

H₂可以作为o-H₂和p-H₂的混合物处理吗? ——兼释H₂的残余熵

陈国强 赵银

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文阐述了H₂不能作为正氢和仲氢的混合物处理的理由,提出了从光谱熵的定义出发解释H₂的残余熵的方法。

关键词 氢分子, 统计力学, 统计热力学

分类号 O613.2

在说明H₂的残余熵时,不少作者^[1,2]都把H₂当作正氢和仲氢的混合物处理。尽管由之计算得到的H₂的残余熵为 $\bar{S}(\text{H}_2) = \frac{3}{4}\bar{S}(\text{o-H}_2) = 6.85\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$,与观察值 $6.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 十分接近,但是这种处理无论在概念和实用上都存在不可克服的困难。

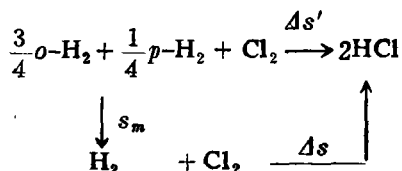
首先,正氢和仲氢并不是两个不同物种的分子,而只是处于不同核自旋运动状态的同一物种的分子,因此H₂不是混合物,根本不能作为混合物处理。

其次,把一摩尔的H₂作为3:1的正氢和仲氢的混合物处理,就存在一个相应的混合熵为 $S_m = -R\left(\frac{3}{4}\ln\frac{3}{4} + \frac{1}{4}\ln\frac{1}{4}\right)$ 。诚然,如文[1][2]所述,由于此混合熵在整个温度范围内不会改变,并不影响观察到的量热熵,因此混合物的摩尔光谱熵,没有包括该混合熵,仅是3/4摩尔正氢的光谱熵和1/4摩尔仲氢的光谱熵之和,即

$$\bar{S}_{p.p.c.}(\text{H}_2) = \frac{3}{4}\bar{S}_{p.p.c.}(\text{o-H}_2) + \frac{1}{4}\bar{S}_{p.p.c.}(\text{p-H}_2)$$

但是在化学反应中,该混合熵就势必有所表现,而导致错误的结果。

试研究3/4摩尔正氢及1/4摩尔仲氢与1摩尔氯气作用生成2摩尔氯化氢的反应。此过程显然可以分为两步进行:第一步,3/4摩尔正氢和1/4摩尔仲氢混合形成1摩尔通常的氢气;第二步,此1摩尔氢气与1摩尔氯气化合生成2摩尔氯化氢,即



若反应在 $\sim 0\text{K}$ 进行,按所设计的过程即得:

$$\Delta s_0 = \Delta s'_0 - s_m = 2\tilde{S}(\text{HCl}) - \left[\frac{3}{4}\tilde{S}(o\text{-H}_2) + \frac{1}{4}\tilde{S}(p\text{-H}_2) + \tilde{S}(\text{Cl}_2) \right] - s_m$$

而 $\tilde{S}(\text{HCl})=0$, $\tilde{S}(p\text{-H}_2)=0$, $\tilde{S}(\text{Cl}_2)=0$, 故有

$$\Delta s_0 = -\frac{3}{4}\tilde{S}(o\text{-H}_2) - s_m = -\tilde{S}(\text{H}_2) - s_m$$

但正确的结果是

$$\Delta S_0 = 2\tilde{S}(\text{HCl}) - [\tilde{S}(\text{H}_2) + \tilde{S}(\text{Cl}_2)] = -\tilde{S}(\text{H}_2)$$

若反应在 298K 及 $P_0=101325\text{Pa}$ 下进行, 则有

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 = \Delta S_{298}^{\prime 0} - S_m = 2\tilde{S}_{298}^0(\text{HCl}) - \left[\frac{3}{4}\tilde{S}_{298}^0(o\text{-H}_2) + \frac{1}{4}\tilde{S}_{298}^0(p\text{-H}_2) \right. \\ \left. + \tilde{S}_{298}^0(\text{Cl}_2) \right] - S_m \end{aligned}$$

显然还有

$$\Delta S_{298}^0 = 2\tilde{S}_{298}^0(\text{HCl}) - [\tilde{S}_{298}^0(\text{H}_2) + \tilde{S}_{298}^0(\text{Cl}_2)]$$

比较以上两式得到:

$$\tilde{S}_{298}^0(\text{H}_2) = \frac{3}{4}\tilde{S}_{298}^0(o\text{-H}_2) + \frac{1}{4}\tilde{S}_{298}^0(p\text{-H}_2) + S_m$$

在 298K 及 P_0 下, 氢气可以视为理想气体, 则纯的正氢和仲氢也都可以视为理想气体, 于是其标准熵就等于该状态下的光谱熵, 即

$$\tilde{S}_{298}^0(o\text{-H}_2) = \tilde{S}_{\text{spec}}(o\text{-H}_2 | 298\text{K}, P_0)$$

$$\tilde{S}_{298}^0(p\text{-H}_2) = \tilde{S}_{\text{spec}}(p\text{-H}_2 | 298\text{K}, P_0)$$

则有

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{298}^0(\text{H}_2) &= \frac{3}{4}\tilde{S}_{\text{spec}}(o\text{-H}_2 | 298\text{K}, P_0) + \frac{1}{4}\tilde{S}_{\text{spec}}(p\text{-H}_2 | 298\text{K}, P_0) + S_m \\ &= \tilde{S}_{\text{spec}}(\text{H}_2 | 298\text{K}, P_0) + S_m \end{aligned}$$

但标准热力学函数表格中所列数据却表明, H_2 的标准熵就等于该状态下的光谱熵, 即

$$\tilde{S}_{298}^0(\text{H}_2) = \tilde{S}_{\text{spec}}(\text{H}_2 | 298\text{K}, P_0) = 130.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

S_m 项确属多余的事实进一步说明 H_2 不是混合物, 根本不能作为混合物处理。那么, 如何说明 H_2 的残余熵呢?

