

## 态-态热力学函数及其应用

## I. 双分子交换反应

蔡政亭\* 邓从豪

(山东大学理论化学研究室, 济南, 250100)

本文把 Levine 的态-态热力学函数由振动-振动态推广到振转-振转态, 对  $A + BC(v, j) \rightarrow AB(v', j') + C$  双分子交换反应给出了 Gibbs 自由能  $\Delta G^0(v, j \rightarrow v', j', T)$  和化学平衡常数  $K(v, j \rightarrow v', j', T)$  在谐振子-截锥转子模型下的详细计算公式, 对  $H + O_2(v, j) \rightarrow HO(v', j') + O$  作了数值计算, 结果与由实验归纳出的定性规律相符合. 利用本文给出的公式不仅可以对化学反应过程描述得更加细致和深刻, 而且可以方便地讨论分子的振动-转动耦合对化学反应性的影响.

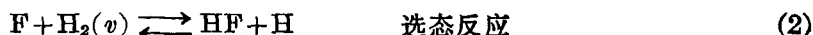
**关键词:** 态-态反应, 热力学函数, 平衡常数, 振动-转动耦合效应.

在控制和促进化学反应方面, 激光技术具有广泛而重要的应用前景, 例如, 制备反应物分子到达指定的内量子态, 制备所希望的分子碎片或自由基, 鉴别产物品种及检测产物分子的量子态分布等, 而最终目的是利用激光技术实现键选择化学或分子建造术<sup>[1]</sup>, 其中, 所涉及到的过程均属于态-态化学. 问题是: 当鉴定了化学变化过程中反应物和产物分子所具备的内量子态分布, 但尚不知道反应体系势能面的详情时, 如何由热力学函数对化学反应的动力学行为作出理论分析? 这就需把通常的热力学函数推广到态-态反应. Levine 等<sup>[2]</sup> 曾从信息论(IT, Information Theory)和细致平衡原理(DBP, Detailed Balancing Principle)给出了态-态热力学函数公式, 并对某些态-态反应的热力学函数和平衡常数作了数值计算. 但在他们的研究中, 只涉及到分子振动态而对转动态作了 Sudden 近似, 例如, 对于态-态 Gibbs 自由能只给出了  $\Delta G^0(v \rightarrow v', T)$ . 现代分子反应动力学实验已经能够精确地检测分子的内转动量子态分布, 因此有必要把 Levine 的理论方法推广到转动态. 我们利用推广后的态-态热力学函数不仅可以把化学反应过程描述得更加精细和深刻, 而且也便于考察分子的振动-转动耦合对化学反应性的影响. 本文中, 我们把 Levine 的态-态热力学函数由  $A + BC(v) \rightarrow AB(v') + C$  推广到  $A + BC(v, j) \rightarrow AB(v', j') + C$ , 给出了谐振子-截锥转子模型下的 Gibbs 自由能  $\Delta G^0(v, j \rightarrow v', j', T)$  和化学平衡常数  $K(v, j \rightarrow v', j', T)$  计算公式, 并以  $H + O_2(v, j) \rightarrow HO(v', j') + O$  为例讨论了态-态热力学函数的应用及振动-转动耦合效应. 对单分子解离反应的应用将另文报道.

 $A + BC(v, j) + AB(v', j') + C$  态-态热力学函数

Levine 曾以  $F + H_2(v) \rightarrow HF(v') + H$  为例, 利用 IT 和 DBP 得到了振动-振动态热力学函数<sup>[3]</sup>, 大意如下:

若用





表示微观上三种不同层次的反应, 在给定温度  $T$  下的化学平衡常数, 前向(自左而右)和反向的反应速率常数依次为:

对态-态反应(1)有  $K(v \rightarrow v', T)$ ,  $k_f(v \rightarrow v', T)$  和  $k_b(v \rightarrow v', T)$ ; 对选态反应(2)有  $K(v \rightarrow, T)$ ,  $k_f(v \rightarrow, T)$  和  $k_b(v \rightarrow, T)$ ; 对热平衡反应(3)有  $K(T)$ ,  $k_f(T)$  和  $k_b(T)$ . 其中,  $v$  和  $v'$  分别为反应物分子和产物分子的振动量子数. 根据 DBP 消去速率常数后, 得到态-态反应(1)的 Gibbs 自由能变化为

$$\Delta G^0(v \rightarrow v', T) = -RT \ln K(v \rightarrow v', T) \quad (4)$$

对热平衡反应(3), 由熟知的化学热力学有

$$\Delta G^0(T) = -RT \ln K(T) \quad (5)$$

由 DBP 可得到  $K(v \rightarrow v', T)$  与  $K(T)$  之间的关系为

$$K(v \rightarrow v', T) \cdot P(v|T) = K(T) \cdot P(v'|T) \quad (6)$$

将(5), (6)式代入(4)式得到

$$\Delta G^0(v \rightarrow v', T) = \Delta G^0(T) + RT \ln [P(v|T)/P(v'|T)] \quad (7)$$

