

假想分子与化学平衡

朱如曾 孙祉伟

(中国科学院力学研究所)

提要 为了简化在求算有化学反应的气态物质的宏观热力学性质时所用到的概念和方法,本文引进“假想分子”的概念,导出了其化学势 μ 和绝对活度 $Z = e^{\mu/RT}$ 的表达式。这样即可对化学平衡作出全新的物理解释。证明了化学平衡时,反应物的假想分子与生成物的假想分子可用统一的玻尔兹曼分布来表示,从而把有化学反应与无化学反应的体系统一了起来,并且简化了化学平衡时各能态上粒子数的计算方法。

一、引言

计算物质的宏观热力学性质乃是物理力学的课题。在物质有化学反应时,计算往往比较麻烦,需要利用化学平衡条件,例如对于由方程式

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (1)$$

表示的化学反应,其平衡条件是

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (2)$$

其中 A_i 是第 i 种反应分子或生成分子, μ_i 是第 i 种分子的化学势, ν_i 是正负整数。式(2)的导出方法最常见的是根据等温等压下的平衡条件吉布斯函数 G 最小,即

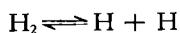
$$dG = \sum \mu_i dN_i = 0$$

把式(1)代入上式即得式(2)。

但是我们可以提出以下几个问题:

1. 平衡条件式(2)的直接物理意义是什么?

2. 一种分子在达到热平衡时其分子数在能级上的分布应服从玻尔兹曼分布,但在化学平衡时,我们就不能直接写出反应物分子与生成物分子的玻氏分布,只能分别对反应物和生成物写出各自的玻氏分布,然后再利用两种分子服从化学平衡条件。例如



平衡时, H_2 分子在能级上的分布服从玻氏分布

$$N_l(\text{H}_2) = A e^{-\frac{\epsilon_l}{kT}}$$

$N_l(\text{H}_2)$ 表示第 l 能态的 H_2 分子体密度, A 为常数, ϵ_l 为第 l 能态的能量。

$$N_m(\text{H}) = B e^{-\frac{\epsilon_m}{kT}}$$

本文于1980年8月5日收到。

$N_m(\text{H})$ 是第 m 能态上的 H 原子的体密度, B 为常数, ϵ_m 是第 m 能态 H 原子的能量. 因为 $A \rightleftharpoons B$, 所以 $N_i(\text{H}_2)$ 和 $N_m(\text{H})$ 服从两个不同的玻氏分布. A 和 B 要由化学平衡条件来定. 可是两个 H 就是一个离解状态的 H_2 . 因此我们完全有理由认为 $(\text{H} + \text{H})$ 就是 H_2 分子的特殊状态, $\text{H} + \text{H}$ 应该与 H_2 满足一个统一的玻氏分布. 更复杂的化学反应也应如此. 我们希望对任何复杂的化学平衡都能给出一个统一的玻氏分布. 这是很有意义的事.

3. 如果上面的事能做到, 即反应平衡时既然只有一个统一的玻氏分布, 那末必定可给出一个统一的化学势. 这也是一个新概念. 引进这一新概念后, 化学平衡条件就很简洁了.

下面我们就来逐步完成上面几点. 首先提出“假想分子”的概念.

二、“假想分子”的概念(简称 S 分子)

1. 我们把化学反应 (1) 改写为



其中 n_i 和 m_i 都是正整数. 根据这个化学反应, 我们想象从反应分子中取 n_1 个 A_1 , n_2 个 A_2 , \dots , 并不改变它们的状态, 就构成一个“假想分子” ($\sum n_i A_i$), 同样可构成假想分子 ($\sum m_i B_i$). 以后简称 S 分子 ($\sum n_i A_i$) 或 $S(\sum n_i A_i)$, $S(\sum m_i B_i)$.

例如对化学反应



2 个 A 和 1 个 B 构成一个 $S(2A + B)$, 单独一个 A_2B 构成一个 $S(A_2B)$.

2. S 分子的分子数计算方法

如果一个容器中有 N_{A_1} 个 A_1 , N_{A_2} 个 A_2 , \dots , N_{A_i} 个 A_i , 则我们把 $S(\sum n_i A_i)$ 的分子数定义为可构成 $S(\sum n_i A_i)$ 的方法数:

$$N_{\sum n_i A_i} = N_{A_1}^{n_1} \cdot N_{A_2}^{n_2} \cdot \dots \cdot N_{A_i}^{n_i} \cdot \dots = \prod_i N_{A_i}^{n_i} \quad (5)$$

上式已考虑到 $N_{A_i} \gg 1$.

