

Statistical Thermodynamics and Chemical Kinetics

Lecture 3



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

Chapter 4 简单体系

4.1 理想气体

(不考虑粒子间相互作用)

4.1.1 化学位及其标准态

设有给定T、V、N条件下的单组份理想气体，其分子的化学位当为：

$$\mu' = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial N} \right)_{\beta, V} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{q}{N} = -kT \ln \frac{q}{N} \quad (\because \varphi = q^N / N!) \quad (4.1)$$

若已知 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ 为分子各能级能量，则分子配分函数为：

$$q = \sum_i \omega_i e^{\beta \varepsilon_i} = e^{\beta \varepsilon_0} \sum_i \omega_i e^{\beta (\varepsilon_i - \varepsilon_0)} = q_0 e^{\beta \varepsilon_0} \quad (4.2)$$

$$q_0 = \sum_i \omega_i e^{\beta (\varepsilon_i - \varepsilon_0)}$$

表示指定分子基态能量为零的配分函数。



理想气体分子的平动配分函数由三维平动子公式：

$$q_t = V(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$$

又 $V=NkT/p$ ，故可得

$$q_0 = q_t \bullet q_{int,0} = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} q_{int,0} = \frac{NkT}{p} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} q_{int,0} \quad (4.3)$$

其中 $q_{int,0}$ 为分子(基态能量为零)的内配分函数； (?)

分子的内配分函数： $q_{int} = q_r \bullet q_v \bullet q_e \bullet q_n \cdots$ (4.4)

取标准状态($p=p_0=1$ 个大气压) $1mol$ 气体(即 $N = \tilde{N}_0$)，分子配分函数为：

$$q_0^o = \frac{\tilde{N}_0 kT}{p_0} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} q_{int,0} = RT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} q_{int,0}$$

~标准态分子
配分函数。



$$q_0/q_0^o = N/(p\tilde{N}_0) \quad \text{或} \quad q_0 = Nq_0^o/(\tilde{N}_0 p)$$



分子基态能量为零的配分函数可表示为：

$$q_0 = \frac{N}{\tilde{N}_0} \frac{q_0^o}{p}$$

因而分子的化学位可表示为：

$$\mu' = -kT \ln \frac{q}{N} = -kT \ln \frac{q_0 e^{\beta \varepsilon_0}}{N} = -kT \ln \left(\frac{q_0^o e^{\beta \varepsilon_0}}{\tilde{N}_0} \right) + kT \ln p \quad (4.5)$$

因热力学中某组分化学位以 J/mol 为单位，

$$\mu = \tilde{N}_0 \mu' = -RT \ln \left(\frac{q_0^o e^{\beta \varepsilon_0}}{\tilde{N}_0} \right) + RT \ln p = \mu^o + RT \ln p \quad (4.6)$$

J/mol 为单位

其中

$$\mu^o = -RT \ln \left(\frac{q_0^o e^{\beta \varepsilon_0}}{\tilde{N}_0} \right) \quad \text{即化学位的标准态} \quad (4.7)$$

但基态 ε_0 绝对值未知，实际上 μ^o 的绝对值仍不可得！！



4.1.2 气体的热容

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{V,N} \quad \& \quad \varphi = \frac{q^N}{N!} \rightarrow \bar{U} = N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

理想气体热容的统计表达式为：

$$\bar{C}_V = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) \right] = 2NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + NkT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln q}{\partial T^2} \right)_V \quad (4.8)$$

利用配分函数的析因子性质，体系热容可分解为各单一运动形态的贡献之和。

则有平动、转动和振动等三种运动形式的热容，分别为：

$$\bar{C}_{V,t} = 3Nk/2; \quad \bar{C}_{V,v} = Nk \sum_{i=1}^s \frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \quad (x_i = hv_i/kT)$$

为何一般不考虑其电子运动对热容的贡献？

(4.9)

$$\bar{C}_{V,r} = Nk(\text{linear mol.}) \text{ or } 3Nk/2(\text{nonlinear mol.})$$

(4.10)

- 例如，对双原子分子而言，其摩尔热容当为：

$$\bar{C}_V^o = \bar{C}_{V,t}^o + \bar{C}_{V,r}^o + \bar{C}_{V,v}^o = \frac{3}{2}R + R + R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$



4.1.3 多组份气体的 φ 及 Ξ

(1) φ : 设气体中仅含A、B两组份，分子数分别为 N_A 和 N_B ，其正则配分函数可定义为：

$$\varphi(\beta, V, N_A, N_B) = \sum_{i(A,B)} e^{\beta E_i(A,B)} \quad (4.11)$$

$E_i(A,B)$: 体系量子态*i*的能量

$E_i(A,B)$ 等于全部A分子和B分子各自单独存在时的能量之和：

$$E_i(A,B) = \sum_{k=1}^{N_A} \varepsilon_{k(i)}(A) + \sum_{k=1}^{N_B} \varepsilon_{k(i)}(B) = E_i(A) + E_i(B)$$



$$\varphi(\beta, V, N_A, N_B) = \sum_{i(A)} e^{\beta E_i(A)} \cdot \sum_{i(B)} e^{\beta E_i(B)} = \varphi_A \varphi_B = \frac{q_A^{N_A}}{N_A!} \cdot \frac{q_B^{N_B}}{N_B!} \quad (4.12)$$

对更多组分气体有：

$$\varphi(\beta, V, N_1, N_2, \dots) = \prod_K \frac{q_K^{N_K}}{N_K!} \quad (4.13)$$



(2) Ξ : 对双组份理想气体的开放体系有

$$\Xi(\beta, V, \alpha_A, \alpha_B) = \sum_{N_A, N_B} \varphi_{AB} e^{\alpha_A N_A} \cdot e^{\alpha_B N_B}$$

$$= \sum_{N_A, N_B} \varphi_A \varphi_B e^{\alpha_A N_A} e^{\alpha_B N_B}$$

$$= \sum_{N_A} \varphi_A e^{\alpha_A N_A} \cdot \sum_{N_B} \varphi_B e^{\alpha_B N_B} = \Xi_A \cdot \Xi_B$$

$$= \exp(q_A e^{\alpha_A}) \cdot \exp(q_B e^{\alpha_B})$$

$$\because \varphi_K = \frac{q_K^{N_K}}{N_K!}$$

(4.14)

同理，多组分理想气体的开放体系有

$$\Xi(\beta, V, \alpha_1, \alpha_2, \dots) = \prod_K \Xi_K = \prod_K \exp(q_K e^{\alpha_K}) \quad (4.15)$$

$$\alpha_K = \mu'_K / kT$$



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

双组分离域子体系的粒子数平均值

$$\bar{N}_A = \sum_{N_A, N_B} N_A \varphi_{AB} e^{\alpha_A N_A} \cdot e^{\alpha_B N_B} / \Xi = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, V, \alpha_B}$$

两边同乘 Ξ 并对 α_B 求导

$$\left(\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} \Xi + \Xi \bar{N}_A \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} = \sum_{N_A, N_B} N_A N_B \varphi_{AB} e^{\alpha_A N_A} \cdot e^{\alpha_B N_B}$$

两边同除以 Ξ 并移项

$$\left(\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} = \sum_{N_A, N_B} N_A N_B \varphi_{AB} e^{\alpha_A N_A} \cdot e^{\alpha_B N_B} / \Xi - \bar{N}_A \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} = \overline{N_A N_B} - \bar{N}_A \bar{N}_B$$

同理有：

$$\left(\frac{\partial \bar{N}_B}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, V, \alpha_B} = \overline{N_A N_B} - \bar{N}_A \bar{N}_B \quad \therefore \left(\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} = \left(\frac{\partial \bar{N}_B}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, V, \alpha_B} = \overline{N_A N_B} - \bar{N}_A \bar{N}_B$$

此外还有：

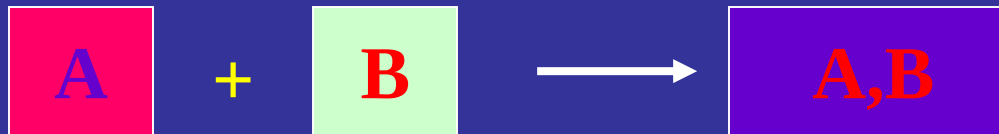
$$\left(\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, V, \alpha_B} = \overline{N_A^2} - (\bar{N}_A)^2 = \bar{\sigma}_A^2 \quad \left(\frac{\partial \bar{N}_B}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} = \overline{N_B^2} - (\bar{N}_B)^2 = \bar{\sigma}_B^2$$