其中,  $R$  为普适气体常数,  $P(v|T)$  和  $P(v'|T)$  分别为反应物(处在  $v$  态)和产物(处在  $v'$  态)的 Boltzmann 几率分布函数, 由平衡统计力学有

$$P(v|T) = \exp(-E_v/RT)/Q_v(T) \quad (8)$$

$$P(v'|T) = \exp(-E_{v'}/RT)/Q_{v'}(T) \quad (9)$$

$E_v$  和  $E_{v'}$  分别为反应物和产物分子的振动能级,  $Q_v$  和  $Q_{v'}$  为相应分子的振动配分函数. 将(8), (9)式代入(7)式, 得到

$$\Delta G^0(v \rightarrow v', T) = \Delta G^0(T) + (E_{v'} - E_v) + RT \ln [Q_{v'}(T)/Q_v(T)] \quad (10)$$

这便是态-态反应(1)的 Gibbs 自由能的一般公式. 其它的态-态热力学函数由热力学关系式易得, 例如, 由

$$\Delta G^0(v \rightarrow v', T) = \Delta E^0(v \rightarrow v', T) - T \Delta S^0(v \rightarrow v', T) \quad (11)$$

可以得到态-态反应(1)的熵

$$\Delta S^0(v \rightarrow v', T) = \Delta S^0(T) - R \frac{\partial}{\partial T} \{T \ln [Q_{v'}(T)/Q_v(T)]\} \quad (12)$$

及内能

$$\begin{aligned} \Delta E^0(v \rightarrow v', T) = & \Delta E^0(T) + (E_{v'} - E_v) + RT \ln [Q_{v'}(T)/Q_v(T)] \\ & - RT \frac{\partial}{\partial T} \{T \ln [Q_{v'}(T)/Q_v(T)]\} \end{aligned} \quad (13)$$

若只分辨反应物分子的内振动态, 对产物分子的内振动态取热平均, 则可以得到选态反应(2)的 Gibbs 自由能为

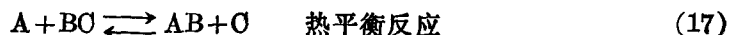
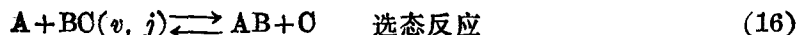
$$\Delta G^0(v \rightarrow, T) = \Delta G^0(T) - RT \ln Q_v(T) - E_v \quad (14)$$

类似地, 可以得到其它选态热力学函数.

由热力学函数表容易计算  $\Delta G^0(T)$ 、 $\Delta S^0(T)$  和  $\Delta E^0(T)$ , 例如可以采用唐有祺的专著<sup>[3]</sup>介绍的方法. 因此, 只要知道反应物分子和产物分子的振动能级结构, 由(10)~(14)式容易计算态-态热力学函数和选态热力学函数.

如果反应物分子和产物分子的内振动态和转动态皆是可分辨的(以  $v, j; v', j'$  标记), 则对一般的双分子反应  $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$  体系, (1)~(3)式化作





于是, 对(15)~(17)式可将(10)和(14)式所示的态-态和选态反应的 Gibbs 自由能推广到振动-转动态:

$$\Delta G^0(v, j \rightarrow v', j', T) = \Delta G^0(T) + (E_{v'j'} - E_{vj}) + RT \ln [Q'_{vr}(T)/Q_{vr}(T)] \quad (18)$$

$$\Delta G^0(v, j \rightarrow, T) = \Delta G^0(T) + RT \ln Q_{vr}(T) - E_{vj} \quad (19)$$

其中,  $v, j, E_{vj}, Q_{vr}(T)$  分别表示反应物分子 BC 的振动、转动量子数, 振动-转动能级和振动-转动配分函数, 打撇者为产物分子 AB 的相应量。类似地不难把其它态-态和选态热力学函数推广到振动-转动态。

尽管这种推广是直接了当的, 但是推广后的(18)和(19)式比(10)和(14)式有如下优越性:

