

Statistical Thermodynamics and Chemical Kinetics

Lecture 7



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

第七章 相倚子体系 (2)

本章介绍统计力学处理非理想的固溶体(及二元溶液)的理论方法,其核心问题在于求解因粒子间相互作用而产生的构型分布。

7.1 固溶体的构型分布

将不同的物质组分混合,形成理想溶液的热力学条件为:

- 混合后不产生热效应和体积效应;
- 过程熵变遵循理想混合熵公式。

有些溶液,其形成时混合热不为零,混合后体积亦改变,但混合熵仍服从理想公式,此类溶液即称**正规溶液**。如碘等溶于非极性溶剂 CCl_4 中。

高聚物溶液,其混合热为零,但混合熵则偏离理想值,该类溶液即称**无热溶液**。

这里仍采用**似晶模型**来讨论一般液相溶液和固溶体。

当溶液或固溶体形成时，分子间力由原来的同类分子间相互作用变为同类、异类分子间的交叉相互作用。

以A、B二组分体系为例，同时存在A~A、B~B和A~B三种不同关系的相互作用力，分别以 Φ_{AA} 、 Φ_{BB} 和 Φ_{AB} 表示一对分子的相互作用能。同时有交换关系：



因此可定义互换能为：
$$\Phi = \frac{1}{2} \Phi_{AA} + \frac{1}{2} \Phi_{BB} - \Phi_{AB} \quad (7.2)$$

若 $\Phi=0$ ，则A、B可任意比例混合，且无混合热。 Φ 越大，互溶情况越差。依似晶模型，可得 $\Delta U_{mix} = N_{AB} \Phi$ ， N_{AB} 为似晶点阵中的A~B分子对的数目。混合前当有

$$E(A) = -\frac{1}{2} N_A C \Phi_{AA} + \sum_{K=1}^{N_A} \left(\frac{1}{2m_A} p_{A,K}^2 + U_{A,K}(q_{A,K}) \right) \quad (7.3)$$

$$E(B) = -\frac{1}{2} N_B C \Phi_{BB} + \sum_{K=1}^{N_B} \left(\frac{1}{2m_B} p_{B,K}^2 + U_{B,K}(q_{B,K}) \right) \quad (7.4)$$



则混合后体系总能为： $E(A,B) = E(A) + E(B) + N_{AB}\Phi$

故混合体系正则配分函数为

$$\varphi(\beta, V, N_A, N_B) = \sum_{(N_{AB})} \sum_i \Omega(N_{AB}) e^{\beta E_i(A,B)}$$

$\Omega(N_{AB})$ 为混合体系构型方式数，亦为体系能级的简并态数！

$$= \sum_{(N_{AB})} \Omega(N_{AB}) \left(\sum_{i(A)} e^{\beta E_i(A)} \cdot \sum_{i(B)} e^{\beta E_i(B)} \right) e^{\beta N_{AB}\Phi} = \varphi_A \varphi_B \varphi_M \quad (7.5)$$

$$\varphi_A = (q_A e^{-\beta C\Phi_{AA}/2})^{N_A}; \quad \varphi_B = (q_B e^{-\beta C\Phi_{BB}/2})^{N_B}$$

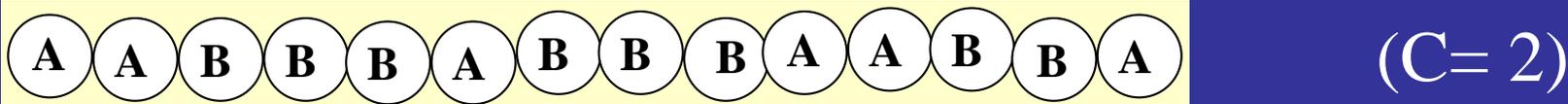
$$\varphi_M = \sum_{(N_{AB})} \Omega(N_{AB}) e^{\beta N_{AB}\Phi} \quad (\text{混合物构型配分函数})$$

