



南开大学 *Nankai University*

化学动力学中 不同标准态的艾林公式

南开大学化学学院 朱志昂教授

E-mail: zazhu@nankai.edu.cn

讨论以 $p^\ominus$ 和 $c^\ominus$ 分别为标准态时，过渡态理论速率常数 k 的热力学表达式，即不同标准态下的艾林公式

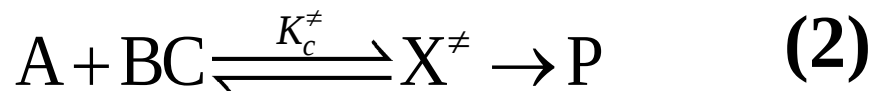
一、以浓度 $c^\ominus = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 纯理想气体为标准态时，
过渡态理论浓度速率常数 k_c 的热力学表达式

1. 艾林公式 k_c 的表达式

对理想气体基元反应



根据过渡状态理论，有



$$r = \nu c^\ddagger = \nu K_c^{\ddagger'} c_A c_{BC} \quad (3)$$

$$k_c = \nu K_c^{\ddagger'} = K_c^\ddagger \nu \frac{k_B T}{h \nu} = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger \quad (4)$$

$$K_c^\ddagger = K_c^{\theta \ddagger} (c^\theta)^{\sum_B \nu_B} \quad (5)$$

$$\Delta^\ddagger G_{m,c}^\theta = -RT \ln K_c^{\theta \ddagger} \quad (6)$$

$$\Delta^\ddagger G_{m,c}^\theta = \Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta - T\Delta^\ddagger S_{m,c}^\theta$$

式中, $c^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\sum_B \nu_B = \nu_\ddagger + (\nu_A + \nu_{BC}) = 1 - n$, 其中 $\nu_\ddagger = 1$,

$\nu_A + \nu_{BC} = -n$, n 为反应分子数; $K_c^\ddagger$ 为活化络合物与反应物之间的平衡常数, 仅活化络合物少了一个沿反应方向的振动自由度; $\Delta^\ddagger G_{m,c}^\theta$ 、 $\Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta$ 和 $\Delta^\ddagger S_{m,c}^\theta$ 分别简称为标准活化吉布斯自由能、标准活化焓和标准活化熵, 统称活化参数, 且 $\Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta$ 和 $\Delta^\ddagger S_{m,c}^\theta$ 可视为与温度无关的常数。

活化参数的物理意义：由温度为 T 、单独处于其标准态 ($c^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的纯反应物形成处于标准态 ($c^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 1mol活化络合物 $X^\ddagger$ 时的 G 、 H 和 S 的变化量。

注意：活化参数并不是通常的热力学量，因为在活化过程中去掉了一个振动自由度。

$$k_c = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger = \frac{k_B T}{h} (c^\theta)^{1-n} K_c^{\theta\ddagger} \quad k_c = \frac{k_B T}{h} (c^\theta)^{1-n} e^{-\Delta^\ddagger G_{m,c}^\theta / RT}$$

$$k_c = \frac{k_B T}{h} (c^\theta)^{1-n} e^{\Delta^\ddagger S_{m,c}^\theta / R} e^{-\Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta / RT} \quad (7)$$

这就是以 $c^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 纯理想气体为标准态的艾林 (Eyring) 公式。

艾林公式的适用条件：适用于气体、液体、固体及溶液中任何形式的基元反应。

2. 艾林公式常用来求活化参数 $\Delta^\ddagger G_{m,c}^\theta$ 、 $\Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta$ 和 $\Delta^\ddagger S_{m,c}^\theta$

将艾林公式两边同除以 T ，并取对数，得

$$\ln \frac{k_c}{T} = \left\{ \ln \left[\frac{k_B}{h} (c^\theta)^{1-n} \right] + \frac{\Delta^\ddagger S_{m,c}^\theta}{R} \right\} - \frac{\Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta}{RT}$$

