

# 0. Prologue

## 0.1. Boltzmann Distribution

For a microstate  $i$ ,

$$P_i \propto \exp[-\beta\epsilon_i], \quad \text{[0.1.]}$$

$$N_i \propto N \exp[-\beta\epsilon_i]. \quad \text{[0.2.]}$$

Define partition function

$$Z = \begin{cases} \sum_i \exp[-\beta\epsilon_i], \\ \frac{1}{h^f} \int \exp[-\beta\epsilon] d\vec{p} d\vec{r}, \end{cases} \quad \text{[0.3.]}$$

then we yield

$$P_i = \frac{\exp[-\beta\epsilon_i]}{Z}, \quad \text{[0.4.]}$$

$$N_i = NP_i. \quad \text{[0.5.]}$$

## 0.2. Partition Function

分子配分函数:

$$Z = Z_t Z_r Z_v Z_e \quad \text{[0.6.]}$$

- 对于  $d$ -Dimension 空间中的平动

$$Z_t = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{d/2} \mu, \quad \text{[0.7.]}$$

其中  $\mu$  是分子可及空间之测度.

■ **Example 0.1. — 3-D 空间.**  $Z_t = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V.$  ■

• 三维空间转动

$$Z_r = \begin{cases} \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}, & \text{linear molecule} \\ \frac{\sqrt{\pi} (8\pi^2 k_B T)^{3/2}}{\sigma h^3} \sqrt{I_x I_y I_z}, & \text{nonlinear molecule} \end{cases} \quad [0.8.]$$

其中  $I$  为转动惯量;

$\sigma$  为对称数: 同核双原子为 2, 异核双原子为 1.

• 振动

$$Z_v = \prod_{i=1}^f \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right]}, \quad [0.9.]$$

其中  $f$  为振动的自由度, 每个自由度给出一个对应的频率.

其中对于分子涉及到自由度的问题, 其一律是  $3N$ .

非线性分子振动自由度  $3N - 6$ ;

线性的分子也可以在振动模式下破缺线性对称性, 本质上是沿  $z$  的转动分解为了振动, 振动自由度为  $3N - 5$ .

# 1. Kinetic Theory of Gases

## 1.1. Pressure

考虑微观的动力学理论, 气体撞器壁模型.

$$p := \frac{F}{A}, \quad [1.1.]$$

考虑特定的一面墙, 单分子碰撞频率:

$$\tau = \frac{l_x}{v_x}, \quad [1.2.]$$

$$f = \frac{v_x}{l_x}, \quad [1.3.]$$

做这件事情的分子数是所有粒子的一半, 因为有另一半在相反的方向:

$$\sum f = \frac{N}{2} f, \quad [1.4.]$$

$$F = \frac{\Delta(mv)}{\Delta t} = \sum f(2mv_x) = \frac{mv_x^2 N}{l_x}, \quad [1.5.]$$

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mv_x^2 N}{V}, \quad [1.6.]$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \implies \quad [1.7.]$$

$$p = \frac{m \langle v^2 \rangle N}{3V} = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle, \quad [1.8.]$$

速率分布律可以得到分子的平均平动能:

$$\langle \epsilon_t \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad [1.9.]$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\langle \epsilon_t \rangle}{\frac{1}{2}m} = \frac{3k_B T}{m}, \quad [1.10.]$$

$$pV = Nk_B T, \quad [1.11.]$$

## 1.2. Distribution

### 1.2.1. 速率 speed 分布

此时我们关注一团微正则理想气体中其中一个粒子, 其可以与其余的所有粒子 (热源) 进行热交换, 因此其能量可以具有不同的取值, 最终应呈现一个分布函数, 我们可以计算其配分函数:

$$Z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta\epsilon} d^3p d^3q = \frac{V}{h^3} \int_0^\infty e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} 4\pi p^2 dp = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}, \quad [1.12.]$$

而对于特定的速率  $v$ , 其处于  $v \sim v + dv$  的态数为:

$$g[v] dv = \frac{V}{h^3} \int_{mv}^{mv+mdv} 4\pi p^2 dp = \frac{V}{h^3} 4\pi v^2 m^3 dv, \quad [1.13.]$$

于是粒子处于  $v$  时的概率

$$P_v = \frac{\frac{V}{h^3} 4\pi v^2 m^3 dv \cdot e^{-\beta\epsilon}}{\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m\beta}{2}\right)^{3/2} v^2 dv e^{-\beta\epsilon}, \quad [1.14.]$$

这个概率当然是一个小量, 所以也可以写成  $dP[v]$ .