因此，处理实际液体或固溶体的关键在于如何求解混合构型方式数。



7.1.1 混合构型方式数求解：一维固溶体易辛模型

设有A、B两组分形成一维固溶体，如下图：



其中，包含 N_A 个A分子和 N_B 个B分子（分子数足够大），若以 N_{AA} 、 N_{BB} 和 N_{AB} 分别代表A~A、B~B和A~B分子对数目，则有：

$$N_A = N_{AA} + N_{AB}/2; \quad N_B = N_{BB} + N_{AB}/2;$$

$$N_A + N_B = N_{AA} + N_{BB} + N_{AB}$$

故二组份体系的混合能为：

N_A 和 N_B 给定时，二元混合体系中 N_{AA} 、 N_{BB} 的数值由 N_{AB} 确定！

$$\begin{aligned} \Delta U_{mix} &= (N_A \Phi_{AA} + N_B \Phi_{BB}) - (N_{AA} \Phi_{AA} + N_{BB} \Phi_{BB} + N_{AB} \Phi_{AB}) \\ &= (N_{AA} + \frac{1}{2} N_{AB}) \Phi_{AA} + (N_{BB} + \frac{1}{2} N_{AB}) \Phi_{BB} \\ &\quad - (N_{AA} \Phi_{AA} + N_{BB} \Phi_{BB} + N_{AB} \Phi_{AB}) = N_{AB} (\frac{1}{2} \Phi_{AA} + \frac{1}{2} \Phi_{BB} - \Phi_{AB}) = N_{AB} \Phi \end{aligned}$$



按某一给定的分子对组合样式(N_{AA}, N_{BB}, N_{AB}), 可能产生多少种不同的构型方式数呢?

依排列组合, 令 $Y=N_{AB}/2$, 则对A队列, 其在点阵中的排列方式数为

$$\frac{N_A!}{Y!(N_A - Y)!}$$

即队列中插入的 B_n 片段数

相当于将 Y 个 B_n A单元与剩余的 $(N_A - Y)$ 个A排成一列的方式数;

同理B队列的排列方式数当为

$$\frac{N_B!}{Y!(N_B - Y)!}$$

则构型方式总数为

$$\Omega(N_{AB}) = \frac{N_A!}{Y!(N_A - Y)!} \cdot \frac{N_B!}{Y!(N_B - Y)!} \quad (7.7)$$

将一切可能的分子对组合样式的 $\Omega(N_{AB})$ 累加, 可得 N_{AB} 全部可能变化的构型排列方式数的总和。



对一维点阵($C=2$), 设其长度为 L , 则此固溶体正则配分函数为:

$$\varphi(\beta, L, N_A, N_B) = \varphi_A \varphi_B \varphi_M$$

$$= \sum_{(N_{AB})} (q_A e^{-\beta\Phi_{AA}})^{N_A} (q_B e^{-\beta\Phi_{BB}})^{N_B} \cdot \frac{N_A!}{Y!(N_A - Y)!} \cdot \frac{N_B!}{Y!(N_B - Y)!} e^{\beta N_{AB}\Phi}$$

(7.8)

定义 $\zeta_A = q_A e^{-\beta\Phi_{AA}} \cdot e^{\alpha_A}$; $\zeta_B = q_B e^{-\beta\Phi_{BB}} \cdot e^{\alpha_B}$

$$y = e^{\beta\Phi} \Rightarrow e^{\beta N_{AB}\Phi} = y^{2Y} \quad (\because Y = N_{AB} / 2)$$

则混合体系巨正则配分函数可表示为:

$$\Xi(\beta, L, \alpha_A, \alpha_B) = \sum_{N_A, N_B} \varphi(\beta, L, N_A, N_B) e^{N_A \alpha_A} \cdot e^{N_B \alpha_B}$$

$$= \sum_{Y=0}^{\infty} y^{2Y} \cdot \sum_{N_A=0}^{\infty} \frac{N_A!}{Y!(N_A - Y)!} \zeta_A^{N_A} \cdot \sum_{N_B=0}^{\infty} \frac{N_B!}{Y!(N_B - Y)!} \zeta_B^{N_B}$$

$$= \sum_{Y=0}^{\infty} y^{2Y} \cdot \zeta_A^Y \zeta_B^Y \cdot \sum_{N_A=0}^{\infty} \frac{N_A!}{Y!(N_A - Y)!} \zeta_A^{(N_A - Y)} \times \sum_{N_B=0}^{\infty} \frac{N_B!}{Y!(N_B - Y)!} \zeta_B^{(N_B - Y)}$$

当

$$0 < \zeta_A < 1; 0 < \zeta_B < 1; 0 < \frac{\zeta_A \zeta_B y^2}{(1-\zeta_A)(1-\zeta_B)} < 1$$

即有

$$\sum_{N_A=0}^{\infty} \frac{N_A!}{Y!(N_A-Y)!} \zeta_A^{(N_A-Y)} = (1-\zeta_A)^{-(Y+1)} \quad (7.10)$$

$$\sum_{N_B=0}^{\infty} \frac{N_B!}{Y!(N_B-Y)!} \zeta_B^{(N_B-Y)} = (1-\zeta_B)^{-(Y+1)} \quad (7.11)$$