以 $\ln \frac{k_c}{T} - \frac{1}{T}$ 作图呈直线，斜率 $= -\frac{\Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta}{R}$ ，由截距可求得 $\Delta^\ddagger S_{m,c}^\theta$ 。

从艾林公式可以看出，**反应速率与活化焓、活化熵均有关，且两者对速率常数的影响恰好相反。只要活化焓、活化熵的相对值满足**

$$\Delta^\ddagger G_{m,c}^\theta = \Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta - T\Delta^\ddagger S_{m,c}^\theta \ll 0$$

则反应会以很快速率进行。

3. 活化能 E_a 与活化热力学能 $\Delta^\ddagger U_{m,c}^\ominus$ 、活化焓 $\Delta^\ddagger H_{m,c}^\ominus$ 之间的关系

根据阿伦尼乌斯活化能的定义，有

$$(E_a)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_c}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln K_c^{\theta\ddagger}}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{T} \right] \quad (8)$$

其中， $(E_a)_V$ 为恒容条件下以 c 表示浓度的实验活化能。根据范特霍夫方程，应有

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^{\theta\ddagger}}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r U_{m,c}^\ominus}{RT^2} \quad (9)$$

代入上式得

$$(E_a)_V = \Delta^\ddagger U_{m,c}^\theta + RT$$

(1) 对理想气体恒容反应

将 $\Delta^\ddagger U_{m,c}^\theta = \Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta - \sum_B \nu_B RT = \Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta - (1-n)RT$

代入上式得

$$(E_a)_V = \Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta + nRT \quad (10)$$

式中， n 是基元反应的反应分子数。

(2) 液相或固相恒容反应

将 $\Delta^\ddagger U_{m,c}^\theta = \Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta - \Delta(p^\theta V) \approx \Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta$ 代入得

$$(E_a)_V = \Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta + RT \quad (11)$$

二、以 $p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ 纯理想气体为标准态时，过渡态理论 压力速率常数 k_p 的热力学表达式

1. k_p 和 k_c 的关系

对于恒容气体反应，速率方程中的浓度通常用压力 p 表示

$$r' = \frac{1}{V_B} \frac{dp_B}{dt} = k_p p_B^n$$

式中， k_p 为压力速率常数。

如果速率方程中的浓度用 c 表示时

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = k_c c_B^n$$

式中， k_c 为浓度速率常数。

根据理想气体状态方程，有 $c = p/RT$ ，将其代入得

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d(p_B / RT)}{dt} = \frac{1}{RT} \frac{1}{\nu_B} \frac{dp_B}{dt} = \frac{1}{RT} k_p p_B^n$$

又

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = k_c c_B^n = k_c \left(\frac{p_B}{RT} \right)^n$$

比较得 $k_p = k_c (RT)^{1-n}$ (12)

2. 艾林公式 k_p 的热力学表达式

$$k_p = k_c (RT)^{1-n} = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger (RT)^{1-n}$$

$$K_c^\ddagger = K_p^\ddagger (RT)^{-\sum_B \nu_B} = K_p^\ddagger (RT)^{-(1-n)}$$

$$k_p = \frac{k_B T}{h} (p^\theta)^{1-n} K_p^{\theta \ddagger}$$

$$\Delta^\ddagger G_{m,p}^\theta = -RT \ln K_p^{\theta \ddagger}$$

$$\Delta^\ddagger G_{m,p}^\ominus = \Delta^\ddagger H_{m,p}^\ominus - T\Delta^\ddagger S_{m,p}^\ominus$$

$$k_p = \frac{k_B T}{h} (p^\ominus)^{1-n} e^{\Delta^\ddagger S_{m,p}^\ominus / R} e^{-\Delta^\ddagger H_{m,p}^\ominus / RT} \quad (13)$$