拓展到多组分体系有：

$$\bar{\sigma}_i^2 = \left(\frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \alpha_i} \right)_{\beta, V, \alpha \dots} = \overline{N_i^2} - (\bar{N}_i)^2$$



4.1.4 混合熵



不同种类理想气体等温混合，体系内能不发生变化，但总熵增加，其净增量即为过程混合熵 ΔS_{mix} :

$$\Delta S_{mix} = S_{mix} - \sum_K n_K \tilde{S}_K \quad (4.16)$$

回顾玻尔兹曼公式，体系熵的增加归因于其微观状态数 Ω 的增加。因而，理想气体混合过程体系内部必然发生了 Ω 的变化。

等温混合前，气体A、B的正则配分函数分别为：

$$\varphi_A = \frac{q_A^{N_A}}{N_A!} = \frac{1}{N_A!} \left[V_A \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,A} \right]^{N_A} \quad (4.17)$$

$$\varphi_B = \frac{q_B^{N_B}}{N_B!} = \frac{1}{N_B!} \left[V_B \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,B} \right]^{N_B} \quad (4.18)$$



等温混合后，混合气体总体积 $V=V_A+V_B$ ，则有：

$$\varphi_{AB} = \frac{1}{N_A!} \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{\text{int},A} \right]^{N_A} \bullet \frac{1}{N_B!} \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{\text{int},B} \right]^{N_B} \quad (4.19)$$

$$\because \bar{S} = -k\beta\bar{U} + k \ln \varphi \quad \& \quad \bar{U}_{AB} = \bar{U}_A + \bar{U}_B$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = (-k\beta\bar{U}_{AB} + k \ln \varphi_{AB}) \quad (\text{混合后})$$

$$-(-k\beta\bar{U}_A + k \ln \varphi_A) - (-k\beta\bar{U}_B + k \ln \varphi_B) \quad (\text{混合前})$$

$$= k(\ln \varphi_{AB} - \ln \varphi_A - \ln \varphi_B) = -k \left(\ln \left(\frac{V_A}{V} \right)^{N_A} + \ln \left(\frac{V_B}{V} \right)^{N_B} \right) \quad (4.20)$$

由道尔顿分压定律当知：

$$\frac{V_A}{V} = \frac{N_A}{N_A + N_B} = x_A \quad \& \quad \frac{V_B}{V} = \frac{N_B}{N_A + N_B} = x_B \quad (4.21)$$



代入前式，并令 $N = N_A + N_B$ ，即有

$$\Delta S_{mix} = -k(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) = -Nk(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (4.22)$$

如为多组分气体理想混合，则有

$$\Delta S_{mix} = -k \sum_K N_K \ln x_K = -kN \sum_K x_K \ln x_K \quad (4.23)$$

离域子体系等温混合熵产生的唯一根源：

- 不同组分气体混合后，分子活动的空间范围都比原来纯态时扩大了。
- 微观上，体系空间扩大将导致分子平动能的变小及能级间距变窄，在等温混合时，为保持体系内能不变，必然导致能级分布数的变化，其结果是体系微观状态数增多，总熵随之增加。

思考题：当A、B为同种气体等温混合时，重复上述推导过程，证明混合熵为零！



4.1.5 吉布斯佯谬

- 设使上述混合熵推导过程中的气体分子A、B为同类分子，那么合二为一之后体系总熵是否增加了呢？答案否定的，此过程并不导致熵变。但是在历史上有关此类过程的思索却出现了**吉布斯佯谬**。
- 早期经典统计缺乏量子论概念，对离域子体系和定域子体系在微观态的实现方式上未能加以严格区别，以致在应用相空间求算体系配分函数时潜伏巨大缺陷。

例如，对单原子分子气体，其**经典**微正则配分函数为

$$Z = [V(2\pi mkT)^{3/2}]^N \quad (4.24)$$

若直接应用上式来计算混合熵，后果如何呢？



A、B气体理想等温混合前后各体系的配分函数分别为

$$Z_A = [V_A(2\pi m_A kT)^{3/2}]^{N_A} \text{ \& } Z_B = [V_B(2\pi m_B kT)^{3/2}]^{N_B}$$

$$Z_{AB} = [V(2\pi m_A kT)^{3/2}]^{N_A} [V(2\pi m_B kT)^{3/2}]^{N_B}$$

且等温混合过程满足：

$$\bar{U}_{AB} = \bar{U}_A + \bar{U}_B \quad V = V_A + V_B$$

依经典统计，体系熵为

$$S = -k\beta\bar{U} + k \ln Z \quad (4.25)$$

混合前后体系熵变为

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= S_{AB} - S_A - S_B \\ &= (-k\beta\bar{U}_{AB} + k \ln Z_{AB}) - [(-k\beta\bar{U}_A + k \ln Z_A) + (-k\beta\bar{U}_B + k \ln Z_B)] \\ &= k(\ln Z_{AB} - \ln Z_A - \ln Z_B) = -k \left(\ln \left(\frac{V_A}{V} \right)^{N_A} + \ln \left(\frac{V_B}{V} \right)^{N_B} \right) \end{aligned} \quad (4.26)$$

与正则系综统计法所得结果一致。



$$\Delta S_{mix} = -k \left(\ln \left(\frac{V_A}{V} \right)^{N_A} + \ln \left(\frac{V_B}{V} \right)^{N_B} \right) \quad (4.26)$$

- 不论A、B是否同类分子，上述推算所得混合熵总大于0。与熵的加和性相抵触。
- 这一似是而非的命题是**Gibbs**提出的，故称**Gibbs**佯谬。
- 其根源在于经典微正则配分函数表达式中未能体现微观粒子不可分辨性的修正。

$$Z = [V(2\pi mkT)^{3/2}]^N \quad \text{vs.}$$

$$\varphi = \frac{q^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left[V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{int} \right]^N$$



考虑不可分辨性后，有

$$Z = [V(2\pi mkT)^{3/2}]^N / N! \quad (4.27)$$

当A、B为同类分子时，必有：

$$Z_A = [V_A(2\pi mkT)^{3/2}]^{N_A} / N_A!$$

$$Z_B = [V_B(2\pi mkT)^{3/2}]^{N_B} / N_B!$$

$$Z_{AB} = [V(2\pi mkT)^{3/2}]^N / N!$$

→ $\Delta S_{mix} = k(\ln Z_{AB} - \ln Z_A - \ln Z_B)$

$$= k\left(\ln\left(\frac{V_A}{V}\right)^{N_A} + \ln\left(\frac{V_B}{V}\right)^{N_B}\right) - k[\ln(N!) - \ln N_A! - \ln N_B!] \quad (4.28)$$

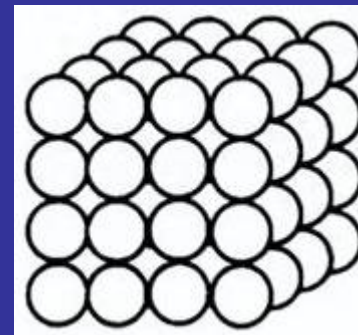
借助斯特林公式对上式展开最终就有

$$\Delta S_{mix} = 0$$



4.2 金属晶体

要确定金属晶体的正则或巨正则配分函数，首要问题是确定晶体中原子振动的频率分布，迄今这仍是一个相当复杂的问题。



4.2.1 晶体的 *Einstein Model*. (理想定域子体系)

- 金属中 N 个原子的振动各自独立；
 - 原子的每一振动自由度都服从虎克定律；
 - 所有的振动自由度都有相同的特征频率 (ν)。
- 据此，金属的正则配分函数为

$$\varphi = \sum_i e^{\beta E_i} = \prod_{k=1}^{3N} q_{\nu,k} = q_{\nu}^{3N}; \quad q_{\nu} = \frac{e^{\beta h \nu / 2}}{1 - e^{-\beta h \nu}}$$

每个振动自由度=一维谐振子

能级: $\varepsilon_{\nu,j} = (j + \frac{1}{2})h\nu$

金属原子
配分函数

$$q(M) = (q_{\nu})^3 \quad (4.29)$$

一维谐振子振动配分函数



由此可进一步推得Einstein晶体的主要热力学性质：

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \bar{U}_0 + \frac{3Nh\nu e^{\beta h\nu}}{1 - e^{\beta h\nu}}; \quad \bar{U}_0 = 3Nh\nu / 2 \quad (4.30)$$