故有

$$\Xi(\beta, L, \alpha_A, \alpha_B) = \sum_{Y=0}^{\infty} y^{2Y} \cdot \zeta_A^Y \zeta_B^Y (1-\zeta_A)^{-(Y+1)} \cdot (1-\zeta_B)^{-(Y+1)}$$

$$= \frac{1}{(1-\zeta_A)(1-\zeta_B)} \sum_{Y=0}^{\infty} \left[\frac{\zeta_A \zeta_B y^2}{(1-\zeta_A)(1-\zeta_B)} \right]^Y$$

$$= \frac{1}{(1-\zeta_A)(1-\zeta_B)} \left[1 - \frac{\zeta_A \zeta_B y^2}{(1-\zeta_A)(1-\zeta_B)} \right]^{-1}$$

$$= \frac{1}{(1-\zeta_A)(1-\zeta_B) - \zeta_A \zeta_B y^2} \quad (7.12)$$



对理想固溶体，由于 $\Phi = \Phi_{AA} = \Phi_{BB} = 0$ ，立得，

$$y = 1, \zeta_A = q_A e^{\alpha_A}, \zeta_B = q_B e^{\alpha_B} \Rightarrow \Xi = \frac{1}{1 - q_A e^{\alpha_A} - q_B e^{\alpha_B}} \quad (7.13)$$

可见理想固溶体只是上述二组分固溶体的特例。

进一步可导出固溶体中各分子数及分子对的平均数：

$$\bar{N}_A = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_A} \right)_{\beta, L, \alpha_B} = \frac{\zeta_A (1 - \zeta_B) + \zeta_A \zeta_B y^2}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B) - \zeta_A \zeta_B y^2} \quad (7.14)$$

$$\bar{N}_B = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha_B} \right)_{\beta, L, \alpha_A} = \frac{\zeta_B (1 - \zeta_A) + \zeta_A \zeta_B y^2}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B) - \zeta_A \zeta_B y^2} \quad (7.15)$$

$$\bar{N}_{AB} = 2\bar{Y} = y \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} \right)_{\beta, L, \alpha_A, \alpha_B} = \frac{2\zeta_A \zeta_B y^2}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B) - \zeta_A \zeta_B y^2} \quad (7.16)$$



故

$$\bar{N}_{AA} = \bar{N}_A - \bar{N}_{AB} / 2 = \frac{\zeta_A(1 - \zeta_B)}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B) - \zeta_A\zeta_B y^2} \quad (7.17)$$

$$\bar{N}_{BB} = \bar{N}_B - \bar{N}_{AB} / 2 = \frac{\zeta_B(1 - \zeta_A)}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B) - \zeta_A\zeta_B y^2} \quad (7.18)$$

$$\Rightarrow \frac{(\bar{N}_{AB})^2}{\bar{N}_{AA}\bar{N}_{BB}} = \left[\frac{\zeta_A\zeta_B y^2}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B)} \right] 4y^2 \quad (7.19)$$

因 N_{AB} 为大数，故由式(7.16)有

$$\Rightarrow \frac{\bar{N}_{AB}}{\bar{N}_{AB} + 2} = \frac{\zeta_A\zeta_B y^2}{(1 - \zeta_A)(1 - \zeta_B)} \rightarrow 1$$

$$\Rightarrow \frac{(\bar{N}_{AB})^2}{\bar{N}_{AA}\bar{N}_{BB}} = 4y^2 = 4e^{2\beta\Phi} = 4e^{-2\Phi/kT} \quad (7.20)$$

此即为**易辛公式**，明确指出了固溶体中形成**A~B**分子对平均数与互换能之间的依赖关系。 $(kT \gg \Phi$ or $\Phi \rightarrow 0$, 则AB可随机排列; 若 Φ 很大, 则 N_{AB} 很小)

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



7.1.2 布拉格—威廉近似

若 Φ 与 T 无关，可由正则配分函数来推导上述固溶体的内能和熵平均：

$$\begin{aligned}\bar{U} &= \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \beta} \right)_{L, N_A, N_B} = \left(\frac{\partial \ln \varphi_A}{\partial \beta} \right)_{L, N_A} + \left(\frac{\partial \ln \varphi_B}{\partial \beta} \right)_{L, N_B} + \left(\frac{\partial \ln \varphi_M}{\partial \beta} \right)_{L, N_A, N_B} \\ &= \bar{U}_A + \bar{U}_B + \Delta \bar{U}_{mix}\end{aligned}\quad (7.21)$$

$$\Rightarrow \Delta \bar{U}_{mix} = \left(\frac{\partial \ln \phi_M}{\partial \beta} \right)_{L, N_A, N_B} = \frac{\sum \Omega(N_{AB}) e^{\beta N_{AB} \Phi} N_{AB} \Phi}{\phi_M} = \bar{N}_{AB} \Phi \quad (7.22)$$

$$\because \bar{S} = -k\beta \bar{U} + k \ln \varphi = \bar{S}_A + \bar{S}_B + \Delta \bar{S}_{mix} \quad (7.23)$$