(i) 可以对化学反应微观过程描述得更加细致和深刻; (ii) 可以讨论分子振动-转动态之间的耦合对化学反应性的影响。

根据化学平衡常数与 Gibbs 自由能之间的关系式(5), 利用 DBP 便可以得到态-态反应(15)和选态反应(16)的平衡常数:

$$K(v, j \rightarrow v', j', T) = \exp[-\Delta G^0(v, j \rightarrow v', j', T)/RT] \quad (20)$$

$$K(v, j \rightarrow, T) = \exp[-\Delta G^0(v, j \rightarrow, T)/RT] \quad (21)$$

因此, 只要对分子的振动-转动能级结构有足够的认识, 再借助平衡热力学函数表, 计算振动-转动态皆可分辨的态-态热力学函数、选态热力学函数及相应的化学平衡常数, 原则上不存在困难。

如果反应物分子 BC 的振动-转动态互不耦合, 则  $E_{vj} = E_v + E_j$ ,  $Q_{vr}(T) = Q_v(T) \cdot Q_r(T)$  (对产物分子 AB 亦然), 于是态-态反应和选态反应的热力学函数和化学平衡常数的计算将变得非常简单。但是, 正如 Eyring 等<sup>[5]</sup>所指出, 分子振动、转动态的分离假设, 尤其是使用谐振子-刚性转子模型时, 计算得到的平衡常数高温极限与实验不符, 原因在于不适当地包含了非允许态效应。校正非允许态效应并计入振动-转动态耦合的一种常用方法, 是采用谐振子-截锥转子模型(HOTTR, Harmonic Oscillator-Truncated Taper Rotor)。这时, 反应物分子 BC 的振动-转动配分函数为

$$Q_{vr}(T) = Q_v(T) \{Q_r(T) - Q_r(0) \exp[-(D_0 + \hbar\omega_e)/kT]\} \quad (22)$$

其中,

$$Q_v(T) = [1 - \exp(-\hbar\omega_e/kT)]^{-1} \quad (23)$$

$$Q_r(T) = \left\{ \sum_{j=0}^{j_m} (2j+1) \exp[-B_e j(j+1)/kT] \right\} / \sigma \quad (24)$$

$$Q_r(0) = (j_m+1)^2 / \sigma \quad (25)$$

而振动-转动能级为

$$E_{vj} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + j(j+1) \left[ B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \right] - 4B_e^2 j^2(j+1)^2 / \omega_e^2 \quad (26)$$

且

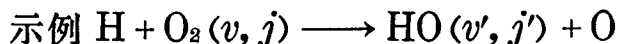
$$\alpha_e = 2X_e B_e [3(B_e / \omega_e X_e)^{1/2} - 3(B_e / \omega_e X_e)] \quad (27)$$

上述各式中,  $\omega_e, \omega_e X_e$  为振动光谱参数,  $B_e$  为转动常数,  $\sigma$  为分子对称数,  $j_m$  是由振动量子数  $v$  和解离能  $D_0$  所决定的最大转动量子数, 即

$$D_0 = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + j_m(j_m+1) \left[ B_e + \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \right] - 4B_e^2 j_m^2(j_m+1)^2 / \omega_e^2 \quad (28)$$

(22)~(28)式明显地表示出分子振动-转动态之间的耦合并消除了非允许态效应(这里  $j_m$  并

非无穷大,求  $Q_r(T)$  时用加和代替了积分)。(22)~(28)式也适合于产物分子 AB。因此, (18)~(28)式提供了在谐振子-截锥转子模型下、分子振动态和转动态皆可分辨时,态-态和选态热力学函数和化学平衡常数的详细计算公式。



$\text{H} + \text{O}_2(v, j) \longrightarrow \text{HO}(v', j') + \text{O}$  是燃烧和大气化学链传播过程中的重要基元步骤,本文以此为例说明选态热力学函数的计算及其在双分子交换反应中的应用。假定体系处在电子基态,计算所用到的数据引自文献[6]。

在不同的  $v$  和  $j$  之下计算了 200~5000 K 温度范围内的  $\ln K(v, j \rightarrow, T)$ , 为显示非允许态效应和振动-转动耦合效应, 还计算了未计非允许态效应及谐振子-刚性转子分离近似下的  $\ln K(v, j \rightarrow, T)$ , 结果绘于图 1, 2。