这既是 Boltzmann 速率分布律.

$$f[v] dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m\beta}{2}\right)^{3/2} v^2 dv e^{-\beta\epsilon} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] dv, \quad [1.15.]$$

当然, 如果进一步仔细说明, 实际上我们进行了这样一个假设: 单粒子处于  $v \sim v + dv$  的概率等于全部粒子中处于  $v \sim v + dv$  的粒子数占总粒子数之比:

$$P_v = \frac{N_v}{N}, \quad [1.16.]$$

通过这一普适的假设我们可以推出各种分布律:

$$\frac{N_v}{N} = f[v] dv, \quad [1.17.]$$

#### Corollary 1.1.

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad [1.18.]$$

### 1.2.2. 能量分布

若将速率指标更换为对应的能量 ( $v$  与  $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$  当然是一一对应的):

$$f[\epsilon] d\epsilon = \frac{N_\epsilon}{N} = \frac{N_v}{N} = f[v] dv \implies \quad [1.19.]$$

$$f[\epsilon] = \frac{dv}{d\epsilon} f[v], \quad [1.20.]$$

$$\frac{dv}{d\epsilon} = \frac{1}{mv}, \quad [1.21.]$$

$$f[\epsilon] = \frac{f[v]}{mv} = 2\pi \left( \frac{1}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \exp\left[-\frac{\epsilon}{k_B T}\right], \quad [1.22.]$$

### 1.2.3. 速度 velocity 分布

我们已经得到了速率分布律, 一个合理的操作是:

$$f[v_x] dv_x f[v_y] dv_y f[v_z] dv_z = f[v_x] f[v_y] f[v_z] dv d\theta d\phi, \quad [1.23.]$$

$$f[v] dv = f[v_x] f[v_y] f[v_z] dv \int d\theta d\phi = 4\pi v^2 f[v_x] f[v_y] f[v_z] dv, \quad [1.24.]$$

$$f[v_x] f[v_y] f[v_z] = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] \implies \quad [1.25.]$$

$$f[v_x] = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right], \quad [1.26.]$$

$$f[v_x] dv_x = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right] dv_x, \quad [1.27.]$$

## 1.3. 碰撞

散射截面:

$$\sigma = \pi b_{\max}^2, \quad [1.28.]$$

单粒子与种类 1 粒子发射碰撞的频率:

$$Z_1 = \frac{dN}{dt} = \sigma \langle v_r \rangle n_1, \quad [1.29.]$$

单位体积内种类 1,2 粒子发生碰撞的频率

$$Z_{12} = \sigma \langle v_r \rangle n_1 n_2, \quad [1.30.]$$



## 2. The Rates of Chemical Reactions

### 2.1. Introduction

宏观的反应依赖于: 压强, 温度, 容器尺度, etc.

elementary steps: 基元反应.

**Theorem 2.1. — 质量作用定律.**

对于基元反应, 反应速率与浓度乘积成正比.

### 2.2. Rates of Reactions

rate law: 速率方程

#### 2.2.1. 一级反应



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A], \quad [2.2.]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k \, dt, \quad [2.3.]$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt, \quad [2.4.]$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad [2.5.]$$

#### 2.2.2. 二级反应



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B], \quad [2.7.]$$

let

$$[A]_t = [A]_0 - x, [B]_t = [B]_0 - x, \quad [2.8.]$$

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x), \quad [2.9.]$$

- if  $[A]_0 = [B]_0$ , 此时和  $2A \xrightarrow{k} P$  没啥区别:

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)^2, \quad [2.10.]$$

$$\int_0^{x[t]} \frac{dx}{([A]_0 - x)^2} = \int_0^t kt, \quad [2.11.]$$

$$\left. \frac{1}{[A]_0 - x} \right|_0^{x[t]} = kt, \quad [2.12.]$$

$$\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[A]_0} = kt, \quad [2.13.]$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt, \quad [2.14.]$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad [2.15.]$$

- if not:

$$\frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} = k dt, \quad [2.16.]$$

$$\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} = \frac{[B]_0 - [A]_0}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} \Rightarrow \quad [2.17.]$$