一般定义 $\Theta_E = h\nu/k$ 为振动的 **Einstein** 特征温度。

所有原子振动
基态的能量和

$$\Rightarrow \bar{U} = \bar{U}_0 + \frac{3Nk\Theta_E e^{-\Theta_E/T}}{1 - e^{-\Theta_E/T}}; \text{ or } \bar{U} = \frac{3Nk\Theta_E e^{-\Theta_E/T}}{1 - e^{-\Theta_E/T}} \text{ (令 } \bar{U}_0 = 0 \text{)} \quad (4.31)$$

i) 在足够高温, $e^{-\Theta_E/T} \cong 1 - \Theta_E/T$

$$\Rightarrow \bar{U} = \bar{U}_0 + 3NkT \quad (4.32)$$

ii) 温度趋近0K时, $e^{-\Theta_E/T} \rightarrow 0 \Rightarrow \bar{U} \rightarrow \bar{U}_0$

即所有原子均处振动基态。



$$\begin{aligned}\bar{S} &= -k\beta\bar{U} + k \ln \varphi = -3Nk\beta h\nu \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{\beta h\nu}}{1 - e^{\beta h\nu}} \right) + 3Nk \ln q_v \\ &= 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\beta h\nu} - 1} \right) + 3Nk \ln q_v\end{aligned}\quad (4.33)$$

当 $T \rightarrow 0K$ 时, $S \rightarrow 0$ 。因为此时所有原子均处于振动基态, 与其对应的微观态只有一个即 $\Omega=1$ 。

如从巨正则系综出发, 则有

$$\because q(M) = q_v^3$$

$$\Xi = \sum_N \varphi e^{\alpha N} = \sum_N q_v^{3N} e^{\alpha N} = (1 - q_v^3 e^{\alpha})^{-1} = (1 - q(M) e^{\alpha})^{-1} \quad (4.34)$$

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} = \frac{e^{\alpha}}{1 - q(M) e^{\alpha}} \left(\frac{\partial q(M)}{\partial \beta} \right)_V = \frac{q(M) e^{\alpha}}{1 - q(M) e^{\alpha}} \left(\frac{\partial \ln q(M)}{\partial \beta} \right)_V \quad (4.35)$$



$$\therefore \bar{N} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \frac{q(M) e^{\alpha}}{1 - q(M) e^{\alpha}} \quad (4.36)$$

$$\therefore \bar{U} = \bar{N} \left(\frac{\partial \ln q(M)}{\partial \beta} \right)_V = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{V, \bar{N}} \quad (4.37)$$

与式 (4.30) 相比, 仅以 $\bar{N}$ 代替 N_0 .

$$\bar{F} = -kT \ln \varphi = -NkT \ln q(M) \quad (4.38)$$

$$\mu'(s) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\beta, V} = -kT \ln q(M) = -kT \ln (q_0(M) e^{\beta \varepsilon_0(s)}) \quad (4.39)$$

补充: 一维谐振子

$$\text{一维谐振子能级: } \varepsilon_{v,j} = \left(j + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

其配分函数:

$$q_v = \sum_i e^{\beta \varepsilon_{v,j}} = \sum_i e^{(i+\frac{1}{2})h\nu\beta} = \frac{e^{\beta h\nu/2}}{1 - e^{\beta h\nu}}$$



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

4.2.2 金属热容

根据Einstein模型，体系内能的正则平均为：

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \bar{U}_0 + \frac{3Nh\nu e^{\beta h\nu}}{1 - e^{\beta h\nu}}; \quad \bar{U}_0 = 3Nh\nu / 2$$

则热容平均值为

$$\bar{C}_v = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right) = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\beta h\nu}}{(e^{-\beta h\nu} - 1)^2} \quad (4.40)$$

$$\because \sinh\left(-\frac{\beta h\nu}{2}\right) = \frac{1}{2}(e^{-\beta h\nu/2} - e^{\beta h\nu/2}) = \frac{1}{2}(e^{\Theta_E/2T} - e^{-\Theta_E/2T}) \quad (4.41)$$

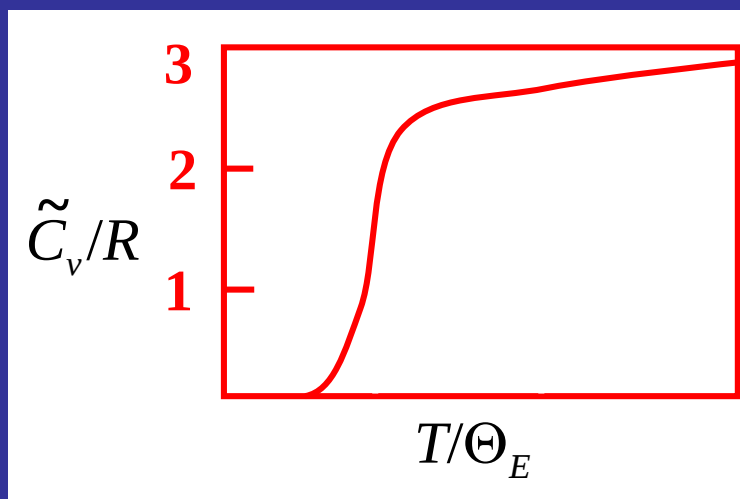
且

$$\Theta_E = h\nu / k$$

则摩尔热容为：

$$\tilde{C}_v = 3R \left(\frac{\left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)}{\sinh\left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)} \right)^2 \quad (4.42)$$





$$\tilde{C}_v = 3R \left(\frac{\left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)^2}{\sinh\left(\frac{\Theta_E}{2T} \right)} \right)^2$$

爱因斯坦晶体热容曲线

- 在足够高温下，金属的热容趋近于 $3R$ ，与***Dulong-Petit经验定律***一致。
- 在 $T \rightarrow 0K$ 时，热容趋近于 0 ，大体能反映实验事实。
- 严格地说，在较低温度范围，由上式计算的热容仍与实际情形有一定偏差，在于Einstein model过于理想化。



4.2.3 晶体与其蒸汽的平衡（气固平衡）

设晶体**A(s)**与其蒸汽**A(g)**达成平衡： $A(s) \leftrightarrow A(g)$

其平衡条件当为： $\mu'(s) = \mu'(g)$ (4.43)

如**A(g)**为理想气体，有

$$\mu'(g) = -kT \ln \left(\frac{q_{0(g)}^o e^{\beta \varepsilon_0(g)}}{\tilde{N}_0} \right) + kT \ln p_A$$

若**A(s)**为**Einstein**晶体，则

$$\mu'(s) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\beta, V} = -kT \ln q(M) = -kT \ln (q_0(M) e^{\beta \varepsilon_0(s)})$$



连立后即有

$$\ln p_A = \ln \left(\frac{q_{0(g)}^\circ / \tilde{N}_0}{q_0(M)} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \right) \quad (4.44)$$

$\Delta \varepsilon_0 = \varepsilon_0(g) - \varepsilon_0(s)$ 为气态A与固态A的原子基态能量之差。

若以摩尔数计量，则成 $\tilde{\mathcal{L}}_{\varepsilon,0} = \tilde{N}_0 \Delta \varepsilon_0$ 为晶体在0K下的升华能。

两相平衡为高温状态，近似有

$$q_0(M) = \left(\frac{1}{1 - e^{\beta h \nu}} \right)^3 \cong \left(\frac{kT}{h \nu} \right)^3$$

$$\Rightarrow \ln p_A = - \left(\frac{\tilde{\mathcal{L}}_{\varepsilon,0}}{RT} + \frac{1}{2} \ln T \right) + B'; \quad B' = \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} \cdot \nu^3}{\sqrt{k}} \right] \quad (4.45)$$

上式与克拉贝龙公式 $\ln p = -\Delta H/RT + B$ 十分相似，且有

$$\frac{\tilde{\mathcal{L}}_{\varepsilon,0}}{RT} + \frac{1}{2} \ln T \propto \frac{\Delta \tilde{H}}{RT}$$



4.3 理想固溶体

固溶体是一类多组分混合物，其主要特征是不同的组分的粒子共同构成一个晶格。在晶格的点阵点上，任一组分粒子的排布均为随机的。

形成理想固溶体的基本条件是：

- 1) 相互混合的组分的晶格同型，且粒子大小尺寸相近；
- 2) 任意交换不同点阵位置的两个粒子，体系能量不变（或几乎不变）。



4.3.1 二元固溶体的正则配分函数

当A、B两组分(粒子数分别为 N_A 、 N_B)形成固溶体时, 其微观态的实现方式除了粒子的能级(或量子态) 分布外, 还包括异类粒子在同一晶格点阵上的空间构型分布。