这就是以 $p^\ominus$ 为标准态时的艾林公式

3.用压力表示浓度时，实验活化能 $(E_a)_p$

$$(E_a)_p = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_p}{\partial T} \right) \quad (14)$$

将式 (13) 代入式 (14)，同时将 $\Delta^\ddagger H_{m,p}^\theta$ 及 $\Delta^\ddagger S_{m,p}^\theta$ 视为与温度无关的常数，则得

$$(E_a)_p = \Delta^\ddagger H_{m,p}^\theta + RT \quad (15)$$

注意：这不是恒压活化能，而仅是在恒容条件下用压力表示浓度的实验活化能。从上可看出阿伦尼乌斯活化能与活化焓有关。在反应温度不是太高时，将 E_a 与 $\Delta^\ddagger H_m^\theta$ 看作近似相等，不至于引起很大的误差。

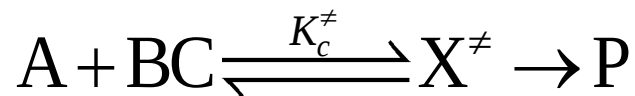
三、两种标准态活化参数之间关系

热力学手册数据均是以 p^θ (10^5 Pa) 为标准态。

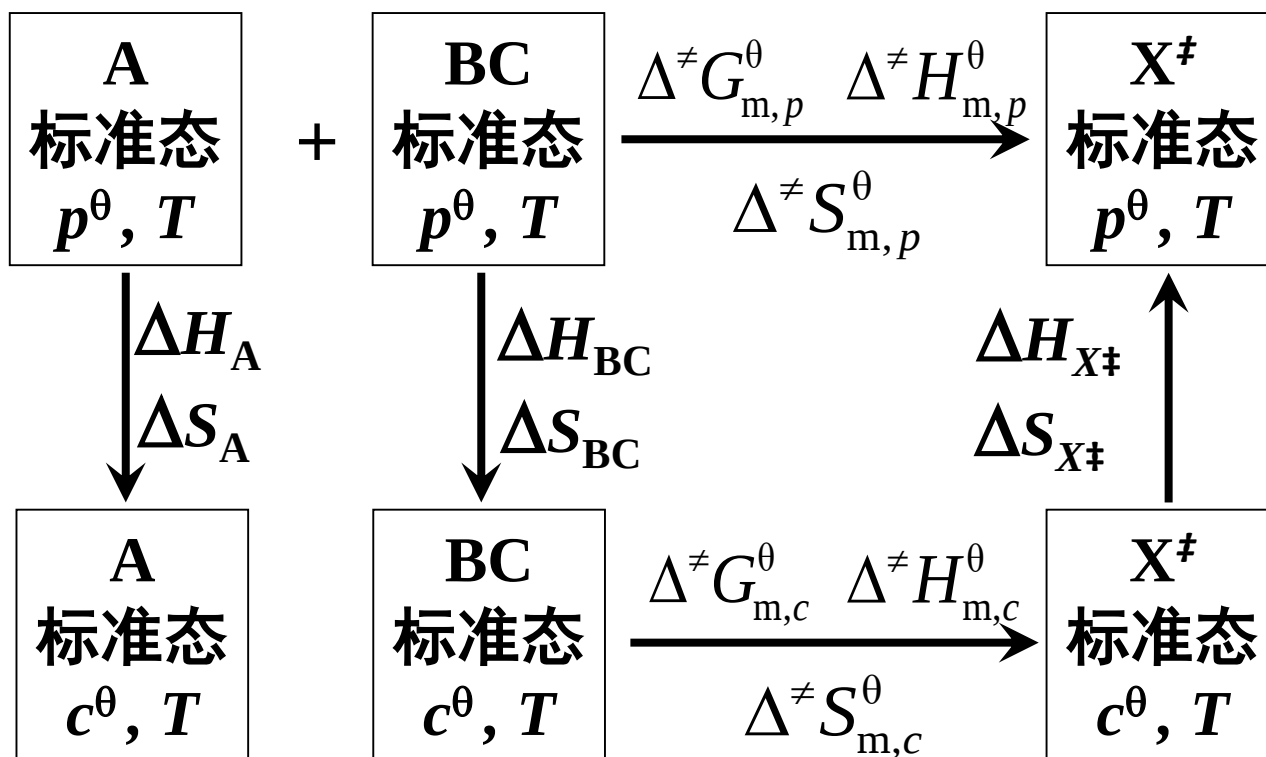
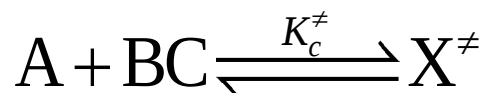
查得的数据是 $\Delta^\ddagger G_{m,p}^\theta$ 、 $\Delta^\ddagger H_{m,p}^\theta$ 和 $\Delta^\ddagger S_{m,p}^\theta$ 。如何从此数据求以浓度 $c^\theta = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 为标准态时的活化参数