众所周知, 分子的运动形式是不可穷尽的, 其中的每一种都会对体系的熵作出相应的贡献, 在此意义上是无绝对熵可言的。但是若把体系在绝对零度的熵选作熵标度的零点, 计算体系的总熵时就只需考虑平动、转动、振动、电子运动和核自旋运动的贡献,

即

$$\tilde{S}_{\text{tot}} = \tilde{S}_T + \tilde{S}_R + \tilde{S}_V + \tilde{S}_E + \tilde{S}_N$$

然而核自旋运动的熵在 10^{-5}K 左右才能倾吐出来，由于技术上的困难，暂时还达不到这样低的温度，因此在通常的温度升降中可以吞吐的熵就只能是“热熵”，即平动、转动和振动的熵，少数情况下还可能包括电子运动的熵。为了便于与实验得到的热熵（即量热熵）比较，就把核自旋运动的熵排除在外，定义光谱熵为平动、转动、振动和电子运动的熵之和，即

$$\tilde{S}_{\text{spec}} = \tilde{S}_T + \tilde{S}_R + \tilde{S}_V + \tilde{S}_E = \tilde{S}_{\text{tot}} - \tilde{S}_N$$

从此定义出发就可以解释 H_2 的残余熵。

氢核的核自旋量子数 $I = 1/2$ ，则 H_2 的核自旋运动的配分函数 $f_N = (2I + 1)^2 = 4$ ，核自旋运动的熵为

$$\tilde{S}_N = k \ln(f_N)^{N_0} = R \ln 4$$

由于处于正态和仲态的氢分子间转变困难，正、仲氢分子数之比始终冻结在高温平衡比值3:1上，因此在10K—摩尔晶态 H_2 这个定域体系只有一种分布，即 $3/4N_0$ 个氢分子排布在简并度为

$$g_{R-N} = (2J + 1) \frac{2I + 1}{2} [(2I + 1) + 1] = (2 \times 1 + 1) \frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{2} [(2 \times \frac{1}{2} + 1) + 1] = 9$$

的转动—核自旋能级上， $1/4N_0$ 个氢分子排布在简并度为

$$g'_{R-N} = (2J' + 1) \frac{2I + 1}{2} [(2I + 1) - 1] = (2 \times 1 + 1) \frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{2} [(2 \times \frac{1}{2} + 1) - 1] = 1$$

的转动—核自旋能级上。该体系的微观状态数

$$\Omega = N_0! \prod \frac{g_{i'}^{n_{i'}}}{n_{i'}!} = N_0! \frac{9^{\frac{3}{4}N_0} \times 1^{\frac{1}{4}N_0}}{\left(\frac{3}{4}N_0\right)! \left(\frac{1}{4}N_0\right)!} \approx 4^{N_0} \cdot 3^{\frac{3}{4}N_0}$$

故在10K时 H_2 的总熵为

$$\tilde{S}_{\text{tot}} = k \ln \Omega \approx k \ln(4^{N_0} \cdot 3^{\frac{3}{4}N_0}) = R \ln 4 + \ln 3$$

按定义在10K时， H_2 的光谱熵为

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{\text{spec}} &= \tilde{S}_{\text{tot}} - \tilde{S}_N = (R \ln 4 + \frac{3}{4} \ln 3) - R \ln 4 = \frac{3}{4} R \ln 3 \\ &= 6.85 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

在量热到10K，以下外推的条件下，就有这样多的光谱熵没有倾吐，不能在量热熵中表现出来，而成为残余熵，即 $\tilde{S}(\text{H}_2) = \frac{3}{4} R \ln 3 = 6.85 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这样就解释了 H_2 的残余熵。

综上所述，可以得出结论：

- (1) H_2 不能作为正氢和仲氢的混合物处理；
(2) 可以从光谱熵的定义出发解释 H_2 的残余熵。
上述结论也是完全适用于 D_2 的。

参 考 文 献

- [1] McClelland B J. *Statistical Thermodynamics*. Chapman and Hall & Science Paperbacks, 1979
[2] 唐有祺. 统计力学及其在物理化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1979

Can H_2 be Treated as the Mixture of o - H_2 and p - H_2 ? —Explanation of the Residual Entropy of H_2

Chen Guoqiang Zhao Yin

(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

The reason why H_2 can not be treated as the mixture of o - H_2 and p - H_2 is given. The correct method of explaining the residual entropy of H_2 from the definition of the spectroscopy entropy is presented.

Key words hydrogen, statistical mechanics, statistical thermodynamics