混合熵为

$$\begin{aligned}\Delta \bar{S}_{mix} &= -k\beta \Delta \bar{U}_{mix} + k \ln \varphi_M \\ &= -k\beta \bar{N}_{AB} \Phi + k \ln \left[\sum_{\{N_{AB}\}} \Omega(N_{AB}) e^{\beta N_{AB} \Phi} \right]\end{aligned}\quad (7.24)$$

此项的求解看似复杂，当 T 足够高或互换能足够小时，两组分的互换趋向完全随机的分布状态，可取其最可几分布项。

取上述求和式中的最大项即最可几分布项，则有

$$\ln \left[\sum_{\{N_{AB}\}} \Omega(N_{AB}) e^{\beta N_{AB} \Phi} \right] \rightarrow \ln \left[\Omega(\bar{N}_{AB}) e^{\beta \bar{N}_{AB} \Phi} \right] = \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} e^{\beta \bar{N}_{AB} \Phi} \quad (7.25)$$

这就是所谓的**布拉格—威廉近似**。其中的构型方式数是当A、B分子完全随机分布的排列数。

对应的 N_{AB} 平均值可如下推得： 设 $\Phi=0$ ，则由(7.20)得

$$\frac{(\bar{N}_{AB})^2}{\bar{N}_{AA} \bar{N}_{BB}} = 4 \Rightarrow \bar{N}_{AB} = 2 \sqrt{\bar{N}_{AA} \bar{N}_{BB}} = 2 N_A N_B / (N_A + N_B) \quad (7.26)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_{mix} &= -k \beta \Delta \bar{U}_{mix} + k \ln \varphi_M = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \\ &= -k (N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) \end{aligned}$$

服从理想混合熵公式，显示正规溶液特性。



7.1.3 正规溶液活度系数

若将易辛模型扩展为三维似晶点阵，则对二组分体系，其能量函数仍可表示为：

$$E(A) = -\frac{1}{2} N_A C \Phi_{AA} + \sum_{K=1}^{N_A} \left(\frac{1}{2m_A} p_{A,K}^2 + U_{A,K}(q_{A,K}) \right)$$
$$E(B) = -\frac{1}{2} N_B C \Phi_{BB} + \sum_{K=1}^{N_B} \left(\frac{1}{2m_B} p_{B,K}^2 + U_{B,K}(q_{B,K}) \right)$$

混合后体系总能为： $E(A,B) = E(A) + E(B) + N_{AB} \Phi$ (7.27)

同时满足： $CN_A/2 = N_{AA} + N_{AB}/2$;

$$CN_B/2 = N_{BB} + N_{AB}/2$$

混合体系的正则配分函数为 $\varphi(\beta, V, N_A, N_B) = \varphi_A \varphi_B \varphi_M$ (7.28)

$$\varphi_M = \sum_{(N_{AB})} \Omega(N_{AB}) e^{\beta N_{AB} \Phi} \quad (7.29)$$



在满足 $kT \gg N_{AB}\Phi$ 的情况下，同样可由布拉格—威廉近似有

$$\ln \varphi_M \rightarrow \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} + \beta \bar{N}_{AB} \Phi \quad (7.30)$$

据此可分别导出正规溶液的热力学性质如下：

$$\Delta \bar{U}_{mix} = \left(\frac{\partial \ln \varphi_M}{\partial \beta} \right)_{V, N_A, N_B} = \frac{\sum (N_{AB}) \Omega(N_{AB}) e^{\beta N_{AB} \Phi} N_{AB} \Phi}{\varphi_M} = \bar{N}_{AB} \Phi \quad (7.31)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_{mix} &= -k \beta \Delta \bar{U}_{mix} + k \ln \varphi_M = k \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \\ &= -k(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) \end{aligned} \quad (7.32)$$

$$\bar{N}_{AB} = C N_A N_B / (N_A + N_B) \quad (7.33)$$



混合自由能为

$$\begin{aligned}\Delta F_{mix} &= \bar{F} - (\bar{F}_A + \bar{F}_B) = -kT \ln \varphi_M \\ &= kT(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) + \bar{N}_{AB} \Phi\end{aligned}\quad (7.34)$$

