

Lecture Notes - Electrochemistry

Mo Zheyang

October 29, 2017

1 TRANSITION STATE THEORY

Arrhenius 公式可以适用于很多热激活过程. 虽然其预测性很好, 但由于其终究为经验公式, 物理意义并不明确, 导致了很多问题. 其中最有代表性的是“补偿效应 (*Compensation Effect*)”——即指前因子的对数与活化能呈线性关系. 至今该现象都并未得到很好的解释.

为了解决这个问题, 我们需要从更细致的物理本质方向考察一个化学反应的动力学特征. 一个化学反应, 本质上是分子, 乃至电子层面的物理现象. 这种现象很可能不能使用宏观世界中的规律去恰当地解释, 也正因为如此, 才导致了量子力学的诞生.

但对微观系统的考察也不仅仅只有量子力学一条路径. 在某些极限情况下, 对微观系统进行统计近似, 然后使用宏观运动规律, 也能很好地解释我们所观测的现象. 在这里, 笔者针对何政达师兄所描述的部分内容进行回顾小结, 以求更充分地理解过渡态理论 (Transition State Theory).

1.1 统计热力学基础

统计热力学的目的是从系统的微观性质出发，研究和计算宏观性质。接下来我们将对几个即将使用到的重要概念进行介绍。

1.1.1 微观系统的描述

微观状态一般使用经典力学（分析力学）中的广义坐标和广义动量来描写。“广义坐标”和“广义动量”这两个概念，我们也在固体物理中遇到过。在固体物理中，其可用于描述原子的振动。其中一个“广义坐标”就代表了一个振动模式（*Vibration Mode*）。由此可见，“广义坐标”是一个抽象概念，已然不是我们所认识的狭义上的“空间坐标点”了。

虽然“广义坐标”和“广义动量”已经基本失去了狭义上的意义，但是它们还是可以用于描述一个系统。并且它们二者可以通过一个算符，或者一个变换相互联系。

通过这样复杂的方法来描述一个系统究竟有怎样的好处呢？

对于一个简单质点的运动进行描述，我们可以使用坐标、速度和加速度，因为其求解只涉及简单的常微分方程计算。对于一个刚体，我们也可以抽象出质心，从而能够继续使用坐标、速度和加速度考虑质点的运动。但对于一个复杂系统，如齿轮系统——其包含了多个刚体的旋转和平移运动，若仍使用坐标、速度和加速度来考虑列式，就设计常微分方程组的求解，其复杂度还会随着系统内刚体数目的增加而指数增加。

实际上，很多时候，我们也并不对系统中每个单元的运动感兴趣。这时候，通过能量对系统进行考虑便成为了一种自然而然，而且必要的方法了。通过哈密顿函数，我们可以描述系统的总机械能。而哈密顿函数，正是广义坐标和广义动量的函数。

$$E = H(q, p) \quad (1.1)$$

综上所述，通过广义坐标和广义动量对微观系统能量进行描述，从而得到微观系统的基本信息，是一种可行的方法。

1.1.2 子相空间

广义坐标和广义动量往往不止一维。在这里，引入几何表示法：

$$E = H(q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n) \quad (1.2)$$

$q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n$ 一共有 $2n$ 个参数，构成一个含 $2n$ 个参数的空间向量，可以描述空间中的任意一个点。这样一个点正代表了子系微观系统的一个状态，这个 $2n$ 维的空间可以被称为子相空间。