三、 μ 和 $Z = e^{\frac{\mu}{kT}}$ 的意义

本节把统计热力学的某些结果重述一下, 以便后文将其推广到“假想分子”.

1. μ 的意义

对于可以考虑单粒子能级的系统(如理想气体, 保守力场中的理想气体, 自洽场近似下的流体等), 容易证明, 粒子在单粒子态上的分布数只依赖于“有效能量” $\bar{\epsilon}_\alpha$:

$$\bar{n}_\alpha = \epsilon_\alpha - \mu \quad (6)$$

其中, ϵ_α 是第 α 态的能量, μ 是化学势. 其证明可见附录 1.

例如, 对简并气体

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{(\epsilon_\alpha - \mu)/kT} \pm 1} = \frac{1}{e^{\bar{\epsilon}_\alpha/kT} \pm 1} \quad (7)$$

式中 + 号为费米子, - 号为玻色子.

关于 μ 的意义,我们应注意以下几点:

(1) μ 的作用是把实际的单粒子能级的能量降低 μ ,而得到“有效能量”

$$\bar{\epsilon}_\alpha = \epsilon_\alpha - \mu \quad (8)$$

于是得

定理 1 对于同种物质构成的两个系统,只要它们的温度是相同的,化学势不管相同与否,有效能相等的态上粒子数必相等.

(2) ϵ_α 中应包括外力场的位能在内.

例 在重力场中,当粒子数不太稀薄以致平动态可以按经典力学处理时,简并气体的粒子数分布为

$$\bar{n}_\alpha(h) = \frac{1}{e^{(\epsilon_\alpha + mgh - \mu)/kT} \pm 1} \quad \left(\epsilon_\alpha = \frac{m}{2} v^2 \right) \quad (9)$$

所以

$$\bar{\epsilon}_\alpha = \epsilon_\alpha + mgh - \mu \quad (10)$$

由此还可求得简并气体按高度的密度变化,并可得到 $T = 0$ 时费米子所能达到的最大高度

$$h = \frac{\mu}{mg} \quad (11)$$

(3) 如果粒子间存在相互作用,则精确意义下的单粒子能级失去意义,不过我们可以把粒子看作位于一个由其它粒子共同形成的场中,这就是自洽场近似,这时上述的 $\bar{\epsilon}_\alpha$ 概念也近似适用,定理 1 也近似适用.

例 若将一个盛水的容器在重力场中从 A 点慢慢升高 Δh 到达 B 点,试用定理 1 来求化学势提高多少?

解 在自洽场近似下,液体中存在单粒子能级 $\epsilon_{\text{内}\alpha}$, 总能量 $\epsilon_\alpha = \epsilon_{\text{内}\alpha} + mgh$, 所以

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{A\alpha} &= \epsilon_{\text{内}\alpha} + mgh_A \\ \epsilon_{B\alpha} &= \epsilon_{\text{内}\alpha} + mgh_B \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

A 和 B 是不平衡的,但内部状态完全一样,因此 α 能级上粒子数相等

$$\bar{n}_{A\alpha} = \bar{n}_{B\alpha}$$

按定理 1,有效能相等的态上粒子数才相等,所以 $\bar{\epsilon}_{A\alpha} = \bar{\epsilon}_{B\alpha}$

即

$$\epsilon_{A\alpha} - \mu_A = \epsilon_{B\alpha} - \mu_B \quad (13)$$

把式 (12) 代入式 (13) 得

$$\mu_A - \mu_B = mg(h_A - h_B) = mg\Delta h \quad (14)$$

2. 绝对活度 $Z = e^{\mu/kT}$ 的意义

对于经典统计可以适用的系统,由近独立的粒子所构成的系统有

$$Z = \frac{N}{f(T)} \quad (15)$$

其中, $f(T)$ 是单个分子的正则配分函数

$$f(T) = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (16)$$

而粒子数在态上的分布是

$$\bar{n}_i = Z e^{-\epsilon_i/kT} \quad (17)$$

根据(15)、(16)和(17)可引进每个态所折合的“有效态”的概念: 虽都是一个态,但不同的能量使它处于不同的“地位”, 能量为 ϵ_i 的一个态只相当于 $e^{-\epsilon_i/kT}$ 个有效态. $f(T)$ 就是全部有效态数目之和. Z 就是每个有效态上的平均粒子数. 同时式(17)表示

定理 2 当系统平衡时, 每个有效态上的粒子数相等.