化学位:

$$\mu'_A = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial N_A} \right)_{\beta, V, N_B} = -kT \left(\frac{\partial \ln \varphi_A}{\partial N_A} \right)_{\beta, V} + kT \ln x_A + \Phi \left(\frac{\partial \bar{N}_{AB}}{\partial N_A} \right)_{\beta, V, N_B}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \bar{N}_{AB}}{\partial N_A} \right) = \frac{CN_B^2}{(N_A + N_B)^2} = Cx_B^2 \quad (7.35)$$

$$\therefore \mu'_A = \mu_A^* + kT \ln x_A + C\Phi x_B^2 \quad (7.36)$$

$$\mu'_B = \mu_B^* + kT \ln x_B + C\Phi x_A^2 \quad (7.37)$$

据热力学，溶液中K组分的化学位一般表示为

$$\mu'_K = \mu_K^* + kT \ln \alpha_K = \mu_K^* + kT \ln x_K + kT \ln \gamma_K \quad (7.38)$$

对比可知活度系数为

$$\gamma_A = e^{C\Phi x_B^2 / kT} = e^{\alpha' x_B^2}; \gamma_B = e^{C\Phi x_A^2 / kT} = e^{\alpha' x_A^2}$$

$$\alpha' = C\Phi / kT$$



7.1.4 准化学平衡近似

若将二元溶液中A、B两组分的位置交换看做是一“化学过程”，并在给定T、V下达到平衡，则



$$K_N = \frac{(\bar{N}'_{AB})^2}{\bar{N}'_{AA} \bar{N}'_{BB}} = e^{-\Delta G^*/kT} = \frac{(q_{AB}^*)^2}{q_{AA}^* q_{BB}^*} e^{\beta \Delta \epsilon_0} \quad (7.39)$$

上式为古根亥姆的准化学平衡关系式。

其处理方法是模拟化学反应来解释正规溶液性质行为。其中 N'_{AB} 代表非随机性分布的平均分子对，其内涵与前面的 N_{AB} 不尽相同。后者乃系在完全随机场合下的统计平均值。 q_{AB}^* 为模拟分子的单位体积配分函数。

$$q^* = q_t q_r q_v \cdots$$



$\Delta\varepsilon_0$ 为A-A、B-B与A-B“分子”的基态能量之差：

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_0 &= 2\varepsilon_0(AB) - \varepsilon_0(AA) - \varepsilon_0(BB) \\ &= \Phi_{AA} + \Phi_{BB} - 2\Phi_{AB} = 2\Phi\end{aligned}$$

若设这些“分子”的质量、“转动惯量”和“振动频率”等大体相近，则有

$$K_N = \frac{(\bar{N}'_{AB})^2}{\bar{N}'_{AA} \bar{N}'_{BB}} = \frac{\sigma_{AA} \sigma_{BB}}{(\sigma_{AB})^2} e^{2\beta\Phi} = 4e^{2\beta\Phi} \quad (7.40)$$

这与前面所得的易辛公式一致。进一步令

$$\bar{Y} = \bar{N}'_{AB} / C, \quad y = e^{\Phi/kT}, \quad N = N_A + N_B$$

$$\text{因 } CN_A/2 = N_{AA} + N_{AB}/2 \quad \& \quad CN_B/2 = N_{BB} + N_{AB}/2$$

则有

$$\frac{(\bar{N}'_{AB})^2}{\bar{N}'_{AA} \bar{N}'_{BB}} = \frac{(\bar{Y})^2}{(N_A - \bar{Y})(N_B - \bar{Y})} = y^{-2} \quad (7.41)$$

$$\Rightarrow (\bar{Y})^2 (y^2 - 1) + N\bar{Y} - N_A N_B = 0 \quad (7.42)$$



解上述方程可得：

$$\bar{Y} = \frac{2Nx_Ax_B}{(\beta'+1)} \quad (7.43)$$

$$x_A = N_A / N, \quad x_B = N_B / N, \quad \beta' = \sqrt{1 + 4x_Ax_B(y^2 - 1)}$$

或

$$\bar{N}'_{AB} = \frac{CN_A N_B}{(N_A + N_B)} \cdot \frac{2}{(\beta'+1)}; \quad \beta' = \sqrt{1 + 4x_Ax_B(y^2 - 1)} \quad (7.44)$$