体系某一能级 i 的能量可表示为: $E_i(A,B) = E_i(A) + E_i(B)$

空间构型方式数 (或称该能级的简并度) 依排列组合公式, 有

$$\Omega_i(N_A, N_B) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (4.46)$$

$$\Rightarrow \varphi(\beta, V, N_A, N_B) = \sum_i \Omega_i(N_A, N_B) e^{\beta E_i(N_A, N_B)} \quad (4.47)$$

$$= \Omega(N_A, N_B) \sum_i e^{\beta E_i(A)} \cdot e^{\beta E_i(B)}$$

$$= \Omega(N_A, N_B) \sum_{i(A)} e^{\beta E_i(A)} \cdot \sum_{i(B)} e^{\beta E_i(B)} = \left(\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \varphi_A \varphi_B \right) \quad (4.48)$$

$$\varphi_A = q_A^{N_A}, \quad \varphi_B = q_B^{N_B}$$



定义构型配分函数

$$\varphi_M = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$



$$\varphi_{AB} = \varphi_A \varphi_B \varphi_M$$

(4.49)

二元固溶体的某些状态性质平均：

$$\bar{U} = \left(\frac{\partial \ln \varphi_{AB}}{\partial \beta} \right)_{V, N_A, N_B} = \left(\frac{\partial \ln \varphi_A}{\partial \beta} \right)_{V, N_A} + \left(\frac{\partial \ln \varphi_B}{\partial \beta} \right)_{V, N_B} = \bar{U}_A + \bar{U}_B \quad (4.50)$$

即理想固溶体，混合过程内能变化为零。

$$\bar{S}_{AB} = -k\beta\bar{U}_{AB} + k \ln \varphi_{AB}$$

$$= (-k\beta\bar{U}_A + k \ln \varphi_A) + (-k\beta\bar{U}_B + k \ln \varphi_B) + k \ln \varphi_M$$

$$= \bar{S}_A + \bar{S}_B + k \ln \varphi_M$$

(4.51)

$$\therefore \Delta \bar{S}_{mix} = \bar{S}_{AB} - (\bar{S}_A + \bar{S}_B) = k \ln \varphi_M > 0$$

(4.52)



$$\begin{aligned}\bar{F}_{AB} &= -kT \ln \varphi_{AB} = -kT \ln \varphi_A - kT \ln \varphi_B - kT \ln \varphi_M \\ &= \bar{F}_A + \bar{F}_B - kT \ln \varphi_M\end{aligned}\quad (4.53)$$

故体系混合自由能为：

$$\Delta \bar{F}_{mix} = -kT \ln \varphi_M \quad (4.54)$$

$$\begin{aligned}\mu'_A &= \left(\frac{\partial \bar{F}_{AB}}{\partial N_A} \right)_{\beta, V, N_B} = \left(\frac{\partial \bar{F}_A}{\partial N_A} \right)_{\beta, V} - kT \left(\frac{\partial \ln \varphi_M}{\partial N_A} \right)_{N_B} \\ &= -kT \ln q_A + kT \ln \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \right) = \mu_A^* + kT \ln x_A\end{aligned}\quad (4.55)$$

$$\mu'_B = \left(\frac{\partial \bar{F}_{AB}}{\partial N_B} \right)_{\beta, V, N_A} = \mu_B^* + kT \ln x_B \quad (4.56)$$

式中 $\mu_k^* = -kT \ln q_k$ 为固溶体中 k 组分粒子的标准化学位。



4.3.2 固溶体混合熵

$$\Delta \bar{S}_{mix} = k \ln \varphi_M = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$
$$= -k \left[N_A \ln \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \right) + N_B \ln \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \right] = -kN (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- 其结果表观上与离域子体系的混合熵公式一样；
- 从推导过程看，两类混合体系的混合熵增加的起因均为混合后体系微观态数增加所致，但微观态变化的图象却完全不同---

定域子体系：源自于排列方式数增加

离域子体系：源自于粒子运动空间增大所致的平动能级变窄



4.3.3 固溶体的巨正则配分函数

对二元固溶体开放体系，其巨正则配分函数可导出为：

$$\Xi(\beta, V, \alpha_A, \alpha_B) = \sum_{N_A, N_B} \varphi_{AB} e^{\alpha_A N_A} \bullet e^{\alpha_B N_B}$$

$$\varphi_M = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$$

$$= \sum_{N_A} \sum_{N_B} \varphi_A e^{\alpha_A N_A} \bullet \varphi_B e^{\alpha_B N_B} \bullet \varphi_M$$

$$\varphi_A = q_A^{N_A} \text{ \& } \varphi_B = q_B^{N_B}$$

$$= \sum_{N_B=0}^{\infty} \left(\sum_{N_A=0}^{\infty} \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} q_A^{N_A} e^{\alpha_A N_A} \right) q_B^{N_B} e^{\alpha_B N_B} \quad (4.57)$$

借助下列二项式展开

$$\sum_{n_1=0}^{\infty} \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!} x^{n_1} = (1-x)^{-(n_2+1)}$$



$$\begin{aligned}\Xi_{AB} &= \sum_{N_B=0}^{\infty} (1 - q_A e^{\alpha_A})^{-(N_B+1)} (q_B e^{\alpha_B})^{N_B} = \frac{1}{1 - q_A e^{\alpha_A}} \sum_{N_B=0}^{\infty} \left(\frac{q_B e^{\alpha_B}}{1 - q_A e^{\alpha_A}} \right)^{N_B} \\ &= \frac{1}{1 - q_A e^{\alpha_A}} \left[1 - \frac{q_B e^{\alpha_B}}{1 - q_A e^{\alpha_A}} \right]^{-1} = \frac{1}{1 - q_A e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}}\end{aligned}\quad (4.58)$$

二元固溶体状态性质的巨正则平均

(1) 粒子数:

$$\bar{N}_A = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{AB}}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, V, N_B} = \frac{q_A e^{\alpha_A}}{1 - q_A e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}} \quad (4.59)$$

$$\bar{N}_B = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{AB}}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, N_A} = \frac{q_B e^{\alpha_B}}{1 - q_A e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}} \quad (4.60)$$



(2) U:

$$\begin{aligned}\bar{U}_{AB} &= \left(\frac{\partial \ln \Xi_{AB}}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha_A, \alpha_B} = \frac{(\partial q_A / \partial \beta)_V e^{\alpha_A} + (\partial q_B / \partial \beta)_V e^{\alpha_B}}{1 - q_A e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}} \\ &= \frac{(\partial \ln q_A / \partial \beta)_V q_A e^{\alpha_A} + (\partial \ln q_B / \partial \beta)_V q_B e^{\alpha_B}}{1 - q_A e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}} \\ &= \bar{N}_A \left(\frac{\partial \ln q_A}{\partial \beta} \right)_V + \bar{N}_B \left(\frac{\partial \ln q_B}{\partial \beta} \right)_V = \bar{N}_A \bar{\varepsilon}_A + \bar{N}_B \bar{\varepsilon}_B = \bar{U}_A + \bar{U}_B\end{aligned}\quad (4.61)$$

(3) S. 依熵的巨正则平均定义当得:

$$\bar{S}_{AB} = -k\beta \bar{U}_{AB} + k \ln \Xi_{AB} - kN_A \alpha_A - kN_B \alpha_B \quad (4.62)$$

效仿撷取最大项原理, 因

$$\Xi_{AB} = \sum_{N_A, N_B} \varphi_{AB} e^{\alpha_A N_A} e^{\alpha_B N_B}$$

$$\begin{aligned}\ln \Xi_{AB} &\rightarrow \ln [\varphi(\beta, V, \bar{N}_A, \bar{N}_B) e^{\alpha_A \bar{N}_A} e^{\alpha_B \bar{N}_B}] \\ &= \ln \varphi_{AB} + \bar{N}_A \alpha_A + \bar{N}_B \alpha_B\end{aligned}$$



因而有

$$\begin{aligned}\bar{S}_{AB} &= -k\beta\bar{U}_{AB} + k \ln \Xi_{AB} - kN_A\alpha_A - kN_B\alpha_B \\ &= -k\beta\bar{U}_{AB} + k \ln \varphi_{AB}\end{aligned}$$

$$= -k\beta(\bar{U}_A + \bar{U}_B) + k [\ln \varphi_A + \ln \varphi_B + \ln \varphi_M]$$