关于 Z 的以上解释要注意以下几点:

- (1) 对经典统计中由近独立粒子构成的系统上述解释适用.
- (2) 当存在外力场时也适用, 只要把外力场的位能考虑进去.
- (3) 每个实际态所相当的“有效态”数与 μ 无关, 只与实际能量及温度有关.
- (4) 当粒子之间有相关性时, 上述解释就有偏差. 这包括两种情况:

1) 相关性是由量子效应所引起, 即泡利排斥和玻色吸引引起. 对简并气体上述解释不适用, 这从简并气体的公式

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{(\epsilon_\alpha - \mu)/kT} \pm 1} = \frac{1}{\frac{1}{Z} e^{\epsilon_\alpha/kT} \pm 1}$$

中可以直接看出. 如当取 $\epsilon_\alpha = 0$ 时, 每个态就是一个有效态, 但 $\bar{n}_0 = \frac{Z}{1 \pm Z}$, 即

$$Z = \frac{n_0}{1 \mp n_0} \approx n_0$$

所以一个有效态上的粒子数不是 Z .

2) 相关性是由粒子间的作用力引起的, 如稠密气体、液体. 此时, 只在自洽场近似下才有单粒子态, 也才有 $f(T)$, 但此时 $f(T)$ 与 N 有关, 故写为 $f(T, N)$, 但

$$Z \approx \frac{\bar{N}}{f(T, \bar{N})}$$

在附录中我们证明

$$Z = \frac{\bar{N}}{f(T, \bar{N})} \cdot e^{-\bar{N} \frac{\partial}{\partial \bar{N}} \ln f(T, \bar{N})} \quad (18)$$

其中, $f(T, N)$ 的定义是

$$f(T, N) = \sqrt[N]{Q(N, T)} \quad (19)$$

而 $Q(T, N)$ 是当系统中存在 N 个粒子时的正则配分函数.

从式(18)可以看到, $\bar{N} \frac{\partial}{\partial \bar{N}} \ln f(T, \bar{N})$ 是粒子之间相关性效应的度量. 如果 $\bar{N} \frac{\partial}{\partial \bar{N}} \ln f(T, \bar{N})$ 为零, 则式(18)便回到式(15)的形式.

四、对化学反应的新看法及平衡条件的新解释

我们在经典统计适用的条件下讨论理想气体的化学反应



这里, 我们提出如下看法和定理:

1. 根据第二节中引进的“假想分子”的概念, 化学反应 (20) 就是同一假想分子的两组不同状态之间的转换

$$S(\sum n_i A_i) \rightleftharpoons S(\sum m_i B_i) \quad (21)$$

2. 可以证明定理 2 也适用于“假想分子”, 即平衡时每个有效态上的“假想分子”的数目相等.

证明 我们先求一个 $S(\sum n_i A_i)$ 的配分函数, 即有效态的总数 $f_{S(\sum n_i A_i)}(T)$, 而

$$f_{S(\sum n_i A_i)}(T) = \prod_i \left[\sum_j e^{-\epsilon_{A_{ij}}/kT} \right]^{n_i} = \prod_i [f_{A_i}(T)]^{n_i} \quad (22)$$

式中 $\epsilon_{A_{ij}}$ 表示 A_i 原子的第 j 个能态的能量.

另一方面, 按式 (5), N_1 个 A_1 , N_2 个 A_2, \dots 中可组合成 $\prod_i N_i^{n_i}$ 个 $S(\sum n_i A_i)$, 所以每个有效态上有 $S(\sum n_i A_i)$ 的个数为

$$Z_{\sum n_i A_i} = \frac{\prod_i N_i^{n_i}}{\prod_i f_{A_i}^{n_i}(T)} = \prod_i \left(\frac{N_i}{f_{A_i}(T)} \right)^{n_i} = \prod_i Z_{A_i}^{n_i} \quad (23)$$

同样, 对 $S(\sum m_i B_i)$ 也有

$$Z_{\sum m_i B_i} = \prod_i Z_{B_i}^{m_i} \quad (24)$$

我们已知化学平衡的条件是

$$\prod_i Z_{A_i}^{n_i} = \prod_i Z_{B_i}^{m_i} \quad (25)$$

将式 (23) 和 (24) 代入上式得

$$Z_{\sum n_i A_i} = Z_{\sum m_i B_i} \quad (26)$$

此式表示, 化学平衡时, 反应物每个有效态上 S 分子的数目与生成物每个有效态上的 S 分子的数目相等. 我们将 $Z_{\sum n_i A_i}$ 定义为 $S(\sum n_i A_i)$ 的绝对活度, 这就是说定理 2 也适合于 S 分子, 或者说平衡时反应物 S 分子的绝对活度等于生成物 S 分子的绝对活度. 证毕.