$\Delta^\ddagger G_{m,c}^\theta$ 、 $\Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta$ 和 $\Delta^\ddagger S_{m,c}^\theta$ 。

气相基元反应



活化参数的物理意义



标准态具有理想气体的性质，焓变仅是 T 的函数

$$\Delta H_A = \Delta H_{BC} = \Delta H_{X^\ddagger} = 0$$

所以 $\Delta^\ddagger H_{m,p}^\theta = \Delta^\ddagger H_{m,c}^\theta$

对1 mol 理想气体，有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{R}{p}$$

$$\Delta S_A = \Delta S_{BC} = \Delta S_{X^\ddagger} = - \int_{p^\theta}^{c^\theta RT} \frac{R}{p} dp = -R \ln \frac{c^\theta RT}{p^\theta}$$

$$\Delta^\neq S_{m,p}^\theta = \Delta S_A + \Delta S_{BC} + \Delta^\neq S_{m,c}^\theta - \Delta S_{X^\neq} = \Delta^\neq S_{m,c}^\theta + \Delta S_A$$

所以 $\Delta^\neq S_{m,c}^\theta = \Delta^\neq S_{m,p}^\theta - \Delta S_A = \Delta^\neq S_{m,p}^\theta + R \ln \frac{c^\theta RT}{p^\theta}$

若对多个反应物，其计量数为 $\sum_i \nu_i$

则 $\sum_i \nu_i = n$ (n 为反应分子数)

则有 $\Delta^\neq S_{m,p}^\theta = \Delta^\neq S_{m,c}^\theta - (1-n)\Delta S_i$

$$\Delta^\neq S_{m,c}^\theta = \Delta^\neq S_{m,p}^\theta + (1-n)\Delta S_i = \Delta^\neq S_{m,p}^\theta - (1-n)R \ln \frac{c^\theta RT}{p^\theta}$$

$$\begin{aligned}\Delta^\neq G_{m,c}^\theta &= \Delta^\neq H_{m,c}^\theta - T\Delta^\neq S_{m,c}^\theta \\ &= \Delta^\neq H_{m,p}^\theta - T\Delta^\neq S_{m,p}^\theta + (1-n)RT \ln \frac{c^\theta RT}{p^\theta} \\ &= \Delta^\neq G_{m,p}^\theta + (1-n)RT \ln \frac{c^\theta RT}{p^\theta}\end{aligned}$$

这样，从热力学手册数据求得 p^θ (10^5 Pa) 标准态下的 $\Delta^\neq G_{m,p}^\theta$ 、 $\Delta^\neq S_{m,p}^\theta$ ，通过上述公式即可求得 c^θ 标准态下的活化参数 $\Delta^\neq G_{m,c}^\theta$ 和 $\Delta^\neq S_{m,c}^\theta$ 。

参考资料

朱志昂, 阮文娟. 2014. 物理化学. 5版. 北京: 科学出版社, p.274-276