这些式子确定了 \bar{N}'_{AB} 与 T 、 Φ 之间的普遍关系。

当 $kT \ll C\Phi$ 时， $y=1$ ， $\beta'=1$ ，则上式还原成完全随机的分布状态：

$$\bar{N}'_{AB} \rightarrow \frac{CN_A N_B}{(N_A + N_B)} = \bar{N}_{AB} \quad (7.45)$$

准化学平衡时，溶液的混合能、混合熵等可自行推证。



7.2 非理想(单层)定域吸附

倘若固体表面具备规整二维点阵结构，而吸附质粒子仅在表面形成单层吸附，则可运用处理固溶体的方法来确定二维点阵吸附的构型分布。

当粒子间相互作用不可忽略时，其点阵排列即偏离随机分布状态。吸附粒子间的相互作用一般仅考虑其侧向的吸引或排斥作用，其大小随粒子间距的增大而迅速减弱。

此处拟采用二维点阵模式来推导气/固体系非理想吸附方程。



7.2.1 吸附方程推导

- 设气体A在固体表面发生单层吸附，并在给定T、P下达到吸附平衡。
- 以 N_S 、 N_A 分别代表固体表面的吸附位总数和吸附的A分子数。
- 在吸附相中当存在A-A、A-V、V-V等三种不同形式的邻近(分子或空位V)对。近似地，只有A-A间存在相互作用，且 $\Phi_{AA} < 0$ 为吸引， $\Phi_{AA} > 0$ 为排斥。
- 以C表示指定中心配位数， N_{AA} 表示固体表面呈现A-A分子对的数目。则有：

$$N_{AA} = CN_A/2 - N_{AV}/2 ; N_{VV} = C(N_S - N_A)/2 - N_{AV}/2$$

- 吸附相的能量函数可表示为： $E(A,s) = E(A) + N_{AA} \Phi_{AA}$



于是有

$$\varphi(\beta, N_S, N_A) = \sum_{\{N_{AA}\}} \Omega(N_{AA}) q_{A(S)}^{N_A} \cdot e^{\beta N_{AA} \Phi_{AA}} = q_{A(S)}^{N_A} \cdot \varphi_M \quad (7.46)$$

其中 $q_{A(S)}$ 为吸附分子 A 的配分函数，并定义

$$\varphi_M = \sum_{\{N_{AA}\}} \Omega(N_{AA}) e^{\beta N_{AA} \Phi_{AA}} \xrightarrow{\text{布拉格-威廉近似}} \frac{N_S!}{N_A! (N_S - N_A)!} e^{\beta \bar{N}_{AA} \Phi_{AA}}$$

故由布拉格—威廉近似有

$$\varphi(\beta, N_S, N_A) = \frac{N_S!}{N_A! (N_S - N_A)!} q_{A(S)}^{N_A} \cdot e^{\beta \bar{N}_{AA} \Phi_{AA}} \quad (7.47)$$

且 $\bar{N}_{AA} = CN_A^2 / 2N_S = CN_A \theta$ (7.48)



则吸附分子A的化学位为

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

$$= -kT \ln q_{A(S)} + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + C\theta\Phi_{AA} \quad (7.49)$$

又知气体A的化学位为

$$\mu'_{A(g)} = -kT \ln \frac{q_{A(g)}^0}{\tilde{N}_0} + kT \ln p_A \quad (7.50)$$

在平衡时有 $\mu'_{A(S)} = \mu'_{A(g)}$ 

$$\ln p_A(\theta) = \ln \left[\frac{q_{0,A(g)}^0 / \tilde{N}_0}{q_{0,A(S)}} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \right] + \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{C\theta\Phi_{AA}}{kT} \quad (7.51)$$

即为布拉格—威廉近似处理的非理想吸附等温方程，与Langmuir方程比较，仅相差了反映分子间相互作用项。

$$q_{A(g)}^0 = q_{0,A(g)}^0 e^{\beta \varepsilon_{0,A(g)}}; \quad q_{A(S)} = q_{0,A(S)} e^{\beta \varepsilon_{0,A(S)}}$$

$$\Delta \varepsilon_0 = \varepsilon_{0,A(g)} - \varepsilon_{0,A(S)}$$



faces

当 $\theta=1/2$, 即得:

$$\ln p\left(\frac{1}{2}\right) = \ln \left[\frac{q_{0,A(g)}^0 / \tilde{N}_0}{q_{0,A(s)}} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \right] + \frac{C\Phi_{AA}}{2kT} \quad (7.52)$$