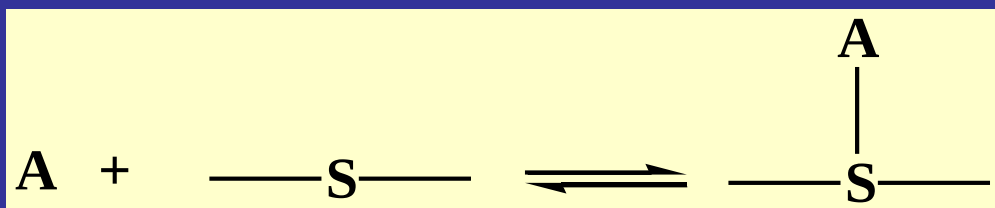
$$= \bar{S}_A + \bar{S}_B + k \ln \varphi_M$$

(4.63)



4.4 气固吸附

气体在固体表面的吸附即气体分子被定域在固体表面的吸附位。倘若发生的吸附是单分子层的，则可表示如下：



4.4.1 单层吸附的理想模型与 *Langmuir* 吸附方程

基本假设：

- 固体表面上吸附分子的铺展是单分子层的；
- 吸附分子间不存在任何相互作用力。

→ 分子吸附或脱附因之是完全随机的！



系综统计法研究：设固体表面有 N_S 个全同吸附位，气固两相平衡时，有 N_A 个吸附分子被吸附在固体表面，每一分子占据一个吸附位。

N_A 个吸附分子在 N_S 个吸附位上的排列方式数,每个能级的排列方式数均相同！

吸附相的正则配分函数可导出为：

$$\varphi(\beta, N_S, N_A) = \sum_i \Omega_i e^{\beta E_i} = \Omega \sum_i e^{\beta E_i} = \frac{N_S!}{N_A! (N_S - N_A)!} q_{A(S)}^{N_A} \quad (4.64)$$

吸附体系遍历各能级—吸附位、粒子遍历其各量子态

$$\Omega = \frac{N_S!}{N_A! (N_S - N_A)!} \sum_i e^{\beta E_i} = q_{A(S)}^{N_A} q_S^{N_S}$$

指定固体表面原子的配分函数 q_s 为1， $q_{A(S)}$ 为吸附分子A的配分函数。

→ 吸附相自由能为

$$\bar{F}_{A(S)} = -kT \ln \varphi_{A(S)}$$

吸附分子A的化学位

$$\mu'_{A(S)} = \left(\frac{\partial \bar{F}_{A(S)}}{\partial N_A} \right)_{\beta, N_S} = -kT \left(\frac{\partial \ln \varphi_{A(S)}}{\partial N_A} \right)_{\beta, N_S}$$



$$\begin{aligned}\mu'_{A(S)} &= -kT \ln q_{A(S)} - kT \ln \left(\frac{N_S - N_A}{N_A} \right) \\ &= -kT \ln(q_{0,A(S)} e^{\beta \varepsilon_0(S)}) + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta}\end{aligned}\quad (4.65)$$

$\varepsilon_0(S)$ 为吸附分子A基态能量， $\theta=N_A/N_S$ 为表面覆盖度。

与吸附相平衡的另一相是气相A(g)，假定系理想气体，其化学位为

$$\mu'_{A(g)} = -kT \ln \left(\frac{q_{0,A(g)}^o e^{\beta \varepsilon_0(g)}}{\tilde{N}_0} \right) + kT \ln p_A \quad (4.66)$$

平衡时两相化学位必相等：

$$\mu'_{A(g)} = \mu'_{A(S)}$$



故可得

$$\ln p_A = \ln \left[\frac{q_{0A(g)}^o}{\tilde{N}_0 q_{0,A(S)}} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \right] + \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4.67)$$

$\Delta \varepsilon_0 = \varepsilon_0(g) - \varepsilon_0(S)$ 为气态A与吸附态A的基态能量之差。

这实际上是Langmuir方程的变体，可令

$$\frac{1}{b} = \frac{q_{0A(g)}^o}{\tilde{N}_0 q_{0,A(S)}} e^{\beta \Delta \varepsilon_0}$$



$$p_A = \frac{1}{b} \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad \text{or} \quad \theta = \frac{bp_A}{1+bp_A}$$

思考题：请由巨正则系综导出上式。



4.4.2 吸附熵

据熵的统计表达式，对吸附相

$$\begin{aligned}\bar{S}_{A(S)} &= -k\beta\bar{U}_{A(S)} + k\ln\varphi_{A(S)} \\ &= -k\beta\bar{U}_{A(S)} + k\ln q_{A(S)}^{N_A} + k\ln \frac{N_S!}{N_A!(N_S - N_A)!} \\ &= \bar{S}_{vib} + \bar{S}_{conf}\end{aligned}\quad (4.68)$$

若定义

$$\bar{S}_{vib} = -k\beta\bar{U}_{A(S)} + k\ln q_{A(S)}^{N_A}$$

$$\bar{S}_{conf} = k\ln \frac{N_S!}{N_A!(N_S - N_A)!}$$

暂确认吸附分子只有振动运动，故前一式称为吸附分子的**振动熵**，而后一式称为吸附分子的**构型熵**。



对构型熵展开：

$$\begin{aligned}\bar{S}_{conf} &= k \left[N_S \ln \left(\frac{1}{1-\theta} \right) - N_A \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \right] \\ &= -k[(N_S - N_A) \ln(1-\theta) + N_A \ln \theta]\end{aligned}\quad (4.69)$$

而气相的熵为

$$\bar{S}_{A(g)} = -k\beta\bar{U}_{A(g)} + k \ln \varphi_{A(g)}$$

故脱附过程的熵变为：

$$\begin{aligned}\Delta\tilde{S} &= \tilde{S}_{A(g)} - \tilde{S}_{A(s)} = \tilde{S}_{A(g)} - \tilde{S}_{vib} - \tilde{S}_{conf} \\ &= \Delta\tilde{S}_{ads} + \Delta\tilde{S}_{conf}\end{aligned}$$

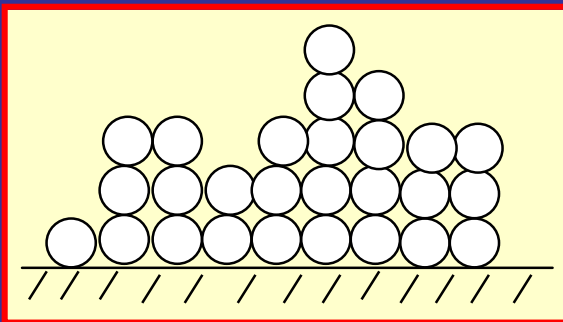
$$\Delta\tilde{S}_{ads} = \tilde{S}_{A(g)} - \tilde{S}_{vib}; \quad \Delta\tilde{S}_{conf} = -\tilde{S}_{conf}$$

- 前者即为通常定义的**吸附熵**，实质上是吸附过程中的**热熵**。
- 后者(**构型熵**)与温度无关，即使 **$T \rightarrow 0K$** 仍然存在，因而**无法直接通过量热法测定**。

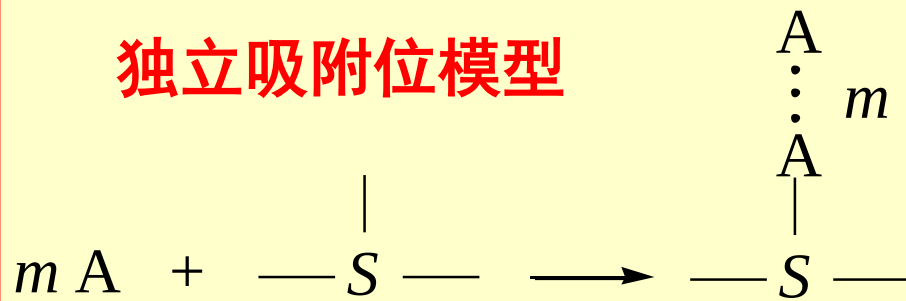


4.4.3 多层吸附---B.E.T公式

- 在吸附剂表面上，吸附质亦可发生多分子层吸附。
- 任何一吸附位都可有限制或无限制地沿着垂直于表面的方向叠加吸附分子。或者说每个吸附分子本身构成一个吸附位。但从第二层开始，吸附力性质转属物理吸附，故**多吸附层的叠加类似于气体分子的凝聚液化**。
- Hill*于1960年提出了**独立吸附位模型**，并应用巨正则系综导出多层吸附方程。该方法具有普遍性，可用于处理各种不同类型的吸附体系。