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left( \frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[B]_0 - x} \right) dx = k dt, \quad [2.18.]$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0([A]_0 - x)}{[A]_0([B]_0 - x)} = kt, \quad [2.19.]$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0[A]_t}{[A]_0[B]_t} = kt, \quad [2.20.]$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \left( \ln \frac{[A]_t}{[B]_t} - \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} \right) = kt, \quad [2.21.]$$

### 2.2.3. 准一级反应

对于上面情况, 如果  $[A]_0 \gg [B]_0$ :

$$r = k[A][B] \approx k[A]_0[B] \equiv k'[B], \quad [2.22.]$$



## 2.3. Reaction Mechanisms

### 2.3.1. 対峙反応



$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[B] - k_1[A] = 0 \implies [2.24.]$$

$$K = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad [2.25.]$$

$$[A]_0 - [A]_t \equiv x, \quad [2.26.]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) + k_{-1}([B]_0 + x), \quad [2.27.]$$

$$x_e = [A]_0 - [A]_e = [B]_e - [B]_0, \quad [2.28.]$$

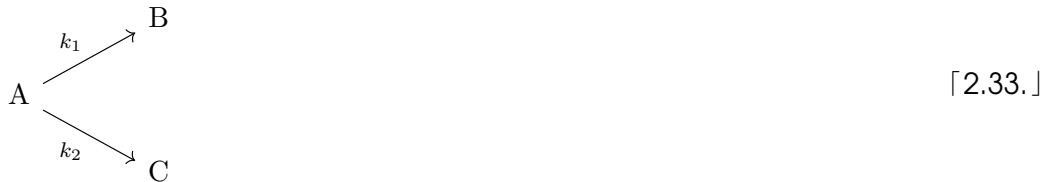
$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(x_e - x), \quad [2.29.]$$

$$x_e - x = x_e \exp[-(k_1 + k_{-1})t], \quad [2.30.]$$

$$[A]_t - [A]_e = ([A]_0 - [A]_e) \exp[-(k_1 + k_{-1})t], \quad [2.31.]$$

$$[B]_e - [A]_t = ([A]_e - [A]_0) \exp[-(k_1 + k_{-1})t], \quad [2.32.]$$

### 2.3.2. 平行反応



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A], \quad [2.34.]$$

$$[A]_t = [A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t], \quad [2.35.]$$

$$[B] + [C] = [A]_0 - [A] = [A]_0(1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]), \quad [2.36.]$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0(1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]), \quad [2.37.]$$

$$[C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0(1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]), \quad [2.38.]$$

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2} \equiv \text{branching ratio} \quad [2.39.]$$

### 2.3.3. Consecutive Reaction



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \implies \quad [2.41.]$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} -\frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k_1 dt \implies \quad [2.42.]$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = k_1 t \implies \quad [2.43.]$$

$$[A]_t = [A]_0 \exp[-k_1 t], \quad [2.44.]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_2[B] - k_1[A] \implies \quad [2.45.]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_2[B] - k_1[A]_0 \exp[-k_1 t], \quad [2.46.]$$

we know that the solution of homogeneous equation is  $[B] = \exp[-k_2 t]$ , now let  $[B] = f[t] \exp[-k_2 t]$ :

$$-\frac{d(f[t] \exp[-k_2 t])}{dt} = k_2 f[t] \exp[-k_2 t] - k_1[A]_0 \exp[-k_1 t] \implies \quad [2.47.]$$

$$-f[t](-k_2 \exp[-k_2 t]) - f'[t] \exp[-k_2 t] = k_2 f[t] \exp[-k_2 t] - k_1[A]_0 \exp[-k_1 t] \implies \quad [2.48.]$$

$$f'[t] \exp[-k_2 t] = k_1[A]_0 \exp[-k_1 t] \implies \quad [2.49.]$$

$$\int_0^{f[t]} df = \int_0^t k_1[A]_0 \exp[(k_2 - k_1)t] dt \implies \quad [2.50.]$$

$$f[t] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} \exp[(k_2 - k_1)t] \Big|_0^t = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (\exp[(k_2 - k_1)t] - 1) \implies \quad [2.51.]$$

$$[B]_t = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (\exp[-k_1 t] - \exp[-k_2 t]). \quad [2.52.]$$

当然有时候  $k_1 = k_2$ , 这使我们求得极限

$$[B]_t = k_1[A]_0 \exp[-k_1 t]. \quad [2.53.]$$

不论啥时候, 都有

$$[C]_t = [A]_0 - [A]_t - [B]_t. \quad [2.54.]$$

- 稳态近似 steady-state approximation :