进而令

$$y(\theta) = \ln \left[\frac{p(\theta)}{p(1/2)} \right]$$

可得Fowler吸附方程

$$y(\theta) = \ln \left[\frac{p(\theta)}{p(1/2)} \right] = \ln \frac{\theta}{1-\theta} + (2\theta-1) \frac{C\Phi_{AA}}{2kT} \quad (7.53)$$

可依此式画出不同 $C\Phi_{AA}/kT$ 取值下的 $y(\theta)$ 对 θ 的变化曲线。其中,
 $C\Phi_{AA}/kT=0$ 时的曲线即为Langmuir等温线。



对 (7.53) 求导可得:

$$\frac{dy(\theta)}{d\theta} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta} + \frac{C\Phi_{AA}}{2kT} \quad (7.54)$$

$$\frac{d^2y(\theta)}{d^2\theta} = -\frac{1}{\theta^2} + \frac{1}{(1-\theta)^2} \quad (7.55)$$

i) 当紧邻吸附分子间相互排斥时, $\Phi_{AA} > 0$, 则 $dy(\theta)/d\theta > 0$, $y(\theta) \sim \theta$ 曲线必然不存在极值点;

ii) 当紧邻吸附分子间相互吸引时, $\Phi_{AA} < 0$, $y(\theta) \sim \theta$ 曲线存在极值点, 极值点时有 $dy(\theta)/d\theta$ 为零, 即有

$$\frac{1}{\theta} + \frac{1}{1-\theta} + \frac{C\Phi_{AA}}{2kT} = 0 \quad \Rightarrow \quad \theta = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 4kT / C\Phi_{AA}}}{2} \quad (7.56)$$

因 $\theta \geq 0$ 实数, 必然要求 $1 + T / (C\Phi_{AA} / 4k) \geq 0$

此时, $y(\theta) \sim \theta$ 曲线在 $\theta = 0.5$ 两侧均有极值点!



7.2.2 氢分子解离吸附

H_2 在许多金属表面均发生解离式吸附,



但是,可能存在两类吸附态氢原子,一类在表面原子上方;一类是位于金属晶格的原子间隙内(亚表面吸附态),后者的吸附能高于前者。在吸附初期,第一类吸附态优先出现。

假设在给定条件下只有第一类吸附态,则平衡时有

$$\mu'_{H_2(g)} = 2\mu'_{H(*)} \quad \text{or} \quad \mu'_{H_2(g)} / 2 = \mu'_{H(*)} \quad (7.57)$$

气相有:

$$\mu'_{H_2} = -kT \ln \frac{q_{0,H_2}^0 e^{\beta\varepsilon_{0,H_2}}}{\tilde{N}_0} + kT \ln p_{H_2} \quad (7.58)$$

吸附相有:

$$\mu'_{H(*)} = -kT \ln(q_{0,H(*)} e^{\beta\varepsilon_{0,H(*)}}) + kT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + C\theta\Phi_{HH} \quad (7.59)$$



可得解离吸附方程为：

$$p_{H_2}^{1/2} = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \left[\frac{(q_{0,H_2}^0 / \tilde{N}_0)^{1/2}}{q_{0,H(*)}} e^{\beta\Delta\varepsilon_0} \right] \cdot e^{-\beta\varepsilon_p(H)} \quad (7.60)$$

其中： $\Delta\varepsilon_0 = \varepsilon_{0,H_2} / 2 - \varepsilon_{0,H(*)}$ $\varepsilon_p(H) = C\theta\Phi_{HH}$

或变换为

$$p_{H_2}^{1/2} \cdot e^{\beta\varepsilon_p(H)} = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \left[\frac{(q_{0,H_2}^0 / \tilde{N}_0)^{1/2}}{q_{0,H(*)}} e^{\beta\Delta\varepsilon_0} \right] \quad (7.61)$$

可见，吸附H原子间的排斥作用不利于吸附，排斥作用越大，则达到相同覆盖度所需的气相压力越大。

Φ_{HH} 可以采用L-J势来估算！



7.2.3 非定域吸附

当吸附质与表面原子的结合较弱，而热运动能足够克服其在表面的迁移势垒时，即发生非定域吸附(流动吸附)。

设非定域吸附粒子为单原子分子A, 其运动自由度包括纵向的振动和两个横向的平动。按离域子体系处理，其正则配分函数为

$$\varphi(\beta, S, N) = \frac{(q_{A(S)}^*)^N}{N!} \varphi_K = \frac{(q_{xy}^* q_z)^N}{N!} \varphi_K \quad (7.62)$$

