

我們對活化能的認識有多少？

林敬二

國立臺灣大學化學系

——由於高中化學課本或大一普通化學課本對「活化能」的介紹相當簡略，致使一般高中學生對「活化能」的概念較模糊，甚或導致誤解。本篇內容擬就「活化能」的基本觀念做較精確的闡述，期望能夠幫助學生建立明確的概念。

在化學動力學上表示反應速率常數與溫度的關係時，大家似乎很熟悉阿瑞尼士方程式 (Arrhenius equation)，並且會加以運用。阿瑞尼士方程式為：

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

其中 k 是反應速率常數， A 是前指數因子 (pre-exponential factor)， R 是氣體常數 (R 等於 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)， E_a 是化學反應的活化能 (單位以 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示)， T 是絕對溫度。這方程式是怎麼來的呢？讓我們回溯一下其發展過程。早在 1884 年，凡特荷夫 (Vant Hoff) 在考慮反應平衡常數與溫度的關係時指出反應的速率常數與溫度亦有相似的關係。此構想被阿瑞尼士加以擴展與研究，並成功地運用到許多的化學反應上，因而形成衆所周知的阿瑞尼士定律。

阿瑞尼士指出在一般的化學反應中，大部分反應物分子的碰撞是無效的 (因為分子本身所含有的能量不足以發生反應)。但是，有少部分的分子碰撞，其能量足夠大並且超過某一 E_a 定值時，足以導致反應發生。依據波茲曼分配 (Boltzmann distribution) 原理，這少部分碰撞分子的分率可以 $e^{-E_a/RT}$ 表示。因為此分率是隨溫度的上升或活化能的降低而增加，因此，反應速率常數會隨着此分率做正比例的改變。

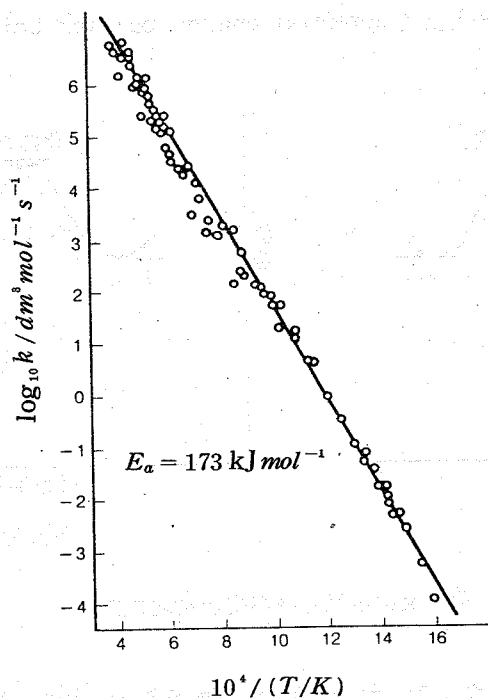
阿瑞尼士定律不僅適用於基本反應 (elementary reaction) 上，也常被運用於更複

雜的反應上。(請參看K. J. Laidler, J. chem. Education., 49, 343 (1972))。在應用阿瑞尼士定律時，爲了方便常將其表示爲

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

如果以 $\ln k$ 或 $\log k$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖，則往往可得一直線，並由斜率可求得 E_a 值。如圖一所示

，在乙炔的熱分解反應中，反應溫度由 600 K 至 2500 K 所測得的速率常數可增加 10^{10} 倍以上，而作圖的結果仍然可獲得一直線。(參看(1)K. J. Laidler 及 J. H. Meiser, Physical Chemistry, P. 368, Benjamin/Cummings Publishing Co. (1982)。(2)M. H. Back, Can. J. Chem., 49, 2199 (1971))。在這溫度範圍內，顯然地 E_a 並不會隨溫度而有所改變。但是，有些所表示的溫度範圍則很小，僅有幾十度而已。