对于要求

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \implies \quad [2.55.]$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A] = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 \exp[-k_1 t], \quad [2.56.]$$

其中

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \implies \quad [2.57.]$$

$$t = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}, \quad [2.58.]$$

$$[B]_t = [A]_0 \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}, \quad [2.59.]$$

这对应着  $[B] \sim t$  曲线的极值点, 而这个要求将在  $k_2 \gg k_1$  时恒被满足:

$$k_2 - k_1 \sim k_2, \quad [2.60.]$$

$$\exp[-k_1 t] - \exp[-k_2 t] \sim \exp[-k_1 t], \quad [2.61.]$$

$$[B]_t \sim \frac{k_1}{k_2} [A]_0 \exp[-k_1 t], \quad [2.62.]$$

$$[C]_t \sim [A]_0 (1 - \exp[-k_1 t]), \quad [2.63.]$$

$$[A] + [C] = \text{Const.} \quad [2.64.]$$

- 第一步快

$$k_1 \gg k_2, \quad [2.65.]$$

$$[B] \sim [A]_0 \exp[-k_2 t], \quad [2.66.]$$

$$[C] \sim [A]_0 (1 - \exp[-k_2 t]), \quad [2.67.]$$

$$[B] + [C] = \text{Const} \quad [2.68.]$$

#### 2.3.4. 链反应

对中间体进行稳态近似.



## 3. Theories of Chemical Reactions

### 3.1. Potential Energy Surfaces

对应一个化学反应, 可选取完备的坐标 (比如各个原子核的位矢)  $q$  给出相应的能量:

$$V = V[q], \quad [3.1.]$$

对于实际上很多能量都只与相对位置有关, 对于选择核间距相对位矢  $r$  作为广义坐标时的函数  $V[r]$  称为势能面.

这个核间距变量数可能很多, 将得到超曲面.

#### 3.1.1. 简单例子

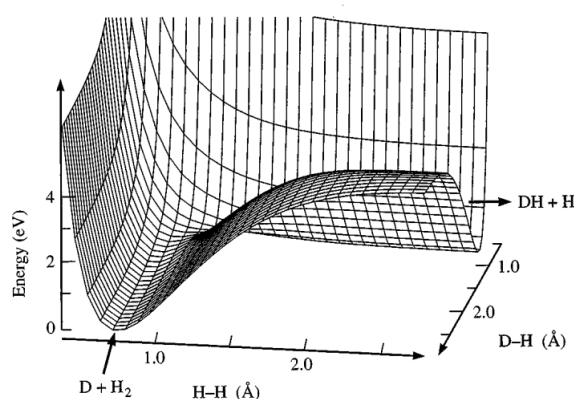
对于三原子反应



势能面具有 3 个自变量, 这不好表示.

我们固定一个自由度, 此处选取夹角  $\angle ABC \equiv \theta$ , 则此时可用

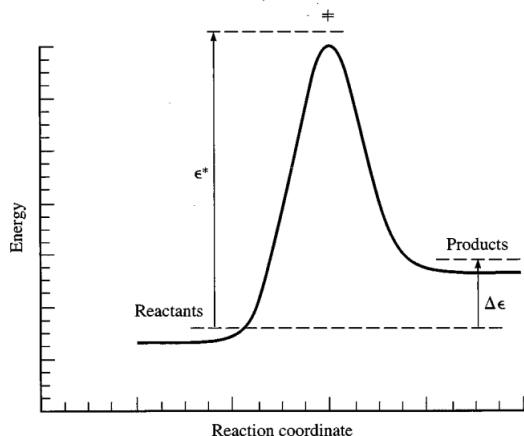
$$V = V[r_{AB}, r_{BC}], \quad [3.3.]$$



此时我们沿着势能面极小值处选取  $(r_{AB}, r_{BC})$ , 这在  $x-y$  平面上画出一条世界线, 该曲线对应的单参数坐标名曰反应坐标  $x$ , 则得到的

$$V = V[x] \quad [3.4.]$$

图像:



即为我们熟悉的能量曲线.

可以注意到,  $V[x]$  中的最高点在势能面上是一个鞍点: 其同时是沿反应坐标的极大值 und 沿山谷的极小值.

你会发现图中的  $\epsilon^*$  并不直接是图像中最高点与最低点之差, 我们将稍后解释这个事情.