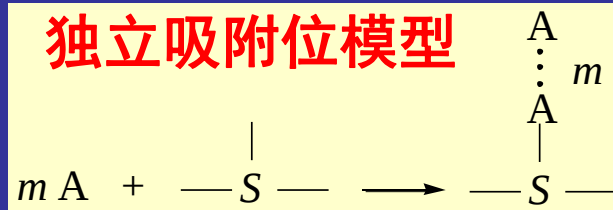
独立吸附位模型



在理想情况下，固体表面各个吸附位互不干扰，任何吸附位如何叠加均为随机。

- 以 N_S 和 N_A 表示固体表面吸附位数和吸附分子总数；
- a_m 表示吸附相中已形成 m 个吸附分子层的吸附位数；
- 先定义 $q(0)=1$ 为空白吸附位的配分函数， q_1 为第一层吸附分子的配分函数， q_2 为高层吸附分子的配分函数；
- 将任一吸附位连同叠加在它上面的 m 个吸附分子看成是构成固体表面的一个独立单元，那么其配分函数 $q(m)$ 由析因子性质有：

$$\begin{aligned} q(0) &= 1; & q(1) &= q_1; & q(2) &= q_1 \cdot q_2 \\ q(3) &= q_1 \cdot q_2^2; & \dots\dots; & & q(m) &= q_1 \cdot q_2^{m-1} \end{aligned}$$



设吸附相中各独立吸附位分布的一套组合样式 $\{a_m\}$ 为：

吸附层数 m : $0, 1, 2, \dots, l$

吸附位数 a : $a_0, a_1, a_2, \dots, a_l$

任何这样的一套分布必须满足：

$$\sum_{m=0}^l a_m = N_S \quad \& \quad \sum_{m=0}^l m a_m = N_A$$

当 N_A 给定不变时，该多层吸附相的正则配分函数为

$$\varphi(\beta, N_S, N_A) = \sum_X \sum_i \Omega_X e^{\beta E_i} \quad (4.70)$$

以上 X 表示一切可能组合样式；

其中， Ω_X 表示某一套分布 $\{a_m\}_X$ 在 N_S 个吸附位上可能实现的构型方式数：

$$\Omega_X = \frac{N_S!}{a_0! a_1! \dots a_l!} = \frac{N_S!}{\prod_{m=0}^l a_m!} \quad (4.71)$$



在给定分布样式下，因吸附位间相互独立，若令 $E(m)_{K,i}$ 为指定量子态 i 下，第 K 个独立吸附位上 m 个吸附分子的能量和，即有

$$E_i = \sum_{K=1}^{N_S} E(m)_{K,i}$$

吸附层数相同的位点可归并！

$$\longrightarrow \sum_i e^{\beta E_i} = \sum_i \prod_{K=1}^{N_S} e^{\beta E(m)_{K,i}} = \prod_{K=1}^{N_S} \sum_{(i)} e^{\beta E(m)_{K,(i)}} = \prod_{K=1}^{N_S} q(m)_K = \prod_{m=0}^l q(m)^{a_m}$$

在给定分布样式下，体系遍历各量子态，而第 K 独立吸附位(层数为 m)亦遍历其自身各个量子态！

第 K 个吸附位(层数为 m)所有可及量子态的波尔兹曼因子求和，为其配分函数！

$$\sum_{(i)} e^{\beta E(m)_{K,(i)}} = q(m)_K = q(m)$$

则多层吸附体系(T 、 N_S 、 N_A 给定)的正则配分函数为

$$\varphi_{A(S)} = \sum_X \frac{N_S!}{\prod_m a_m!} \prod_{m=0}^l q(m)^{a_m} = \sum_X N_S! \prod_{m=0}^l \frac{q(m)^{a_m}}{a_m!}$$

因给定 N_A 下分布样式数多且不明，该式仍演绎不出确定结果！求诸 Ξ

(4.72)



吸附过程中气相与吸附相时刻在发生分子的交换，因此确立吸附相的巨正则配分函数更具实际意义。可得：

$$\Xi(\beta, N_S, \alpha_{A(s)}) = \sum_{N_A=0}^{lN_S} \varphi_{A(s)} e^{\alpha_{A(s)} N_A} = \sum_{N_A=0}^{lN_S} \sum_X N_S! \prod_{m=0}^l \frac{[q(m) e^{m\alpha_{A(s)}}]^{a_m}}{a_m!} \quad N_A = \sum_{m=0}^l m a_m$$

$$= \sum_{X'} N_S! \prod_{m=0}^l \frac{[q(m) e^{m\alpha_{A(s)}}]^{a_m}}{a_m!} = \left(\sum_{m=0}^l q(m) e^{m\alpha_{A(s)}} \right)^{N_S} \quad (4.73)$$

$\alpha_{A(s)}$ — 吸附分子的 α 因子 (假定所有吸附层的分子化学位相同!)

l — 单个吸附位上吸附分子层数的极大值

lN_s — 吸附体系吸附分子总数的极大值

X' 已包含 N_A 的一切可能变化，且恒有

$$\sum_{m=0}^l a_m = N_S$$

上式可借助多项式展开来进一步简化！



借助多项式展开，式(4.73)可表示为：

$$\Xi(\beta, N_S, \alpha_{A(s)}) = \left(\sum_{m=0}^l q(m) e^{m\alpha_{A(s)}} \right)^{N_S} = [\xi(\beta, \alpha_{A(s)})]^{N_S} \quad (4.74)$$

$$\sum_{m=0}^l q(m) e^{m\alpha_{A(s)}} = q(0) + q(1) e^{\alpha_{A(s)}} + q(2) e^{2\alpha_{A(s)}} + \dots + q(l) e^{l\alpha_{A(s)}} = \xi(\beta, \alpha_{A(s)})$$

显然， ξ 代表了单个独立吸附位的巨正则配分函数。

$$\Rightarrow \ln \Xi_{A(s)} = N_S \ln \xi = N_S \ln \left(\sum_{m=0}^l q(m) e^{m\alpha_A} \right)$$

$$\bar{N}_A = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{A(s)}}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, N_S} = N_S \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta} = N_S \frac{\sum_{m=0}^l m q(m) e^{m\alpha_A}}{\xi}$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{N}_A}{N_S} = \frac{\sum_{m=0}^l m q(m) e^{m\alpha_A}}{\xi} = \bar{m} \quad \text{or} \quad \bar{m} = \frac{\bar{N}_A}{N_S} = \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta} \quad (4.75)$$



1) 在单层吸附情况下, m 的最大值为1, 且有

$$m = 0, q(0) = 1; m = 1, q(1) = q_1 \Rightarrow \xi = 1 + q(1)e^{\alpha_A} = 1 + q_1 e^{\alpha_A}$$

$$\bar{m} = \frac{\bar{N}_A}{N_S} = \theta = \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta} = \frac{q_1 e^{\alpha_A}}{1 + q_1 e^{\alpha_A}} \Rightarrow q_1 e^{\alpha_A} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (4.76)$$

2) 对多层吸附, 若吸附分子层数($l \rightarrow \infty$)不受限制, 则有:

$$\xi = 1 + q_1 e^{\alpha_A} + q_1 q_2 e^{2\alpha_A} + q_1 q_2^2 e^{3\alpha_A} + \dots$$

$$\Rightarrow \bar{m} = \frac{\bar{N}_A}{N_S} = \left(\frac{\partial \ln \xi}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, N_S} = \frac{q_1 e^{\alpha_A} + 2q_1 q_2 e^{2\alpha_A} + 3q_1 q_2^2 e^{3\alpha_A} + \dots}{\xi}$$

$$\text{令 } c = q_1 / q_2, x = q_2 e^{\alpha_A} \text{ \& } cx = q_1 e^{\alpha_A}$$



代入前式即有：

$$\begin{aligned}\bar{m} &= \frac{q_1 e^{\alpha_A} (1 + 2q_2 e^{\alpha_A} + 3q_2^2 e^{2\alpha_A} + \dots)}{1 + q_1 e^{\alpha_A} (1 + q_2 e^{\alpha_A} + q_2^2 e^{2\alpha_A} + \dots)} \\ &= \frac{cx(1 + 2x + 3x^2 + \dots)}{1 + cx(1 + x + x^2 + \dots)}\end{aligned}$$

知 $x < 1$ 时有

$$1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}; \quad 1 + 2x + 3x^2 + \dots = \frac{1}{(1-x)^2}$$