圖一 乙炔的熱分解反應速率溫度關係

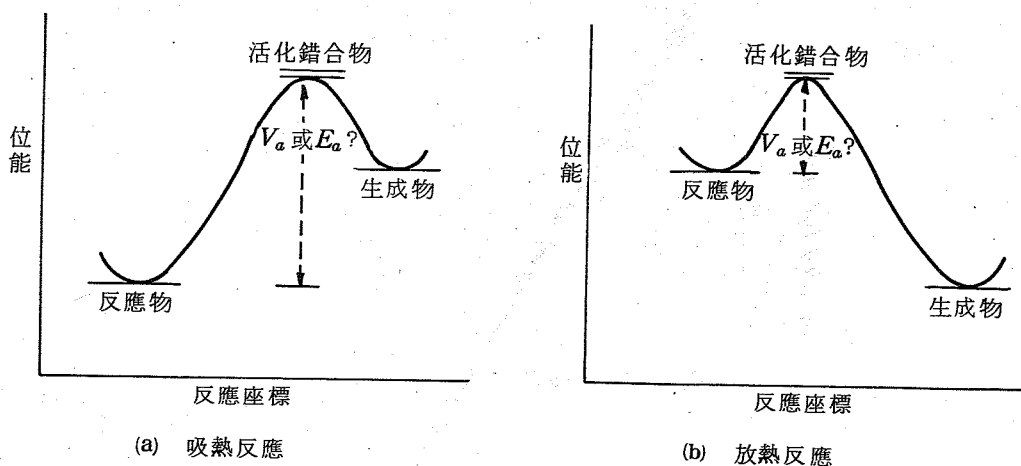
由於高中化學課本或大一普通化學課本對活化能的描述非常有限，而且，在課本上

$\ln k$ 對 $\frac{1}{T}$ 的作圖總是得一直線。因此，大部分的學生似乎都以爲 E_a 是一個絕不會隨溫度而改變的數值。這是個會導致誤解的觀念，因為實際上有些反應在某些反應溫度範圍並不完全遵循阿瑞尼士定律。因此，如果要更精確地定義活化能時，應該將它表示爲

$$E_a = -R \frac{d(\ln k)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \text{ 或 } E_a = RT^2 \frac{d(\ln k)}{d(T)}$$

在這裡，我們必須強調的是：活化能， E_a ，是一個實驗數量 (empirical quantity)。速率常數， k ，是一個觀測的實驗數值。如果速率常數遵循阿瑞尼士定律，則 $d(\ln k)/dT = E_a/(RT^2)$ ，如果阿瑞尼士方程式中的前指數因子， A 是一個溫度函數，則不完全遵循阿瑞尼士定律。

在運用阿瑞尼士定律時，還有一個觀念問題必須澄清。這個問題是：活化能是否即是反應物與生成物間的位能障壁高度 (potential energy barrier height) (如圖二所示)。



圖二 化學反應中反應物與生成物之位能關係

活化能常被認爲是位能障壁高度。就近似值而言，這可算是對的。如果我們把反應速率常數與溫度的關係式子改寫成

$$k = B(T) e^{-V_a/RT}$$

其中 $B(T)$ 爲一溫度函數的前指數因子 (常可表示爲 CT^n)， V_a 爲位能障壁，則

$$E_a = RT^2 \frac{d(\ln k)}{d(T)} = nRT + V_a$$

因此，活化能與位能障壁並不完全相等，它們之間的差值為 nRT 。若 $n = 0$ ，即前指數因子為一常數時， $E_a = V_a$ ；若 $n > 0$ （通常不大於 3）， $E_a > V_a$ ；若 $n < 0$ （通常不小於 -3）， $E_a < V_a$ 。如果 nRT 之值不大，或 $|V_a/nRT| > 10$ ，則 E_a 可視為約與 V_a 相等。因為在許多化學反應中，位能障壁之值一般介於 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 與 $170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之間，而 RT 約在 $2-4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，可以不必加以考慮。況且，在實驗測量時，實驗誤差在 $\pm RT$ 之內，所以活化能與位能障壁之差值，往往會被忽略。

現在，讓我們再進一步並更精確地描述阿瑞尼士的活化能，以便瞭解它所表示的意義。從微觀的角度來看，它實質上是發生反應分子的平均能量與所有分子的平均能量的差值。這關係怎樣得到的呢？讓我們來推敲一下：