由该定理可知, 化学反应确实可以看作同一假想分子的两组状态之间的转换. 使用 S 分子的概念后, 化学平衡条件 (25) 的物理意义就非常明显. 可见“假想分子”确实是一个有用的概念.

如果我们定义 $S(\sum n_i A_i)$ 的化学势 $\mu_{\sum n_i A_i}$ 为

$$\mu_{\sum n_i A_i} = kT \ln Z_{\sum n_i A_i} \quad (27)$$

将式 (23) 代入上式得

$$\mu_{\sum n_i A_i} = \sum n_i \mu_{A_i} \quad (28)$$

可见, $S(\sum n_i A_i)$ 的化学势为反应物分子的化学势按反应分子数的线性组合. 将式 (27) 代入式 (26) 得平衡条件为

$$\mu_{\sum n_i A_i} = \mu_{\sum m_i B_i} \quad (29)$$

因此有

定理 3 化学平衡时反应物 S 分子与生成物 S 分子的化学势相等。

从上面的分析可见, 我们自然地引进了反应物 S 分子和生成物 S 分子的统一的化学势及绝对活度, 因而使化学平衡的概念十分简洁。

类似的分析可以证明:

定理 4 S 分子在能级上的分布服从统一的玻氏分布。

证明 以 $2A + B \rightleftharpoons A_2B$ 为例, 因为 A 、 B 和 A_2B 在能态 l, m, n 上的分布为:

$$N_l(A) = \exp[-(\epsilon_l - \mu_A)/kT]$$

$$N_m(B) = \exp[-(\epsilon_m - \mu_B)/kT]$$

$$N_n(A_2B) = \exp[-(\epsilon_n - \mu_{A_2B})/kT]$$

故

$$N_l(A)N_{l'}(A)N_m(B) = \exp[-(\epsilon_l + \epsilon_{l'} + \epsilon_m - 2\mu_A - \mu_B)/kT] \quad (30)$$

根据第一节中给出的 S 分子数的计算方法

$$N_{ll'm}(2A + B) = N_l(A)N_{l'}(A)N_m(B)$$

恰是在 (l, l', m) 能态上的 $S(2A + B)$ 分子数目, 而 $\epsilon_{ll'm} = \epsilon_l + \epsilon_{l'} + \epsilon_m$ 恰是 $S(2A + B)$ 分子 (l, l', m) 能态的能量, 并且由式 (28)

$$\mu_{2A+B} = 2\mu_A + \mu_B$$

故式 (30) 成为

$$N_{ll'm}(2A + B) = e^{-(\epsilon_{ll'm} - \mu_{2A+B})/kT} \quad (31)$$

同样

$$N_n(A_2B) = e^{-(\epsilon_n - \mu_{A_2B})/kT} \quad (32)$$

因为平衡时, $\mu_{2A+B} = \mu_{A_2B}$, 所以式 (32) 和式 (31) 是同一个玻尔兹曼分布。证毕。

有了定理 4, 我们在概念上就变得非常简化了。本来有化学反应的系统和无化学反应的系统是完全不同的。现在我们把它联系起来。即只要用“假想分子”的观点来看待反应物和生成物, 则有无化学反应并无区别, 都可以用玻氏分布来表示。同时, 我们计算化学平衡时各能级粒子数的分布时, 也可以不必先计算平衡常数。

例如



如果已知 H_2 基态粒子数密度为 $10^6/\text{cm}^3$, 则立即可用玻氏分布表示 $S(H)$ 和 $S(2H)$ 的分子数为

$$N_{ll'}(2H) = 10^6 e^{-\frac{\epsilon_{ll'}}{kT}}$$

$$N_m(H_2) = 10^6 e^{-\epsilon_m/kT}$$

取 $l = l'$ 得

$$\epsilon_{ll'} = 2\epsilon_l$$

$$N_{ll}(2H) = 10^6 e^{-\frac{2\epsilon_l}{kT}}$$

可是按 S 分子计算方法可知

$$N_l(H) = \sqrt{N_{ll}(2H)} = 10^3 e^{-\frac{\epsilon_l}{kT}}$$

很明显,定理 1 也适用于 S 分子,即有效能相等的态上 S 分子数也相等。

五、总 结

1. 对化学反应 $\sum n_i A_i \rightleftharpoons \sum m_i B_i$ 可将其认为是同一假想分子的两种状态的转换。
2. 无论对通常分子还是假想分子来说,定理 1、定理 2、定理 3 和定理 4 都成立。
3. 导出了假想分子的化学势和绝对活度为

$$\begin{aligned}\mu_{\sum n_i A_i} &= \sum n_i \mu_{A_i} \\ Z_{\sum n_i A_i} &= \prod_i Z_{A_i}^{n_i}\end{aligned}$$