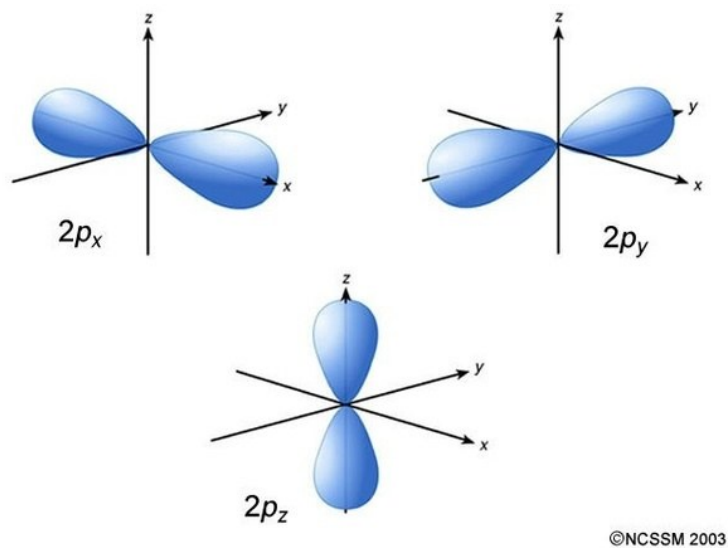


Figure 1.1: 能级简并现象

推广：对于 N 个质点组成的系统，每个质点有 r 个自由度，则整个系统的自由度 $s=Nr$ ，共需要 $2s$ 个变量来描写——即 s 个广义坐标和 s 个广义动量。这样一个点正代表了微观系统的一个状态，这个 $2s$ 维的空间可以被称为相空间。

需要注意的是，微观状态的描述是基于量子力学的，因此微观状态是一些离散的量子态，不能在相空间中连续变换。

1.1.3 能级简并度、微观分布及配分函数

处于同一能级的微观状态可能不止一个，那么我们可以把同一个能级所含微观状态数称为能级简并度。对能级 $\epsilon_1, \dots, \epsilon_n$ ，其相对应的能级简并度可记为 g_1, \dots, g_n 。如图 1.1 所示， $2p$ 轨道上电子处于相同能级，但具有三种微观状态（电子云分别沿着 x 、 y 、 z 三个方向延伸）。

对占据各能级 $\epsilon_1, \dots, \epsilon_n$ 的微观粒子数，我们可记为 a_1, \dots, a_n 。可令 $a_n = a_1, \dots, a_n$ ，并称该微观粒子数集合为微观分布。对微观分布及系统能量有以下关系式：

$$\sum_n a_n = N \quad (1.3)$$

$$\sum_n \epsilon_n a_n = E \quad (1.4)$$

其中 N 为系统所包含粒子总数， E 为系统总能量。

子系配分函数 被定义为

$$Z = \sum_n g_n e^{-\beta \epsilon_n} \quad (1.5)$$

其包含了一个系统的所有热力学信息，与玻色子（满足 Boltzmann 分布的粒子）的总状态数（总粒子数）有关。实际上，

$$\sum_n g_n e^{-\beta \epsilon_n} = \sum_n a_n = N \quad (1.6)$$

另外，上式中 β 参数与温度有一个简单关系

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.7)$$

其中， k_B 为 Boltzmann 常数。具有 N 个自由度的系统的配分函数可以记为 Z_N 。

1.1.4 配分函数的极限形式——积分形式

配分函数的极限形式，即在 $\frac{\Delta \epsilon}{k_B T} \ll 1$ 的极限情况下，将配分函数的求和表达形式，变为积分形式。该方法利用的是量子态与经典相空间中相体积之间的对应关系。具有 N 个自由度相空间中的积分元

$$d\omega = dq_1 \cdots dq_N dp_1 \cdots dp_N \quad (1.8)$$

其配分函数的经典极限形式为

$$Z = \int \cdots \int \frac{dq_1 \cdots dq_N dp_1 \cdots dp_N}{h^N} e^{-\beta \epsilon} \quad (1.9)$$

上式的积分范围为整个相空间。

配分函数是统计热力学的核心！正是通过它，统计热力学将分子的微观过程和宏观态函数联系起来。

1.2 模型假设

- 反应物区域与过渡态区域二者已处于平衡态；
- 如果一个微观系统穿过过渡态区域一次，则称该反应“已经发生”；
- 过渡态在鞍点上；
- 过渡态区域可以看作一条长度为 δ 的直线。