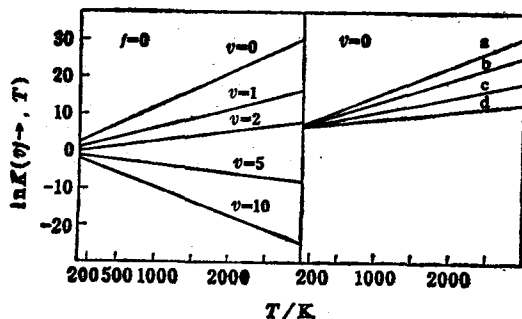


图 1  $\ln K(v, j \rightarrow, T)$  随温度的变化

a— $j=10$ ; b— $j=100$ ; c— $j=150$ ;  
d— $j=j_m=210$

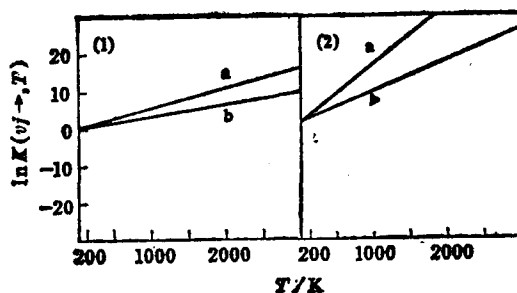


图 2 振动-转动耦合效应(1)与非允许态效应(2)

(1) a— $j=0, v=1$ ; b— $j=100, v=1$   
(2) a— $\ln K(T)$ , HORR; b— $\ln K(T)$ , HOTR

由图 1, 2 可以看到(i)非允许态效应和振动-转动耦合效应对  $\text{H} + \text{O}_2(v, j) \rightleftharpoons \text{HO}(v', j') + \text{O}$  反应平衡常数有显著影响, 尤其是在高温区; (ii)当  $\text{O}_2$  处在不同的振动态时, 各种温度下的平衡常数均有显著差别, 而转动量子数的影响则要小一些, 但转动态的影响不容忽视, 分辨转动量子数对反应性的影响越来越受重视<sup>[9]</sup>; (iii)反应物的高振动激发甚至改变化学平衡的移动方向, 例如(图 1a),  $v$  达到 3 时, 随温度的升高  $K(v, j \rightarrow, T)$  变小, 而转动激发不会导致这种效应; (iv)图 2b 表明了非允许态效应使得高温下的  $K(T)$  尽管很大但不趋向于无穷大, 这与由实验现象归纳出的规律相一致<sup>[6,7]</sup>。

综上所述, 态-态热力学函数  $\Delta G^0(v, j \rightarrow v', j', T)$  比  $\Delta G^0(T)$  或  $\Delta G^0(v \rightarrow v', T)$  对体系动态微观过程的描述更细致、更深刻。

### 参 考 文 献

- [1] 李远哲, 化学通报, 1987, 1, 1.
- [2] Levine, R. D.; Kafri, O., *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 27, 175.
- [3] Levine, R. D., *Chem. Phys. Lett.*, 1976, 39, 205.
- [4] 唐有祺, “统计力学及其在物理化学中的应用”, 科学出版社, 北京, 1964, 第 198 页.
- [5] Eyring, H.; Lin, S. H.; Lin, S. M., “*Basic Chemical Kinetics*”, John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 252.
- [6] Miller, J. A., *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 5120.
- [7] Davidsson, J.; Nyman, G., *J. Chem. Phys.*, 1990, 92, 2407.

## State-to-State Thermodynamic Functions and Their Applications.

### I. Atom-Diatom Exchange Reactions

Cai, Zheng-Ting\* Deng, Cong-Hao

(Laboratory of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100)

#### Abstract

In this paper, the state-to-state thermodynamic functions developed by Levine were extended to vibrotor-vidrotor states. Gibbs free energy function  $\Delta G^0(v, j \rightarrow v', j', T)$  and chemical equilibrium constant  $K(v, j \rightarrow v', j', T)$  and their detailed computational formulae for atom-diatom exchange reaction  $A + BC(v, j) \rightarrow AB(v', j') + C$  have been given. Numerical calculations for the reaction  $H + O_2(v, j) \rightarrow HO(v', j') + O$  using our formulae have been carried out. By means of  $\Delta G^0(v, j \rightarrow v', j', T)$  and  $K(v, j \rightarrow v', j', T)$ , the microscopic processes of chemical reaction may be described in detail and deeply as well as the effects of the coupling between the vibrational and rotational states of the reactant molecules on chemical reactivity can be discussed more conveniently than by the  $\Delta G^0(v \rightarrow v', T)$  and  $K(v \rightarrow v', T)$ .