化反应的 10 倍之多. 当乙酸存在时, 亚硫酸在 298 K 时的大气寿命仅为 0.02 s. 这意味着在一元酸浓度较高的污染区域, 亚硫酸极易发生分解反应. 本文的计算结果对大气硫化物污染的控制与防治有重要的科学意义.

### 参 考 文 献

- [1] Hewitt C. N., *Atmos. Environ.*, **2001**, 35(7), 1155—1170
- [2] Zhang Q., Streets D. G., Carmichael G. R., He K. B., Huo H., Kannari A., Klimont Z., Park I. S., Reddy S., Fu J. S., Chen D., Duan L., Lei Y., Wang L. T., Yao Z. L., *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, 9(14), 5131—5153
- [3] Cheng Y., Zheng G., Wei C., Mu Q., Zheng B., Wang Z., Gao M., Zhang Q., He K., Carmichael G., Pöschl U., Su H., *Science Advances*, **2016**, 2(12), 1—11
- [4] Moin S. T., Lim L. H. V., Hofer T. S., Randolf B. R., Rode B. M., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50(8), 3379—3386
- [5] Townsend T. M., Allan C. A., Noonan C., Sodeau J. R., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116(16), 4035—4046
- [6] Stülze D., Verhoeven M., Terlouw J. K., Schwarz H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27(11), 1533—1534
- [7] Sinha R. K., Scuderi D., Maitre P., Chiavarino B., Crestoni M. E., Fornarini S., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, 6(9), 1605—1610
- [8] Voegelé A. E., Tautermann C. S., Loerting T., Hallbrucker A., Mayer E., Liedl K. R., *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8(24), 5644—5651
- [9] Steudel R., Steudel Y., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2009(10), 1393—1405
- [10] Liu J., Fang S., Wang Z., Yi W., Tao F. M., Liu J. Y., *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49(22), 13112—13120
- [11] Liu J., Fang S., Liu W., Wang M., Tao F. M., Liu J. Y., *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119(1), 102—111
- [12] Kumar M., Busch D. H., Subramaniam B., Thompson W. H., *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118(27), 5020—5028
- [13] Torrent-Sucarrat M., Francisco J. S., Anglada J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(51), 20632—20644
- [14] Long B., Chang C. R., Long Z. W., Wang Y. B., Tan X. F., Zhang W. J., *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, 581(2), 26—29
- [15] Liu F. Y., Tan X. F., Long Z. W., Long B., Zhang W. J., *Rsc. Adv.*, **2015**, 5(42), 32941—32949
- [16] Uddin N., Choi T. H., Choi C. H., *J. Phys. Chem. A*, **2016**, 120(48), 9598—9606
- [17] Liu J., Fang S., Bing Q., Tao F. M., Liu J. Y., *Comput. Theor. Chem.*, **2016**, 1076(15), 11—16
- [18] Souza S. R., Vasconcellos P. C., Carvalho L. R. F., *Atmos. Environ.*, **1999**, 33(16), 2563—2574
- [19] Buszek R. J., Sinha A., Francisco J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(7), 2013—2015
- [20] Da Silva G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(41), 7523—7525
- [21] Hazra M. K., Sinha A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(43), 17444—17453
- [22] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N. J., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas Ö., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 09, Revision C.1*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**
- [23] Canneaux S., Bohr F., Henon E., *J. Comput. Chem.*, **2014**, 35(1), 82—93

- [24] Li W. K., McKee M. L., *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*(50), 9778—9982
- [25] Jiang J. X., Wang J. J., Duan Y. Q., Liu Y., Wang W. Y., Wu S. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, *35*(9), 1919—1925  
(蒋举兴, 王家俊, 段焰青, 刘亚, 王文元, 吴少华. 高等学校化学学报, **2014**, *35*(9), 1919—1925)
- [26] Xu Q., Wang R., Zhang T. L., Zhang H. L., Wang Z. Y., Wang Z. Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, *35*(10), 2191—2200  
(许琼, 王睿, 张田雷, 张浩林, 王志银, 王竹青. 高等学校化学学报, **2014**, *35*(10), 2191—2200)
- [27] Holbrook K. A., Pilling M. J., Robertson S. H., Robinson P. J., *Unimolecular Reactions, Second Ed.*, Wiley, New York, **1996**
- [28] Vereecken L., Harder H., Novelli A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*(42), 14682—14695
- [29] Lee B., Hwangbo Y., Lee D. S., *J. Chromatogr. Sci.*, **2009**, *47*(7), 516—522

## *Ab initio* Calculation and Kinetic Investigation of Monacid-catalyzed Decomposition of Sulfurous Acid<sup>†</sup>

FANG Sheng<sup>1</sup>, LIU Jingjing<sup>1</sup>, DUAN Xuemei<sup>1\*</sup>, TAO Fuming<sup>2</sup>, LIU Jingyao<sup>1</sup>

(1. Laboratory of Theoretical and Computational, Institute of Theoretical Chemistry,

Jilin University, Changchun 130023, China;

2. Department of Chemistry and Biochemistry, Fullerton, California State University, California 92834, USA)

**Abstract** The mechanism of decomposition of sulfurous acid to sulfur dioxide and water catalyzed by formic acid, acetic acid, propionic acid and nitric acid, respectively, was investigated by *ab initio* calculations at the CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ level of theory herein. The computational results showed that all the four acids presented catalytic effect for the decomposition of sulfurous acid. The reduction extent of the energy barrier was in the order propionic acid > acetic acid > formic acid > nitric acid. Furthermore, the energy barrier of propionic acid-catalyzed reaction decreased dramatically from 99.84 kJ/mol of naked reaction to 27.24 kJ/mol. The rate constants of the catalyzed reactions in the temperature range of 200—320 K had been calculated. In addition, the effective rate constants were also calculated in combination with the atmospheric concentrations of these acids. The results indicated that the acetic acid had the most effective catalytic effect in the atmospheric environment, and the lifetime of sulfurous acid was only 0.02 s with the appearance of acetic acid.

**Keywords** Sulfurous acid; Monacid; Catalysis; *Ab initio* calculation; Rate constant

(Ed.: Y, Z, S)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21373098).

### 化学工业出版社化学专业图书推荐

#### 《氢键：分子的识别与自组装》

黎占亨、张丹维 编著

本书围绕超分子相互作用中的“氢键相互作用”，全面阐释了氢键相互作用的基本原理、方法、结构与功能及应用。首先引入氢键的定义，阐述了氢键作用的机理、作用方法与模式、分子识别的基本原理及氢键在其中的作用。接下来介绍了10个典型的超分子体系，阐释其氢键作用的机制、设计理念、在分子识别中的应用、组装的过程。最后介绍氢键组装的广泛应用，如在材料和能源方面的应用，应用于太阳能电池、光伏发电、发光二极管等。

➤ 书号：9787122288127

定 价：128.00 元

➤ 开本：B5

出版日期：2017 年 4 月



如需更多图书信息，请登录 [www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn) 服务电话：010-64518888, 64518899 (销售中心)