故得

$$\bar{m} = \frac{cx / (1-x)^2}{1 + cx / (1-x)} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (4.77)$$

此即多层吸附B.E.T公式。

与通常表达式比较

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c(p/p_0)}{(1-p/p_0)(1-p/p_0+cp/p_0)} \quad (4.78)$$

$$\frac{V}{V_m} = \bar{m} = \frac{\bar{N}_A}{N_S}, \quad p/p_0 = x = q_2 e^{\alpha_A}, \quad c = q_1 / q_2$$



注：平衡压强 p 、气体液化时饱和蒸气压 p_0 、平衡气体吸附量 V 、单层饱和吸附量 V_m

4.5 化学平衡常数

4.5.1 K_p 的统计表达式

设有气相反应: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

据热力学原理, 反应达平衡时, 满足

$$\because \mu = \tilde{N}_0 \mu' = -RT \ln \left(\frac{q_0^o e^{\beta \varepsilon_0}}{\tilde{N}_0} \right) + RT \ln p = \mu^o + RT \ln p$$

$$\& \mu^o = -RT \ln \left(\frac{q_0^o e^{\beta \varepsilon_0}}{\tilde{N}_0} \right) \quad \text{即化学位的标准态}$$

$$\Rightarrow \sum_{(P)} \nu_K \mu_K - \sum_{(R)} \nu_K \mu_K = \left(\sum_{(P)} \nu_K \mu_K^o - \sum_{(R)} \nu_K \mu_K^o \right) + RT \ln K_p$$

$$\Rightarrow \Delta G^o = \sum_{(P)} \nu_K \mu_K^o - \sum_{(R)} \nu_K \mu_K^o = -RT \ln K_p \quad (4.80)$$

$$\Rightarrow -RT \ln \left[\frac{\left(\frac{q_{0,C}^o}{\tilde{N}_0} \right)^c \left(\frac{q_{0,D}^o}{\tilde{N}_0} \right)^d}{\left(\frac{q_{0,A}^o}{\tilde{N}_0} \right)^a \left(\frac{q_{0,B}^o}{\tilde{N}_0} \right)^b} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \right] = -RT \ln K_p \quad (4.81)$$

$$q_0^o = RT \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} q_{\text{int},0}$$

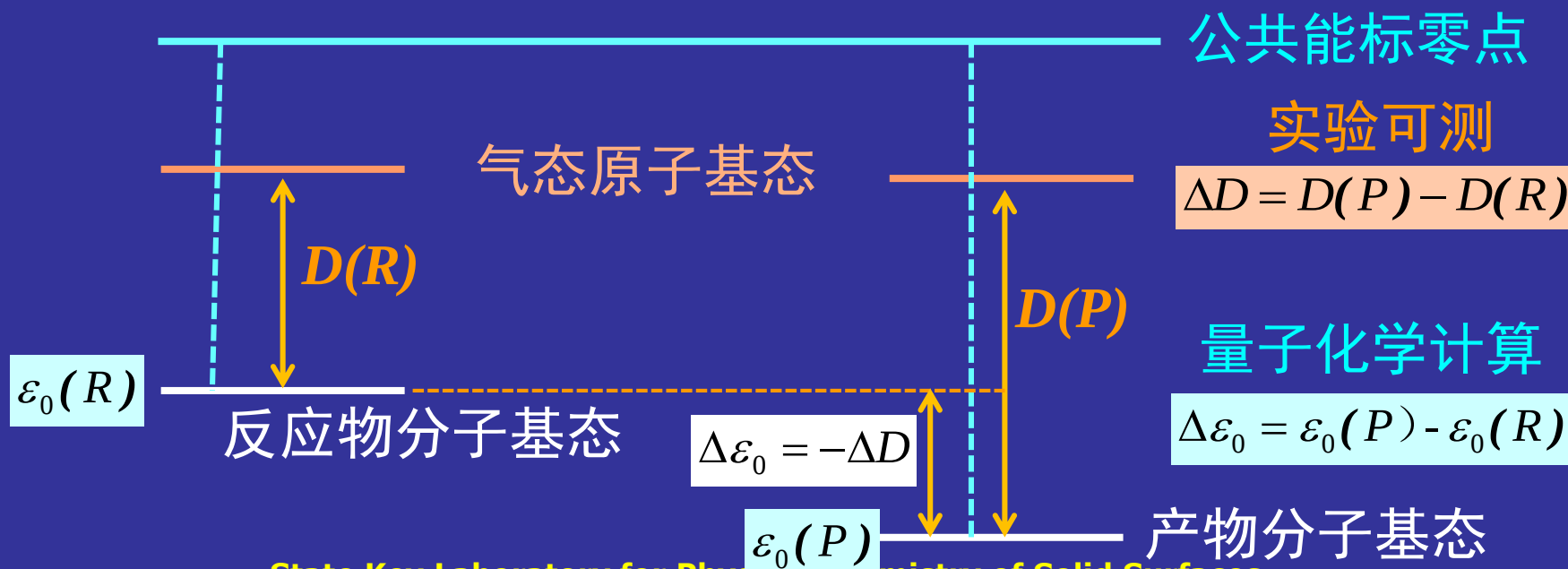
q_0^o 为标准状态下 1mol 气体中分子配分函数。

$$\sum_{(R)} \nu_K \mu_K = \sum_{(P)} \nu_K \mu_K \quad (4.79)$$

产物与反应物的分子基态能量差。

$$K_P = \frac{\prod_{(P)} \left(\frac{q_{0,K}^o}{\tilde{N}_0} \right)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} \left(\frac{q_{0,K}^o}{\tilde{N}_0} \right)^{\nu_K}} e^{\beta \Delta \varepsilon_0}; \quad \Delta \varepsilon_0 = \sum_{(P)} \nu_K \varepsilon_{0,K} - \sum_{(R)} \nu_K \varepsilon_{0,K} \quad (4.82)$$

运用统计力学研究化学平衡时，无需获得单个分子基态能量的绝对值！！！！



State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室

亦可推出以浓度或粒子数表示的平衡常数(K_C 或 K_N)关系式:

$$K_C = \frac{\prod_{(P)} (C_K)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (C_K)^{\nu_K}} = \frac{\prod_{(P)} (q_{0,K}^*)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (q_{0,K}^*)^{\nu_K}} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \quad (4.83)$$

$$K_N = \frac{\prod_{(P)} (N_K)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (N_K)^{\nu_K}} = \frac{\prod_{(P)} (V q_{0,K}^*)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (V q_{0,K}^*)^{\nu_K}} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} = \frac{\prod_{(P)} (q_{0,K})^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (q_{0,K})^{\nu_K}} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \quad (4.84)$$

$$q_0^* = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} q_{int,0} \quad \text{为粒子单位体积的配分函数}$$

$$K_p = \frac{\prod_{(P)} (p_K)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (p_K)^{\nu_K}} = \frac{\prod_{(P)} (k T q_{0,K}^*)^{\nu_K}}{\prod_{(R)} (k T q_{0,K}^*)^{\nu_K}} e^{\beta \Delta \varepsilon_0}$$



4.5.2 化学反应的涨落

化学反应中必然存在涨落现象，各组分的涨落程度取决于该组分在平衡状态下的平均粒子数。

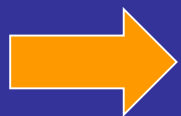
暂考虑气相反应： $A \rightleftharpoons B$ （单分子异构反应）

采用巨正则系综，可合理假定反应体系总分子数 N 固定不变。

则体系巨正则配分函数为：

$$\begin{aligned}\Xi(\beta, V, \alpha_A, \alpha_B) &= \sum_{N_A + N_B = N} \varphi_A e^{\alpha_A N_A} \cdot \varphi_B e^{\alpha_B N_B} = \sum_{N_A + N_B = N} \frac{(q_A e^{\alpha_A})^{N_A}}{N_A!} \cdot \frac{(q_B e^{\alpha_B})^{N_B}}{N_B!} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{N_A + N_B = N} \frac{N!}{N_A! (N - N_A)!} (q_A e^{\alpha_A})^{N_A} (q_B e^{\alpha_B})^{N_B} \\ &= \frac{1}{N!} (q_A e^{\alpha_A} + q_B e^{\alpha_B})^N\end{aligned}\tag{4.85}$$





$$\bar{N}_A = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{AB}}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, V, \alpha_B} = N \frac{q_A e^{\alpha_A}}{q_A e^{\alpha_A} + q_B e^{\alpha_B}} \quad (4.86)$$

$$\bar{N}_B = \left(\frac{\partial \ln \Xi_{AB}}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} = N \frac{q_B e^{\alpha_B}}{q_A e^{\alpha_A} + q_B e^{\alpha_B}} \quad (4.87)$$