## 3.2. Collision Theory

### 3.2.1. 势函数

为此我们需要原子之间的势能函数, 这描述了碰撞的全部性质:

- 硬球模型;
- 谐振子近似:

$$V[r] = V[r_0] + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2, \quad [3.5.]$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 2\pi\nu; \quad [3.6.]$$

- Lennard-Jones 势:

$$V[r] = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right); \quad [3.7.]$$

- Morse 势:

$$V[r] = D_e(1 - \exp[-\beta_e(r - r_0)])^2; \quad [3.8.]$$

$$V[r] = D_e(\exp[-2a(r - r_0)] - 2\exp[-a(r - r_0)]), \quad [3.9.]$$

实际上  $\beta_e = a$ , 上下两式能量上相差常数  $D_e$ , 就事图像上下平移了.

选择「3.9.」, 则  $V[r_0] = -D_e, V[+\infty] = 0$ .

曲线最低点并不是量子力学中的最低可能能量, 当振动量子数  $v = 0$  时, 其仍具有零点能  $\epsilon_0$ , 于是解离能被定义为

$$D_0 := D_e - \epsilon_0. \quad [3.10.]$$

### 3.2.2. Simple Collision Theory

能引起反应的碰撞需要在质心连线上具有不小于  $\epsilon^*$  的相对动能, 我们设其相对速度  $v_r$ , 则

$$\epsilon_r = \frac{1}{2}\mu v_r^2, \quad [3.11.]$$

众所周知, 速度方向与球心连线的夹角  $\alpha$ :

$$\sin \alpha = \frac{b}{b_{\max}}, \quad [3.12.]$$

$$v_{\text{eff}} = v_r \cos \alpha \implies \quad [3.13.]$$

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{1}{2}\mu v_{\text{eff}}^2 = \epsilon_r \left(1 - \frac{b^2}{b_{\max}^2}\right) \geq \epsilon^*, \quad [3.14.]$$

$$b \leq b_{\max} \sqrt{1 - \frac{\epsilon^*}{\epsilon_r}}, \quad [3.15.]$$

我们大有理由认为此时的截面  $\sigma$  应随  $\epsilon_r$  改变, 即不同的相对动能将给出不同大小的截面:

$$\sigma[\epsilon_r] = \pi b^2 = \pi b_{\max}^2 \left(1 - \frac{\epsilon^*}{\epsilon_r}\right). \quad [3.16.]$$

回想起碰撞频率表达式:

$$Z_{12} = \sigma v_r n_1 n_2, [Z_{12}] = \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}, \quad [3.17.]$$

这就事反应速率  $r = \frac{dn}{dt}$ :

$$r = k n_1 n_2 \implies \quad [3.18.]$$

$$k = \sigma v_r, \quad [3.19.]$$

$$k[T] = \langle \sigma[\epsilon_r] v_r[\epsilon_r] \rangle = \int \pi b_{\max}^2 \left(1 - \frac{\epsilon^*}{\epsilon_r}\right) \sqrt{\frac{2\epsilon_r}{\mu}} f[\epsilon_r] d\epsilon_r, \quad [3.20.]$$

其中  $f[\epsilon_r] = 2\pi \left(\frac{1}{\pi k_B T}\right)^{3/2} \sqrt{\epsilon_r} \exp[-\frac{\epsilon_r}{k_B T}]$  为动能分布函数.

$$k[T] = \pi b_{\max}^2 \langle v_r \rangle \exp[-\beta \epsilon^*], \quad [3.21.]$$

$$\langle v_r \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}. \quad [3.22.]$$

考虑宏观个数的物理量:

$$k' = N_A k, \quad [3.23.]$$

$$R = N_A k_B, \quad [3.24.]$$

$$M_\mu = N_A \mu, \quad [3.25.]$$

$$E^* = N_A \epsilon^* \implies [3.26.]$$

$$k'[T] = \pi b_{\max}^2 N_A \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_\mu}} \exp\left[-\frac{E^*}{RT}\right], \quad [k'] = \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \quad [3.27.]$$



$$r = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k'[\text{A}][\text{B}], \quad [3.29.]$$

我们此时引入指前因子 preexponential factor:

$$k' = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right], \quad [3.30.]$$

$$A = \pi b_{\max}^2 N_A \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_\mu}} \exp\left[-\frac{E^* - E_a}{RT}\right] \approx \pi b_{\max}^2 N_A \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_\mu}}, \quad [3.31.]$$

### 3.3. Activated Complex Theory



$$r = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{AB}^\ddagger], \quad [3.33.]$$

稳态近似:

$$\frac{d[\text{AB}^\ddagger]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{B}] - (k_2 + k_{-1})[\text{AB}^\ddagger] = 0 \implies [3.34.]$$

$$[\text{AB}^\ddagger] = \frac{k_1}{k_2 + k_{-1}}[\text{A}][\text{B}] \approx \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{A}][\text{B}], \quad [3.35.]$$

这相当于用了平衡态假设, 第一步是快速平衡.