在一個二分子反應中，若某一對反應分子的能量為 ϵ_i ，則該對分子的反應速率常數可表示為 $k_i = Ae^{-\epsilon_i/kT}$ 。若某一氣體分子可視為一對對分子的集合體，則氣體分子之總能量為各對反應分子能量的總和，則實驗觀測所得的反應速率常數 k ，為各對分子之反應速率常數之平均值。運用分配函數 (partition function) 之觀念，則 k 可表示為

$$k = \sum_i P_i k_i$$

其中 $P_i = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}}$ ，而 $\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$ 為分配函數，

則
$$k = \frac{\sum_i k_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

兩邊取對數後，對 $\left(\frac{1}{T}\right)$ 微分則得

$$\ln k = \ln \sum_i k_i e^{-\epsilon_i/kT} - \ln \sum_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

$$\frac{d(\ln k)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{1}{k} \frac{\sum_i \epsilon_i k_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i k_i e^{-\epsilon_i/kT}} + \frac{1}{k} \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}}$$

兩邊再乘以 $-R$ （即 $-Nk$ ， N 為亞佛加厥常數），則左邊等於 E_a 。

$$-R \frac{d(\ln k)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = Ea$$

而右邊第一項爲

$$N \frac{\sum_i \epsilon_i k_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i k_i e^{-\epsilon_i/kT}} = \text{發生反應的分子的平均能量}$$

因爲 $k_i e^{-\epsilon_i/kT}$ 可視爲發生反應的分子的權重函數 (weighted function)。右邊第二項則爲

$$N \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/kT}} = \text{所有參與反應的分子的平均能量}$$

因此，我們可以嚴謹而精確的表示阿瑞尼士的活化能是發生反應的分子的平均能量與所有參與反應的分子的平均能量的差值。此平均能量的差值，有可能異於真正分離反應物與生成物間的位能障壁 Va 。

活化能也可與活化錯合物之熱力學函數關連起來。當我們引用活化錯合物理論於二分子反應時，反應速率常數 k ，可表示爲（見註一）

$$k = \frac{kT}{h} K^\ddagger$$

其中 $K^\ddagger$ 爲反應物與活化錯合物之間的平衡常數，或又稱活化平衡常數。而平衡常數 $K^\ddagger$ 與生成活化錯合物的活化吉布士自由能 (Gibbs free energy of activation) $\Delta G^\ddagger$ 之關係又可表示爲

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

而 $\Delta G^\ddagger = \Delta_f G^\ddagger (\text{活化錯合物}) - \Delta_f G^\circ (\text{反應物})$

且 $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$

因此，我們可以推導而得下列的關係式子：

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

$$k = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT}$$

如果再與阿瑞尼士定律關連起來，在常壓反應之下，則

$$\ln k = \ln \frac{k}{h} + \ln T - \frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}$$

$$\left[\frac{\partial (\ln k)}{\partial T} \right]_p = \frac{1}{T} - \frac{1}{R} \left[\frac{\partial (\Delta G^{\ddagger}/T)}{\partial T} \right]_p$$

$$RT^2 \left[\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right]_p = RT + \Delta H^{\ddagger}$$

因此， $E_a = \Delta H^{\ddagger} + RT$ ($\Delta H^{\ddagger}$ 為活化焓)

同理，如果反應是在定體積之下進行，則可推導而得

$$E_a = \Delta E^{\ddagger} + RT \quad (\Delta E^{\ddagger} \text{ 為活化內能})$$

總而言之，活化能所表示的物理意義是什麼？它與位能障壁或熱力學函數的關係是什麼？以及溫度是否影響活化能？這些都是值得學生或教師們去深思探究的問題，希望本篇的報導可讓學生們對活化能的認識有所幫助。

註一：此式之推導並不簡單，如有興趣追根究底的人可參看 R. Weston Jr. 及 H. A. Schwarz, "Chemical Kinetics" P. 95~108, Prentice-Hall Inc., N. J. 1972，以免佔去不少篇幅。

參考資料

- (1) R. Weston Jr and H. A. Schwarz, "Chemical Kinetics", Prentice-Hall Inc., N. J., 1972.
- (2) D. L. Bunker, "Theory of Elementary Gas Reaction Rates", Pergamon Press, Oxford, 1966.
- (3) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Co., N. Y. 1941.