因平衡时有 $\mu_A = \mu_B$ 或 $\alpha_A = \alpha_B$ ，于是有

$$K_N = \frac{\bar{N}_B}{\bar{N}_A} = \frac{q_B}{q_A} = \frac{q_{0,B}}{q_{0,A}} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \quad (4.88)$$

则反应平衡状态下A、B分子数的散差分别为

$$\bar{\sigma}_{N_A}^2 = \left(\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, V, \alpha_B} = N \frac{q_A e^{\alpha_A} q_B e^{\alpha_B}}{(q_A e^{\alpha_A} + q_B e^{\alpha_B})^2} = \frac{\bar{N}_A \bar{N}_B}{N} = \frac{K_N (\bar{N}_A)^2}{N} \quad (4.89)$$

$$\bar{\sigma}_{N_B}^2 = \left(\frac{\partial \bar{N}_B}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} = \frac{\bar{N}_A \bar{N}_B}{N} = \frac{(\bar{N}_B)^2}{K_N N} \quad \& \bar{\sigma}_{N_A}^2 = \bar{\sigma}_{N_B}^2 = \frac{\bar{N}_A \bar{N}_B}{N} \quad (4.90)$$



则反应物分子与产物分子的相对涨落分别为

$$\sqrt{r_{N_A}^2} = \sqrt{\frac{\bar{\sigma}_{N_A}^2}{\bar{N}_A^2}} = \sqrt{\frac{K_N}{N}}; \quad \sqrt{r_{N_B}^2} = \sqrt{\frac{\bar{\sigma}_{N_B}^2}{\bar{N}_B^2}} = \sqrt{\frac{1}{K_N N}}$$

二者的相对涨落比为

$$\sqrt{r_{N_B}^2} / \sqrt{r_{N_A}^2} = 1/K_N$$

可见 K_N 越大，产物分子相对于反应物分子的涨落就越小。

此外有

$$\left(\frac{\partial \bar{N}_A}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, V, \alpha_A} = N \frac{-q_A e^{\alpha_A} q_B e^{\alpha_B}}{(q_A e^{\alpha_A} + q_B e^{\alpha_B})^2} = -\frac{\bar{N}_A \bar{N}_B}{N} = -\bar{\sigma}_A^2 = -\bar{\sigma}_B^2$$

$(\because \bar{\sigma}_{N_A}^2 = \bar{\sigma}_{N_B}^2 = \frac{\bar{N}_A \bar{N}_B}{N})$

即有：

$$(\partial \bar{N}_A / \partial \alpha_B)_{\beta, V, \alpha_A} = (\partial \bar{N}_B / \partial \alpha_A)_{\beta, V, \alpha_B} = -(\partial \bar{N}_A / \partial \alpha_A)_{\beta, V, \alpha_B} = -(\partial \bar{N}_B / \partial \alpha_B)_{\beta, V, \alpha_A} = -\frac{\bar{N}_A \bar{N}_B}{N}$$

而直接依双组分体系巨正则系综定义亦可证得：

$$(\partial \bar{N}_A / \partial \alpha_B)_{\beta, V, \alpha_A} = (\partial \bar{N}_B / \partial \alpha_A)_{\beta, V, \alpha_B} = \overline{N_A N_B} - \bar{N}_A \bar{N}_B$$



4.5.3 同位素交换反应

属化学反应中的一类特殊反应，可利用同位素交换来富集同位素。此类反应的几个典型示例有：



其显著特点为：反应物的分子数总是与产物的分子数相等，且两者的分子又存在一一对应关系。

例如反应(1)，由平衡常数的定义有：

$$K_P = \frac{(q_{0,\text{HD}}^o)^2}{(q_{0,\text{H}_2}^o)(q_{0,\text{D}_2}^o)} e^{\beta\Delta\varepsilon_0}$$

标准态下分子配分函数
(基态能量为零)

(4.91)

$$\Delta\varepsilon_0 = 2\varepsilon_0(\text{HD}) - \varepsilon_0(\text{H}_2) - \varepsilon_0(\text{D}_2)$$



- 反应物及产物均为电子数相同的双原子分子，暂不计较分子中电子及核自旋运动，故上式中 q_0^o 仅含平动、转动和振动三种运动形态的配分函数项，即

$$q_0^o = q_t^o \cdot q_r \cdot q_{v,0} \quad (4.92)$$

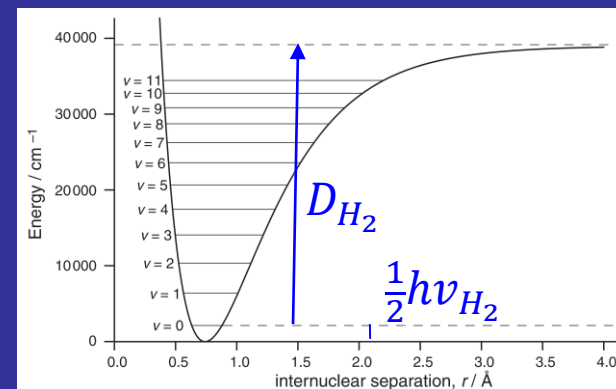
- 一般地，反应的产物分子与反应物分子的基态能量之差 $\Delta\varepsilon_0$ 可看作是反应物分子与产物分子的解离能之差 ΔD ，即

$$\Delta\varepsilon_0 = D_{H_2} + D_{D_2} - 2D_{HD} \quad (4.93)$$

双原子分子的解离能可由光谱数据获得。

- 同位素交换反应中，同一交换分子对的两个分子，其核质量数虽略有不同，但核电荷及核外电子云分布实际上无甚差别，二者的基态能量差可近似地归结为分子的振动基态之差：

$$\Delta\varepsilon_0 = h(2\nu_{HD} - \nu_{H_2} - \nu_{D_2})/2 \quad (4.94)$$



- 分子平动配分函数：（标准态）

$$q_t^0 = RT(2\pi mkT/h^2)^{3/2} \quad (\text{平动基态能量为0})$$

- 双原子分子转动配分函数（刚性哑铃转子近似）：

$$q_r = \left(\frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right)$$

双原子分子转动惯量：

$$I = \mu r_0^2$$

（转动基态能量为0）

对称因子： $\sigma_{H_2} = \sigma_{D_2} = 2; \sigma_{HD} = 1$

- 双原子分子振动配分函数（谐振子近似）：

$$q_v = \frac{e^{\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} = q_{v,0} e^{\beta \varepsilon_{v,0}} \quad (\varepsilon_{v,0} = h\nu/2); \quad q_{v,0} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$



利用分子的平动、转动、振动配分函数，可得：

$$K_P = \left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}} \right)^{3/2} \left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} \right) \left(\frac{\sigma_{H_2} \sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} \right) \times \frac{(1 - e^{-\beta h \nu_{H_2}})(1 - e^{-\beta h \nu_{D_2}})}{(1 - e^{-\beta h \nu_{HD}})^2} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \quad (4.95)$$

若交换反应的温度比分子振动的特征温度低得多，即 $T \ll \Theta_v = h\nu/k$, $q_{v,0} \cong 1$ 。即有

$$K_P = \left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}} \right)^{3/2} \left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} \right) \left(\frac{\sigma_{H_2} \sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} \right) e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \quad (4.96)$$

$$\because \sigma_{H_2} = \sigma_{D_2} = 2; \sigma_{HD} = 1$$

又知 $\Delta \varepsilon_0 = 657 \text{ kJ mol}^{-1}$ (实验值)。并将分子的 m 、 I 代入得：

$$K_P = 4.24 e^{-79/T} \quad (4.97)$$



$\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ 反应的 K_p 值：实验 vs. 计算

温度/K	K_p 实验值	K_p 计算值
83	2.24	2.20
195	2.95	2.88
298	3.28	3.27
670	3.78	3.78

- 显然对称因子 R_e 对同位素交换反应的 K_p 起关键作用：

$$R_e = \prod_{(P)} \sigma_K / \prod_{(R)} \sigma_K$$

$$R_e(\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}) = 4$$

- 在量子力学中，同核双原子分子的振动基态能量 $\varepsilon_0 = h\nu/2$ ，同位素交换反应的分子基态能量差主要源于分子的振动基态能量差，这就是零点能效应。--一种量子效应！
- 量子力学结合统计力学研究化学反应时，必须注意零点能！