4. 应用了假想分子的概念,我们可得到式 (26) 和式 (29)

$$\begin{aligned}Z_{\sum n_i A_i} &= Z_{\sum m_i B_i} \\ \mu_{\sum n_i A_i} &= \mu_{\sum m_i B_i}\end{aligned}$$

与无化学反应的平衡条件的形式一致。

5. 式 (26) 说明,平衡时每个有效态上的假想分子数相等。这一点给化学平衡条件

$$\prod_i Z_{A_i}^{n_i} = \prod_i Z_{B_i}^{m_i}$$

以非常明确而直观的物理图象解释。

6. 反应物和产物的假想分子在能级上的分布满足统一的玻尔兹曼分布。这一点是以往的理论不容易直接看出来的。同时我们简化了某些计算。

以上各点对有化学反应的和无化学反应的平衡都统一适用(例如服从统一的玻氏分布,本来就是无反应系统的平衡性质),所以它把两者统一起来了。

附 录

- 一、证明对存在单粒子能级的系统,平衡时粒子数在单粒子能级上的分布只依赖于有效能。

证明 在量子统计中,系统的巨配分函数为

$$Q = \sum_{N, j} e^{-\frac{E_j(N) - \mu N}{kT}}$$

因为

$$E_j(N) = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \epsilon_{\alpha}, \quad N = \sum_{\alpha} n_{\alpha}$$

所以

$$Q = \sum_{N, j} e^{-\frac{1}{kT} [\sum_{\alpha} (e_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}]} = \prod_{\alpha} Q_{\alpha}$$

其中

$$Q_{\alpha} = \sum_{n_{\alpha}} e^{-\frac{1}{kT} (e_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}} = \sum_{n_{\alpha}} e^{-\frac{\bar{\epsilon}_{\alpha}}{kT} n_{\alpha}} \quad (33)$$

Q_{α} 的这一形式使我们可以把 α 态单独地看作一个独立的系统。 Q_{α} 是 α 态的巨配分函数。从式 (33) 也可见只有 $\bar{\epsilon}_{\alpha}$ 才独立起作用。

$$\bar{n}_\alpha = \sum_{n_\alpha} n_\alpha e^{-\frac{\bar{\epsilon}_\alpha n_\alpha}{kT}} / Q_\alpha \quad (34)$$

这个表示式显出 \bar{n}_α 只与有效能 $\bar{\epsilon}_\alpha$ 有关而与 ϵ_α 无关。

二、证明公式 (18)

$$Z = \frac{\bar{N}}{f(T, \bar{N})} e^{-\bar{N} \frac{\partial}{\partial \bar{N}} \ln f(T, \bar{N})} \quad (18)$$

证明 对 \bar{N} 个粒子的正则系综, 自由能

$$F = -kT \ln \frac{Q(\bar{N}, T)}{\bar{N}!} = -kT \ln Q(\bar{N}, T) + kT \bar{N} (\ln \bar{N} - 1)$$

把式 (19) 代入上式得

$$F = -kT \bar{N} \ln f(T, \bar{N}) + kT \bar{N} (\ln \bar{N} - 1)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial}{\partial \bar{N}} F \right)_{V, T} = -kT \ln f(T, \bar{N})$$

$$-kT \bar{N} \frac{\partial}{\partial \bar{N}} \ln f(T, \bar{N}) + kT \ln \bar{N}$$

所以

$$Z = e^{\mu/kT} = \frac{\bar{N}}{f(T, \bar{N})} e^{-\bar{N} \frac{\partial}{\partial \bar{N}} \ln f(T, \bar{N})}$$

IMAGINARY MOLECULE AND CHEMICAL EQUILIBRIUM

Zhu Ruzeng Shun Zhiwei

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

Abstract

In order to simplify the concepts and methods used in the calculations of macroscopic thermodynamic properties of a gas in chemical equilibrium, the concept of "imaginary molecule" is introduced and the expressions of its chemical potential μ and absolute activity $Z=e^{\mu/kT}$ are deduced in this paper. In this way a new physical explanation is given to chemical equilibrium. It is proved that in chemical equilibrium the imaginary molecule of reactants and that of resultants can be expressed by the same Boltzmann distribution. Therefore, systems with and without chemical reactions are unified, and the methods of calculation of population in various energy levels are simplified.