1.3 模型建立

若反应物与过渡态物质达到平衡，则二者浓度满足以下关系（待进一步考究来源）：

$$\frac{c_{TS}}{c_{reactant}} = \frac{Z_N^{TS}}{Z_N^R} \quad (1.10)$$

为了与何师兄 LectureNote 中符号保持一致，将上式改写为

$$\frac{[TS]}{[react]} = \frac{Q_N^{TS}}{Q_N^{react}} \quad (1.11)$$

反应速率可以表示为“反应发生频率”（即穿越过渡态区域频率）与“过渡态物质浓度”之积，于是

$$r = f \cdot [TS] \quad (1.12)$$

上式包含了以下思想：只有达到过渡态能量的微观系统，才能发生穿越过渡态的行为。我们发现“反应发生频率”或“穿越过渡态区域频率”使我们尚未定义的。根据假设，如果我们以速度 v 穿越长度为 δ 的区域，那么反应发生频率为

$$f = \frac{1}{t} = \frac{v}{\delta} \quad (1.13)$$

在这里，微观系统的速度 v 为微观系统内所有粒子的统计平均速度 \bar{v} ，可通过 Maxwell 速度分布计算如下

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v \exp(-\beta\epsilon) dv}{\int_{-\infty}^\infty v \exp(-\beta\epsilon) dv} = \frac{\int_0^\infty v \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}mv_p^2) dv}{\int_{-\infty}^\infty v \exp(-\beta \cdot \frac{1}{2}mv_p^2) dv} = \sqrt{\frac{1}{2\pi m\beta}} \quad (1.14)$$

将以上速度表达式代入式 (1.12)，并联立式 (1.11)，可得

$$\begin{aligned} r &= \frac{v}{\delta} \cdot \frac{Q_N^{TS}}{Q_N^{react}} [react] \\ &= \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{1}{2\pi m\beta}} \cdot \frac{Q_N^{TS}}{Q_N^{react}} [react] \end{aligned} \quad (1.15)$$

实际上， Q_N^{TS} 的一部分能量我们是可以直接给出的。因为过渡态系统相对于反应物系统有能量 ΔE 的上升，根据配分函数定义 [式 (1.5)]，可以提出这部分能量。基态能量（反应物能量）简并度为 1，因此

$$Q_N^{TS} = Q_N^{0,TS} \cdot e^{-\beta\Delta E} \quad (1.16)$$

其中，上标“0”表示已经除去基态能量部分。另外， $Q_N^{0,TS}$ 仍可以被分为两部分。其中一部分沿着反应坐标（Reaction Coordinate）方向，只有 1 个自由度；另外一部分沿着其它方向，有 $N-1$ 个自由度。那么，

$$Q_N^{0,TS} = Q_1^{TS} Q_{N-1}^{0,TS} \quad (1.17)$$

沿着反应坐标方向的配分函数 Q_1^{TS} ，我们是可以通过配分函数的极限形式 [式 (1.9)] 求解的，可列式如下

$$\begin{aligned} Q_1^{TS} &= \int \frac{dp \cdot dq}{h} e^{-\beta \epsilon} \\ &= \frac{1}{h} \int dp \int dq e^{-\beta H(p,q)} \\ &= \frac{1}{h} \int dp \int dq e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \\ &= \frac{\delta}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \end{aligned} \quad (1.18)$$

最后，我们可以将之前的结果做一个统一。

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{1}{2\pi m \beta}} \cdot \frac{Q_N^{TS}}{Q_N^{react}} [react] \\ &= \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{1}{2\pi m \beta}} \cdot \frac{Q_1^{TS} Q_{N-1}^{0,TS} e^{-\beta \Delta E}}{Q_N^{react}} [react] \\ &= \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{1}{2\pi m \beta}} \cdot \frac{Q_1^{TS} Q_{N-1}^{0,TS}}{Q_N^{react}} e^{-\beta \Delta E} [react] \\ &= \frac{1}{\delta} \sqrt{\frac{1}{2\pi m \beta}} \cdot \frac{\delta}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \cdot \frac{Q_{N-1}^{0,TS}}{Q_N^{react}} e^{-\beta \Delta E} [react] \\ &= \left(\frac{1}{\beta h} \frac{Q_{N-1}^{0,TS}}{Q_N^{react}} e^{-\beta \Delta E} \right) [react] \end{aligned} \quad (1.19)$$

为了与 Eyring 所提出的过渡态理论公式形式上保持一致，我们将等式两边同除以 $[react]$ 。因为有 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ，以及反应平衡常数 $K = \frac{r}{[react]}$ ，所以可得到

$$K_{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{N-1}^{0,TS}}{Q_N^{react}} e^{-\beta \Delta E} \quad (1.20)$$