S 为表面积， q_z 为吸附分子的振动配分函数， q_{xy}^* 为二维平动子单位面积的配分函数，有 $q_{xy}^* = 2\pi mkT / h^2$ (7.63)

φ_K 为二维非理想气体的构型积分项：

$$\varphi_K = \int \dots \int \exp(\beta V_P) dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N \quad (7.64)$$



假设 $V_p=0$ (即二维理想气体), 则有

$$\varphi_K = S^N \Rightarrow \ln \varphi_K = N \ln S \quad (7.65)$$

因此, 理想的流动吸附相的分子化学位为

$$\begin{aligned} \mu' &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\beta, S} = -kT \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial N} \right)_{\beta, S} = -kT \ln \frac{S q_{A(S)}^*}{N} \\ &= -kT \ln \left[\frac{S q_{0, A(S)}^*}{N} e^{\beta \varepsilon_{0, A(S)}} \right] \end{aligned} \quad (7.66)$$

平衡时有

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

单位表面吸
附分子数

(7.67)

则可得非定域理想吸附方程

$$\frac{N}{S} = \frac{q_{0, A(S)}^*}{q_{0, A(g)}^0 / \tilde{N}_0} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \cdot p = \chi(T) p \quad (7.68)$$

$$\chi(T) = \frac{q_{0, A(S)}^*}{q_{0, A(g)}^0 / \tilde{N}_0} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \quad (7.69)$$



对非理想吸附，采用巨正则系综更为便利，根据Meyer集团积分理论，对三维非理想气体体系有

$$\Xi(\beta, V, \alpha) = \exp\left[\sum_{l \geq 1} V q_l \lambda^l\right] \quad (\lambda = e^\alpha)$$

相似地，二维非理想流动吸附相的巨正则系综可表示为

$$\Xi(\beta, S, \alpha) = \exp\left[\sum_{l \geq 1} S q_l \lambda^l\right] \quad (\lambda = e^{\alpha_{A(S)}}) \quad (7.70)$$

在稀薄吸附情况下，近似取 $l=1,2$ 两项，得

$$\begin{aligned} \Xi(\beta, S, \alpha) &= \exp[S q_1 \lambda + S q_2 \lambda^2] \\ &= \exp[S q_{A(S)}^* \lambda b_1 + S (q_{A(S)}^* \lambda)^2 b_2] \end{aligned} \quad (7.71)$$

对非定域吸附，吸附分子间相互作用势能可以看成是两两分子对间相互作用能总和，即有 $b_1=1$ ，和

$$b_2 = \beta_1 / 2 = [2\pi \int_0^\infty f(r) r dr] / 2 = \pi \int_0^\infty (e^{\beta U(r)} - 1) r dr \quad (7.72)$$



进而有

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, S} = S q_{A(S)}^* e^{\alpha_{A(S)}} + 2S (q_{A(S)}^* e^{\alpha_{A(S)}})^2 b_2 \quad (7.73)$$

以 $\bar{N}/S \cong q_{A(S)}^* e^{\alpha_{A(S)}}$ 代入上式右边第二项即得

$$\bar{N} = S q_{A(S)}^* e^{\alpha_{A(S)}} + 2S (\bar{N}/S)^2 b_2$$

$$\Rightarrow e^{\alpha_{A(S)}} = \frac{\bar{N}}{S q_{A(S)}^*} \left(1 - \frac{\bar{N}}{S} \beta_1 \right)$$

$$(7.74)$$

若设气相为理想气体，有 $e^{\alpha_{A(g)}} = \bar{N} / q_{A(g)} = \tilde{N}_0 p / q_{A(g)}^0$

$$(7.75)$$

两相平衡时满足 $e^{\alpha_{A(g)}} = e^{\alpha_{A(S)}}$

$$(7.76)$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{N}}{S} = \frac{q_{A(S)}^*}{q_{A(g)}^0 / \tilde{N}_0} \cdot p / \left(1 - \frac{\bar{N}}{S} \beta_1 \right) = \frac{q_{0,A(S)}^*}{q_{0,A(g)}^0 / \tilde{N}_0} e^{\beta \Delta \varepsilon_0} \cdot p / \left(1 - \frac{\bar{N}}{S} \beta_1 \right)$$

$$(7.77)$$

利用(7.68)和(7.69), 上式变为 $\frac{\bar{N}}{S} \cong \chi(T) / (1 - \chi(T) p \beta_1)$

$$(7.78)$$

若吸附分子侧向相互吸引, $\beta_1 > 0$, 气体倾向于表面凝聚, 吸附量当高于理想吸附。

p358.

习题(1)、(3)、(4)



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