于是我们来关注第一步反应的平衡常数表达, 众所周知, 平衡常数为不包含体积的配分函数之比, 即

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{\frac{Z^\ddagger}{V}}{\frac{Z_A}{V} \frac{Z_B}{V}}, \quad [3.36.]$$

其中我们简记  $Z_{\text{AB}^\ddagger} \equiv Z^\ddagger$ .



如果我们再把零点能从“不包含体积的配分函数”中去除, 则得到

$$K = \prod \frac{Z}{V} = \prod \left( \frac{Z}{V \exp[-\beta \epsilon_0]} \exp[-\beta \epsilon_0] \right), \quad [3.37.]$$

$$q \equiv \frac{Z}{V \exp[-\beta \epsilon_0]}, \quad [3.38.]$$

$$K = \left( \prod q \right) \exp[-\beta \sum \epsilon_0], \quad [3.39.]$$

对于上述反应, 则化为

$$K = \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} \exp[-\beta \epsilon^*], \quad [3.40.]$$

$$\epsilon^* = \epsilon_0[\text{AB}^\ddagger] - \epsilon_0[\text{A}] - \epsilon_0[\text{B}], \quad [3.41.]$$

$$r = k_2 K[\text{A}][\text{B}] = k_2 \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} \exp[-\beta \epsilon^*][\text{A}][\text{B}] = k[\text{A}][\text{B}], \quad [3.42.]$$

对于  $q_A, q_B$ , 其显然是可以计算的, 现在我们需要来处理  $k_2, q^\ddagger$ .

$k_2$  描述了  $\text{AB}^\ddagger$  的单分子分解反应速率, 这个分解实际上是其沿特定的反应方向的振动频率:

$$k_2 \equiv \nu^\ddagger, [k_2] = \text{s}^{-1}, \quad [3.43.]$$

$$[3.44.]$$



## 4. Reactions in Liquid Solutions



$$r = \frac{k_r k_d}{k_{-d} + k_r} [A][B], \quad [4.2.]$$

### 4.1. 扩散控制

即反应主要取决于两个反应物碰到的几率, 一旦遭遇即发生反应 (从过度态到产物的活化能非常小).

$$k_r \gg k_d, \quad [4.3.]$$

$$r = k_d [A][B], \quad [4.4.]$$

通过某个面的通量

$$q, [g] = \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}, \quad [4.5.]$$

通量密度

$$\vec{J} = \frac{dg}{dA} \vec{n}, [\vec{J}] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}, \quad [4.6.]$$

其正比于浓度梯度:

$$\vec{J} = -D \nabla c, [D] = \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, \quad [4.7.]$$

比例系数  $D$  意为单位浓度梯度时的流量密度, 称扩散系数.

现有永恒的 A 和向 A 球对称扩散的 B, 则单个 A 分子的反应速率为 B,

一通操作, 得到

$$\frac{d[P]}{dt} = 4\pi(D_A + D_B)R[A][B], \quad [4.8.]$$

$$k_d = 4\pi(D_A + D_B)R, \quad [4.9.]$$

$$R = r_A + r_B. \quad [4.10.]$$

**Theorem 4.1. — Stokes-Einstein.**

粒子为  $r$  的钢球质点在稀溶液中扩散满足:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad [4.11.]$$

其中  $\eta$  为溶剂的粘度,

$$\eta = A \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right]. \quad [4.12.]$$

此时

$$r_A \approx r_B \implies \quad [4.13.]$$

$$k_d = \frac{8k_B T}{3\eta} = \frac{8k_B T}{3A} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right], \quad [4.14.]$$

常温下  $k_d \sim 10\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

## 4.2. 动力学控制

此时活化能较高, 更适用于 TST.

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ddagger}{RT}\right], \quad [4.15.]$$

## 4.3. 电子转移反应

溶剂重组能  $\lambda$ :

$$\Delta G^+ = \frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda}, \quad [4.16.]$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^+}{RT}\right], \quad [4.17.]$$